

Handbuch  
der  
**Metallhüttenkunde.**

Von

**Dr. Carl Schnabel,**

Königl. Preuss. Oberbergrath und Professor.

**Erster Band.**

**Kupfer — Blei — Silber — Gold.**

~~~~~  
**Zweite Auflage.**  
~~~~~

*Mit 715 Abbildungen im Text.*



**Berlin.**

Verlag von Julius Springer.

1901.

ISBN-13: 978-3-642-48538-1      e-ISBN-13: 978-3-642-48605-0  
DOI:10.1007/978-3-642-48605-0

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) Berlin N.

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1901

## **Vorwort zur zweiten Auflage.**

---

Bei der Herausgabe der zweiten Auflage bin ich bestrebt gewesen, den Fortschritten, welche seit 1893 in der Gewinnung des Kupfers, des Bleis, des Silbers und des Goldes gemacht worden sind, soweit als möglich Rechnung zu tragen. Auf elektrometallurgischem Gebiete sind mir die Bücher und sonstigen Veröffentlichungen des Professors Dr. Borchers in Aachen besonders zu Statten gekommen, wofür ich dem Autor meinen wärmsten Dank ausdrücke.

Da gerade für den Metallhüttenmann und für die Anregung des Erfindungsgeistes die Kenntniss der Entwicklung des Metallhüttenwesens von den frühesten Anfängen an von besonderem Werthe ist, so sind auch die älteren Hüttenprocesse und Apparate, soweit als erforderlich, berücksichtigt worden.

Berlin, im Juni 1901.

**Der Verfasser.**

# Inhalt.

<b>Kupfer.</b>		Seite
Physikalische Eigenschaften . . . . .		1
Chemische Eigenschaften . . . . .		7
Die für die Gewinnung des Kupfers wichtigen chemischen Reactionen der Verbindungen dieses Metalles . . . . .		7
Kupferoxydul . . . . .		7
Kupferoxyd . . . . .		9
Kupfersilicate . . . . .		10
Schwefelkupfer . . . . .		10
Kupfersulfat . . . . .		12
Kupferchlorür . . . . .		13
Kupferchlorid . . . . .		14
Kupfererze . . . . .		14
<b>Die Gewinnung des Kupfers</b>		17
Der trockene Weg der Kupfergewinnung . . . . .		18
Kupfergewinnung aus Schwefelverbindungen des Kupfers Schachtofenprozess 20; Flammofenprozess 21; Converter-Prozess 23; Vergleichung der Prozesse der Rohkupfergewinnung auf trockenem Wege 24.		18
Der deutsche Prozess der Kupfergewinnung . . . . .		27
Das Rösten der Erze . . . . .		28
Ausführung der Röstung . . . . .		29
Die Röstung in Haufen . . . . .		32
Die normale Haufenröstung . . . . .		32
Die Kernröstung . . . . .		38
Die Röstung von Schlichen in Haufen . . . . .		41
Das Ausbrennen von Bitumen aus Kupfererzen in Haufen . . . . .		41
Die Röstung in Stadeln . . . . .		42
Stadeln mit Essenzug 43; Stadeln ohne Essenzug 46; Wellner'sche Stadeln 47; Steyrische Stadeln 48.		
Die Röstung in Schachttöfen . . . . .		49
Röstung der Stückerze in Schachttöfen . . . . .		49
Kiesbrenner 51; Kilns 55.		
Röstung des Erzkleins in Schachttöfen . . . . .		58
Ofen von Gerstenhöfer 59; Ofen von Hasenelever und Helbig 62; Ofen von Ollivier und Perret 63; Ofen von Malétra 65; Ofen von Mac Dougal 72; Ofen von Herreshoff 74.		
Die Röstung in Flammöfen . . . . .		76
Die Röstung in feststehenden Flammöfen mit Handbetrieb . . . . .		77
Fortschaufelungsofen 77.		
Die Röstung in feststehenden Flammöfen mit Hülfe von Maschinenkraft		81
Der Ofen von O'Harra 81; Ofen von O'Harra-Allen-Brown 83; Ofen von Hixon 84; Ofen von Keller-Gaylord-Cole 86; Ofen von Ropp 91; Ofen von Spence 92; Ofen von Wethey 93; Ofen von Parkes 95; Ofen von Pearce 95; Hufeisenofen von Brown 101.		

	Seite
Die Röstung in Flammöfen mit beweglichem Heerd . . . . .	105
Die Röstung in Flammöfen mit beweglicher Arbeitskammer . . . . .	105
Brückner-Ofen 107; Ofen von White 109; Ofen von Hocking-Oxland 109.	
Die Röstung in Gefäßöfen . . . . .	110
Hasenclever-Ofen 110; Gefäßöfen mit rotirender Arbeitskammer 112.	
Das Verschmelzen der gerösteten Erze auf Kupferstein . . . . .	114
Chemische Vorgänge beim Schmelzen 114; Zusammensetzung der Beschickung 116; Einrichtung und Abmessungen der Schachtöfen 119; Zustellung der Schachtöfen 122.	
Aeltere Oefen . . . . .	132
Krummöfen 132; Suluöfen 132; Unterharzer Oefen 132; ältere Mansfelder Oefen 132; ältere russische Oefen 133.	
Neuere Oefen . . . . .	134
Mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt 134; Ofen zu Oker 134; Mansfelder Rundofen 134; Water-jacket-Ofen 137; mit rechteckigem Horizontalquerschnitt 138; Orford-Ofen 138; Water-jacket 140; mit ovalem Querschnitt 143; Skinder-Ofen 143; Herreshoff-Ofen 143.	
Betrieb beim Erzschmelzen . . . . .	146
Erzeugnisse des Erzschmelzens . . . . .	146
Röstung des Kupfersteins . . . . .	149
Totröstung des Steins in Haufen 151; Totröstung in Stadeln 152; Röstung in Schachtöfen 152; Röstung in Flammöfen 153; Röstung in Gefäßöfen 154.	
Verschmelzen des gerösteten Kupfersteins auf Rohkupfer . . . . .	154
Der deutsche Prozess der Kupfergewinnung in Verbindung mit der Concentration des Kupfersteins . . . . .	158
Beispiele für den deutschen Prozess der Kupfergewinnung . . . . .	160
Brixlegg 161; Kedabeg 162; Atvidaberg 162, Fählun 162; Agordo 162; Stephans-Hütte 163; Mühlbach 163.	
Der amerikanische Prozess der Kupfergewinnung oder das Pyritschmelzen . . . . .	163
Der englische Prozess der Kupfergewinnung . . . . .	171
Der englische Prozess in seiner einfachen Gestalt . . . . .	172
Rösten der Erze . . . . .	172
Das Verschmelzen der gerösteten Erze auf Rohstein . . . . .	175
Waleser Ofen 177; amerikanische Flammöfen 180.	
Rösten des Rohsteins . . . . .	194
Das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins auf Concentrationsstein . . . . .	195
Verarbeitung des Concentrationssteins auf Rohkupfer mit vorgängiger Röstung . . . . .	199
Verarbeitung des Concentrationssteins auf Rohkupfer ohne vorgängige Röstung (roasting) . . . . .	200
Die Verarbeitung des Concentrationssteins auf raffiniertes Kupfer oder „Der directe Prozess“ . . . . .	203
Der englische Prozess mit Ausdehnung der Concentrationsarbeiten (Waleser-Prozess) . . . . .	204
Verarbeitung der Böden . . . . .	211
Beispiele für den englischen Prozess der Kupfergewinnung . . . . .	212
Swansea 212; Chile 212; Wallaroo 213; Argo 213; Remagen 214.	
Der deutsch-englische Prozess der Kupfergewinnung . . . . .	214
Mansfeld 215; Oker 216; Brixlegg 220; Bischofshofen 220; Kedabeg 220.	
Die Kupfergewinnung mit Hilfe des Converter-Prozesses oder der Kupfer-Bessemer-Prozess . . . . .	222
Apparate 223; Converter von David 242.	
Die Kupfergewinnung aus Oxyden und Salzen des Kupfers sowie aus Erzen, welche das Kupfer im gediegenen Zustande enthalten . . . . .	244

	Seite
Chessy 244; westlicher Ural 244; Arizona und Neu-Mexiko 245; Lake superior 246.	
Die Reinigung des Rohkupfers . . . . .	247
Reinigung des Kupfers durch getrenntes Gaarmachen und Raffiniren . . . . .	248
Das Gaarmachen . . . . .	248
Das Gaarmachen im kleinen Gaarheerd . . . . .	249
Das Gaarmachen im Flammofen . . . . .	252
Altenau 256; Stefanshütte 256; Oker 256; Gaarkupfer 256; Gaarschlacken 257.	
Die Herstellung des hammergaaren Kupfers . . . . .	257
Reinigung des Kupfers durch vereinigt Gaarmachen und Hammergaarmachen im Gaarheerde . . . . .	258
Das Raffiniren des Kupfers . . . . .	259
Raffiniröfen 259; Mansfeld 261; Lake superior 262; Kedabeg 263; Pittsburgh 263; Ofen mit Gasfeuerung 263; die verschiedenen Perioden beim Raffiniren 266; Giess-Apparat von Walker 273; Kedabeg 282; Lake superior 282; Mansfeld 283; Oker 284.	
Die Gewinnung des Kupfers unter Zuhülfenahme des nassen Weges . . . . .	285
Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen, welche dasselbe als Oxyd oder Carbonat enthalten . . . . .	286
Die Lösung des Kupfers . . . . .	286
Laugung mit Schwefelsäure 286; Laugung mit Salzsäure 287; Laugung mit Eisenchlorür enthaltenden Flüssigkeiten 288; Laugung mit sonstigen Lösungsmitteln 292.	
Ausfällen des Kupfers . . . . .	293
Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen, welche dasselbe als Sulfat enthalten Laugen 296; Ausfällen durch Schwefelwasserstoff 297; Verfahren von Sinding, von Chance 297; Cementwässer 298; Schmöllnitz 298.	296
Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen, welche dasselbe als Schwefelmetall enthalten . . . . .	298
Die Ueberführung des Kupfers in den für die Lösung geeigneten Verbindungszustand . . . . .	299
Die Ueberführung des Schwefelkupfers in Sulfat . . . . .	299
Verwitternlassen der Erze 299; Sulfatisation durch langsames Rösten 301; Sulfatisation durch Rösten der Erze mit Eisensulfat oder sonstigen leicht zersetzbaren Sulfaten 303; Sulfatisation durch Erhitzen der Erze mit Eisennitrat 305; Sulfatisation mit Hülfe von Ferrisulfat 305.	
Die Ueberführung des Schwefelkupfers in Oxyd . . . . .	306
Die Ueberführung des Schwefelkupfers in Chlorkupfer . . . . .	306
Bildung des Chlorkupfers auf nassem Wege 307; Dötsch-Prozess 307; Prozess zu Stadtberge 308; Bildung des Chlorkupfers auf trockenem Wege durch chlorirende Röstung der Erze 310; Röstöfen 313; Flammöfen 313; Ofen von Gibbs und Gelstharpe 318; Muffelöfen der Tharsis Company 325; Muffelöfen zu Königshütte 326.	
Die Lösung des Kupfers . . . . .	326
Lösung des Kupfers als Sulfat 326; Agordo 327; Lösung des Kupferoxyds 327; Ore Knop 327; Lösung des Chlorkupfers 327; Oker 329.	
Die Ausfällung des Kupfers . . . . .	331
Ausfällen aus Kupfersulfatlösungen . . . . .	332
Rio tinto 332; Tharsis 332; Agordo 333.	
Ausfällen aus Laugen, welche das Kupfer als Chlorkupfer enthalten . . . . .	334
Stadtberge 334; Oker 334; Bede metal works 335.	
Die Verarbeitung des kupferhaltigen Niederschlags (Cementkupfer) auf Handelskupfer . . . . .	339
Stadtberge 340.	

	Seite
Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege aus Hütten-Erzeugnissen . .	340
Die Gewinnung des Kupfers mit Hülfe des elektrometallurgischen Weges . . . . .	340
Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen . . . . .	341
Verfahren von Siemens & Halske . . . . .	341
Verfahren von Höpfner . . . . .	350
Gewinnung des Kupfers aus Steinen . . . . .	351
Verfahren von Marchese . . . . .	351
Gewinnung des Kupfers aus Legirungen . . . . .	356
Einrichtung der Anlagen bei Parallelschaltung der Elektroden 365; bei Hintereinanderschaltung der Elektroden 380; der Anodenschlamm 384; das Elektrolytkupfer 386; Herstellung fertiger Gegenstände durch Elektrolyse 387.	
<b>Blei.</b>	
Physikalische Eigenschaften . . . . .	388
Chemische Eigenschaften . . . . .	389
Die für die Gewinnung des Bleis wichtigen chemischen Reactionen der Verbindungen dieses Metalles . . . . .	390
Bleioxyd . . . . .	390
Schwefelblei . . . . .	391
Bleisulfat . . . . .	395
Bleicarbonat . . . . .	395
Bleisilicat . . . . .	395
Antimonsaures Blei . . . . .	396
Chlorblei . . . . .	396
Legirungen des Bleis . . . . .	396
Bleierze . . . . .	397
<b>Die Gewinnung des Bleis</b> . . . . .	399
Die Gewinnung des Bleis aus Erzen . . . . .	399
Die Bleigewinnung aus Bleiglanz . . . . .	399
Die Röst- und Reactionsarbeit . . . . .	401
Einfluss fremder Beimengungen 402.	
Die Röst- und Reactionsarbeit in Flammöfen . . . . .	404
Der Kärnthener Prozess . . . . .	406
Kärnten 406; Engis 410; Missouri 410.	
Der englische Prozess . . . . .	412
Cornwaller Prozess 412; Stiperstones 416; Holywell 416; Alport 417; Snailbeach 418.	
Der Tarnowitzer Prozess . . . . .	419
Friedrichshütte 420; Schoppinitz 424; Montzen 424.	
Der französische Prozess . . . . .	425
Poullaouen 426.	
Die Röst- und Reactionsarbeit in Heerdöfen . . . . .	428
Schottischer Heerd 429; Rossie-Ofen 431; Heerd mit Wasserkühlung 432; Moffet-Heerd (Jumbo-Ofen) 433; Vergleichung zwischen Heerd- und Flammofen-Prozessen 438.	
Die Röst- und Reductionsarbeit . . . . .	438
Einfluss fremder Beimengungen 439.	
Die gewöhnliche Art der oxydirenden Röstung . . . . .	441
Vorgänge bei der Röstung 441; Schlackenröstung 442; Sinter- röstung 442; Staubröstung 442.	
Die Röstvorrichtungen . . . . .	442
Röstung in Haufen 443; Röstung in Stadeln 447; Röstung in Schachtöfen 448; Röstung in Gefässöfen 449; Röstung in Flamm- öfen 449; Fortschaufelungsöfen 449; Röstflammofen mit besonderem Schmelzofen 455; Betrieb 456; Röstflammöfen mit feststehender Erhitzungskammer und Maschinenbetrieb 458; Flammöfen mit beweglicher Arbeitskammer 459.	

	Seite
Die Ueberführung des Schwefelbleis in Bleioxyd nach dem Verfahren von Huntington und Heberlein . . . . .	461
Das Verschmelzen der gerösteten Erze in Schachttöfen . . . . .	462
Chemische Vorgänge 462; Einfluss fremder Beimengungen 465; Schlackenbildung 468; Schlacken-Analysen 469; Brenn- und Redu- ctionsstoffe 472.	
Der Schmelzofen . . . . .	473
Zugschachttöfen . . . . .	473
Atmosphärischer Ofen 474; Herberz-Ofen 475.	
Gebälaseschachttöfen . . . . .	475
Allgemeine Einrichtung und Abmessungen 475; Zustellung 482; Arents'scher Stich 483; Wassermantel 486; Windpressung 491; ältere Oefen 492; Krummofen 493; älterer Unterharzer Ofen 493; Vogl'scher Ofen 494; Stolberger Ofen 495; neuere Oefen 497; Pilz-Ofen 497; Ofen zu Przibram 499; neuer Unterharzer Ofen 500; Raschette-Ofen 501; amerikanische Schmelzöfen 505; Globe Smelting works 505; Omaha & Grant Smelters 507; Betrieb beim Erzschmelzen 510; Schlackentöpfe 510.	
Erzeugnisse der Röst- und Reductionsarbeit . . . . .	511
Blei 512; Bleistein 512; Verarbeitung des Bleisteins 513; Speise 515; Schlacke 515.	
Beispiele der Röst- und Reductionsarbeit . . . . .	515
Sophienhütte und Julishütte bei Goslar 515; Freiberg 517; Mechernich 520; Altenau 521; Przibram 522; Denver 522; Spanien 524; Mazarron 525; Pertusola 525; Port Adelaide 526; Verfahren von Ferraris 526.	
Die Niederschlagsarbeit . . . . .	527
Niederschlagsmaterial 527; Einfluss fremder Beimengungen 527; Oefen 530; Brennstoff 530.	
Die Niederschlagsarbeit im Oberharz . . . . .	531
Werkblei 537; Bleistein 537; Schlacke 538; Verarbeitung des Bleisteins 539.	
Vereinigte Röst-, Reductions- und Niederschlagsarbeit . . . . .	545
Julishütte und Sophienhütte 545; Ver. Staaten v. Nord-Amerika 545.	
Die Vereinigung der Niederschlagsarbeit mit dem Verschmelzen oxydischer Bleierze . . . . .	545
Tasmania 546; Murcia und Almeria 546.	
Die Bleigewinnung aus Bleicarbonat . . . . .	547
Leadville 547; Pueblo 548; El Paso 548; Broken Hill 549.	
Die Bleigewinnung aus Bleisulfat . . . . .	552
Die Gewinnung des Bleis aus Hüttenerzeugnissen . . . . .	553
Rückstände von der Röst- und Reactionsarbeit . . . . .	553
Bleistein. Schlacken. . . . .	555
Ofenbruch. Geschur. Gekrätz. Flugstaub . . . . .	556
Schlicker. Glätte. Heerd. Abzug. Abstrich . . . . .	557
Raffiniren des Bleis . . . . .	566
Reinigung im Stechheerde . . . . .	569
Reinigung in Kesseln . . . . .	570
Reinigung in Flammöfen . . . . .	578
Saigern 579; Saigeröfen 579; Raffinir-Flammöfen 581; Ofen zu Przibram 582; amerikanischer Raffinirofen 582.	
Ausgiessen des raffinirten Bleis . . . . .	590
<b>Silber.</b>	
Physikalische Eigenschaften . . . . .	605
Chemische Eigenschaften . . . . .	606
Die für die Gewinnung des Silbers wichtigen chemischen Reactionen der Verbindungen dieses Metalles . . . . .	606
Oxyde des Silbers . . . . .	607

	Seite
Schwefelsilber . . . . .	607
Chlorsilber . . . . .	610
Jodsilber. Bromsilber . . . . .	612
Arsen- und Antimon-, bzw. Arsen-Antimon-Schwefel-Verbindungen des Silbers . . . . .	612
Sauerstoffsalze des Silbers . . . . .	612
Legirungen des Silbers . . . . .	613
Silbererze . . . . .	616
Silberhaltige Hüttenerzeugnisse . . . . .	619
<b>Die Gewinnung des Silbers</b> . . . . .	<b>619</b>
Die Gewinnung des Silbers auf trockenem Wege . . . . .	621
Die Herstellung des Werkbleis . . . . .	622
Die Herstellung des Werkbleis aus Erzen . . . . .	622
Verbleiung der Erze mit hohem Silbergehalt . . . . .	624
Verbleien in Tiegeln 624; Eintränken der Erze in ein Bleibad 624; Altenau 625; St. Andreasberg 625.	
Verbleiung der Erze von mittlerem Silbergehalt . . . . .	625
Freiberg 626; St. Andreasberg 627; Schemnitz 628; El Paso 630; Altenau 630; Müsen 630.	
Verbleiung der Erze mit geringem Silbergehalt . . . . .	630
Kongsberg 631; Fernezely 631; Zalathna 632; Gawrilow 634.	
Die Herstellung des Werkbleis aus Hüttenerzeugnissen . . . . .	636
Verbleiung von Steinen . . . . .	636
Eintränken des Steins in ein Bleibad 636; Kongsberg 637; Altai 637; Loher Hütte 638; Pueblo (Crooke-Prozess) 638; Verschmelzen des Steins mit bleihaltigen Vorschlägen 639; Fernezely 640, Kapnik 642, Zalathna 642, Müsen 645.	
Kuperauflösungsschmelzen und Abdarrprozess . . . . .	646
Herstellung von Werkblei aus Speisen . . . . .	647
Herstellung von Werkblei aus Legirungen . . . . .	648
Der Saigerprozess . . . . .	648
Das Frischen 649; das Saigern 650; das Darren 651.	
Herstellung des Werkbleis aus sonstigen Hüttenerzeugnissen . . . . .	653
Die Anreicherung des Silbers im Werkblei . . . . .	654
Der Pattinson-Prozess . . . . .	655
Das Ausbebeverfahren oder das gewöhnliche Pattinsoniren . . . . .	657
Drittelsystem 657; Achtersystem 660.	
Das Abzapfverfahren . . . . .	664
Das mechanische Pattinson-Verfahren 664; Rouen 666; der Rozan-Prozess 667; St. Louis les Marseille 667; Pzibram 671.	
Der Zink-Prozess . . . . .	672
Die Zerlegung des silberhaltigen Bleis in silberarmes Blei und in ein Legirungsgemisch von Blei, Zink und Silber . . . . .	675
Apparate 676; Betrieb der Entsilberung 686; Oberharz 686; Freiberg 688; Vereinigte Staaten 689.	
Aussaigern von Blei aus dem Legirungsgemisch . . . . .	689
Behandlung des entsilberten Bleis . . . . .	696
Die Verwandlung des Legirungsgemisches in silberreiches Blei . . . . .	697
Abdestilliren des Zinks aus dem Reichschaum 698; Verschmelzen des Reichschaums mit eisenhaltigen Schlacken im Schachtoven 709; Abtreiben des Zinks aus dem Reichschaum 709; Schmelzen des Zinkschaums mit Chloriden der Alkalien 710; die Oxydation des Zinks mit Hülfe von Wasserdampf und das Auslaugen des Zinks aus dem entstandenen Gemenge von Zinkoxyd, Bleioxyd und silberhaltigem Blei 710; Zersetzung des Reichschaums durch Wasserdampf 710; Auslaugen des oxydischen Theiles 713; Entfernung des Zinkoxyds mit Hülfe von Ammoniumcarbonat 714; Entfernung des Zinkoxyds mit Hülfe von Schwefelsäure 722; Eintränken der entzinkten Oxyde 722.	

	Seite
Die Vereinigung des Zinkprozesses mit dem Pattinson-Verfahren . . . . .	723
Ueberführung des Silbers aus dem Werkblei in eine Zink-Silber-Legirung . . . . .	724
Die Verarbeitung des Werkbleis auf Silber oder der Treibprozess . . . . .	729
Der Treibprozess bei Anwendung des deutschen Treibofens . . . . .	732
Der Treibheerd 732; Treibofen zu Lautenthal 734; zu Przibram 735; zu Freiberg 739; Betrieb 740; Blicksilber 745; Abzug 746; Abstrich 746; Heerd 747.	
Treiben auf Blicksilber ohne Nachsetzen . . . . .	747
Lautenthal 748; Clausthal 748; Altenau 749; St. Andreasberg 749; Hoboken 749; Przibram 750.	
Concentrationstreiben mit Nachsetzen . . . . .	750
Der Treibprozess bei Anwendung des englischen Treibofens . . . . .	751
Aelterer englischer Treibofen 751; amerikanischer Treibofen 753; Concentrationstreiben 759; Verarbeitung des an Silber angeereicherten Bleis auf Feinsilber 759.	
Feinbrennen oder Raffinieren des Blicksilbers . . . . .	762
Feinbrennen in Flammöfen . . . . .	763
Feinbrennen unter der Muffel . . . . .	765
Feinbrennen in Tiegeln . . . . .	766
Verfahren von Roessler 767.	
Gewinnung des Silbers auf dem vereinigten trockenen und nassen Wege . . . . .	769
Durch Ueberführung des Silbers in eine Blei-Silber-Legirung . . . . .	769
Prozesse, bei welchen das Silber nicht in Lösung gebracht wird . . . . .	769
Die Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Schwarzkupfer mit Hülfe von Schwefelsäure . . . . .	771
Die Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Kupferstein mit Hülfe von Schwefelsäure . . . . .	778
Prozesse, bei welchen das Silber in Lösung gebracht wird . . . . .	782
Gewinnung des Silbers durch Ueberführung desselben in eine Quecksilber-Legirung (Amalgamation) . . . . .	783
Die Herstellung des Amalgams . . . . .	783
Die Amalgamation mit Quecksilber allein . . . . .	786
In Peru 786; in Chile 786; in Mexico 788.	
Die Amalgamation unter Anwendung von Reagentien ohne vorgängige chlorirende Röstung . . . . .	790
Der Cazo-Prozess . . . . .	790
Der Kröhnke-Prozess . . . . .	793
Der Patio-Prozess . . . . .	802
Die Zerkleinerung der Erze 804; die Behandlung des Erzpulvers im Patio 809; die chemischen Vorgänge in der Torta 816; die Trennung des Amalgams von den amalgamirten Erzen 822; die Behandlung des Amalgams 826.	
Der Washoe-Prozess oder der nasse Prozess der Pfannen-Amalgamation . . . . .	827
Die Zerkleinerung der Erze 831; Californische Pochwerke 831; die Behandlung des Erzpulvers in der Pfanne 837; Wheeler-Pfanne 838; Horn-Pfanne 840; Combination pan 840; Pfanne von Mac Cone 841; Pfanne von Stevenson 841; Betrieb der Pfannen 842; Trennung des Amalgams von den amalgamirten Erzen 846; Settler 846; Ägitor 848; die Behandlung des Amalgams 849; Clean-up-pan 849; Amalgam Safes 850; Circulation des Quecksilbers 851; Quecksilber-Pumpe 851; Quecksilber-Elevator 853; Behandlung der amalgamirten Erze 854.	
Abänderungen des Washoe-Prozesses . . . . .	858
Der vereinigte Aufbereitungs- und Amalgamir-Prozess 858; der Boss-Prozess 859.	
Die Amalgamation unter Anwendung von Reagentien nach vorgängiger chlorirender Röstung der Erze bzw. Hüttenerzeugnisse . . . . .	862
Das Trocknen und Zerkleinern der Erze . . . . .	863

	Seite
Die rotirenden Trocken-Cylinder 863; der Stetefeldt'sche Trocken- ofen 863; die californischen Trocken-Pochwerke 866.	
Die chlorirende Röstung der Erze . . . . .	866
Vorgänge bei der Röstung 868; Ausführung der Röstung 870; Brückner-Ofen 870; Howell-Ofen 871; Stetefeldt-Ofen 872.	
Die Fässer-Amalgamation . . . . .	876
Amalgamir-Anlage 877; Absonderung des Amalgams von den Rückständen 879; Freiberg 879; Arany-Idka 879; Amerika 880; Amalgamation von Kupferstein 880; Amalgamation von Schwarz- kupfer 881; Amalgamation von Speisen 882.	
Die Pfannen-Amalgamation (Roese-River-Prozess) . . . . .	883
Anlage einer Amalgamir-Anstalt 884; Lexington Mill bei Butte City 886.	
Die Tina-Amalgamation (Francke-Tina-Prozess) . . . . .	888
Amalgamation mit Anwendung des Quecksilbers in der Form löslicher Verbindungen . . . . .	892
Die Abscheidung des Silbers aus dem Amalgam . . . . .	893
Mexicanische Glocke 893; Freiburger Glocke 894; Amalgam-Glüh- ofen mit Flammenfeuerung 895; Glühofen mit liegender cylindrischer Retorte 896.	
Gewinnung des Silbers durch Ueberführung desselben in die Form wässriger Lösungen . . . . .	897
Prozesse, bei welchen das Silber als Chlorsilber in Lösung gebracht wird	899
Der Augustin-Prozess . . . . .	899
Röstung 900; Auslaugen des Chlorsilbers 900; Auslaugebottich 900; Fällvorrichtung 902; Kosaka 903; Kapnik 904; Black Hawk 909; Tajowa 910; Ungarischer Flammofen 910.	
Der Patera-Prozess . . . . .	914
Broken Hill 916; Cerro gordo 918; Vereinigte Staaten 919; Röstung 920; Röstofen von Hofmann 923; Auslaugen der in Wasser löslichen Verbindungen der unedlen Metalle mit Wasser 924; Laugegefäße 925; neuere Laugebottiche 925; Auslaugen des Silbers mit Natrium- thiosulfatlauge 931; Ausfällen des Silbers aus der Thiosulfatlauge 935; Behandlung des Schwefelsilber-Niederschläges 940.	
Der Kiss-Prozess . . . . .	947
Der vereinigte Patera- und Kiss-Prozess . . . . .	949
Der Russel-Prozess . . . . .	950
Marsac Mill 954; Holden Mill 955.	
Gewinnung des Silbers aus chlorirend gerösteten Kupfererzen . . . .	957
Der Ziervogel-Prozess . . . . .	958
Mansfeld 961; Argo 965.	
Die Gewinnung des Silbers mit Hülfe von Cyankalium- bzw. Cyannatriumlauge . . . . .	969
Gewinnung des Silbers auf elektrometallurgischem Wege . . . . .	972
Die Verarbeitung der silberhaltigen Anodenschlämme von der elektrolytischen Scheidung des Silbers und Kupfers 972; Elektrolyse von silberhaltigem Blei 974; Verfahren von Keith zu Rome im Staate New-York 975; Elektrolyse von Zink-Silberlegirungen 976.	

### Gold.

Physikalische Eigenschaften . . . . .	980
Die für die Gewinnung des Goldes wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles . . . . .	982
Verhalten gegen Chlor, Brom, Jod, Thiosulfate, Cyankalium, Schwefel, Schwefelwasserstoff 986; Verhalten gegen Quecksilber, Silber, Blei, Kupfer, Zink 986.	
Golderze . . . . .	988
Goldhaltige Hüttenerzeugnisse . . . . .	990

	Seite
<b>Die Gewinnung des Goldes</b> . . . . .	990
Die Gewinnung des Goldes durch Aufbereitung . . . . .	992
Die Gewinnung des Goldes auf trockenem Wege . . . . .	995
Die Gewinnung des Goldes auf dem vereinigten trockenen und nassen Wege . . . . .	997
Die Gewinnung des Goldes durch Ueberführung desselben in eine Gold-Quecksilber-Legirung . . . . .	997
Die Amalgamation ohne vorgängige Zerkleinerung der goldführenden Massen . . . . .	998
a) Amalgamation ohne vorgängige Anreicherung des Goldgehaltes . . . . .	998
Hydraulischer Abbau der Goldseifen in Californien . . . . .	998
b) Amalgamation mit vorgängiger Anreicherung des Goldgehaltes . . . . .	1004
Die Amalgamation zerkleinerter goldführender Massen . . . . .	1004
Die Amalgamation theils während, theils nach der Zerkleinerung . . . . .	1005
Die Arrastra-Amalgamation 1005; die Mühlen-Amalgamation 1006; Huntington-Mühle 1006; Crawford-Mühle 1010; die Pochwerks-Amalgamation 1010; Californisches Pochwerk 1012; Highland Mill 1016; Montana Mill 1017; Homestake Mill 1020; Providence Mill 1021; Treadwell Mill 1023; Transvaal 1023; Vulkoy 1025.	
Die Amalgamation nach vorgängiger Zerkleinerung der Erze . . . . .	1025
Die Amalgamation in Mörsern 1026; die Amalgamation in rotirenden Fässern 1026; die Amalgamation in Quickmühlen 1026; Schemnitzer Mühle 1027; Laszlo-Amalgamator 1028; die Amalgamation in Pfannen 1032; Grass Valley 1032; Gould 1032; die Amalgamation mit Hilfe von amalgamirten Metallplatten 1033; Marysville 1033; Eureka Rubber 1033; die Amalgamation in sog. „Amalgamatoren“ 1034; Amalgamator von Atwood 1035; Idaho Mill 1035; Amalgamator von Paul, Crosby, Tichenor, Stevenot, Howard 1037.	
Der Designolle-Prozess der Amalgamation . . . . .	1038
Die Behandlung des Gold-Amalgams . . . . .	1038
Reinigung 1038; Ausglühen in liegenden Cylindern 1038; in Tiegeln 1039; in Retorten 1040.	
Die Gewinnung des Goldes durch die Ueberführung desselben in die Form wässriger Lösungen . . . . .	1040
Der Plattner-Prozess . . . . .	1041
Die Röstung der Erze . . . . .	1044
Einwirkung fremder Körper 1044; Goldverlust durch Verflüchtigung 1044; Röst-Vorrichtungen 1046; Treadwell Mine 1046; Sutter Creek 1046; Amador City 1047; Grass Valley 1047; Nevada City 1047; Deloro Mine 1047.	
Die Chloration des Goldes und das Auslaugen des Goldchlorids aus den Erzen . . . . .	1049
Die Chloration bei ruhender Erzmasse mit Erzeugung des Chlors ausserhalb des Chlorationsgefässes 1049; Gefässe aus Steinzeug 1049; Holzbottiche 1050; feststehende Bottiche 1050; in Zapfen aufgehängte Bottiche 1051; Chlorentwickler 1052; Auslaugen des Goldchlorids 1053; Auslaugen des Chlorsilbers aus den Rückständen 1054; Chloration bei ruhender Erzmasse mit Erzeugung des Chlors im Chlorationsgefässe 1055; Munktell-Prozess 1055; Chloration bei bewegter Erzmasse 1056; Verfahren von Mears 1057; Verfahren von Pollok 1057; Verfahren von Newbery und Vautin 1057; Verfahren von Thies 1058; Mount Morgan 1060.	
Die Gewinnung des Goldes aus der Goldchloridlösung . . . . .	1063
Ausfällen des Goldes 1063; durch Ferrosulfat 1064; Fällgefäss 1065; durch Holzkohle 1066; durch Schwefelwasserstoff 1068; Golden Reward Chlorination Works 1068; Fäll-Apparat 1068; durch Schwefelkupfer 1073.	
Die Extraction des Goldes durch Brom . . . . .	1077
Verfahren von Cassel-Hinmann . . . . .	1079

	Seite
Zugutmachung von Tellurgolderzen . . . . .	1081
Der Cyanid-Prozess . . . . .	1081
Die Auflösung des Goldes . . . . .	1082
Theorie der Auflösung 1082; Einwirkung fremder Beimengungen bei der Auflösung 1085; Vorbereitung des auszulaugenden Erzes 1087; Auslaugen 1087; Auslaugegefäße 1088.	
Die Ausfällung des Goldes . . . . .	1101
Ausfällen mit Zink 1102; Nebenreactionen 1102; Fällgefäße 1103; Ausfällen mit Hülfe des elektrischen Stroms 1107; Ausfällen nach Goepner-Diehl 1112; Anderweite Fällungsmittel 1114.	
Die Verarbeitung des Goldniederschlags . . . . .	1116
Der Sulman-Teed-Prozess 1118; der Permanganat-Prozess von Black-Etard 1118.	
Die Gewinnung des Goldes durch Ueberführung desselben in die Form von Legirungen und die Scheidung desselben von den in dieser Legirung enthaltenen Metallen . . . . .	1119
Die Gewinnung des Goldes auf elektrometallurgischem Wege . . . . .	1119
Die Goldscheidung . . . . .	1120
Die Goldscheidung auf trockenem Wege . . . . .	1121
Die Scheidung durch Schwefelantimon oder die Scheidung durch „Guss und Fluss“ . . . . .	1121
Dresden 1121.	
Die Scheidung durch Schwefel und Bleiglätte oder der Pfannenschmied- Prozess . . . . .	1122
Oker 1123.	
Die Scheidung durch Schwefel allein . . . . .	1124
Petersburg, Delhi 1124.	
Die Scheidung durch Pyrit . . . . .	1125
Die Scheidung durch Kochsalz oder die Cementation . . . . .	1125
Santa Fé de Bogota 1126.	
Die Scheidung durch Chlorgas oder der Miller-Prozess . . . . .	1126
London, Sydney, Pretoria 1127.	
Die Goldscheidung auf nassem Wege . . . . .	1130
Die Scheidung mit Salpetersäure oder die Scheidung durch die Quart . . . . .	1130
London 1131; Verfahren von Mason 1132; Philadelphia, St. Fran- cisco 1132.	
Die Scheidung mit Salpetersäure und Königswasser . . . . .	1134
Die Scheidung mit Schwefelsäure oder die Affination . . . . .	1135
Verhalten fremder Körper 1136.	
Die Herstellung einer für die Scheidung geeigneten Legirung bzw. das Granuliren derselben . . . . .	1137
Das Auflösen des Silbers aus der Legirung mit Hülfe von Schwefelsäure Lösegefäße aus Gusseisen 1140; Lautenthal 1141; Lösegefäße aus Porzellan 1142; Oker 1142.	1140
Die Verarbeitung des Rückstandes auf Gold . . . . .	1144
Lautenthal 1145; Freiberg 1146; Kremnitz 1147; New-York 1147; San Francisco 1148; Oker 1149.	
Die Verarbeitung der Silbersulfatlösung auf Silber . . . . .	1150
Freiberg 1151; Kremnitz 1152; New-York 1152; Lautenthal 1152; San Francisco 1155.	
Die Goldscheidung auf elektrometallurgischem Wege . . . . .	1158
Die Scheidung von Silber und Gold . . . . .	1158
Die Scheidung des Goldes aus Platin enthaltendem unreinem Gold . . . . .	1167
Das Raffiniren des Goldes . . . . .	1171
Auf trockenem Wege 1172; auf nassem Wege 1174; auf elektro- metallurgischem Wege 1174.	
Sachregister . . . . .	1175

# K u p f e r .

## Physikalische Eigenschaften<sup>1)</sup>.

Das Kupfer ist vor allen anderen Metallen durch eine eigenartige rothe Farbe ausgezeichnet. Dieselbe ist auf dem frischen Bruche des reinen Metalles rosaroth bis gelbroth, während sie bei Kupferoxydul enthaltendem Kupfer in das Purpurrothe übergeht.

Der Bruch des gegossenen Kupfers ist hakig-körnig, während er bei geschmiedetem und gewalztem Kupfer sehnig ist und einen lichtrothen Seidenschimmer zeigt.

Das Kupfer krystallisirt im regulären System. Das spec. Gew. desselben ist nach Marchand und Scheerer 8,940 bei reinem krystallinischen Kupfer, 8,914 bei galvanisch gefälltem Kupfer, 8,921 bei geschmolzenem Kupfer, 8,952 bei gewalztem und gehämmertem Kupfer. Nach Hampe<sup>2)</sup> ist das spec. Gewicht von reinem und völlig dichtem Kupfer bei 0° im luftleeren Raume und bezogen auf Wasser von 4° C. als Einheit = 8,945. Das gewöhnliche Handelskupfer ist mehr oder weniger porös und hat nach Hampe ein spec. Gewicht von 8,2 bis 8,5.

Das Kupfer besitzt eine grosse Härte und Festigkeit und ist dabei so dehnbar, dass es sich zu den feinsten Blättchen und Drähten verarbeiten lässt. Durch Hämmern und Walzen bei gewöhnlicher Temperatur wird es härter, erlangt aber beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkte des Zinns seine Geschmeidigkeit wieder.

Die Wärmeleitungsfähigkeit des Kupfers ist 898, wenn die des Goldes zu 1000 angenommen wird.

Die Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom ist 93,08, wenn die des Silbers 100 beträgt.

---

<sup>1)</sup> Siehe die classischen Untersuchungen von Hampe. Zeitschr. f. B. H. u. S. 1873. 21. 218. — 1874. 22. 93. — 1876. 24. 6. — Chem.-Ztg. 1892. 16. No. 42.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. B. H. u. S. 1873. 21. 218.

Die Schweissbarkeit des Kupfers, welche in heller Rothglut eintritt, ist nur sehr gering.

Der Schmelzpunkt des Kupfers ist nicht mit hinreichender Sicherheit ermittelt. Er liegt zwischen  $1000^{\circ}$  und  $1200^{\circ}$ . Nach den Untersuchungen von Violle liegt er bei  $1054^{\circ}$ .

Das geschmolzene Kupfer ist dünnflüssig und besitzt eine meergrüne Farbe. Vor dem Schmelzen wird es so spröde, dass es sich in Stücke zerschlagen und pulverisiren lässt.

In hoher Temperatur (vor dem Knallgasgebläse und nach den Untersuchungen von C. W. Siemens im elektrischen Lichtbogen) ist es flüchtig und verbrennt an der Luft mit grüner Flamme. Im Vacuum hat Kahlbaum das Kupfer bei einer seinem Schmelzpunkte nahe liegenden Temperatur verflüchtigt, wobei sich das Kupfer in einer Porzellanröhre als Sublimat absetzte.

Das Kupfer hat die Eigenschaft, beim Ausgiessen in Formen zu steigen und porös zu werden. Nur bei Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln lassen sich dichte Güsse erzielen (Giessen bei möglichst niedriger Temperatur; Zusatz von Blei vor dem Giessen; Giessen in einer Atmosphäre von Kohlensäure). Die Ursache hiervon liegt in der Eigenschaft des geschmolzenen Kupfers, gewisse Gase zu absorbiren und dieselben bei sinkender Temperatur wieder abzugeben. Diese Gase sind: Kohlenoxyd, Schweflige Säure und Wasserstoff. Von den Kohlenwasserstoffen wird nach den Untersuchungen von Hampe<sup>1)</sup> Aethan als solches nicht vom Kupfer aufgenommen, dagegen erfährt dasselbe in der Schmelzhitze des Kupfers eine Dissociation. Der Kohlenstoff wird hierbei ausgeschieden, während der Wasserstoff vom Kupfer absorbirt wird. Ebenso wie das Aethan verhält sich nach Hampe's neueren Untersuchungen auch das Methan<sup>2)</sup>. Die gedachten Gase sind theils in den Feuergasen und in den beim Raffiniren des Kupfers gebildeten Polgasen enthalten, theils können einige derselben beim Vorhandensein gewisser Körper im geschmolzenen Kupfer aus dem letzteren selbst entwickelt werden. In den Feuergasen können Kohlenoxydgas und Schweflige Säure enthalten sein, während die Polgase Wasserstoff, Kohlenoxydgas (und Kohlenwasserstoffe) enthalten. Die Gase, welche aus dem geschmolzenen Kupfer selbst entbunden werden können, sind Schweflige Säure und Kohlenoxyd. Schweflige Säure entsteht durch Einwirkung von Kupferoxydul auf Schwefelkupfer, Kohlenoxyd durch Einwirkung von Kohle oder Kohlenwasserstoffen auf Kupferoxydul. Durch Blei und Kohlensäure werden die absorbirten Gase aus dem geschmolzenen Kupfer ausgetrieben. Ebenso wie Kohlensäure wirkt Wasserdampf.

Das Kupfer des Handels ist häufig durch fremde Körper verunreinigt. Ein grosser Theil derselben wirkt schon in geringer Menge nachtheilig auf

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. B. H. u. S. 1873. 21. 275.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1893. 17. No. 92.

die gedachten guten Eigenschaften des Kupfers ein. Es ist daher wichtig, den Einfluss der im Kupfer enthaltenen fremden Bestandtheile auf die Eigenschaften dieses Metalles kennen zu lernen.

Kupferoxydul hat die Eigenschaft, in allen Verhältnissen mit dem Kupfer zusammenzuschmelzen. Dasselbe findet sich in erheblicher Menge in dem sogen. „übergaaaren“ Kupfer. So fand beispielsweise Rammelsberg in einem absichtlich übergaaar gemachten Kupfer 15 bis 19 % Kupferoxydul. Eggertz fand in einem schwedischen übergaaaren Kupfer 23 bis 24 % Kupferoxydul. Geringe Mengen von Kupferoxydul sind ohne nachtheiligen Einfluss auf die Eigenschaften des Kupfers; grössere Mengen dagegen machen das Kupfer kaltbrüchig und, sobald sie eine bestimmte Grenze überschreiten, auch rothbrüchig. Nach Hampe<sup>1)</sup> liess sich erst bei einem Gehalte des Kupfers von 0,45 % Kupferoxydul ein Einfluss des letzteren nachweisen, indem das betreffende Kupfer eine geringere Zähigkeit, aber keine Abnahme der Dehnbarkeit zeigte. Erst bei 0,9 % Kupferoxydul liess sich eine kleine Abnahme der Dehnbarkeit in der Kälte, nicht aber in der Hitze nachweisen. Bei 2,25 % Kupferoxydul zeigte sich eine starke Verminderung der Dehnbarkeit in der Kälte, aber noch kein Rothbruch. Derartiges Kupfer zeigte sich noch ebenso brauchbar wie das gewöhnliche Guss-Raffinad. Deutlicher Rothbruch zeigte sich erst bei einem Kupferoxydulgehalt von 6,7 %. Nach Keller hat das raffinirte reinste Elektrolytkupfer, welches sich am besten zur Leitung des elektrischen Stromes und zum Walzen eignet, 0,6 bis 0,8 % Kupferoxydul (Keller, *The Mineral Industry* 1899. S. 248). Auch lässt sich nach demselben Kupfer mit 2 bis 3 % Oxydulgehalt noch zu Platten walzen (l. c. S. 248).

Das Eisen bildet keine eigentliche Legirung mit dem Kupfer, sondern ist unregelmässig in der Masse desselben vertheilt. Geringe Beimengungen dieses Metalles, welche in vielen Kupfersorten enthalten sind, üben keinen nachtheiligen Einfluss auf die Eigenschaften des Kupfers aus. Grössere Mengen dagegen sollen Rothbruch und Kaltbruch hervorrufen. Indess sind zuverlässige Angaben hierüber sowie über den Einfluss bei verschiedenen Mengenverhältnissen beider Metalle nicht vorhanden.

Das Zinn legirt sich mit dem Kupfer und wirkt auf eine Verminderung der Dehnbarkeit desselben hin. Nach Ledebur<sup>2)</sup> tritt eine erhebliche Abnahme der Dehnbarkeit des Kupfers erst bei einem Zinngehalte desselben von 1 % ein.

Das Zink legirt sich gleichfalls mit dem Kupfer und ruft eine Verminderung der Dehnbarkeit desselben in der Hitze hervor. Eine Zink-Kupferlegirung mit über 20 % Zinkgehalt ist in allen Temperaturen weniger dehnbar als das Kupfer.

Das Blei schmilzt mit dem Kupfer in den verschiedensten Verhält-

<sup>1)</sup> l. c. 1874. 22. 93. — 1876. 24. 6.

<sup>2)</sup> Die Verarbeitung der Metalle auf mechanischem Wege.

nissen zusammen, lässt sich aber aus der Legirung zum grössten Theile durch schwaches Erhitzen derselben aussaigern.

Nach den Untersuchungen von Hampe erleidet das Kupfer durch einen Bleigehalt von 0,15 % keinerlei Veränderung in Bezug auf Streckbarkeit und Dehnbarkeit. Bei 0,3 % Bleigehalt tritt dagegen schwacher Rothbruch und bei 0,4 % auch schwacher Kaltbruch ein. Bei 1 % Bleigehalt ist das Kupfer zur Verarbeitung unbrauchbar.

Viel weniger nachtheilig als Blei wirkt nach Hampe Kupferoxydulbleioxyd ( $2\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ). Diese Verbindung kann bis zu 1,45 % im Kupfer enthalten sein, ohne dass Rothbruch bemerkbar ist, während derselbe nach der Reduktion der Oxyde zu Metallen schon bei viel geringeren Mengen sehr stark hervortritt.

Wismuth ist der schädlichste Bestandtheil des Kupfers, indem schon sehr geringe Mengen dieses Metalles das Kupfer zur Verarbeitung untauglich machen. Nach den Untersuchungen von Hampe tritt schon bei 0,02 % dieses Metalles im Kupfer Rothbruch und bei 0,05 % Kaltbruch ein. Bei 0,1 % Wismuth zerbröckelt das Kupfer beim Hämmern in der Rothglut. Das Vorhandensein einer gewissen Menge Antimon vermindert die Einwirkung des Wismuths auf Kaltbruch. Nach Keller (*The Mineral Industry* 1899. S. 259) genügen nur einige Tausendstel % Wismuth, um das Kupfer für Leitungszwecke untauglich zu machen. Im Messing darf nach Erwin S. Sperry (*The Mineral Industry* 1899. S. 260) Wismuth bis 0,01 % enthalten sein, ohne dass es eine nachtheilige Einwirkung auf die Eigenschaften desselben zeigt.

Wismuthoxyd, welches vom Kupfer mechanisch aufgenommen wird, hat eine ähnliche Wirkung wie metallisches Wismuth, nur ist sein Einfluss auf Kaltbruch viel geringer als der des Metalls. Noch mehr wird der Kaltbruch vermindert, wenn das Wismuthoxyd mit Kupferoxydul verbunden ist.

Arsen wirkt in geringen Mengen nicht nachtheilig auf die Eigenschaften des Kupfers ein. Während nach älteren Angaben schon  $\frac{1}{1000}$  Arsen im Kupfer Roth- und Kaltbruch hervorrufen sollte, ist nach Hampe ein Arsengehalt des Kupfers von 0,5 % ohne Nachtheil auf die Eigenschaften desselben. Erst bei 1 % Arsengehalt trat nach den Untersuchungen desselben schwacher Rothbruch, aber noch kein Kaltbruch ein. Kupfer mit 0,8 % Arsen liess sich nach den neuesten Untersuchungen von Hampe<sup>1)</sup> zu den allerfeinsten Drähten ausziehen. Schon geringe Mengen von Arsen (0,216 %) erhöhen nach Hampe die absolute Festigkeit des Kupfers, vermindern dagegen die Leitungsfähigkeit desselben für den elektrischen Strom. Ein kleiner Arsengehalt wirkt nach Stahl<sup>2)</sup> insofern günstig, als

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1892. 16. No. 42.

<sup>2)</sup> Inaugural-Dissertation, Tübingen 1886.

er das Kupfer verhindert, porös zu werden. Nach Keller wird das Kupfer durch einige Tausendstel  $\%$  As für Leitungszwecke untauglich (l. c. S. 259).

Antimon ruft in geringen Mengen keinerlei nachtheilige Einwirkungen im Kupfer hervor. Während nach älteren Angaben schon  $\frac{1}{1000}$  Antimon die Eigenschaften des Kupfers benachtheiligt und dasselbe zur Herstellung von Messingdraht und Messingblech untauglich machen sollte, liess sich nach den Untersuchungen von Hampe<sup>1)</sup> Kupfer mit 0,529  $\%$  Antimon noch ebenso gut wie reines Kupfer zu den feinsten Drähten ausziehen. Kupfer mit 0,5  $\%$  Antimon liess sich nach Brand (Metallhüttenwesen in Dammer's Chem. Technologie) noch gut auf Kupfertiefwaaren verarbeiten.

Bei 1  $\%$  Antimongehalt dagegen ist das Kupfer nach Hampe stark rothbrüchig, während dasselbe bei einem gleich hohen Arsengehalte nur schwachen Rothbruch zeigt. Aehnlich dem Arsen erhöhen nach Hampe geringe Mengen von Antimon (0,260  $\%$ ) die absolute Festigkeit des Kupfers, vermindern dagegen die elektrische Leitungsfähigkeit desselben. Dagegen wird das Kupfer nach Keller (l. c.) durch einige Tausendstel  $\%$  Sb für Leitungszwecke untauglich gemacht.

Im Messing kann nach Erwin S. Sperry<sup>2)</sup> bis 0,01  $\%$  Antimon enthalten sein, ohne dass es schädlich wirkt.

Nickel scheint in geringen Mengen keinerlei nachtheiligen Einfluss auf die Eigenschaften des Kupfers auszuüben. Nach älteren Angaben<sup>3)</sup> soll ein Nickelgehalt bis 0,3  $\%$  nicht nachtheilig wirken. Neuere Ermittlungen hierüber fehlen. Nach Hampe's Untersuchungen wird durch die gleichzeitige Anwesenheit von Nickel und Antimon im Kupfer bis zu einem Gesamtgehalte von 0,3  $\%$  die Dehnbarkeit des Kupfers in der Kälte nicht beeinträchtigt.

Tellur, welches von Egleston in amerikanischen Kupfersorten gefunden wurde, ruft nach demselben schon in sehr geringen Mengen Rothbruch hervor.

Silicium macht nach Hampe's Untersuchungen<sup>4)</sup> das Kupfer hart, ohne bei einem Siliciumgehalte des letzteren bis zu 3  $\%$  die Zähigkeit oder Dehnbarkeit desselben zu vermindern. Bei 6  $\%$  Siliciumgehalt zeigte sich das Kupfer spröde, bei 8  $\%$  Silicium liess es sich leicht pulvern, bei 11,7  $\%$  Silicium war es so spröde wie Glas. Die Leitungsfähigkeit des Kupfers für den elektrischen Strom wird schon durch geringe Mengen von Silicium (0,52  $\%$ ) vermindert.

Schwefel findet sich sehr häufig im ungereinigten Kupfer als Halbschwefelkupfer ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Er macht nach Hampe das Kupfer kaltbrüchig.

---

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1892. 16. No. 42.

<sup>2)</sup> Trans. of the Americ. Inst. of Min. Engin. Atlantic City and Buffalo Meeting 1898.

<sup>3)</sup> Plattner-Richter, Allgem. Hüttenkunde S. 142.

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 1892. 16. No. 42.

Nach den Untersuchungen desselben erschien das Kupfer bei 0,25 % Schwefelgehalt noch ziemlich dehnbar; bei 0,5 % Schwefelgehalt dagegen zeigte es starken Kaltbruch, aber noch keinen Rothbruch.

Kohlenstoff wird nach Hampe's Untersuchungen vom Kupfer überhaupt nicht aufgenommen.

Bis zum Jahre 1874 war in metallurgischen Kreisen die Ansicht von Karsten maassgebend, dass das geschmolzene Kupfer im Stande sei, Kohlenstoff aufzunehmen und dass der letztere nachtheilig auf die Eigenschaften des Kupfers einwirke. Das Kupfer sollte dieses Element beim Raffiniren in Folge zu lange fortgesetzten Polens aufnehmen.

Hampe hat nachgewiesen, dass zu lange gepoltes Kupfer, das sogen. „überpolte“ Kupfer, keinen Kohlenstoff gebunden enthält und dass die schlechten Eigenschaften überpolter Kupfersorten sowohl durch die Reduktion gewisser im Kupfer aufgelöster Oxyde und Salze (Kupferoxydul-Bleioxyd, Wismuthoxyd, antimonsaures Wismuth, arsensaures Blei) zu Metallen als auch durch die Absorption von Polgasen (Kohlenoxyd, Wasserstoff) durch das Kupfer hervorgerufen werden können.

Phosphor schmilzt mit dem Kupfer leicht zusammen. Geringe Mengen dieses Elementes wirken nicht nachtheilig auf die Eigenschaften des Kupfers ein. Grössere Mengen (über 0,5 %) machen es rothbrüchig.

Salze. Das geschmolzene Kupfer hat die Eigenschaft, gewisse Metallsalze aufzulösen, welche in grösseren Mengen die Eigenschaften desselben nachtheilig beeinflussen. Die schädliche Einwirkung gewisser Salze ist aber viel geringer als die schädliche Einwirkung der aus denselben reducirten Metalle. Es zeigt daher das Kupfer, in welchem beim Reinigen (Raffiniren) desselben die gedachten Salze (durch zu lange fortgesetztes Polen) zu Metallen reducirt sind, viel schlechtere Eigenschaften als das Kupfer, in welchem diese Salze noch als solche vorhanden sind. Derartige Salze sind nach den Untersuchungen von Hampe antimonsaures und wahrscheinlich auch arsensaures Wismuth, arsensaures und wahrscheinlich auch antimonsaures Blei, sowie antimonsaures Kupfer. Gewisse Salze wirken als solche nachtheiliger auf die Eigenschaften des Kupfers als die aus ihnen reducirten Metalle. Es sind dies arsensaures Kupfer und der sogen. „Kupferglimmer“, ein Kupfer-Nickel-Antimoniat.

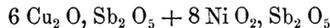
Antimonsaures Wismuth wirkt nach Hampe erst bei einem Gehalte von 0,7 % nachtheilig auf das Kupfer ein, indem es Roth- und Kaltbruch hervorruft. Wird das Salz dagegen reducirt, so tritt schon bei geringen Mengen desselben Rothbruch ein. Durch das aus dem Salze reducirte Antimon wird der Einfluss des Wismuths auf Kaltbruch verringert.

Arsensaures Blei wird von geschmolzenem Kupfer ebenso aufgelöst wie Kupferoxydul. Nach Hampe wirkte ein Gehalt von 0,657 % arsensaurem Blei nur in sehr geringem Maasse auf Rothbruch, während das Kupfer nach der Reduktion des Salzes kaltbrüchig und stark rothbrüchig erschien.

Antimonsaures Kupfer übt nach Hampe in geringen Mengen keinerlei nachtheiligen Einfluss auf die Eigenschaften des Kupfers aus. Während bei 0,5 % Antimongehalt des Kupfers Neigung zum Rothbruch eintritt, war nach Hampe bei einem 0,5 % Antimon entsprechenden Gehalte des Kupfers an antimonsaurem Kupfer weder Roth- noch Kaltbruch zu bemerken. Im Gegentheil übertraf ein derartiges Kupfer hinsichtlich der Dehnbarkeit sogar die meisten Sorten des Handelskupfers.

Arsensaures Kupfer. Nach Hampe wirkt ein Gehalt von 0,4 % dieses Salzes nicht merkbar auf die Eigenschaften des Kupfers ein. Bei höherem Gehalte dagegen wurde das Kupfer kaltbrüchig und erst bei 2 % des Salzes rothbrüchig. Durch die Reduktion des Salzes wurden die Eigenschaften des Kupfers verbessert, so dass Kupfer mit 0,5 % Arsengehalt weder Kalt- noch Rothbruch zeigte.

Der Kupferglimmer ist ein Kupfer-Nickel-Antimoniat, welches nach Hampe die Formel:



hat. Dieses Salz stellt gelbe, metallglänzende Blättchen dar, welche sich auf der Oberfläche und im Innern mancher Kupfersorten (Gaarkupfer) ausgeschieden finden.

Ein Gehalt von 0,726 % Kupferglimmer vermindert nach Hampe nur die Zähigkeit, nicht aber die Streckbarkeit des Kupfers in der Hitze und Kälte. Bei 1,44 % Kupferglimmer war das Kupfer kaltbrüchig. Nach der Reduktion des Kupferglimmers dagegen zeigte sich das Kupfer ebenso dehnbar in der Kälte wie reines Kupfer, nur war es härter.

Gase. Kohlenoxyd, Schweflige Säure und Wasserstoff werden vom flüssigen Kupfer absorbirt und bleiben beim Erstarren desselben als Blasen zurück. Sie veranlassen daher in der Kälte und Hitze die Bildung von unganzen Stellen.

### Chemische Eigenschaften.

In trockener Luft ändert sich das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In feuchter Luft überzieht es sich bei Anwesenheit von Kohlensäure mit einer dünnen Schicht von basischem Kupfer-Carbonat (Grünspan). Wird es bei Luftzutritt bis zur Rothglut erhitzt, so überzieht es sich mit einer grauschwarzen Schicht von Kupferoxyd und Kupferoxydul, dem sogenannten Glühspan. Das Kupferoxyd bildet den äusseren Theil der Schicht, während der innere Theil aus Kupferoxydul besteht. Das letztere geht bei längerem Erhitzen in der Rothglut gleichfalls in Kupferoxyd über. Der Glühspan lässt sich vom Kupfer durch Biegen des letzteren oder durch Abkühlen desselben in Wasser leicht ablösen.

Durch reines luftfreies Wasser und Kalkwasser wird das Kupfer nicht angegriffen; wohl aber wird es bei Zutritt der Luft durch Wasser oxydirt, welches Alkalien, Säuren oder verschiedene Salze enthält.

Das Kupfer löst sich leicht in Salpetersäure, Königswasser und concentrirter kochender Schwefelsäure auf. Von verdünnter Schwefelsäure wird es nur bei Luftzutritt aufgelöst. In Salzsäure löst es sich bei Luftzutritt langsam auf.

Von allen Metallen hat es die grösste Verwandtschaft zum Schwefel und verbindet sich deshalb besonders energisch mit diesem Element.

Verwendet man durch andere Elemente verunreinigtes Kupfer als Anode des elektrischen Stromkreises, eine passende sauer gemachte Kupferlösung (mit Schwefelsäure versetzte Kupfersulfatlösung) als Elektrolyt und eine Kupferplatte als Kathode, so lässt sich bei Anwendung einer geeigneten Stromdichte das Kupfer in reinem Zustande an der Kathode niederschlagen.

### **Die für die Gewinnung des Kupfers wichtigen chemischen Reactionen der Verbindungen dieses Metalles.**

#### Kupferoxydul ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

Das Kupferoxydul ist in der Rothglut schmelzbar. Mit metallischem Kupfer schmilzt es in allen Verhältnissen zusammen.

Im zerkleinerten Zustande lässt es sich durch Glühen an der Luft in Kupferoxyd überführen. Durch Kohle, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe wird es leicht zu Metall reducirt. Mit Kieselsäure verbindet es sich zu Silicaten.

Mit Bleioxyd schmilzt es zu einer leichtflüssigen Masse zusammen.

Erhitzt man Kupferoxydul mit Schwefelkupfer ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) in entsprechendem Verhältnisse, so wird das gesammte Kupfer beider Verbindungen unter Entwicklung von Schwefliger Säure ausgeschieden. Ist die Menge des Kupferoxyduls zu gering im Verhältnisse zum Schwefelkupfer, so bleibt ein Theil des letzteren unzersetzt.

Wird Kupferoxydul mit Schwefeleisen ( $\text{FeS}$ ) in entsprechendem Verhältnisse erhitzt, so wird das Kupfer als Metall ausgeschieden, während das Eisen in Eisenoxydul verwandelt wird und der Schwefel als Schweflige Säure entweicht. Ist die Menge des Kupferoxyduls zu gering im Verhältnisse zum Schwefeleisen, so entsteht bei einem bestimmten Verhältnisse beider Körper Halbschwefelkupfer, Eisenoxydul und Schweflige Säure. Bei noch ungünstigeren Mengenverhältnissen des Kupferoxyduls zum Schwefeleisen bleibt ein Theil des letzteren unzersetzt (bzw. auf einer niedrigeren Schwefelungsstufe) und verbindet sich mit dem Schwefel-Kupfer zu einem

Kupferstein. Man erhält daher Kupferstein, Eisenoxydul und Schweflige Säure.

Durch Salpetersäure wird das Kupferoxydul in Kupferoxyd umgewandelt und dann aufgelöst.

Durch Schwefelsäure wird es in Kupferoxyd und Kupfer zersetzt. Das Kupferoxyd wird aufgelöst.

Salzsäure löst das Kupferoxydul zu Kupferchlorür auf. Aus der Lösung lässt sich das Kupferchlorür durch Zusatz von Wasser als weisses Pulver niederschlagen.

Ammoniak löst das Kupferoxydul zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche an der Luft durch Bildung von Kupferoxyd-Ammoniak blau wird.

#### Kupferoxyd (Cu O).

Das Kupferoxyd ist nicht schmelzbar. Mit Bleioxyd schmilzt es zu einer Schlacke zusammen. Mit Blei schmilzt es gleichfalls zusammen. Hierbei soll nach Karsten je nach den Mengenverhältnissen beider Körper eine Verbindung von Bleioxyd und Kupferoxydul oder eine Legirung von Kupfer und Blei nebst einer Kupferoxydul enthaltenden Schlacke entstehen.

Durch Kohle, Kohlenoxydgas, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe wird es leicht zu Metall reducirt.

Mit Kieselsäure bildet es, nach den Untersuchungen von Percy und Knapp, sobald reducirende Gase Zutritt haben, eine blutrothe, hauptsächlich Kupferoxydul enthaltende Schlacke. Sind die reducirenden Gase (der Flamme oder des Ofens) ausgeschlossen, so entsteht eine halbgeflossene, undurchsichtige, braunrothe, an der Oberfläche schwarze Masse.

Erhitzt man Kupferoxyd mit Schwefelkupfer ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) in dem passenden Verhältnisse, so wird, wie bei dem Erhitzen von Kupferoxydul und Schwefelkupfer, der gesammte Kupfergehalt beider Verbindungen unter Entbindung von Schwefliger Säure ausgeschieden. Ist die Menge des Kupferoxyds geringer, als das gedachte Verhältniss erfordert, so wird bei gewissen Mengenverhältnissen Kupfer, Kupferoxydul und Schweflige Säure gebildet, während, wenn das Kupferoxyd unter einer bestimmten Grenze bleibt, ein Theil des Schwefelkupfers nicht zersetzt wird.

Wird Kupferoxyd mit Schwefeleisen erhitzt, so wird bei geeigneten Mengenverhältnissen beider Körper, wie bei der Einwirkung von Kupferoxydul auf Schwefeleisen, das Kupfer als Metall ausgeschieden, das Eisen in Eisenoxydul verwandelt und der Schwefel als Schweflige Säure verflüchtigt. Ist die Menge des Kupferoxyds geringer, als zu der gedachten Zerlegung erforderlich, so wird Halbschwefelkupfer, Eisenoxydul

und Schweflige Säure und bei einem noch ungünstigeren Verhältnisse zwischen Kupferoxyd und Schwefeleisen Schwefeleisen-Schwefelkupfer (Kupferstein), Eisenoxydul und Schweflige Säure gebildet.

In Säuren löst sich das Kupferoxyd leicht auf, ebenso in Ammoniak und Ammoniaksalzen.

Durch Eisenchlorürlösung wird das Kupferoxyd unter Ausscheidung von Eisenhydroxyd in Kupferchlorür und Kupferchlorid umgewandelt. Durch Eisenchloridlösung wird Kupferoxyd unter Ausscheidung von Eisenhydroxyd in Kupferchlorid verwandelt.

Durch Ferrisulfat wird Kupferoxyd unter Bildung von basischem Ferrisulfat bzw. Ausscheidung von Eisenhydroxyd in Kupfersulfat verwandelt. Ferrosulfat verwandelt das Kupferoxyd unter Bildung von basischem Ferrisulfat in Kupfersulfat.

Die Carbonate des Kupfers verhalten sich ähnlich wie Kupferoxyd.

#### Kupfersilicate.

Aus den Silicaten des Kupfers wird das Kupfer durch Kohle in Gegenwart einer stärkeren Base ( $\text{FeO}$  oder  $\text{CaO}$ ) als Metall reducirt.

Kupfersilicate und Schwefeleisen setzen sich in der Hitze in Schwefelkupfer und Eisensilicate um.

Kupfersilicate und Eisen setzen sich bei geeigneten Mengenverhältnissen in der Schmelzhitze in Eisensilicat und Kupfer um.

#### Schwefelkupfer.

Von den beiden Schwefelverbindungen des Kupfers ist nur das Halbschwefelkupfer,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , von besonderer metallurgischer Wichtigkeit. Das Einfach-Schwefelkupfer,  $\text{CuS}$ , ist nicht feuerbeständig, sondern zerfällt beim Erhitzen in Halbschwefelkupfer und Schwefel. Nach Mourlot (Compt. rend. 1897. 124. I. 768) wird Einfach-Schwefelkupfer durch die Hitze eines Stromes von 900 Ampère und 45 Volt nach wenigen Minuten in  $\text{Cu}_2\text{S}$  verwandelt. Das letztere verliert bei weiterem Durchleiten des Stromes seinen gesammten Schwefel, so dass nur metallisches Kupfer zurückbleibt.

Das Halbschwefelkupfer ist leichter schmelzbar als das Kupfer und schmilzt mit anderen Schwefelmetallen, sogar mit Schwefelbaryum und Schwefelcalcium, zu homogenen Massen, den sog. „Steinen“ zusammen.

Das Halbschwefelkupfer löst bei einer über seinen Schmelzpunkt hinausgehenden Temperatur<sup>1)</sup> metallisches Kupfer auf und scheidet das-

<sup>1)</sup> Hampe, Chem.-Ztg. 1893. 17. No. 92.

selbe beim Erkalten wieder aus. Erfolgt die Abkühlung langsam, so scheidet sich das Kupfer als Regulus aus, bei rascher Abkühlung dagegen als Mooskupfer.

Beim Rösten des Schwefelkupfers an der Luft (oxydirendes Rösten) entweicht ein Theil Schwefel als Schweflige Säure, während das Kupfer oxydirt wird. Ein anderer Theil der entwickelten Schwefligen Säure verwandelt sich in Schwefelsäure und bildet Kupfersulfat. Durch stärkeres Erhitzen wird das Kupfersulfat in Kupferoxyd und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt. Bei hinreichend lange fortgesetzter Röstung und Anwendung der erforderlichen Temperatur erhält man Kupferoxyd, andernfalls Gemenge aus Kupferoxydul (welches aus Kupferoxyd durch Schweflige Säure reducirt wird), Kupferoxyd, Kupfersulfat und unzersetztem Schwefelkupfer.

Unterwirft man Verbindungen oder Gemenge von Schwefelkupfer und Schwefeleisen der oxydirenden Röstung, so erhält man bei geeigneter Röstung ein Gemenge von Kupferoxyd und Eisenoxyd. Unterbricht man die Röstung vor der Entfernung des Schwefels, so erhält man Gemenge von Oxyden, Sulfaten und Schwefelverbindungen des Kupfers und Eisens.

Röstet man Schwefelkupfer mit Chlor abgebenden Körpern, wie Chlornatrium, Chlormagnesium, Abraumsalzen (chlorirende Röstung), so wird das Kupfer in Kupferchlorid und zu einem geringen Theile in Kupferchlorür verwandelt, während Sulfate der ursprünglichen Chlormetalle gebildet werden und ein Theil Schweflige Säure und Salzsäure entweichen.

Durch Rösten des Schwefelkupfers mit Sulfaten des Eisens oder Pyrit lässt sich das Kupfer zum Theil in Kupfersulfat überführen. Durch Erhitzen mit Eisennitrat lässt sich Schwefelkupfer in Kupfersulfat überführen.

Erhitzt man Schwefelkupfer mit Oxyden des Kupfers, so treten die oben beim Kupferoxydul und Kupferoxyd angegebenen Reactionen ein. Ist das Schwefelkupfer mit Schwefeleisen verbunden, so wirken die Oxyde des Kupfers auch auf das Schwefeleisen in der oben angegebenen Weise ein.

Erhitzt man Gemenge von Oxyden und Schwefel-Verbindungen des Kupfers und Eisens, welche noch hinreichend Schwefel enthalten, um das Kupfer als Schwefelmetall zu binden, mit Kohle und Kieselsäure, so wird das gesammte Kupfer an Schwefel, das Eisen aber als Oxydul an Kieselsäure gebunden. Ist mehr Schwefel vorhanden, als zur Bindung des Kupfers erforderlich ist, so bleibt derselbe beim Eisen und es bildet sich Schwefelkupfer-Schwefeleisen oder Kupferstein. Etwa hierbei entstandenes Kupfersilicat setzt sich mit Schwefeleisen in Schwefelkupfer und Eisensilicat um.

Leitet man durch geschmolzenes Schwefelkupfer einen Strom gepresster Luft, so wird das Kupfer unter Entwicklung von Schwefliger Säure ausgeschieden.

Leitet man durch eine kupferreiche Schwefelkupfer-Schwefeleisenverbindung (Kupferstein) in Gegenwart von Kieselsäure einen Strom gepresster Luft, so wird das Kupfer als Metall ausgeschieden, das Eisen in Silicat (Schlacke) verwandelt und der Schwefel als Schweflige Säure verflüchtigt.

Aus eisenreicherem Kupferstein lässt sich auf diese Weise der grösste Theil des Eisens ausscheiden und verschlacken und das Kupfer in der Form von eisenarmem Kupferstein erhalten.

Bleioxyd zersetzt sich mit Schwefelkupfer unter Entwicklung von Schwefliger Säure in metallisches Blei und ein Gemenge von Bleioxyd und Kupferoxydul. Diese Zersetzung tritt indess nach Percy erst dann vollständig ein, wenn die Menge des Bleioxyds das Zwanzigfache von der Menge des Schwefelkupfers beträgt.

Metallisches Blei zersetzt das Schwefelkupfer so gut wie gar nicht.

Metallisches Eisen zersetzt das Schwefelkupfer nur theilweise, indem sich beim Zusammenschmelzen beider Körper neben einem aus Kupfer und Eisen bestehenden Metallkönig ein eisenhaltiger Kupferstein bildet.

Das Zink zersetzt das Schwefelkupfer ebenfalls nur theilweise, indem man beim Zusammenschmelzen beider Körper neben zinkhaltigem Kupfer stets eine grosse Menge zinkhaltigen Kupfersteins erhält.

Aehnlich wie Zink verhalten sich Zinn und Antimon.

Kohle soll nach Berthier das Schwefelkupfer in hoher Temperatur unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff theilweise reduciren.

Wasserstoff soll nach Berthier und H. Rose das Schwefelkupfer nicht angreifen. Nach neueren Untersuchungen von Hampe hingegen kann Schwefelkupfer bei Glühhitze langsam aber vollständig durch Wasserstoffgas unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Kupfer übergeführt werden.

Wasserdampf wirkt bei Rothglut nur wenig zersetzend auf Schwefelkupfer ein; bei Weissglut dagegen wird aus dem Schwefelkupfer unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff das Kupfer ausgeschieden. Nach Knapp verbindet sich der frei gewordene Sauerstoff des Wassers mit dem Kupfer zu Kupferoxyd, welches letztere sich mit noch vorhandenem Schwefelkupfer in Kupfer und Schweflige Säure umsetzt.

Kohlensäure ist nach Hampe im Stande, Schwefelkupfer in stärkerer Rothglut unter Bildung von Schwefliger Säure und Kohlenoxydgas langsam in Kupfer zu verwandeln.

Kohlenoxydgas wirkt nach Hampe auf Schwefelkupfer in der Rothglut nicht ein.

Halbschwefelkupfer wird durch eine Lösung von Eisen-

chlorid unter Bildung von Eisenchlorür und Ausscheidung von Schwefel in Kupferchlorür umgewandelt.

Einfach-Schwefelkupfer wird unter Bildung von Eisenchlorür und Ausscheidung von Schwefel in Kupferchlorid umgewandelt.

Durch Behandeln von Schwefelkupfer mit Eisenchlorür und Salzsäure bei Luftzutritt wird das Kupfer in Kupferchlorid, Kupferchlorür und Kupfersulfat übergeführt, während gleichzeitig Eisensulfat entsteht.

Durch Ferrisulfatlösung lässt sich Schwefelkupfer unter Bildung von Ferrosulfat in Kupfersulfat überführen.

Durch Kupferchloridlösung wird Schwefelkupfer so zerlegt, dass sich Kupferchlorür bildet und Schwefel ausgeschieden wird.

Benutzt man Schwefelkupfer oder eine Schwefelkupfer-Schwefelisenverbindung, sogen. Kupferstein, als Anode des elektrischen Stromkreises, eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfersulfatlösung als Elektrolyt und eine Kupferplatte als Kathode des Stromkreises, so lässt sich bei Anwendung einer geeigneten Stromdichte das Kupfer an der Kathode niederschlagen, während der Schwefel an der Anode ausgeschieden und das Eisen in den Elektrolyten übergeführt wird.

#### Kupfersulfat ( $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ ).

Das krystallisirte Kupfersulfat löst sich in 4 Theilen kalten Wassers auf. Bei  $100^\circ$  verliert es 4 Molecüle Wasser, bei  $200^\circ$  das gesammte Wasser. In starker Glühhitze (heller Rothglut) zerlegt sich das Kupfersulfat in Kupferoxyd und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff. Durch einen elektrischen Strom von 900 Ampère und 45 Volt wird Kupfersulfat in metallisches verwandelt<sup>1)</sup>.

Erhitzt man Kupfersulfat mit Kohle, so wird bei dunkler Rothglut das Kupfer unter Bildung von Kohlensäure und Schwefliger Säure ausgeschieden; bei stärkerer Hitze dagegen entstehen Kohlensäure und Schwefelkupfer.

Beim Erhitzen mit Halbschwefelkupfer verhält es sich ähnlich wie Kupferoxydul und Kupferoxyd. Es ist anzunehmen, dass der grösste Theil des Sulfats vor Erreichung der Reactionstemperatur schon in Kupferoxyd umgewandelt ist und dass daher hauptsächlich das letztere zur Wirkung gelangt.

Aus den Lösungen des Kupfersulfats lässt sich das Kupfer durch Eisen und Zink im metallischen Zustande, durch Schwefelwasserstoff und Schwefelmetalle der Alkalien als Schwefelmetall ausfällen.

Durch den elektrischen Strom lässt sich aus Kupfersulfatlösung das Kupfer an der Kathode ausscheiden, während das Säureradical an

<sup>1)</sup> Mourlot, Compt. rend. 1897. 124. I. 768.

die Anode geht. Befindet sich an der Anode, welche unlöslich ist, Ferrosulfat in Lösung, so wird dasselbe durch das Anion ( $S O_4$ ) in Ferrisulfat umgewandelt.

#### Kupferchlorür ( $Cu_2 Cl_2$ )

ist in Wasser nur sehr wenig löslich. Dagegen löst es sich leicht in Salzsäure, Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Eisenchlorür, Chlorzink, Mangan- und Kobaltchlorür.

Aus den Lösungen des Kupferchlorürs lässt sich durch Eisen und Zink metallisches Kupfer, durch Schwefelwasserstoff sowie Schwefelmetalle der Alkalien und alkalischen Erden Schwefelkupfer, durch Calciumhydroxyd Kupferoxydul ausfällen.

Durch den elektrischen Strom lässt sich aus Kupferchlorürlösungen das Kupfer an der Kathode ausscheiden, während das Chlor an die Anode geht. Befindet sich an der Anode Kupferchlorür in Lösung, so wird dasselbe durch das ausgeschiedene Chlor in Kupferchlorid verwandelt.

#### Kupferchlorid ( $Cu Cl_2$ )

ist in Wasser leicht löslich. Mit Kupferoxyd verbindet es sich in mehreren Verhältnissen zu Oxychloriden.

Aus der Lösung des Kupferchlorids wird durch Kupfer und Zink metallisches Kupfer, durch Schwefelwasserstoff sowie durch Schwefelverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden Schwefelkupfer, durch Calciumhydroxyd Kupferhydroxyd ausgefällt.

Durch Einleiten von Schwefliger Säure in Kupferchloridlösung wird Kupferchlorür ausgefällt.

Durch den elektrischen Strom wird das Kupfer an der Kathode, das Chlor an der Anode ausgeschieden.

## Kupfererze.

Die wichtigsten Kupfererze sind die nachstehenden:

#### Gediegen Kupfer.

Dasselbe findet sich in grösseren Mengen am Lake Superior im Staate Michigan und zu Santa Rita in Neu-Mexico (Nord-Amerika). Es wurde ferner in grösseren Mengen in Chile (als Kupfersand mit 60—90% Kupfer) und in Süd-Australien (Burra-Burra) gefunden.

#### Rothkupfererz oder Cuprit ( $Cu_2 O$ )

enthält 88,8% Kupfer.

Dasselbe findet sich in grösseren Mengen in Neu-Mexico (Santa Rita) und Arizona (Clifton). Früher wurde es in grösseren Mengen in Süd-

Australien (Burra-Burra) gefunden. Auch in Chile, Columbia und Russland (Perm) ist es aufgefunden worden. Das Ziegelerz ist ein inniges Gemenge von Rothkupfererz und Brauneisenstein.

#### Kupferschwärze oder Pelokonit ( $\text{Cu O}$ )

enthält 79,8% Kupfer. Dieses Mineral findet sich selten rein, sondern ist gewöhnlich durch Eisenoxyd oder Manganoxyd verunreinigt. Es bildet ebenso wie das Rothkupfererz das Zersetzungsproduct von Schwefel-Verbindungen des Kupfers. In grösseren Mengen wurde es in Tennessee, Nord-Carolina und Virginia in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika gefunden.

#### Malachit ( $\text{Cu CO}_3 \cdot \text{Cu (OH)}_2$ )

enthält 57,33% Kupfer und bildet gewöhnlich ein Zersetzungserzeugniss der Schwefel-Verbindungen des Kupfers. In grösseren Mengen ist er im Ural, in Süd-Amerika (Chile), in Süd-Australien (Burra-Burra) und in der neuesten Zeit auch in Arizona und Neu-Mexico (Ver. Staaten von Nord-Amerika) aufgefunden worden.

#### Kupferlasur oder Azurit ( $2 \text{Cu CO}_3 \cdot \text{Cu (OH)}_2$ )

enthält 55,16% Cu und bildet, wie der Malachit, ein Zersetzungserzeugniss von Schwefel-Verbindungen des Kupfers. Gewöhnlich findet sich dieses Mineral mit dem Malachit zusammen, ist aber niemals in so grossen und dichten Massen aufgeschlossen worden wie der letztere. Fundorte waren z. B. beziehungsweise sind noch Chessy bei Lyon, das Banat, Sibirien, der Ural. In der neuesten Zeit hat man Lasur mit Malachit zusammen in Arizona und Neu-Mexico gefunden.

#### Kupferkies oder Chalcopyrit ( $\text{Cu Fe S}_2$ )

enthält 34,4% Kupfer. Derselbe ist dasjenige Erz, aus welchem der grösste Theil des Kupfers der Erde hergestellt wird.

In manchen Fällen enthält derselbe Silber und Gold. Er kommt gewöhnlich zusammen mit Schwefelkies, oft auch mit Zinkblende, Bleiglanz, Arsenikkies, Fahlerz, Bournonit und eigentlichen Silbererzen vor. Mit Schwefelkies ist er oft so innig gemengt, dass beide Mineralien nicht von einander unterschieden werden können. Er findet sich in Spanien (Rio-tinto, Tharsis), Portugal, Deutschland (Rammelsberg bei Goslar, Mansfeld), Oesterreich-Ungarn (Bischofshofen, Brixlegg, Schmöllnitz, Nagybania), England (Cornwall, Devonshire, Wales), Irland (Wicklow), Russland (Ural, Kaukasus, Altai), Frankreich (Chessy bei Lyon), Italien (Agordo, Massa maritima), Norwegen (Röros, Vigsnaes), Schweden (Fahlun, Atvidaberg), Nordamerika (Neu-Fundland, Canada, Vermont, Virginia, Georgia, Tennessee, Alabama, Montana), Mexico, Cuba, Chile, Peru, Australien, (Süd-Australien, Neu-Süd-Wales, Victoria, Queensland, Tasmania), Afrika.

### Buntkupfererz oder Bornit ( $\text{Cu}_3 \text{Fe S}_3$ )

enthält im Durchschnitte 55,6% Kupfer. Dieses Mineral findet sich weit seltener als der Kupferkies und ist gewöhnlich mit dem letzteren sowie mit Kupferglanz gemengt. Es ist zweifellos ein Zersetzungsproduct, wie schon der zwischen 42 und 70% schwankende Kupfergehalt beweist. In grösseren Mengen findet es sich in den mittleren Teufen der Kupfererzgänge von Butte City in Montana (Nord-Amerika). Es findet sich ferner in den Mansfelder Kupferschiefern, in Cornwall, Toscana und Chile.

### Kupferglanz oder Chalcosin ( $\text{Cu}_2 \text{S}$ )

enthält 79,89% Kupfer und findet sich in grösseren Mengen in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, besonders in Montana (Butte, Anaconda-Mine), Arizona, Neu-Mexico, Texas. Er wurde ferner aufgeschlossen in Cornwall, Toscana, Russland, Chile und Süd-Australien. In Deutschland kommt er als selbständiges Kupfererz nicht vor.

### Kupferindig oder Covellit ( $\text{Cu S}$ )

mit 66% Kupfer findet sich nur selten. In grösserer Menge soll dieses Mineral in Chile vorgekommen sein.

### Kupfervitriol oder Chalcantit ( $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ )

enthält 25,4% Kupfer im krystallisirten Zustande. Er findet sich häufig als Zersetzungserzeugniss aufgelöst in Grubenwassern von Lagerstätten, welche Gemenge von Schwefel-Verbindungen des Kupfers mit Schwefelkies oder Markasit führen.

### Salzkupfererz oder Atakamit ( $\text{Cu Cl}_2 + 3 \text{Cu (OH)}_2$ )

enthält 59,4% Kupfer und findet sich in grösseren Mengen in Chile und Peru.

### Bournonit ( $\text{Pb Cu Sb S}_3$ )

enthält 12,7% Kupfer neben 42,3% Blei. Dieses Mineral findet sich in geringen Mengen mit anderen Kupfererzen.

### Enargit ( $[4 \text{Cu S} + \text{Cu}_2 \text{S}] \text{As}_2 \text{S}_3$ )

enthält 48,6% Kupfer und findet sich in Peru und Manilla.

### Kieselkupfer oder Chrysocoll

(auch Kieselmalachit oder Kupfergrün genannt) ist ein wasserhaltiges Kupfersilicat, welches gewöhnlich als Zersetzungsproduct von geschwefelten Kupfererzen zusammen mit Malachit vorkommt. Es hat durchschnittlich 39,9% Kupfer. Es findet sich in grösseren Mengen im Ural und in Chile.

Fahlerz oder Tetraëdrit  
(4 [Cu<sub>2</sub>S, FeS, ZnS, Ag<sub>2</sub>S, Hg<sub>2</sub>S] Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).

Dieses Erz hat einen zwischen 15 und 48% schwankenden Kupfergehalt. Derselbe ist um so niedriger, je höher der Silbergehalt des Erzes ist. Der Quecksilbergehalt des Erzes geht oft bis 18%. Es findet sich auf Blei-, Kupfer- und Silbererzlagerstätten in Deutschland, Ungarn, Tyrol und in Colorado (Vereinigte Staaten). Es kommt nur selten in so grosser Menge vor, dass es selbständig den Gegenstand der Kupfergewinnung ausmacht.

Kupferhaltige Hüttenerzeugnisse.

Ausser den Erzen liefern auch kupferhaltige Hüttenerzeugnisse der verschiedensten Art, wie sie bei der Gewinnung vieler Metalle fallen, das Material für die Kupfergewinnung. Es sind dies besonders kupferhaltige Steine, Speisen, Schlacken, Legirungen (Saigerdörner, Schlicker), Oxydschlacken, Oxyde, Laugen.

## Die Gewinnung des Kupfers.

Wie sich aus der Zusammensetzung der Kupfererze und kupferhaltigen Hüttenerzeugnisse, sowie aus den oben dargelegten chemischen Reactionen der Verbindungen des Kupfers ergibt, kann die Gewinnung des Kupfers

- 1) auf trockenem Wege,
- 2) unter Zuhülfenahme des nassen Weges,
- 3) unter Zuhülfenahme des elektro-metallurgischen Weges

erfolgen.

Den trockenen Weg wird man grundsätzlich bei Erzen und Hüttenerzeugnissen von hohem und mittlerem Kupfergehalte anwenden. Bis zu welcher Grenze nach unten dieser Weg noch lohnend ist, hängt hauptsächlich von den Preisen der Brennstoffe ab.

Den nassen Weg wird man ausser bei Cementwässern, grundsätzlich bei allen Erzen anwenden, deren Zugutemachung auf trockenem Wege wegen niedrigen Kupfergehaltes nicht lohnend ist. Bis zu welcher Grenze nach oben dieser Weg noch Vortheile über den trockenen Weg bietet, hängt von den Preisen der Brennstoffe, der Lösungs- und Fällungsmittel ab.

Bei Hüttenerzeugnissen findet, abgesehen von der Verwerthung kupferhaltiger Laugen, der nasse Weg nur unter besonderen Umständen und meistens in solchen Fällen Anwendung, in welchen es sich gleichzeitig um die Gewinnung von Silber oder Gold aus denselben handelt. In diesem Falle ist lediglich der Edelmetallgehalt maassgebend für das Einschlagen des nassen Weges.

Der elektro-metallurgische Weg hat für Erze bis jetzt nur versuchsweise in Anwendung gestanden. Es sind verschiedene, höchst sinnreiche Verfahren in dieser Richtung angegeben worden (Siemens, Höpfner), indess sind dieselben trotz des Nachweises ihrer technischen Ausführbarkeit bis jetzt noch nicht zur definitiven Einführung gelangt.

Dagegen steht dieser Weg zur Gewinnung von reinem Kupfer aus gold- und silberhaltigem bzw. durch andere Elemente verunreinigtem Kupfer auf einer grossen Reihe von Hüttenwerken in Anwendung.

#### Reinigung des Kupfers.

Das auf trockenem und nassem Wege gewonnene Kupfer, das sog. „Rohkupfer“, enthält noch eine Reihe fremder Elemente, welche die technische Verwendung desselben in der oben dargelegten Weise beeinträchtigen. Es bedarf daher einer Reinigung von denselben durch besondere Prozesse. Die letzteren werden auf trockenem Wege oder mit Hülfe der Elektrolyse ausgeführt und schliessen sich unmittelbar an die Gewinnung des Rohkupfers an.

### **Der trockene Weg der Kupfergewinnung.**

#### **1. Die Gewinnung des Rohkupfers.**

Die wichtigsten Kupfererze sind die Schwefelverbindungen des Kupfers. In zweiter Linie stehen die Oxyde, Carbonate und Silicate des Kupfers, sowie durch andere Körper verunreinigtes gediegenes Kupfer. Alle diese Erze werden bei hinreichendem Kupfergehalte auf trockenem Wege zu Gute gemacht.

### **Kupfergewinnung aus Schwefel-Verbindungen des Kupfers.**

Unter den Schwefelverbindungen des Kupfers ist der Kupferkies das bei Weitem wichtigste Kupfererz. In demselben ist ebenso wie im Buntkupfererz das Schwefelkupfer chemisch mit Schwefeleisen verbunden. Der Kupferglanz bildet nur selten den Gegenstand der Kupfergewinnung für sich und ist meistens mit Schwefelkies, Kupferkies und Buntkupfererz gemengt. Wir haben es daher bei der Verhüttung der geschwefelten Kupfererze auf trockenem Wege, ausser mit der Entfernung der Gangarten, hauptsächlich mit der Trennung des Eisens und Schwefels vom Kupfer zu thun.

Die Kupfergewinnung aus den gedachten Erzen beruht nun hauptsächlich darauf, dass das Eisen eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt als das Kupfer, dass das Kupfer eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel besitzt als das Eisen und dass der Schwefel des Schwefel-

kupfers zum Sauerstoff der Oxyde des Kupfers eine grössere Verwandtschaft besitzt als zum Kupfer selbst.

Durch eine hinreichend lange fortgesetzte oxydirende Röstung könnte man den gesammten Schwefel aus den Erzen entfernen und dieselben in ein Gemenge von Oxiden des Eisens und Kupfers verwandeln. Durch Verschmelzen dieses Gemenges mit Kohle und Kieselsäure würde man die Oxyde des Eisens zu Oxydul reduciren und an die Kieselsäure binden, die Oxyde des Kupfers dagegen zu Kupfer reduciren können. Ein derartiges einfaches Verfahren würde aber nicht nur ein sehr unreines Kupfer liefern, da mit dem Kupfer auch ein erheblicher Theil Eisen reducirt wird und schädliche Bestandtheile der Erze, besonders Arsen und Antimon, in grosser Menge in das Kupfer übergeführt werden, sondern auch einen grossen Theil des Kupfers der Erze in die Schlacken führen. Man zieht es daher im Interesse der Erzeugung eines möglichst reinen Rohkupfers und der Vermeidung grosser Kupferverluste durch Verschlackung vor, aus den Erzen zuerst eine von allen Gangarten freie Schwefelkupfer-Schwefeleisen-Verbindung, den Kupferstein oder Rohstein, herzustellen, in welcher das Kupfer im Vergleich zum Kupfergehalte der Erze angereichert ist, während Schwefel und Eisen, sowie Arsen und Antimon, soweit als thunlich aus derselben entfernt sind, und diese Verbindung entweder direct oder nach noch weiterer Anreicherung des Kupfergehaltes auf Rohkupfer zu verarbeiten. Die gedachte Schwefelkupfer-Schwefeleisen-Verbindung erhält man entweder durch eine Abröstung der Erze bis zu einem bestimmten Grade und ein darauf folgendes Verschmelzen derselben mit Kieselsäure enthaltenden Zuschlägen oder durch ein directes Verschmelzen der Erze mit kiesel-säurehaltigen Zuschlägen ohne vorgängige Röstung. Ist dieselbe reich an Kupfer, arm an Eisen und gleichzeitig frei von grösseren Mengen Blei, sowie von Antimon und Arsen, oder enthält sie diese letzteren Elemente nur in sehr geringen Mengen, so wird sie durch einen Röst- und Schmelzprozess oder durch einen blossen Schmelzprozess auf Rohkupfer verarbeitet. Andernfalls wird sie durch eine theilweise Abröstung und ein darauf folgendes Verschmelzen oder auch durch einen blossen Schmelzprozess auf eine an Kupfer noch weiter angereicherte, an Schwefel und Eisen, Blei, Arsen und Antimon entsprechend ärmere Schwefel-Verbindung, den sog. Spurstein, Concentrationsstein, concentrirten Stein oder Doublirstein verarbeitet. Diese Verbindung wird bei hinreichendem Kupfergehalt und hinreichender Reinheit auf Rohkupfer verarbeitet, andernfalls wird sie vorher in der gedachten Weise noch weiter an Kupfer angereichert bzw. von Eisen, Schwefel, Blei, Arsen und Antimon befreit. Ein Gehalt des Steins an Silber veranlasst im Interesse der Concentration des letzteren zur bequemen Gewinnung desselben gleichfalls öfters eine Ausdehnung der Anreicherungsarbeiten.

Man erhält hiernach das Rohkupfer aus den geschwefelten Kupfererzen durch eine Reihe von Oxydations- und Reductionsarbeiten, d. i.

Rösten und Verschmelzen der Erze auf Kupferstein bzw. directes Verschmelzen der Erze auf Kupferstein und durch Verarbeitung des letzteren auf Rohkupfer und zwar entweder direct oder nach vorgängiger Verwandlung desselben in einen kupferreichen Stein durch eine ein- oder mehrmalige Wiederholung der Anreicherungsarbeiten.

Das Verschmelzen der gerösteten Erze wird in Schachtöfen oder Flammöfen, das der ungerösteten Erze in Schachtöfen ausgeführt, während das Anreichern des Rohsteins entweder durch Röstung und darauf folgendes Verschmelzen desselben in Schachtöfen oder Flammöfen oder ohne vorgängige Röstung desselben durch Verblasen des geschmolzenen Steins in Convertern geschieht. Die Verarbeitung des Kupfersteins auf Rohkupfer erfolgt entweder durch Röstung und darauf folgendes Verschmelzen desselben in Schachtöfen oder Flammöfen oder ohne vorgängige Röstung in Flammöfen oder in Convertern.

Je nach der Anwendung von Schachtöfen, Flammöfen oder Convertern sind die Reactionen bei der Gewinnung des Kupfersteins bzw. des concentrirten oder Spurst eins und des Rohkupfers verschieden. Das reducirende Agens ist bei Anwendung von Schachtöfen zum Verschmelzen gerösteter Erze und Steine die Kohle, bzw. das Kohlenoxydgas, bei Anwendung von Flammöfen und Convertern der Schwefel. Die Verschlackung des Eisens geschieht in allen Fällen durch Kieselssäure.

Der **Schachtofenprozess mit vorgängiger Röstung der Erze**, auch **deutscher** oder **schwedischer Prozess** oder **Röst- und Reducionsarbeit** genannt, besteht in einem Rösten der Erze und Kupfersteine in besonderen Apparaten und in einem darauf folgenden Verschmelzen des Röstgutes mit Kohle (Koks, Holzkohle) und kieselsäurehaltigen Zuschlägen in Schachtöfen. Durch die Röstung werden die Erze in ein Gemenge von Oxyden, Sulfaten und Schwefel-Verbindungen des Eisens und Kupfers verwandelt. Durch das Schmelzen mit Kohle in Schachtöfen werden die Oxyde des Eisens zu Oxydul reducirt und durch die zugeschlagene Kieselssäure verschlackt. Die Sulfate des Eisens werden in der Hitze theils direct in Eisenoxyd und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt, theils durch Kohlenoxyd in Eisenoxydul und Schweflige Säure verwandelt, während das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt wird. Die Oxyde des Kupfers werden theils durch Kohlenoxyd zu Kupfer reducirt, welches letztere dem Schwefeleisen soviel Schwefel entzieht, als zur Bildung von Halbschwefelkupfer erforderlich ist, theils werden sie durch Schwefeleisen bei Gegenwart von Kieselssäure und Kohle in Schwefelkupfer verwandelt, welches sich mit dem vorhandenen Schwefelkupfer und dem noch unzersetzten Schwefeleisen zu Kupferstein verbindet. Kupfersulfat wird durch Kohle bei dunkler Rothglut unter Bildung von Kohlensäure in Kupfer und Schweflige Säure verwandelt; bei stärkerer Hitze dagegen bilden sich Schwefelkupfer und Kohlensäure. Das Schwefeleisen, welches zur Verwandlung der Oxyde des Kupfers in Schwefelkupfer seinen

Schwefel hergegeben hat, wird in Eisensilicat verwandelt und verschlackt; das Schwefeleisen dagegen, welches durch metallisches Kupfer zerlegt worden ist, wird in eine niedrigere Schwefelungsstufe oder ein Gemenge von Schwefeleisen und Eisen verwandelt, welches in den Kupferstein geht.

Soll der erhaltene Kupferstein angereichert werden, so wird er bis zu einem bestimmten Grade geröstet und dann in Schachtöfen mit Kohle und Kieselsäure enthaltenden Zuschlägen verschmolzen. Es finden hierbei die nämlichen chemischen Vorgänge statt, wie bei der Verarbeitung der Erze auf Kupferstein.

Bei einer noch weiter gewünschten Anreicherung des Kupfers in dem nun erhaltenen Kupferstein wird in gleicher Weise verfahren.

Der beim Verschmelzen der Erze erhaltene oder durch Röst- und Schmelzprozesse angereicherte und gereinigte Kupferstein wird zum Zwecke der Herstellung von Rohkupfer todt geröstet und dann mit Kohle und kieselsäurehaltigen Zuschlägen in Schachtöfen auf Rohkupfer verschmolzen. Durch die Todtröstung werden die Schwefelmetalle in ein Gemenge von Oxyden des Kupfers und Eisens verwandelt; durch das Verschmelzen des Röstgutes im Schachtöfen werden die Oxyde des Eisens zu Oxydul reducirt und durch die Kieselsäure verschlackt, während die Oxyde des Kupfers zu Rohkupfer reducirt werden.

Der **Schachtöfenprozess mit directer Verschmelzung der Erze auf Kupferstein**, der **amerikanische Prozess** oder das **sog. pyritic smelting**, besteht im Verschmelzen der **ungerösteten Erze** mit Wind von nicht hoher Pressung unter Zuschlag von kieselsäurehaltigen Körpern in **Schachtöfen** auf Kupferstein. Die weitere Verarbeitung desselben auf Kupfer erfolgt dann unter Zuhülfenahme von Schachtöfen (wie beim deutschen Prozess), Flammöfen (wie beim englischen Prozess), oder Convertern (wie beim Converter-Prozess).

Bei diesem Prozess soll die Temperatur zum Verschmelzen der Erze durch die Oxydation eines Theiles des Schwefel- und Eisengehaltes derselben erzeugt werden. Der Schwefel entweicht als Schweflige Säure, während das Eisen zu Oxydul oxydirt und verschlackt wird. Der nicht oxydirte Schwefel bleibt an Kupfer und Eisen gebunden und bildet mit diesen Metallen den Kupferstein. Die Oxydationswärme des Schwefels und Eisens genügt aber in den meisten Fällen nicht vollständig zur Durchführung des Processes, sondern muss durch Zusatz einer gewissen Menge von Brennstoff zur Beschiekung oder durch die Zufuhr von heissem Winde oder durch Brennstoff und heissen Wind unterstützt werden.

Der **Flammöfenprocess, auch englischer Prozess oder Röst- und Reactionsarbeit** genannt, besteht in einem theilweisen Abrösten der Erze und Kupfersteine und in einem darauf folgenden Verschmelzen des Röstgutes in Flammöfen mit Quarzherden, nöthigenfalls unter Zuschlag Kieselsäure enthaltender Materialien oder Erze. Die Röstung der Erze und der

beim Erzschnmelzen sowie bei den ersten Anreicherungsarbeiten gefallenen Kupfersteine geschieht immer in besonderen Apparaten, während die Verarbeitung der angereicherten Kupfersteine auf Rohkupfer sowohl durch theilweise Röstung in besonderen Apparaten und Verschmelzung des Röstgutes in Flammöfen, als auch ohne vorgängige Röstung durch Verschmelzen in Flammöfen geschieht. In diesem letzteren Falle wird die Röstung durch ein langsames (tropfenweises) Einschmelzen der Kupfersteine in einem Luftstrome ersetzt.

Durch die Röstung werden die Erze, wie beim deutschen Prozess, in ein Gemenge von Oxyden, Sulfaten und Schwefel-Verbindungen des Eisens und Kupfers verwandelt. Durch das Schmelzen in Flammöfen wird eine Einwirkung der Oxyde des Kupfers auf Schwefelkupfer und Schwefeleisen, des Kupfersulfats auf Schwefelkupfer, sowie des Eisenoxyds auf Schwefeleisen herbeigeführt. Die Oxyde des Kupfers zerlegen sich mit Schwefelkupfer in Kupfer und Schweflige Säure, mit Schwefeleisen in Schwefelkupfer, Eisen, Eisenoxydul und Schweflige Säure, während sich das Eisenoxyd z. Th. mit Schwefeleisen in Eisenoxydul und Schweflige Säure zerlegt. Das Sulfat des Kupfers setzt sich, soweit es nicht schon durch die Hitze zerlegt wird, mit Schwefelkupfer je nach den Mengenverhältnissen beider Körper in Kupfer oder Kupferoxydul und Schweflige Säure um. Das nur in geringer Menge vorhandene Eisensulfat wird in Eisenoxyd und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt. Das ausgeschiedene Kupfer entzieht dem noch unzersetzt gebliebenen Schwefeleisen so viel Schwefel, als zur Bildung von Schwefelkupfer erforderlich ist, während ein entsprechender Theil Eisen ausgeschieden wird. Das ausgeschiedene Eisen geht theils in den Stein über, theils verwandelt es das Eisenoxyd in Eisenoxydul. Das neu gebildete Schwefelkupfer vereinigt sich mit dem bereits vorhandenen Schwefelkupfer sowie mit dem unzersetzt gebliebenen Schwefeleisen zu Kupferstein. Das gesammte Eisenoxyd ist durch die Wirkung des Schwefeleisens und des metallischen Eisens zu Oxydul reducirt worden. Das letztere sowohl wie das bereits (im Oxyduloxyd) vorhanden gewesene, sowie das durch die Einwirkung der Oxyde des Kupfers auf Schwefeleisen entstandene Eisenoxydul wird durch die Kieselsäure des Herdes bzw. durch in der Beschickung enthaltene Kieselsäure in Silicat verwandelt und verschlackt.

Die Anreicherung des Steins wird durch theilweises Rösten desselben und Verschmelzen des gerösteten Steins in Flammöfen ausgeführt. Die chemischen Vorgänge bei den Anreicherungsarbeiten sind, abgesehen davon, dass Gangarten nicht mehr zu verschlacken siud, die nämlichen wie beim Rösten und Verschmelzen der Erze. Die Röstung bei den Anreicherungsarbeiten lässt sich durch Zuschlag von oxydischen Kupfererzen oder Carbonaten des Kupfers theilweise ersetzen.

Die Verarbeitung des Kupfersteins auf Rohkupfer geschieht durch theilweises Abrösten und darauf folgendes Verschmelzen desselben in

Flammöfen oder durch Verschmelzen desselben in Flammöfen ohne vorgängige Röstung.

Die Abröstung vor dem Verschmelzen darf nur eine theilweise sein, da hinreichend Schwefel im Röstgute bleiben muss, um das zur Ausscheidung von Kupfer nöthige Mengenverhältniss zwischen Oxyden und Schwefelmetallen herzustellen. Bei der erforderlichen Temperatur wirken die Oxyde des Kupfers so auf das Schwefelkupfer ein, dass das Kupfer als Metall ausgeschieden wird und, da kein Schwefel zur Bindung desselben vorhanden ist, in diesem Zustande verbleibt. Die im gerösteten Kupferstein noch vorhandenen verhältnissmässig geringen Mengen von Eisen werden als Eisenoxydul (hauptsächlich entstanden durch Einwirkung von Eisenoxyd auf Schwefeleisen) verschlackt.

Beim Verschmelzen des Kupfersteins auf Roh-Kupfer ohne vorgängige Röstung erfolgt die erforderliche Oxydation des Schwefel-Kupfers und Schwefeleisens durch möglichst langsames tropfenweises Einschmelzen des Steins unter Einströmenlassen von Luft in den Ofen und durch wiederholtes Erkaltenlassen der Oberfläche der geschmolzenen Massen bei Luftzutritt. Hierdurch werden Schwefelkupfer und Schwefeleisen soweit oxydirt, dass bei Erhöhung der Temperatur die Ausscheidung von Rohkupfer und die Bildung von Eisenoxydul erfolgt, welches letztere verschlackt wird.

Der **Converter-Prozess**, auch **Kupfer-Bessemer-Prozess** oder **Verblase-Arbeit** genannt, wird nicht mit Erzen, sondern mit kupferreichen Kupfersteinen und zwar in der Regel zur Herstellung von Rohkupfer aus denselben ausgeführt.

Derselbe ist ein abgekürzter englischer Prozess und besteht in dem Einblasen eines vielfach vertheilten gepressten Luftstromes in geschmolzenen Kupferstein, welcher sich in einem mit Quarz gefütterten Converter von der Gestalt der Bessemer-Birne oder von cylindrischer Gestalt befindet.

Durch den Luftstrom werden Kupfer und Eisen unter Entwicklung von Schwefliger Säure sehr schnell oxydirt. Die Oxyde des Kupfers setzen sich mit dem noch unzersetzten Schwefelkupfer in Kupfer und Schweflige Säure um. Das Eisen wird in Oxydul verwandelt und durch die Kieselsäure des Converter-Futters verschlackt. Je nach der Dauer des Blasens kann man nun einen an Kupfer reichen, vom grössten Theile des Eisens befreiten Kupferstein oder aber Rohkupfer erzeugen. Im ersteren Falle, welcher nur selten vorkommt, zerfällt der Converter-Prozess in zwei getrennte Operationen, nämlich in die Anreicherung des Kupfers im Kupferstein und in die Verarbeitung des Kupfersteins auf Rohkupfer. Der häufigere Fall ist der, dass man das Kupfer nach dem deutschen oder englischen Prozess so weit im Kupferstein anreichert, dass der letztere sofort auf Rohkupfer verarbeitet werden kann.

Der dem Verblasen zu unterwerfende Stein wird in Schachtöfen geschmolzen und aus denselben in die Converter abgelassen. Die für den

Converter-Prozess erforderliche Wärme wird durch die Oxydation des Schwefels und Eisens entwickelt.

### Vergleichung der Prozesse der Rohkupfergewinnung auf trockenem Wege.

Der Schachtofenprozess mit vorgängiger Röstung der Erze oder deutsche Prozess der Kupfergewinnung erfordert die Anwendung von verkohltem Brennmaterial (Koks, Holzkohlen) und bringt das Kupfer verhältnissmässig schnell aus den Erzen aus. Er liefert beim Erzschnmelzen kupferarme absetzbare Schlacken, dagegen sind die Producte desselben wegen der reducirenden Wirkung der Kohle nicht so rein wie die Producte des Flammofenprozesses. Der Kupferstein ist ärmer als der Kupferstein des Flammofenprozesses, weil bei dem Verschmelzen der gerösteten Erze bzw. Steine in Flammöfen ausser den Oxyden des Eisens auch ein erheblicher Theil des Schwefels entfernt wird, während bei dem Schachtofenprozess fast der gesammte Schwefel in den Stein geht. Selbst die bei der Zerlegung der Sulfate des Kupfers und Eisens entbundene Schweflige Säure wird auf ihrem Wege durch den Ofen durch Kohlenoxydgas theilweise zu Schwefel reducirt, welcher letztere an Kupfer gebunden wird. Bei Fehlern in der Beschickung (zu viel oder zu wenig Kieselsäure) wird leicht Eisen aus derselben reducirt und auf der Sohle der Schlachtöfen als feste Masse (Sau, Wolf, Bär) ausgeschieden.

Der Schachtofenprozess mit directer Verschmelzung der Erze, der amerikanische Process oder das sog. Pyritschmelzen (pyritic smelting) gestattet zur Zeit noch kein definitives Urtheil. Er erfordert die Anwendung bei Weitem geringerer Mengen von Brennstoffen, als der deutsche und der englische Prozess, erspart die Röstung, führt die Edelmetalle in den Stein über und gestattet eine vollständigere Entfernung von Arsen als der deutsche und der englische Prozess. Dabei wird etwa in den Erzen vorhandener Schmelzspath vollständig als Silicat in die Schlacken übergeführt und geht nicht als Schwefelbaryum in den Stein über. Dagegen hat er die Nachtheile der Entbindung grosser Mengen von Schwefliger Säure.

Der Flammofenprozess oder englische Prozess erfordert die Anwendung roher Brennstoffe (Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz), gestattet die Abkürzung oder theilweise Umgehung der Röstung durch Anwendung von oxydischen Erzen und Carbonaten neben den geschwefelten Erzen und liefert reinere Producte als der Schachtofenprozess, weil nur der Schwefel als reducirendes Agens auftritt und weil es möglich ist, auf Grund einer passenden Röstung oder des Zuschlages von oxydischen Erzen den Schmelzprozess so zu leiten, dass die schädlichsten Bestandtheile der Beschickung (Arsen, Antimon, Zinn) mit einem Theile Kupfer (den sogen. Bottoms) ausgeschieden werden. Der Stein ist reicher an Kupfer als der Stein vom Schachtofenprozess, weil ein grosser Theil Schwefel durch Ein-

wirkung der Oxyde auf die Schwefelmetalle der Beschickung in Form von Schwefliger Säure entfernt wird und weil die Sulfate des Kupfers und Eisens in Oxyde und in entweichende Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt werden. Dagegen ist die Schlacke vom Erzschnmelzen reicher an Kupfer als die Schlacke des Schachtofenprozesses und kann nicht abgesetzt werden, sondern bedarf einer besonderen Verarbeitung zum Ausbringen ihres Kupfergehaltes.

Der Schachtofenprozess mit vorgängiger Röstung der Erze lässt sich vortheilhaft anwenden bei niedrigen Preisen der verkohlten Brennstoffe, bei Erzen von gleich bleibender Beschaffenheit, bei Erzen von niedrigem Kupfergehalte, welche eine Verschlackung grösserer Mengen von Kupfer nicht zulassen, bei Erzen von hohem Eisengehalte, welcher bei Flammöfen das Herdfutter zu stark angreifen würde.

Der Schachtofenprozess mit directer Verschmelzung der Erze kann nur an solchen Orten in Frage kommen, an welchen die Brennstoffe theuer sind, die Erze hinreichende Mengen von Schwefel und Eisen zur Entbindung der erforderlichen Wärmemengen enthalten, wo eine Gewinnung von Schwefelsäure nicht thunlich erscheint und grosse Mengen von Schwefliger Säure in die Umgebung der Hüttenwerke entbunden werden dürfen, wo schliesslich die kieselhaltigen Zuschläge für die Schlackenbildung Edelmetalle enthalten, deren Ausgewinnung auf nassem Wege, durch Amalgamation oder Concentration nicht thunlich ist<sup>1)</sup>.

Dieser Prozess ist noch neu. Auf verschiedenen Werken ist er wegen mangelnden Erfolges wieder durch die anderen Methoden des Erzschnmelzens verdrängt worden.

Der Flammofenprozess lässt sich vortheilhaft anwenden bei niedrigen Preisen der rohen Brennstoffe, bei stetig wechselnder Beschaffenheit der Erze, beim gleichzeitigen Vorhandensein von oxydischen und geschwefelten Erzen, bei reichen Erzen, bei welchen die Verschlackung von Kupfer nicht schwer in das Gewicht fällt, bei unreinen (Arsen und Antimon enthaltenden) Erzen, bei quarzigen und thonigen Erzen, welche das Herdfutter nicht stark angreifen, bei Erzen in Schlichform, bei der beabsichtigten Erzeugung reiner Kupfersorten auf trockenem Wege.

Der englische Prozess hat sich daher vorzugsweise an solchen Orten entwickelt, wo Steinkohlen billig sind und wo gute Häfen den billigen Bezug der verschiedensten ausländischen Erze und Kupfersteinsorten gestatten. Derartige Orte sind Swansea in Wales und St. Helens bei Liverpool. Es werden daselbst die verschiedensten Erzsorten und Kupfersteine aus allen Theilen der Welt mit billigen Steinkohlen und bei Anwendung

---

<sup>1)</sup> Peters, *Modern Copper Smelting*, New York and London 1895, p. 372. — *Matte Smelting* by Herbert Lang. New York and London 1896, p. 41. — *Lead and Copper Smelting* by Hiram W. Hixon, New York and London 1897, p. 65.

billiger feuerfester Materialien zu Gute gemacht und auf verschiedene Kupfersorten verarbeitet.

Der deutsche Prozess sowohl wie der englische Prozess der Rohkupfergewinnung stehen in ihrer Reinheit nur noch an wenigen Orten in Anwendung. Auf den meisten Hüttenwerken hat man sich die Vortheile beider Prozesse, die Erzeugung armer Erzschlacken und die Herstellung reiner und reicher Steine angeeignet und verschmilzt die Erze im Interesse der Erzeugung armer Schlacken in Schachtöfen, während die Verarbeitung des Kupfersteins in Flammöfen, die Herstellung des Rohkupfers in Flammöfen oder in Schachtöfen vorgenommen wird.

Wir haben daher ausser dem deutschen, dem amerikanischen und englischen Prozess auch den vereinigten englischen und deutschen oder deutsch-englischen Prozess zu betrachten.

Der Kupfer-Bessemer-Prozess oder Converter-Prozess findet nicht auf Erze, sondern nur auf Steine Anwendung und ist daher mit dem deutschen, englischen oder deutsch-englischen Prozess verbunden.

Er verläuft bei Weitem rascher als die Verarbeitung des Steins nach deutschem oder englischem Verfahren, bedarf nur sehr geringer Mengen von Brennstoff (zum Einschmelzen des Kupfersteins), entfernt Arsen und Antimon bei Weitem vollständiger als der deutsche und der englische Prozess und liefert ein reines Rohkupfer.

Dagegen erfordert er einen hohen Kraftaufwand zum Betriebe des Gebläses, einen grossen Aufwand an feuerfestem Material (Quarz und Thon) zum Ausfüttern der Converter und zu Reparaturen des Futters und entbindet grosse Mengen von Schwefliger Säure, deren Unschädlichmachung mit Schwierigkeiten verbunden ist. (Bis jetzt ist eine Unschädlichmachung noch nicht versucht.)

Der Kupfer-Bessemer-Prozess ist daher besonders am Platze beim Vorhandensein von billiger Betriebskraft (Wasserkraft), billiger feuerfester Materialien, bei hohen Brennstoffpreisen und unreinen (Arsen und Antimon enthaltenden) Kupfersteinen. Er ist ferner von Vortheil bei silberhaltigen Kupfersteinen, aus welchen ein silberhaltiges Rohkupfer hergestellt und der Elektrolyse unterworfen werden soll. Das im Converter hergestellte Rohkupfer ist nämlich so rein, dass es direct aus dem Converter zu Anodenplatten gegossen werden kann.

Obwohl dieser Prozess noch verhältnissmässig neu und noch mancher Verbesserungen fähig ist, unterliegt es keinem Zweifel, dass er beim Vorhandensein der geeigneten Bedingungen der Verarbeitung des Kupfersteins auf Rohkupfer, nach der deutschen sowohl wie nach der englischen Methode, überlegen ist und sich mit der Zeit noch weiter Bahn brechen wird.

### **Der deutsche Prozess der Kupfergewinnung.**

Der deutsche Prozess besteht aus einer Reihe von Röst- und von Reductionsarbeiten.

In seiner Reinheit umfasst er die nachstehenden Operationen:

1. Das Rösten der Erze.
2. Das Verschmelzen der gerösteten Erze in Schachtöfen auf Kupferstein.
3. Das Rösten des Kupfersteins.
4. Das Verschmelzen des gerösteten Kupfersteins in Schachtöfen auf Rohkupfer.

Dieser reine Prozess wird mit Erzen von hinreichender Reinheit und hinreichendem Kupfergehalte ausgeführt. Sind die Erze arm an Kupfer und reich an Schwefeleisen, sowie durch andere Elemente (Arsen, Antimon, Blei) verunreinigt, so erhält man beim Verschmelzen derselben einen unreinen, kupferarmen Kupferstein. Wollte man denselben todtrösten und dann auf Rohkupfer verschmelzen, so würde man ein sehr unreines Rohkupfer erhalten, welches beim Reinigen ein unreines Handelskupfer und eine grosse Menge kupferhaltiger Nebenproducte liefern würde. Man röstet daher in solchen Fällen den Kupferstein nur soweit ab, dass noch hinreichend Schwefel im Röstgute bleibt, um beim Verschmelzen des letzteren einen neuen Kupferstein zu bilden, welcher sich durch grössere Reinheit und höheren Kupfergehalt von dem ersten Kupferstein unterscheidet. Dieser zweite Kupferstein, welchen man concentrirten Kupferstein, Spurstein oder Doublirstein nennt, wird gewöhnlich todtröstet und in Schachtöfen auf Rohkupfer verarbeitet. Ist er dagegen noch unrein, so wird er nochmals bis zu einem bestimmten Grade geröstet und auf einen weiteren concentrirten Stein verschmolzen. Der letztere wird dann todtröstet und auf Rohkupfer verschmolzen. Nur in seltenen Fällen (z. B. beim Vorhandensein grösserer Mengen von Blei) wird er vor der Vorarbeitung auf Rohkupfer noch weiteren, stets mit hohen Kosten, Metallverlusten und einem grossen Zeitaufwand verbundenen Reinigungs- bzw. Kupfer-Concentrationsarbeiten unterworfen.

Noch viel seltener als die Ausdehnung der Röst- und Schmelzarbeiten findet der umgekehrte Fall, das Todtrösten der Erze und das Verschmelzen derselben auf Rohkupfer statt. In solchen Fällen, wie sie dem Verfasser auf verschiedenen kleinen Kupferwerken in Transkaukasien vorgekommen sind, erhält man ein sehr unreines Rohkupfer und erleidet erhebliche Kupferverluste durch Verschlackung.

In manchen Fällen, in welchen geschwefelte Kupfererze mit grossen Mengen von erdigen Gangarten gemengt sind, sowie auch bei den schwefelarmen, kupferreichen Erzen lässt man die Röstung der Erze ganz wegfällen oder brennt nur bituminöse Substanzen aus denselben aus und

schmilzt die ungerösteten bzw. von ihrem Bitumengehalte befreiten Erze zur Verschlackung der Gangarten auf Kupferstein.

### Das Rösten der Erze.

Die der Röstung zu unterwerfenden Erze sind Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Fahlerz. Dieselben sind gewöhnlich mit Schwefelkies, Zinkblende, Bleiglanz, Arsen- und Antimonverbindungen, mit Quarz und Erden gemengt.

Durch die Röstung bezweckt man eine Entfernung des Schwefels aus den Erzen bis zu dem Grade, dass noch Schwefel genug vorhanden bleibt, um bei dem der Röstung folgenden reducirenden Schmelzen das gesammte Kupfer an Schwefel zu binden. Dieser Grad der Abröstung lässt sich indess bei verschiedenen Arten der Röstung (Haufen- und Stadel-Röstung, Röstung von Stücken in Schachtöfen) nicht scharf erreichen. Man röstet entweder zu stark oder zu schwach. Aus zu stark gerösteten Erzen wird beim Verschmelzen derselben Kupfer verschlackt und unreines Rohkupfer reducirt. Röstet man zu schwach, so enthält der beim reducirenden Schmelzen fallende Kupferstein zu wenig Kupfer und zu viel Eisen. Da sich die zu weit getriebene Röstung durch Zuschlag roher Erze beim Verschmelzen corrigiren lässt, die zu schwache Röstung aber nicht (falls nicht oxydische Erze zur Verfügung stehen), so ist es besser zu weit zu rösten, als unvollkommen zu rösten.

Ausser dem Schwefel sollen auch Arsen und Antimon durch die Röstung nach Möglichkeit aus den Erzen entfernt werden. Diese Körper werden theils als Arsenige und Antimonige Säure, sowie als Schwefelarsen verflüchtigt, theils bilden sie arsen- und antimonsaure Salze, welche bei dem der Röstung folgenden reducirenden Schmelzen theilweise wieder in Arsen- und Antimonmetalle verwandelt werden, und als solche in geringen Mengen in den Stein gehen, bei grösseren Mengen aber als „Speisen“ ausgeschieden werden. Arsen und Antimon lassen sich nur durch wiederholte Röstungen und Schmelzungen vollständig entfernen. Man kann die Entfernung derselben durch Einmengen von reducirenden Körpern (Kohle, Sägemehl) bei der Röstung befördern. Die arsen- und antimonsauren Salze werden hierdurch reducirt und ein Theil Antimon und Arsen werden in metallischem Zustande und als Oxyde (Arsen theilweise als Suboxyd) verflüchtigt. Die Entfernung des Arsens wird bei der Röstung durch in den Erzen vorhandenen oder denselben zuzuschlagenden Schwefelkies befördert, welcher einen Theil des Arsens als Schwefelarsen verflüchtigt. Bei den Schmelzprozessen wird ein Theil Arsen und Antimon im metallischen Zustande verflüchtigt.

Röstet man reinen Kupferkies, so entweicht der Schwefel theils als Schweflige Säure, theils wird er in Schwefelsäure umgewandelt. Das Kupfer und das Eisen, welche ihres Schwefels beraubt sind, werden in Oxyde verwandelt. Die durch die Oxydation der Schwefligen Säure in

Folge der Berührung der letzteren mit glühenden Theilen der Erzmasse und mit den glühenden Ofenwänden gebildete Schwefelsäure verbindet sich mit einem Theile dieser Oxyde zu Eisensulfat bzw. Kupfersulfat. Durch Erhöhung der Temperatur beim Rösten lassen sich diese Sulfate in Oxyde und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegen. Setzt man die Röstung lange genug bei entsprechender Temperatur fort, so erhält man ein Gemenge von Eisenoxyd und Kupferoxyd. Unterbricht man dagegen die Röstung nach der Entfernung eines gewissen Theiles Schwefel aus den Erzen, wie es für den vorliegenden Fall der Herstellung von Kupferstein bezweckt wird, so erhält man als Product der Röstung des Kupferkieses ein Gemenge von Oxyden und Sulfaten des Eisens und Kupfers, sowie von unzersetzten Schwefelmetallen. Ist der Kupferkies mit Schwefelkies gemengt, wie es meistens der Fall ist, so wiegen in dem Röstgute Eisenoxyd, Schwefeleisen und basische Eisensalze vor. Ist Zinkblende mit dem Kupferkies gemengt, so sind in dem Röstproducte auch noch Schwefelzink, Zinkoxyd und Zinksulfat vorhanden. Bei Anwesenheit von Arsen und Antimon in den Erzen sind arsensaure und antimonsaure Salze, sowie unzersetzte Antimon- und Arsenmetalle in dem Röstproducte vorhanden. Bei Anwesenheit von Bleiglanz treten noch Schwefelblei, Bleioxyd und Bleisulfat hinzu. Etwa vorhandener Quarz bleibt bei der Röstung unverändert, ebenso Schwerspath. Calciumcarbonat wird in Calciumsulfat umgewandelt.

### **Ausführung der Röstung.**

Die Röstung der Kupfererze wird in Haufen, Stadeln, Schachtöfen, Flammöfen und Gefässöfen ausgeführt.

Erze in Stückform (Stückerze) lassen sich in Haufen, Stadeln und Schachtöfen rösten. Erze in zerkleinertem Zustande (Erzklein) lassen sich nur dann, wenn sie durch Bindemittel zu Stücken vereinigt sind, in Haufen, Stadeln und Schachtöfen für Stückerze, sonst aber nur in Schachtöfen für pulverförmige Erze, in Flammöfen und Gefässöfen abrösten. Die Auswahl der Röstvorrichtungen hängt von dem Schwefelgehalte der Erze, von der Nothwendigkeit der Unschädlichmachung der Röstgase, von der Möglichkeit des Absatzes der aus den Röstgasen herstellbaren Erzeugnisse (besonders Schwefelsäure), von den Preisen der Brennstoffe und der Höhe der Arbeitslöhne ab.

Die Haufenröstung der Stückerze ist mit einem hohen Aufwande an Zeit verbunden, bei vielen Erzsorten unvollkommen in ihren Ergebnissen, gestattet keine Unschädlichmachung bzw. Verwerthung der Röstgase, und ist beim Mangel von Rösthallen mit Metallverlusten durch Auslaugen von Kupfersulfat verbunden; dagegen erfordert sie geringe Anlagekosten, geringe Arbeitslöhne und bei schwefelreichen Erzen auch einen geringen Brennmaterialaufwand. Bei an Pyrit reichen Erzen, welche im Feuer nicht decrepitiren, gestattet sie eine hinreichende Entfernung des Schwefels, die

Gewinnung eines geringen Theiles Schwefel sowie auch die Bildung kupferreicher Kerne.

Die Röstung von Erzklein in Haufen erfordert ein vorgängiges Zusammenbacken desselben zu Stücken und damit einen sehr hohen Aufwand an Arbeitslöhnen. Im Uebrigen hat sie die sämtlichen Nachtheile der Röstung von Stücken in Haufen. Nicht zusammengebackenes Erzklein lässt sich nur in einem bestimmten Verhältnisse mit Stückerzen zusammenrösten, indem man es als Sohle und Decke der Stückerz-Rösthäufen verwendet.

Die Haufenröstung kann deshalb nur noch an Orten angewendet werden, an welchen eine Verwerthung der Röstgase zur Schwefelsäurefabrikation wegen des mangelnden Absatzes der letzteren ausgeschlossen ist und wo gleichzeitig der Grund und Boden einen so geringen Werth hat, dass die Beschädigung desselben durch die Röstgase nicht schwer in das Gewicht fällt, während andererseits die Preise der Brennstoffe und die Arbeitslöhne hoch sind.

Sie steht z. B. noch in Anwendung im Kaukasus, in Röros in Norwegen und in Nord-Amerika. Aushülfsweise findet sie Anwendung zur Nachröstung von in Schächtföen vorgerösteten Stückerzen, welche sich in Schächtföen wegen mangelnden Schwefelgehaltes nicht weiter abrösten lassen.

Die Röstung in Stadeln ist mit einem erheblichen Zeitaufwand, welcher aber geringer ist als der Zeitaufwand bei der Haufenröstung, verbunden, erfordert ein grösseres Anlagecapital und höhere Arbeitslöhne als die Haufenröstung und belästigt die Gesundheit der Arbeiter beim Entleeren der Stadeln. Sie gestattet das Ableiten der Röstgase in hohe Essen und damit eine theilweise Unschädlichmachung derselben, nicht aber die Verarbeitung derselben auf Schwefelsäure. Bei richtiger Leitung des Zuges gewährt sie eine bessere und gleichmässigere Röstung als die Haufenröstung und ein besseres Zusammenhalten der Wärme. Sie gestattet, ebenso wie die Haufenröstung, bei pyritreichen Erzen einen geringen Aufwand an Brennmaterial, die Gewinnung eines kleinen Theiles Schwefel und die Bildung von kupferreichen Kernen. Das Erzklein lässt sich in Stadeln nur unter den nämlichen Bedingungen rösten wie in Haufen.

Die Stadelröstung ist daher der Haufenröstung vorzuziehen. Sie findet Anwendung bei hohen Brennstoffpreisen an solchen Orten, an welchen die Verwerthung der Röstgase zur Herstellung von Schwefelsäure wegen des mangelnden Marktes für letztere zwecklos ist und an welchen die nachtheiligen Einwirkungen der letzteren auf die Vegetation durch Einleiten derselben in hohe Essen nach Möglichkeit zu beschränken sind; ferner bei hohen Brennstoffpreisen und schwefelarmen Erzen; ferner an Orten, an welchen Kernröstung beabsichtigt wird und schliesslich in solchen Fällen, in welchen in Schächtföen vorgeröstete Stückerze noch einer weiteren, in Schächtföen nicht erreichbaren Abröstung bedürfen.

Die Schachtöfen wendet man grundsätzlich für schwefelreiche Erze und zwar sowohl für Stückerze als auch für Erzklein an, wenn die Röstgase auf Schwefelsäure verarbeitet werden sollen. Bedingung dieser Art der Röstung ist ein solcher Schwefelgehalt der Erze, dass derselbe durch seine Oxydation die für die Unterhaltung der Röstung erforderliche Wärme liefert. Die Erze dürfen weder leicht sintern oder zusammenschmelzen, noch dürfen die Stückerze bei der Rösttemperatur decrepitiren.

Die Vortheile der Schachtofenröstung sind die Unschädlichmachung und Verwerthung der Röstgase sowie die Ersparung jeglichen Brennstoffs, die Nachtheile dagegen die verhältnissmässig geringe Leistung der Oefen und hohe Arbeitslöhne.

Unter gewissen Umständen, besonders bei sehr hohen Brennstoffpreisen, niedrigen Arbeitslöhnen und pulverförmigen Erzen, lassen sich diese Oefen auch dann mit Vortheil anwenden, wenn eine Unschädlichmachung bzw. Verwerthung der Röstgase nicht beabsichtigt wird. Selbstverständlich darf in diesen Fällen der Grund und Boden in der Umgebung der betreffenden Hüttenwerke nur einen sehr geringen Werth besitzen. Dieser Fall trifft z.B. im Kaukasus zu, wo pyritartige Kupfererzschliche in Gerstenhöfer-Oefen abgeröstet werden.

Die Röstung in Flammöfen schliesst die Verwerthung der Röstgase für die Schwefelsäurefabrikation aus, erfordert die vorgängige Zerkleinerung der Erze und einen nicht unerheblichen Aufwand an Brennstoff und Löhnen; dagegen verläuft sie sehr rasch und lässt sich genau dem gewünschten Grade der Entschwefelung anpassen. Auch lassen sich Antimon und Arsen am besten durch die Flammöfenröstung aus den Erzen entfernen. Sie ist dabei für alle Erzsor ten anwendbar und in der letzten Zeit durch Anwendung maschineller Röstvorrichtungen erheblich billiger geworden.

Man wendet sie grundsätzlich an, wenn eine Verwerthung der Röstgase nicht beabsichtigt wird, in welchem Falle die letzteren durch Einleiten in hohe Essen nach Möglichkeit unschädlich gemacht werden; ferner bei beabsichtigter rascher Production grosser Mengen von Kupfer; ferner bei Erzen, welche sich wegen leichten Sinterns oder Zusammenschmelzens oder wegen Decrepitirens oder wegen geringen Schwefelgehaltes zur Röstung in Schachtöfen nicht eignen, sowie schliesslich bei Erzen, welche auf einen genau bestimmten Grad der Entschwefelung gebracht werden müssen.

Die Gefässöfen erfordern einen grösseren Aufwand an Brennstoff und Arbeitslohn als die Flammöfen, lassen aber die Unschädlichmachung und Verwerthung der Röstgase sowie einen genauen Grad der Abröstung zu. Sie erfordern, wie die Flammöfen, eine vorgängige Zerkleinerung der Stückerze.

Man wendet sie an bei beabsichtigter Schwefelsäure-Gewinnung aus leicht sinternenden, schmelzenden oder decrepitirenden Erzen, welche wegen dieser Eigenschaften die Röstung in Schachtöfen ausschliessen.

### Die Röstung in Haufen.

Wir unterscheiden die normale Haufenröstung und die Haufenröstung mit Bildung von Kernen oder Kernröstung. Bei der normalen Haufenröstung beabsichtigt man die Bildung von Oxyden und den Rückhalt einer gewissen Menge von Schwefelmetallen im Röstgute. Bei der Kernröstung beabsichtigt man die Concentration des Kupfergehaltes der Stückerze in einem im Innern der einzelnen Stücke sich bildenden Kerne von Schwefelmetallen und die Ueberführung des Eisens als Oxyd in die diese Kerne umgebenden Rinden.

Die normale Röstung ist mit allen Arten von Erzen ausführbar, die Kernröstung nur mit Erzen, welche ein Gemenge von Pyrit und Kupferkies darstellen, arm an Kupfer sind und keinerlei Gangarten enthalten.

Während die normale Röstung grundsätzlich bei der Haufenröstung angewendet wird, findet die Kernröstung wegen der mit derselben verbundenen Kupferverluste nur ausnahmsweise und nur dann statt, wenn der trockene und nasse Weg der Kupfergewinnung derartig vereinigt werden, dass die Kerne auf trockenem Wege, die dieselben umgebenden Rinden nach erfolgter Scheidung von den Kernen auf nassem Wege zu Gute gemacht werden.

#### Die normale Haufenröstung.

Die Haufen werden auf einem Röstbette aus Brennstoff so errichtet, dass die gröbereren Stücke den inneren Theil des Haufens, die feineren Stücke dagegen in nach aussen hin abnehmender Grösse den äusseren Theil desselben bilden. Als Decke des Haufens benutzt man eine Schlichlage, auch breitet man wohl vor dem Legen des Röstbettes eine Lage von Schlich auf der Röstsohle aus, damit derselbe allmählich abgeröstet wird.

Die Röstsohle wird aus granulirten oder anderweitig zerkleinerten Schlacken, aus Schlich, Röstklein, Thon oder Lehm hergestellt. Gewöhnlich lässt man auf die Schlacken eine Thon- oder Lehmsohle und auf diese eine Sohle aus Röstklein folgen. Zur Abhaltung des Wassers bzw. zur Vermeidung des Auslaugens von Kupfersulfat thut man gut, oberhalb der Röstöfen Abzugsgräben anzubringen. In trockenen Klimaten befindet sich der Rösthof unter freiem Himmel; in feuchten und regnerischen Gegenden ist es vortheilhaft, zur Verhütung des Auslaugens von Kupfersalzen die Röstung wenigstens für das zweite und dritte Feuer in mit Dächern versehenen Räumen, sogen. Rösthallen oder Röstschuppen auszuführen. Bei an Schwefel reichen Erzen (über 12% Schwefel) genügt der Schwefel zur Unterhaltung der Rösttemperatur. In diesem Falle hat nur das Röstbett aus Brennstoff zu bestehen. Bei Erzen unter 12% Schwefel ist man dagegen genöthigt, auch in die Haufen selbst noch eine oder mehrere Lagen Brennstoff einzulegen. Das Nämliche ist erforderlich bei einem grösseren Arsen-, Antimon- und Zinkgehalte der Erze. Am besten werden die bei der Röstung sich bildenden Salze dieser Elemente durch Einschichten einer Holzkohlenlage in den Rösthaufen zerstört.

Das Röstbett wird am besten aus Scheitholz hergestellt. Nur in Ermangelung des letzteren nimmt man Reisigholz, Haidekraut oder Steinkohlen. In dem Röstbette müssen Zugcanäle ausgespart werden, welche erforderlichen Falles mit in den Rösthaufen zu errichtenden kleinen Essen in Verbindung zu setzen sind.

Die Grösse der Rösthaufen richtet sich nach dem Schwefelgehalte der Erze und nach der Zeit, während welcher im Interesse eines ungestörten Schmelzbetriebes der Haufen brennen darf. Je höher der Haufen gemacht wird, um so besser und lebhafter brennt er, um so länger ist aber auch die Zeit der Röstung, welche letztere viel mehr von der Höhe als von der Grundfläche des Rösthaufens abhängig ist.

Man wird daher bei an Schwefel armen Erzen höhere Rösthaufen anwenden als bei schwefelreichen Erzen. Wenn wenig Zeit zur Verfügung steht und die Erze reich an Kupfer sind, wird man die Haufen niedriger machen als im umgekehrten Falle. Im Allgemeinen schwankt die Höhe der Rösthaufen zwischen  $1\frac{3}{4}$  und  $2\frac{1}{2}$  m. Ueber die letztere Höhe hinaus wird die Errichtung des Rösthaufens zu schwierig. Man wird daher bei schwefelarmen Erzen vortheilhaft bis zu 2,3 und 2,4 m Höhe gehen können, während bei schwefelreichen Erzen (über 35% Schwefel) die Höhe niedriger sein kann. Bei einer Höhe von 2 m erfordern dieselben gegen 70 Tage Röstzeit. Durch Verringerung dieser Höhe lässt sich die Röstzeit entsprechend abkürzen.

Nach Versuchen von Peters (Modern American Methods of Copper Smelting. New York. The Scientific Publishing Co. 1895, S. 114) stellte sich das Verhältniss zwischen Röstzeit und Höhe der Rösthaufen bei Erzen von verschiedenem Schwefel- und Kupfergehalt bei einmaliger Röstung wie folgt.

Höhe in Fuss (1 Fuss = 0,3024 m)	Art des Erzes	Schwefel- gehalt in Procenten	Kupfer- gehalt in Procenten	Röstzeit Tage	No. der Probe
5	Pyrit	39	6 $\frac{1}{2}$	54	1
5	Chalcopyrit (Küpfersies) mit wenig Pyrit und Quarz	18	14,3	41	2
5	Bornit (Buntkupfererz) und Pyrit	31	21,4	53	3
5 $\frac{1}{2}$	No. 1	39	6 $\frac{1}{2}$	66	4
5 $\frac{1}{2}$	- 2	18	14,3	50	5
5 $\frac{1}{2}$	- 3	31	21,4	65	6
6	- 1	39	6 $\frac{1}{2}$	72	7
6	- 2	18	14,3	61	8
6	- 3	31	21,4	74	9
7	- 1 { (auf dem Boden stark zusammen- geschmolzen)	39	6 $\frac{1}{2}$	94	10
7	- 3	31	21,4	86	11
7 $\frac{1}{2}$	Kupferglanz und Pyrit in Quarz	20	23,4	54	12

Die Rösthaufen erhalten die Gestalt einer abgestumpften Pyramide mit rechteckiger Grundfläche. Dieselbe sollte, hinreichende Erzmengen vorausgesetzt, nach langjährigen Erfahrungen in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika eine Länge von nicht unter 13,1 m und eine Beite von nicht unter 7,8 m besitzen. Bei pyrithaltigen Erzen fasst ein Haufen von dieser Grundfläche und von 2 m Höhe 218 t Erz und brennt gegen 70 Tage in einem Feuer. Kleinere Haufen erfordern verhältnissmässig mehr Arbeit und Brennstoff, während grössere Haufen bis 26 m Länge, 13 m Breite und 2 $\frac{1}{2}$  m Höhe bzw. von 300—400 t Inhalt entsprechend günstigere wirtschaftliche Ergebnisse liefern. In Rösros in Norwegen liefern Haufen von 400 bis 500 t Inhalt die besten Ergebnisse.

Die Errichtung der Haufen beginnt mit der Legung des Röstbettes. Dasselbe erhält je nach dem Schwefelreichthum der Erze und dem Brennwerth des Holzes eine Höhe von 20—37 cm. In Zwischenräumen von je 2 $\frac{1}{2}$  bis 3 m sind Zwischenräume für den Luftzug von 15—18 cm Breite zu lassen und mit leicht entzündbaren Körpern zu füllen. Dann werden Kamine aus Holzborden, Holzstäben oder altem Eisen aufgebaut. Die Zahl derselben hängt von der Grösse des Haufens ab. So giebt man einem Haufen von 218 t bei 13 m Breite und 7,8 m Länge 3 Kamine von 24 cm Seitenlinie im Quadrat in der Mittellinie desselben. Die seitliche Neigung der Haufen macht man so stark, dass die Erze nicht von selbst herunterrollen können. Das Holz lässt man im Interesse einer guten Röstung und im Interesse der Aufrechterhaltung eines guten Luftzuges gegen  $\frac{1}{3}$  m über die unterste Erzlage hinausragen. (Der Holzverbrauch beträgt in den Vereinigten Staaten auf 218 t Erz = 12 cords. 1 cord = 128 engl. Cubikfuss.) Die beste und billigste Art des Aufstürzens der Erze auf das Röstbett ist die mit Hülfe von Wagen, welche auf einer Schienenbahn in angemessener Entfernung über der Sohle des Rösthofes laufen. Die Schienenbahn befindet sich auf Böcken in der Mittellinie der Rösthaufen. An dieselbe lassen sich transportable Drehscheiben anschliessen, welche wieder mit auf provisorischen Böcken ruhenden transportablen Schienensträngen verbunden werden können. Mit Hülfe dieser Einrichtung, welche sich in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika sehr gut bewährt, ist man in der Lage, die Erze an jeder beliebigen Stelle der Rösthaufen aufstürzen zu können. Die Einrichtung einer derartigen Anlage ist aus den nachstehenden Figuren 1 und 2 ersichtlich<sup>1)</sup>. Die gerösteten Erze werden in Wagen gestürzt, welche auf einer Schienenbahn im Niveau der Gicht der Schmelzöfen laufen.

Man stürzt zuerst die grössten Erze auf das Röstbett, dann folgen die weniger groben Erze und schliesslich die Schliche. In den gedachten Zeichnungen bedeutet c die groben Erze, b die weniger groben Erze und a die Schlichdecke. Die letztere ist für den Erfolg der Röstung von

<sup>1)</sup> Peters a. a. O. p. 111

ganz besonderem Werth. Durch die Erfahrung muss die Dicke derselben festgestellt werden. Peters (a. a. O.) nimmt 10% Schlich vom Gesamtgewichte der Erze als ausreichend an. Am besten ist es, die Schlichdecke erst nach dem Anzünden des Haufens aufzulegen, damit die gleichmässige Vertheilung des Feuers im Haufen nicht gehindert wird.

Enthalten die Erze grosse Mengen von Pyrit, so kann eine geringe Menge des Schwefelgehaltes dieses Erzes gewonnen werden. In diesem Falle werden eine Woche nach dem Anzünden der Rösthaufen in der oberen Decke derselben halbkugelförmige Vertiefungen von 0,30 m Weite und 0,15 bis 0,20 m Tiefe angebracht, welche mit rohem oder geröstetem Schlich gefüllt werden. In denselben condensirt sich ein Theil Schwefel, welcher in dem oberen Theile des Rösthaufens durch die im unteren Theile des Haufens ihres Sauerstoffgehaltes beraubte heisse Luft

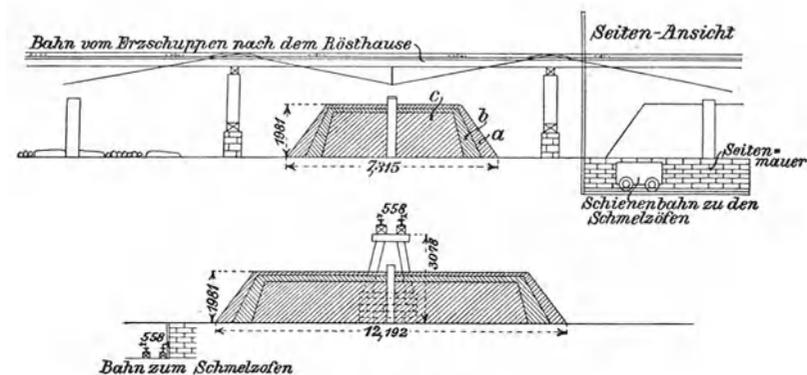


Fig. 1 und 2.

und die entstandene heisse Schweflige Säure aus dem Pyrit ausgetrieben wird. Da der grösste Theil des Schwefels durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird, so ist die Menge des in den gedachten Vertiefungen gewonnenen Schwefels nur eine sehr geringe und bildet nur Bruchtheile eines Procentes des Schwefelgehaltes der Erze. Der so gewonnene Schwefel ist ausserdem sehr unrein und bedarf einer Raffination vor der Verwendung. Ein erheblicher Gewinn wird daher durch die Schwefelgewinnung in der gedachten Art nicht erzielt.

Die Einrichtung eines Haufens mit Schwefelgewinnung ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 3 und 4. *r* ist das Röstbett, *D* die Decke; *v* sind die Vertiefungen zum Auffangen des Schwefels.

Ist das Feuer im Rösthaufen zu stark, sei es in Folge eines zu starken Röstbettes oder von zu viel oder zu wenig Luftzug, so schmilzt ein Theil des Schwefelkupfers mit einem Theile Schwefeleisen zusammen und lagert sich auf der Sohle der Rösthaufen als eine dichte Schicht, sogen. Röstsohlen (Heap matte in Amerika genannt) ab. Diese Röstsohlen sind kupferreicher

als der übrige Theil des Rösthaufens und müssen für sich weiter geröstet werden. Man kann dieselben bei grösserem Kupfergehalte auch als Kupferstein betrachten und ebenso behandeln wie den letzteren.

Bei guter Leitung der Röstung kann man bis 90% schmelzwürdiges Erz erhalten, während 10% desselben einer wiederholten Röstung bedürfen. Von diesem ungenügend gerösteten Erz besteht gewöhnlich ein grosser Theil aus Schlich.

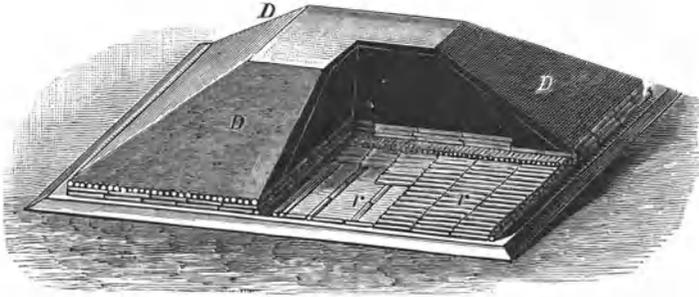


Fig. 3.

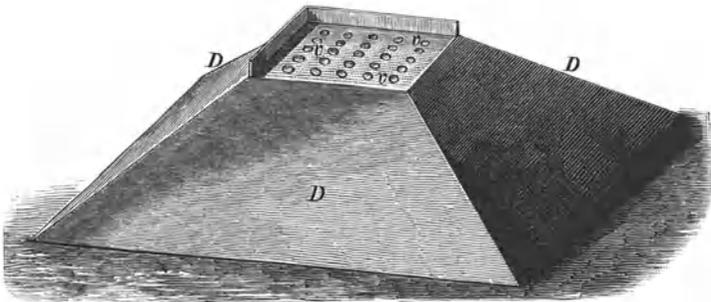


Fig. 4.

Das gut geröstete Erz muss erdigen Bruch besitzen und eine braunschwarze Farbe zeigen. Rothe Farbe deutet auf vorwaltendes Eisenoxyd, braunschwarze Farbe auf das Vorwalten von Eisenoxyduloxyd hin. Zusammengeschmolzene poröse Massen sind Silicate, aus welchen die Schwefelmetalle ausgeflossen sind. — Zusammengeschmolzene oder gesinterte, dichte Massen mit metallglänzendem Bruch sind Schwefelmetalle.

Der Grad der Entschwefelung der in Haufen gerösteten Erze ist schwierig festzustellen, weil es zu schwierig und kostspielig ist, genaue Durchschnittsproben zu erhalten. Nach Peters (a. a. O. p. 133) zeigte ein Haufen pyrithaltigen Kupferkieses von der Ely mine in Vermont, welcher 300 t Erz hatte, vor und nach dem ersten Feuer die nachstehenden Gehalte an Kupfer und Schwefel:

	Vor der Röstung	Nach der Röstung
Schwefel	32,6 %	7,4 %
Kupfer	8,2 -	9,1 -
Unlöslicher Rückstand	27 -	31,1 -

Von dem Kupfer der Probe befanden sich im Zustande

des Sulfats	1,3 %
des Oxyds	2,1 -
des Sulfids	5,7 -

Die schlecht gerösteten Stücke des ersten Feuers werden ausgesucht und einem zweiten Feuer unterworfen. Dasselbe wird gewöhnlich in mit Dächern versehenen Räumen ausgeführt. Gewöhnlich ist mit diesem zweiten Feuer die Röstung beendigt.

Bei schwer röstenden Erzen ist ausser dem zweiten in manchen Fällen auch noch ein drittes Feuer für die schlecht gerösteten Stücke des zweiten Feuers erforderlich. Das zweite und dritte Feuer dauern in der Regel nur mehrere Wochen.

Der Brennstoff-Verbrauch bei der Haufenröstung ist sehr verschieden und hängt vom Schwefelgehalt der Erze, der Grösse der Haufen und der Zahl der für die Röstung erforderlichen Feuer ab. In den Vereinigten Staaten verwendet man bei pyritartigen Erzen und Anlagen, welche eine Leistungsfähigkeit von 200 t Röstgut pro 24 Stunden haben, 5 cords (640 Cubikfuss) Holz in 24 Stunden<sup>1)</sup>. Im Oberharz wurden früher Kupferkiese mit durchschnittlich 18% Kupfer zu Haufen von 108—117 t Grösse vereinigt und in einem Feuer während 8—13 Wochen mit 18—24 t Holz geröstet. Zu Fernezely bei Nagybanya in Ungarn wurden zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers daselbst Pyrite in Haufen von 120—240 t Erz, welche aus 3 Lagen eines Gemenges von Stufferzen und Schlichen bestanden, in einem Feuer geröstet. Man verbrauchte auf 10 t Erz 11,5 cbm Holz und 50 Hectoliter Holzkohlen. Die Haufenröstung ist gegenwärtig daselbst durch Schachtofenröstung ersetzt. — Zu Rörös in Norwegen werden pyritische Erze mit 5% Kupfer und 35% Schwefel zu Haufen von 7 m Breite, 1,75 m Höhe und 15—30 m Länge vereinigt. Der Inhalt beträgt nicht unter 250 t. Am besten verläuft die Röstung bei 500 t Inhalt. Durch ein Feuer, dessen Dauer 5—6 Wochen beträgt, werden die Erze auf 5,6% Schwefel abgeröstet.

Eine eigenthümliche Methode der Haufenröstung ist die 1888 durch Peters und Mc Arthur auf den Werken der Canadian copper Company zu Sudbury in Ontario eingeführte sog. V-Methode. (Peters a. a. O. p. 135.) Dieselbe besteht darin, zwei in Brand befindliche Rösthaufen durch einen dritten, zwischen ihnen einzubringenden Rösthaufen zu verbinden.

Wenn zwei benachbarte Haufen 14 Tage in Brand sind, errichtet

<sup>1)</sup> Peters a. a. O., p. 132.

man zwischen ihnen einen neuen Haufen, indem man auf den Boden des Zwischenraumes und an die einander zugekehrten langen Seitenwände der beiden benachbarten Rösthaufen Holz legt und dann das Erz so schnell wie möglich einbringt. Die Einrichtung eines derartigen V-Haufens ergibt sich aus der nachstehenden Figur 5.

A und B sind die beiden benachbarten Rösthaufen, während C der zwischen ihnen errichtete Haufen ist.

Nach dem Anzünden des letzteren gerathen auch die einander zugekehrten Seitenwände der alten Rösthaufen in Brand und rösten gut ab. Der Procentsatz des schlecht gerösteten Erzes ist daher ein viel geringerer als bei der gewöhnlichen Haufenröstung. Ausserdem ist auch die Leistungsfähigkeit des Rösthofes entsprechend vergrössert. Diese Art der Röstung soll sich gut bewähren.



Fig. 5.

### Die Kernröstung.

Dieselbe ist nur ausführbar bei von Gangarten freien, nicht decrepitirenden Gemengen von Pyrit und Kupferkies. Sie tritt ein bei einer durch Hemmung des Zuges stark verlangsamten Röstung. Bei einer derartigen Röstung wird nämlich das Schwefeleisen in Folge der grossen Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff sofort oxydirt, während das Schwefelkupfer in Folge seiner grossen Verwandtschaft zum Schwefel unzersetzt bleibt. Die durch die Oxydation des Schwefeleisens entwickelte Wärme reicht hin, um das Schwefelkupfer zu schmelzen. Dasselbe dringt durch die in Folge der Oxydation des Schwefeleisens entstandene poröse Rinde von Eisenoxyd in das Innere der Stücke und vereinigt sich hier mit den noch unzersetzten Schwefelmetallen. Es entsteht so unter der porösen Hülle von Eisenoxyd zuerst ein das unzersetzte Erz umgebender, schmaler dichter Riug von der Farbe des Kupferkieses. Derselbe rückt in dem Maasse, wie die poröse Rinde dicker wird, concentrisch nach dem Innern des betreffenden Stückes vor und zeigt an der Berührungsfäche mit der Rinde zuerst eine violette, dann eine blaue, dann eine graue und schliesslich eine Broncefärbung. Diese verschiedenen Ringe rücken allmählich nach dem Innern der Stücke vor, welches schliesslich auch Broncefärbung zeigt. Die broncefärbigen Kerne bestehen aus Schwefelkupfer mit nur wenig Schwefeleisen. Ist alles Schwefeleisen oxydirt, so kann sich bei zu weit getriebener Röstung auch Schwefelkupfer oxydiren. Es entsteht Kupferoxydul, welches sich mit einem Theile Schwefelkupfer in Kupfer und Schweflige Säure zerlegt. Das Vorrücken der Schwefelmetalle in verschiedenen Zeitabschnitten der Röstung ergibt sich aus den nachstehenden 3 Figuren 6, 7

u. 8. In Fig. 6 befindet sich das betreffende Erzstück am Anfange der Röstung. *a* ist die poröse Rinde von Eisenoxyd; *r* ist der Ring von zusammengeschmolzenen Schwefelmetallen und *S* ist der aus unzersetzten Schwefelmetallen bestehende Kern. Fig. 7 zeigt das Stück nach mehrwöchentlicher Röstung. *b* ist die poröse Rinde von Eisenoxyd; *r* ist der nach dem Innern vorgerückte und verstärkte Ring von zusammengeschmolzenen Schwefelmetallen und *S* ist der noch vorhandene Kern von unzersetzten Schwefelmetallen. Fig. 8 zeigt das betreffende Stück am Ende der Kernröstung. Der Kern von unzersetzten Schwefelmetallen ist verschwunden und an seine Stelle ist ein kleiner Kern *k* aus zusammengeschmolzenen Schwefelmetallen von der Farbe des Kupferglanzes getreten. Derselbe ist von einer porösen rothbraunen Rinde *c* von Eisenoxyd umgeben. Würde die Röstung bei hinreichendem Zuge nun noch weiter getrieben werden, so würde sich ein sehr kupferreicher Kern ausscheiden und schliesslich metallisches Kupfer aus dem letzteren reducirt werden.

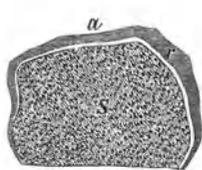


Fig. 6.

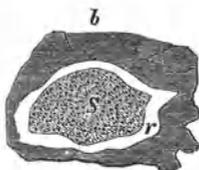


Fig. 7.

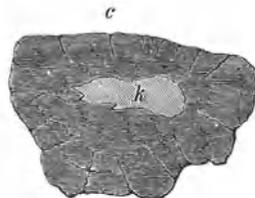


Fig. 8.

Die Oxydation des Schwefeleisens im Innern der Stücke findet zum grossen Theile durch die bei der Röstung gebildete dampfförmige Schwefelsäure statt, da das Innere der Stücke mit Dämpfen von Schwefelsäure und Schwefel erfüllt ist.

Bei richtig geleiteter Röstung erzielt man Kerne, welche je nach dem Kupfergehalte der Erze 7 bis 60 Procent Kupfer, und Rinden, welche nur einige Procente Kupfer in der Form des Sulfats und Oxyds enthalten. Die Kerne werden von den Rinden durch Handscheidung getrennt, wobei es nicht zu vermeiden ist, dass immer gewisse Theile von den Schwefelmetallen der Kerne in den Rinden bleiben.

Die Kerne werden auf trockenem Wege zu Gute gemacht. Sie werden bei niedrigem Kupfergehalte roh oder nach vorgängiger Röstung auf Kupferstein verschmolzen, bei hohem Kupfergehalte dagegen todt geröstet und auf Rohkupfer verschmolzen. Die Rinden werden auf nassem Wege verarbeitet, indem man aus denselben das Kupfersulfat auslaugt und aus der Lauge durch Eisen das Kupfer niederschlägt.

Die Kernröstung stand zu Agordo in den Venetianischen Alpen, zu Foldal in Norwegen, Wicklow in Irland und Kedabeg im Kaukasus in Anwendung. Wegen der langen Dauer, der erheblichen Kupferverluste durch Zurückbleiben von Oxyden des Kupfers und besonders von Schwefel-

kupfer in den Rinden, sowie wegen der hohen Kosten der Scheidung der Kerne von den Rinden, welche nur durch Handarbeit bewirkt werden kann, ist sie an den meisten Orten wieder aufgegeben worden. Sie kann aber von Nutzen sein in uncultivirten Gegenden mit hohen Brennstoffpreisen und billigen Arbeitslöhnen, wo weder ein Absatz der kupferhaltigen Pyrite noch eine Verwendung derselben zur Schwefelsäurefabrikation möglich ist.

Zu Agordo in den Venetianischen Alpen, wo der Verfasser zuerst die Kernröstung studirt hat, wurden derselben kupferhaltige Pyrite mit 2% Kupfer unterworfen. Dieselben wurden auf einer Holzunterlage zu 7 m langen, 6 m breiten und 2,6 m hohen Haufen von 250 bis 300 t Inhalt vereinigt. Die Hemmung des Zuges wurde theils durch Auführung von Wänden aus Grubenklein in den Haufen selbst, theils durch Bedeckung der letzteren mit 2 je 33 cm starken Decken von Grubenklein bzw. aus-

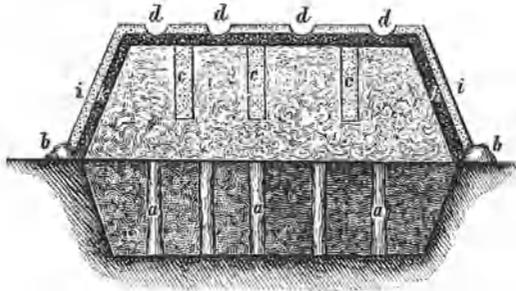


Fig. 9.

gelaugten Kernrinden erreicht. Das Holzbett des Haufens wurde auf eine Lage von ausgelaugten Kernrinden gelegt, welche in den 2 m tief ausgeschachteten Boden eingelassen waren. In den letzteren waren in Entfernungen von je 1 m Holzscheite eingesteckt, welche nach dem Anstecken der Rösthaufen ausbrannten, so dass Luftcanäle entstanden, durch welche die für die Oxydation der Schwefelmetalle in den Rinden erforderliche Luft zutreten sollte. Die Scheidewände für die Hemmung des Zuges wurden erst von 66 cm Höhe des Rösthaufens an errichtet. Dieselben liefen parallel den langen Seiten des Haufens. In der obersten Decke des Haufens wurden halbkugelförmige Vertiefungen zur Gewinnung des Schwefels angebracht.

Die Einrichtung eines solchen Rösthaufens ist aus der vorstehenden Figur 9 ersichtlich. a sind die in die Kernrinden eingesteckten Holzbalken; b sind Steine zum Tragen der Decke; c sind die im Haufen angebrachten Scheidewände; d sind die Vertiefungen zum Auffangen des Schwefels; k ist die Decke aus Grubenklein, i die Decke aus ausgelaugten Kernerzrinden. Das Anzünden des Haufens geschieht an den 4 Ecken desselben. 5—6 Wochen nach dem Anzünden tritt der Schwefel in die Decke des Rösthaufens und

wird in den gedachten halbkugelförmigen Vertiefungen aufgefangen. Derselbe wird zeitweise ausgeschöpft und durch Schmelzen in eisernen Kesseln geläutert. Die Condensation desselben dauert bis 6 Wochen vor dem Ausbrennen der Haufen fort. Die Röstzeit dauert 8—10 Monate. Der Holzverbrauch beträgt 6 cbm für einen Haufen von 200 t.

Nach Beendigung der Röstung liess man den Haufen 1 Monat abkühlen und unterwarf dann die Stücke desselben der Handscheidung, welche von kleinen Knaben verrichtet wurde. Hierbei war es nicht zu vermeiden, dass ein Theil der Schwefelmetalle in den Rinden verblieb, während andererseits ein Theil der Rinden nicht vollständig von den Kernen getrennt werden konnte. Man erhielt 13 % Kerne und 87 % Rinden. Die Kerne enthielten im Durchschnitt 6 % Kupfer. Die Kerne von reichen Erzen enthielten 9—10 %, von armen Erzen 3,45 % Kupfer.

In Norwegen erhielt man aus Erzen von  $\frac{1}{2}$  bis 1 % Kupfer Kerne von 7—15 % Kupfergehalt.

Im Kaukasus, wo der Verfasser die Kernröstung einführte, erhielt man aus Erzen von 7—10 % Kupfergehalt nach 6 monatlicher Röstung Kerne von 35—45 % Kupfer. Die Rinden enthielten hier 3—4 % Kupfer, wovon  $2\frac{1}{2}$ —3 % im Zustande des Sulfates und  $\frac{1}{2}$ —1 % im Zustande des Oxydes vorhanden waren.

#### Die Röstung von Schlichen in Haufen

erfordert ein vorgängiges Zusammenbacken derselben zu Stücken, sog. Stöckeln und ein darauf folgendes scharfes Trocknen derselben. Als Bindemittel benutzt man Eisenvitriollauge allein oder diese Lauge und einige Procente Thon. Da dieses Zusammenbacken der Schliche mit einem hohen Aufwande an Arbeitslöhnen verbunden ist, so findet dasselbe für die Haufenröstung nur dann statt, wenn es sich um die Verwandlung des Kupfers in Kupfersulfat bzw. um die Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege handelt. Andernfalls zieht man es vor, die Schliche in Schacht-, Flamm-, oder Muffelöfen zu rösten oder roh zu verschmelzen. Eine derartige Herstellung von Stöckeln aus Schlichen und die Röstung der letzteren in Haufen zur Verwandlung des Kupfers in Kupfersulfat fand z. B. in Agordo in den Venetianischen Alpen mit kupferarmen Pyritschlichen statt.

#### Das Ausbrennen von Bitumen aus Kupfererzen in Haufen.

Gewisse kupferhaltige Schiefer enthalten bituminöse Bestandtheile, welche beim Schmelzprozess nachtheilig wirken und daher vor dem Verschmelzen der Erze aus denselben ausgebrannt werden müssen. Der einzige mit Vortheil ausführbare Weg für die Entfernung des Bitumens aus den Erzen ist das Ausbrennen desselben in Haufen. Derartige Erze sind die Kupferschiefer aus den Gruben der Mansfelder Gewerkschaft. Dieselben sind bituminöse, thonig-kalkige Schiefer mit 1,8 bis 3,7 % Kupfer und

einem gewissen Silbergehalte (0,53 bis 0,58 % des Kupfergehaltes). Diese Schiefer werden lediglich zum Ausbrennen des Bitumengehaltes in Haufen gebrannt, weil derselbe einen höheren Brennmaterialverbrauch beim Verschmelzen der Schiefer in Schachtöfen veranlasst und die Schlacke strengflüssig und reicher an Kupfer macht. Andernfalls würde man die Schiefer, um den geringen Kupfergehalt derselben in einem Steine anzusammeln, roh verschmelzen. Während man früher die Schiefer zu Haufen von 1200 t bis 1500 t Inhalt vereinigte, wobei das Brennen eines Haufens  $\frac{1}{2}$  Jahr in Anspruch nahm, vereinigt man dieselben gegenwärtig zu langen, schmalen Haufen von höchstens 600 t Inhalt, welche das gleiche Ziel wie die grossen Haufen in nur 4 Wochen erreichen, so dass eine erhebliche Verminderung des Betriebscapitals hiermit verbunden ist. Eines Holzbettes bedarf es für das Brennen der Kupferschiefer nicht, da der Bitumengehalt derselben hinreicht, um die Verbrennung zu unterhalten. Dagegen wird zum Zwecke des Anzündens rings um ihren Fuss eine Lage Reisigholz, sog. Wellholz gelegt. Das Schieferklein, die sog. Schieferkläre, wird mit Theer angemengt und in einer Presse zu Stücken, Briquettes geformt. Die letzteren werden zusammen mit den Schieferstücken in Haufen gebrannt.

Durch das Brennen bezweckt man nach dem Gesagten nicht eine theilweise chemische Veränderung der im Schiefer enthaltenen Schwefelmetalle, wie sie die Röstung verfolgt, sondern lediglich eine Entfernung der bituminösen Körper aus den Schiefen und gleichzeitig damit die Entfernung von Kohlensäure und Feuchtigkeit aus denselben.

### Die Röstung in Stadeln

wird für normale Röstung sowohl, als auch für Kernröstung ausgeführt.

Man unterscheidet Stadeln mit und ohne Rostbett, offene Stadeln und geschlossene Stadeln, Stadeln mit Abzugschanal und Esse und Stadeln ohne diese Vorrichtung. Der Horizontal-Querschnitt der Stadeln ist rechteckig, quadratisch oder kreisrund. Die letztere Form ist die seltenere; sie fand Anwendung zum Rösten quecksilberhaltiger Kupfererze in Ungarn (Stephanshütte bei Göllnitz) und zum Rösten pyrithaltiger Kupfererze auf kleinen Werken in Transkaukasien (Allawerdi, Karabach). Man zieht allgemein die rechteckigen Stadeln vor, weil sie beim Zusammenkuppeln weniger Raum einnehmen, weil die Gase sich bequemer ableiten lassen und weil Füllen und Entleeren bequemer sind.

Die Stadeln bestehen aus Mauerwerk. Als Mörtel darf Kalkmörtel nur in den äusseren Theilen des Stadels, welche mit den Röstgasen nicht in Berührung kommen, angewendet werden. Bei allen Theilen des Mauerwerks dagegen, welche der Einwirkung der Schwefligen Säure und Schwefelsäure der Röstgase ausgesetzt sind, ist Thonmörtel zu verwenden.

Die Bedingungen für die Stadelröstung sind die nämlichen wie für die Haufenröstung. Nur verläuft die Stadelröstung bei geeigneter Regu-

lirung des Zuges rascher und gestattet die Ueberführung der Röstgase in Essen. Die Vortheile einer schnellen und gleichmässigen Röstung lassen sich indess nur bei Ueberführung der Röstgase in Essen und bei einer sorgfältigen Regulirung des Zuges erreichen. Stadeln mit unvollkommenem Zuge, wie man sie häufig antrifft, geben viel ungünstigere Resultate als die Haufenröstung. Man ist daher auch vielfach von solchen Stadeln wieder zur Haufenröstung zurückgekehrt. Hierzu kommt noch, dass sich der Zug um so schwieriger reguliren lässt, je grösser die Stadeln sind. Im Interesse einer guten und schnellen Durchröstung soll man daher die Stadeln nicht zu gross machen. Stadeln ohne Gasabführungsanäle und Essen erfordern die nämliche Zeit zur Röstung wie die Haufen. Sie gewähren nur Schutz gegen Wind und Wetter, halten die Wärme besser zusammen als die Rösthaufen und verhüten das Auslaugen von Sulfaten des Kupfers und von anderen in Wasser löslichen Sulfaten durch Regen.

Grundsätzlich soll man daher anstatt grosser Stadeln eine grössere Zahl kleiner Stadeln mit Abführung der Röstgase in gut ziehende Essen anwenden. Die Esse soll man im Interesse eines guten Zuges 20—25 m hoch machen. Eine Verringerung der Essenhöhe giebt sich durch Verlängerung der Röstzeit kund. Bei Stadeln, welche oben offen sind, erreicht man den luftdichten Abschluss durch Bedeckung der oberen Erzlagen mit hinreichend starken und dichten Schlichlagen. An einigen Orten werden sie auch wohl mit einem Deckel aus Eisenblech versehen. Die vordere offene Seite der Stadeln wird durch eine provisorische trockene Mauer, welche mit den erforderlichen Oeffnungen für den Zug versehen ist, oder durch eine Mauer aus grossen Stücken rohen Erzes oder aus Kupferstein, in welcher gleichfalls eine entsprechende Anzahl von Zugöffnungen auszusparen sind, geschlossen. Auch empfiehlt es sich, in den beiden Seitenwänden des Stadels Oeffnungen für den Luftzug anzubringen, welche mit einem in jeder Seitenwand angebrachten Längscanale communiciren. Die Rückwand des Stadels bildet gleichzeitig einen Theil der einen Seitenwand des mit der Esse verbundenen Gasabführungschanals. Dieselbe enthält eine Reihe von rechteckigen Oeffnungen, durch welche die Röstgase in den Hauptgascanal eintreten. Bei jedem grösseren Betriebe legt man zwei Reihen von Stadeln mit den Rückwänden so gegeneinander, dass die letzteren den zu überwölbenden Hauptgascanal zwischen sich lassen. Was die Grösse der gedachten Stadeln (mit Essenzug) anbetrifft, so hängt dieselbe in gewissen Grenzen von dem Schwefelgehalte der Erze ab. Erze mit hohem Kieselsäure- und geringem Schwefelgehalte erfordern höhere und weitere Stadeln als solche mit hohem Schwefel- und geringerem Kieselsäuregehalte. Für Erze von mittlerem Pyritgehalte (30 % Schwefel) hat man in Montana als beste Dimensionen der Stadeln:  $2\frac{1}{2}$  m Länge (i. L.), 2 m (i. L.) Weite und 1,80 m Höhe gefunden. Derartige Stadeln fassen 20 t Erz, welches in 10 Tagen abgeröstet ist. Für grössere Stadeln dauert bei gleichem Schwefel-

gehalte die Röstzeit entsprechend länger und die Röstung fällt weniger gut aus.

Als Beispiel der beschriebenen kleinen Stadeln mit Essenzug sollen die nachstehend abgebildeten Stadeln (Fig. 10 und Fig. 11) der von dem Verfasser besuchten Werke der Parrot Copper and Silver Company zu Butte in Montana dienen. (Peters a. a. O. p. 148.)

Dieselben sind aus Schlackensteinen ohne Verankerung hergestellt und in zwei Reihen so aneinandergelegt, dass die Rückwände der beiden Reihen den Gasabführungschanal zwischen sich lassen. Das Füllen der Stadeln geschieht in der nämlichen Weise, wie es bei der Errichtung der Rösthaufen beschrieben ist, mit Hilfe einer Hochbahn und an dieselbe anzuschliessender transportabler Drehscheiben und provisorischer Schienengeleise. K ist der zwischen beiden Stadelreihen liegende 0,61 m i. L. weite, mit Thonmörtel gemauerte Canal, welcher die Röstdämpfe in den 1,06 m i. L. im Quadrat weiten, 25 m hohen Schornstein E führt. Derselbe ist mit einem Ziegelstein-Gewölbe überspannt. Canal und Schornstein genügen für 2 Reihen von je 28 Stadeln. Die einzelnen Stadeln sind im Lichten 2,44 m lang, 1,982 m weit und 1,830 m hoch. In der Rückwand angebrachte Canäle, welche die Röstgase aus den Stadeln in den Canal K führen. In jeder Rückwand befinden sich 9 dieser Oeffnungen in 3 verschiedenen aus der Zeichnung ersichtlichen Höhen. Dieselben sind 0,152 m lang und 0,050 m hoch. In den Seitenwänden jedes Stadels sind gleichfalls derartige Oeffnungen o o o angebracht. Abgesehen von den äussersten Seitenwänden jeder Stadelreihe, welche direct durch diese Oeffnungen mit der Luft in Verbindung stehen, werden die Stadeln durch Längscanäle, welche in jeder der beiden Seitenwände eines Stadels angebracht und durch eine Zunge der Länge nach in je 2 Theile getheilt sind, mit Luft gespeist. Von jeder Hälfte aus zieht die Luft durch 4 bis 6 Oeffnungen in das Innere des Stadels. Die gedachten Längscanäle gehen nicht bis zum Hauptgasabführungschanal durch. In Folge der Theilung derselben durch eine Mauerzunge kann die Luft in die beiden Stadeln, welche je eine Seitenwand gemein haben, einströmen. Die Regulirung des Luftzuges geschieht theils durch einen in den Hauptcanal eingehängten Schieber (Register), theils durch Verengern der Oeffnungen in der Rückwand des Stadels mit Hilfe von Ziegelsteinen.

Jeder Stadel fasst 20 t Erz. Die Röstzeit beträgt 10 Tage.

Auf der ebenen Sohle des Stadels werden zuerst drei den langen Seiten des Stadels parallele Canäle aus Stücken von rohem Erz hergestellt und mit leicht entzündbaren Holzstückchen angefüllt und umgeben. Als dann wird das eigentliche Holzbett, welches aus verhältnissmässig kleinen Holzstücken besteht, zwischen und über den Canälen angebracht und auf das letztere das Erz gelegt. Zeitweise legt man auch Holzstücke an die Seitenwände und an die Hinterwand des Stadels, um ein gleichmässiges Durchdringen des Feuers zu befördern. Auf die gröbereren Erze lässt man

die feineren Erze folgen und bringt als Decke eine Schlichlage auf die letztere und darüber eine zweite Decke von geröstetem Erzklein. -- Gewöhnlich legt man unter die ungeröstete Schlichlage eine Lage von Holzabfällen, um die Röstung der Schliche zu befördern. Die Vorderseite des

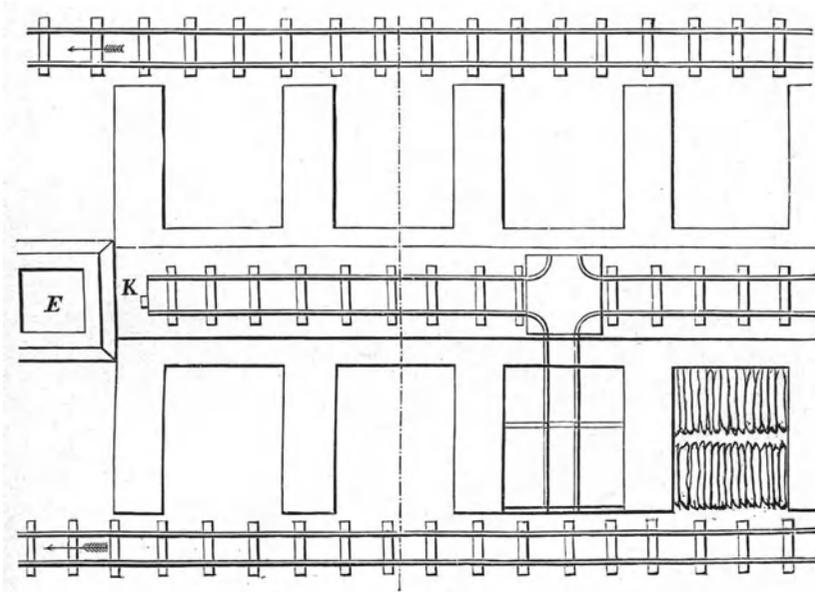


Fig. 10.

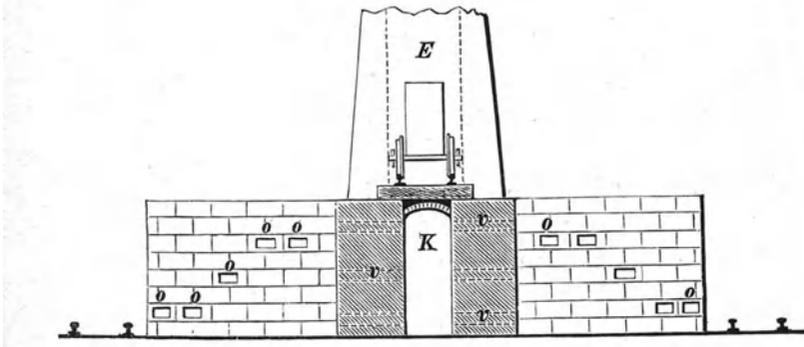


Fig. 11.

Stadels verschliesst man durch eine Mauer von Stücken rohen Erzes, in welcher man die entsprechenden Zugöffnungen ausspart, oder durch eine trockene Ziegelsteinmauer mit den entsprechenden Oeffnungen.

Ist die Röstung durch Anzünden des Stadels eingeleitet, so lässt sich nach geschehener Zugregulirung der normale Fortschritt der Röstung

durch langsames Emporsteigen der Decke des Stadels erkennen. Es tritt nämlich bei der Röstung eine Volumenvermehrung ein. Dieselbe kann, wie bei der Haufenröstung, nicht durch seitliches Auseinandertreiben der Erzmasse zur Wirkung kommen, sondern macht sich, da die Seitenwände geschlossen sind, durch Ausdehnung der Erzmasse nach oben geltend. Die Hebung der Masse beträgt bei pyrrhaltigen Erzen im Ganzen bis 0,305 m und kann sich in 24 Stunden auf 0,076 m belaufen.

Das Ergebniss der Röstung ist, richtige Regulirung des Zuges vorausgesetzt, ein ähnliches wie bei einer guten Haufenröstung. Ist der Schornstein niedrig und der Zug in Folge dessen schwächer, so dauert

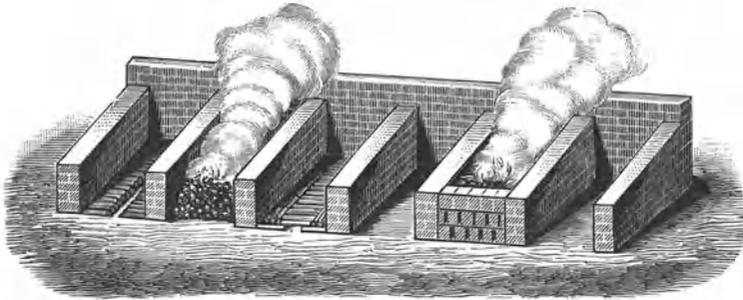


Fig. 12.

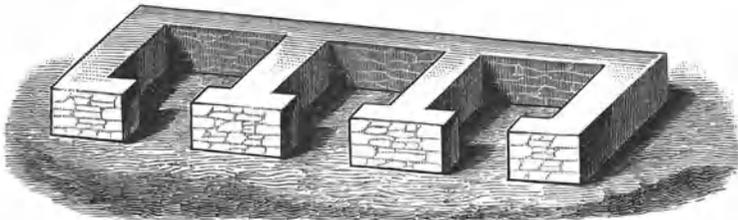


Fig. 13.

die Röstung entsprechend länger. Der Holzverbrauch ist bei pyrrhaltigen Erzen ein sehr geringer. Er beträgt bei den beschriebenen Stadeln für Erze von 30 % Schwefel und 25 % Kieselsäure =  $\frac{1}{5}$  cord für 20 t oder  $\frac{1}{100}$  cord per t Erz. (1 cord = 128 engl. Cubikfuss.)

Grössere Stadeln mit ebener Sohle und ohne Essenzug wurden früher und werden auch gegenwärtig noch häufig angewendet. Die Ergebnisse der Röstung in denselben stehen indess in Bezug auf gute Ab-röstung und Brennstoffverbrauch weit hinter den Ergebnissen der kleinen Stadeln mit Essenzug zurück.

Derartige Stadeln wurden z. B. in Schweden angewendet. Dieselben waren 4,15 bis 4,35 m lang, 3 bis  $3\frac{1}{2}$  m breit und 1,18 bis 1,78 m hoch. Die Erze enthielten neben wenig Kupferkies, Schwefelkies und Blende (Atvidaberg), in Fahlun auch Bleiglanz. Die Röstung in 1 Feuer dauerte

4 bis 6 Wochen. Der durchschnittliche Erzinhalt der Stadeln war 75 t. Der Brennstoffverbrauch auf 75 t Erz betrug 8 cbm Holz.

Die Einrichtung von Stadelreihen dieser Art ohne Essenzug ist aus den vorstehenden Figuren 12 und 13 ersichtlich. In Fig. 12 ist die Vorderseite der Stadeln vollständig offen, während sie bei den Stadeln in Fig. 13 nur theilweise geöffnet ist. In beiden Fällen wird der Stadel an der Vorderseite durch eine provisorische Mauer, wie sie aus Fig. 12 ersichtlich ist, geschlossen. Die Röstgase treten durch die Decke des Stadels aus.

Die Stadeln ohne Rostbett, die sog. Wellner'schen oder Freiburger Stadeln besitzen eine geneigte Sohle und können sowohl mit als auch ohne Essenzug betrieben werden. Die Einrichtung eines derartigen Stadels ohne Essenzug ergibt sich aus der nachstehenden Fig. 14. Der Stadel besteht aus zwei Hälften A und B, welche abwechselnd durch die Oeffnungen o mit Erzen besetzt werden.

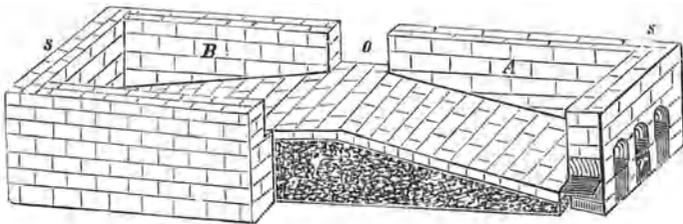


Fig. 14.

In jeder schmalen Seite s des Stadels sind 4 Rostfeuerungen r angebracht, mit deren Hülfe das Anzünden der Stadelfüllung geschieht. Beim Einfüllen der Erze legt man in der Verlängerung der Rostfeuerungen Canäle aus Stücken roher Erze an, durch welche die Verbrennungsgase der Rostfeuerungen hindurchziehen. Dieselben treten, ebenso wie die Röstgase, durch die Decke des Stadels aus. Nach dem Füllen des Stadels wird so lange gefeuert, bis die unterste Lage der Erze in Brand gerathen ist. Sollen die Erze mehrere Male geröstet werden, so wird nur die eine Hälfte des Stadels besetzt und die andere Hälfte für die Wiederholung der Röstung frei gelassen. Die Länge einer Stadelhälfte i. L. beträgt 2,5 bis 3 m, die Weite i. L. 3 bis 3,5 m bei 4 Rostfeuerungen.

Sollen derartige Stadeln mit einer Esse verbunden werden, so wird da, wo die beiden Stadelhälften zusammenstossen, ein absteigender, senkrechter Canal angebracht, welcher mit einem horizontalen, mit der Esse verbundenen Canale communicirt.

Die Wellner'schen Stadeln haben den Vorteil, dass man jegliche Art von Brennstoff zum Anzünden der Erzmassen verwenden kann. Dagegen sind sie schwierig zu besetzen und entleeren, falls nicht eine Hochbahn angewendet wird. Obwohl sie da am Platze sind, wo keinerlei Röst-

holz zur Verfügung steht, so haben sie sich doch nur an wenigen Orten Eingang verschafft.

Im Gegensatz zu den beschriebenen Stadeln wendet man sehr grosse Stadeln an, wenn die Röstung nur ganz langsam erfolgen soll, wie die Kernröstung und die Sulfatation geschwefelter Kupfererze. Für die Kernröstung charakteristisch ist der in den nachstehenden Figuren 15 und 16 abgebildete Steyrische Stadel, wie er früher zu Agordo in Oberitalien in Anwendung stand. Derselbe ist 117 m lang, 4,3 m breit

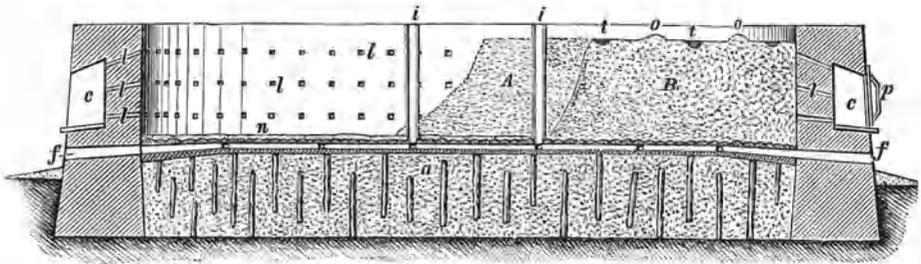


Fig. 15.

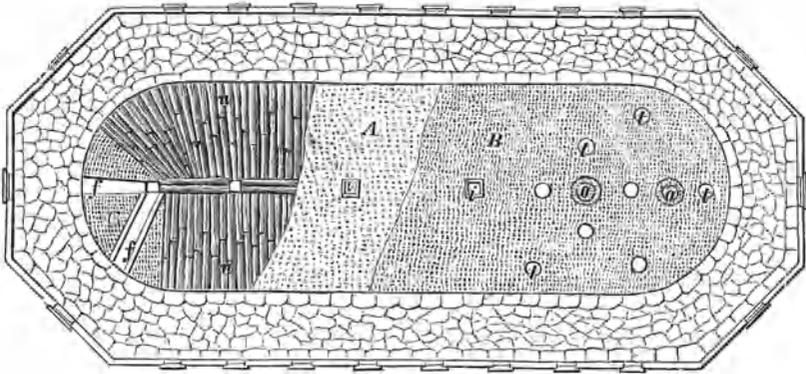


Fig. 16.

und 2,5 m hoch. In den 1,6 m dicken Wänden des Stadels befinden sich Canäle l zur Ableitung des bei der Röstung ausgetriebenen Schwefels in Sammelbehälter c. In jeden dieser durch Thüren p zu verschliessenden Behälter münden je 12 der gedachten Canäle. Die Sohle der Stadeln a besteht, ebenso wie die Sohle der oben beschriebenen Haufen für die Kernröstung, aus ausgelaugten Kernerzrinden mit in dieselbe eingesteckten Holzstangen. In der Sohle des Stadels sind eine Reihe von Luftzugcanälen f angebracht, welche beim Besetzen des Stadels mit Steinplatten bedeckt werden. Das Besetzen geschieht durch im Mauerwerk angebrachte Thore bzw. später von oben. Auf die Sohle wird zuerst eine Holzlage n gebracht. Auf derselben werden mit den Zugcanälen in Verbindung ge-

brachte Holzlatten i errichtet. Nach dem Anzünden des Stadels werden dieselben mit Schlich verstützt. Ueber die Stückerze wird eine Schlichlage und darüber eine Lage von ausgelaugten Kernrinden gestürzt, in welcher halbkugelförmige Vertiefungen t zum Auffangen des in die Decke dringenden Schwefels angebracht werden. Die Röstung in diesen Stadeln dauert 6 bis 8 Monate.

### Die Röstung in Schachtöfen

gewährt gegenüber der Haufen- und Stadelröstung den grossen Vortheil, dass sie bei Erzen von entsprechendem Schwefelgehalte ohne Brennstoff ausführbar ist, dass die Röstgase zur Herstellung von Schwefelsäure geeignet sind und dass in ihnen ein continuirlicher Betrieb ermöglicht ist. Sie haben daher in Culturländern, in welchen aus Gründen des öffentlichen Interesses eine Beseitigung der Schwefligen Säure geboten ist, die Haufenröstung fast vollständig verdrängt. Sie eignen sich sowohl zur Röstung von Stücken als auch zur Röstung von Erzklein. Die Röstgase dieser Oefen müssen bei den gegenwärtigen Preisen der Schwefelsäure mindestens 5 Volumprocente Schweflige Säure enthalten, um noch mit Vortheil auf Schwefelsäure verarbeitet werden zu können.

#### Röstung der Stückerze in Schachtöfen.

Die in Schachtöfen zu röstenden Stückerze müssen einen solchen Schwefelgehalt besitzen, dass sie von selbst fortbrennen, und dürfen bei der Rösttemperatur weder zusammensintern noch decrepitiren. Je schwefelreicher die Erze sind, um so vollständiger ist die Röstung. Bleihaltige pyritische Kupfererze (z. B. die bleihaltigen Kupfererze des Rammelsbergs bei Goslar mit 27 % Schwefel, 5 % Kupfer, 9—10 % Blei) können in diesen Oefen nicht so weit entschweifelt werden, wie es für das Verschmelzen derselben auf Stein erforderlich ist. Sie bedürfen deshalb nach der Röstung in Schachtöfen noch einer Nachröstung in Haufen. Reine Kupferkiese sind wegen ihrer leichten Schmelzbarkeit, ihrer Eigenschaft im Feuer zu decrepitiren und wegen an Schwefliger Säure armer Röstgase nicht für die Schachtofenröstung verwendbar. Auch kupferhaltige Pyrrhote (Eisenmonosulfid) lassen sich nicht gut in Schachtöfen abrösten und sind ein durchaus ungeeignetes Material für die Herstellung von Schwefelsäure. Am meisten geeignet für diese Art der Röstung sind nicht zu kupferreiche (nicht viel über 10 % Kupfer enthaltende) Pyrite, wie z. B. die Kiese von Rio tinto (Spanien) mit 3—4 % Kupfer und 48 % Schwefel, die Kiese aus Vermont (Canada) mit 45 % Schwefel und 3,5 % Kupfer, kiesige Kupfererze vom Rammelsberg mit 7—8 % Kupfer und 41—42 % Schwefel.

Erzklein lässt sich in Schachtöfen für Stückerze nur dann abrösten, wenn es mit Hülfe von Thon und Eisenvitriollauge zu Batzen, sog.

„Stöckeln“ zusammengebunden und scharf getrocknet wird. Dasselbe lässt sich aber bei Weitem besser und billiger in den Schachttöfen für pulverförmige Erze abrösten.

Bei sehr hohen Brennmaterialpreisen und billigen Arbeitslöhnen röstet man auch wohl schwefelreiche Kupfererze ohne Verarbeitung der

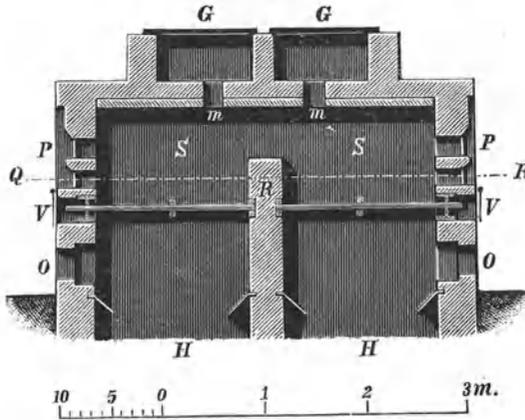


Fig. 17.

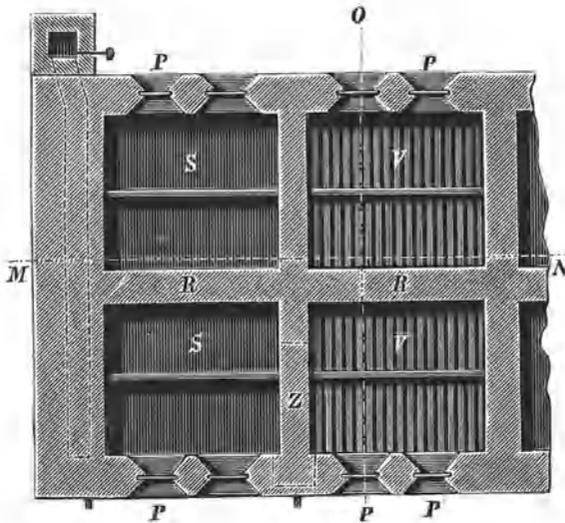


Fig. 18.

Röstgase auf Schwefelsäure ab. (Orford Nickel and Copper Company Sherbrooke, Provinz Quebec in Canada, Kaukasus.)

Die in Anwendung stehenden Röstschachttöfen sind entweder sog. Kiesbrenner oder sog. Kilns.

Kiesbrenner sind niedrige Öfen (gewöhnlich 1 m hoch), bei welchen die zu röstenden Erze auf einem aus drehbaren Roststäben bestehenden Roste liegen. Die Kilns, welche an einigen Orten einfach „Schachtöfen“ genannt werden, sind höhere Öfen (bis  $4\frac{1}{2}$  m) mit oder ohne Rost. In den Kiesbrennern röstet man schwefelreiche Erze in kleineren Stücken (Bohnen- bis Wallnussgrösse, höchstens 3 cm Seite) in Lagen von 40 — 80 cm Dicke ab, während in Kilns schwefelärmere Erze in grösseren Stücken (bis 6 cm Seite) und in hohen Säulen geröstet werden.

Die Kiesbrenner stehen auf den meisten Schwefelsäurefabriken zum Rösten von Pyriten in Anwendung. Sie setzen bis 500 kg Erz pro Ofen in 24 Stunden durch. Aeltere Kiesbrenner, wie sie zum Rösten der kiesigen Kupfererze des Rammelsbergs auf der Hütte zu Oker angewendet

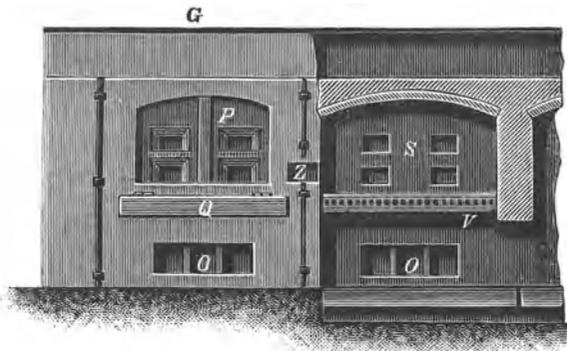


Fig. 19.

werden, sind aus den Figuren 17, 18 und 19 ersichtlich. Es sind daselbst je 8 Kiesbrenner zu einem System verbunden und zwar so, dass je 2 Schächte eine gemeinschaftliche Rückwand besitzen. Die einzelnen Schächte sind i. L. in der Mitte 1 m hoch, 1,75 m breit und 1,46 m tief. Die Rückwand R, welche je zwei gegenüberliegenden Schächten gemeinsam ist, hat nur die Höhe der Beschickungssäule. Hierdurch ist eine Ausgleichung der Temperaturschwankungen der beiden mit einander communicirenden Schächte in den verschiedenen Zeitabschnitten der Röstung ermöglicht. Die Sohle des Ofens wird durch den Rost V gebildet. Derselbe besteht aus auf die Kante gelegten Roststäben, welche mit Hilfe eines Schraubenschlüssels um  $90^\circ$  hin und her gedreht werden können. Durch dieses Drehen wird der Zwischenraum zwischen den Roststäben vergrössert und das geröstete Erz aus dem Ofen entleert. Dasselbe fällt in den unter dem Roste befindlichen Canal, wo Wagen zur Aufnahme desselben bereit stehen. Das Aufgeben der Erze erfolgt durch die obere Reihe der Oeffnungen P, welche durch gusseiserne Vorsetzthüren verschlossen werden. (Bequemer lässt sich das Aufgeben, wie es auch häufig geschieht, durch Oeffnungen in der

Decke bewirken.) Die unteren Oeffnungen P sowie auch die gedachten oberen Oeffnungen dienen zum Einführen von Gezähstückchen in den Ofen, um Sinterungen vorzubeugen und die Erze aufzulockern. Die Luft tritt durch Oeffnungen O in den Seitenwänden unter den Rost. Durch eine Oeffnung m im Gewölbe der Oefen treten die Röstgase in die Canäle G und aus den letzteren in die Schwefelsäurefabrik. An der Vorderseite der

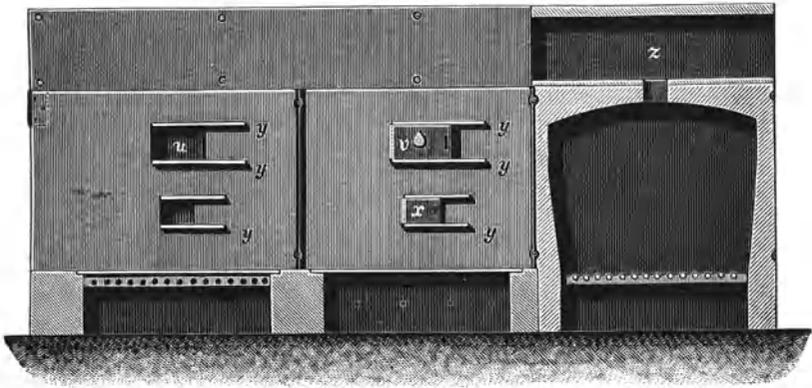


Fig. 20.

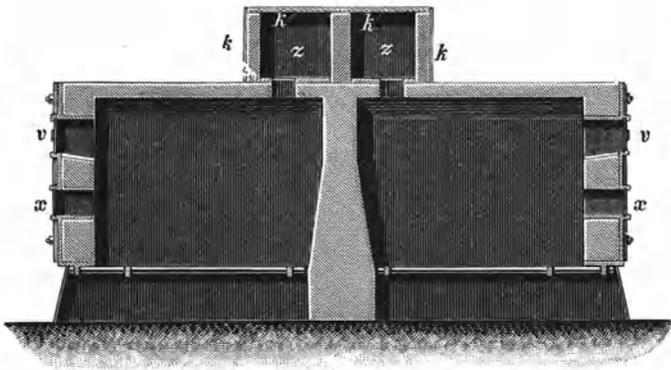


Fig. 21.

Roste befinden sich Klappthüren, welche beim Entfernen des Röstgutes aus dem Ofen (durch Drehung der Roststäbe) aufgeklappt werden. Z ist eine im Ofengemäuer ausgesparte, mit Gusseisenplatten ausgelegte, durch eine gusseiserne Thüre verschliessbare Nische zur Aufnahme von gusseisernen Kästen, welche die aus Chilisalpeter und Schwefelsäure bestehende Beschickung zur Erzeugung der für die Schwefelsäurefabrication erforderlichen Salpetersäure enthalten. Diese Nische ist durch einen aufsteigenden Canal mit dem Gasabführungscanal G verbunden. Die Salpetergase ziehen

durch diesen aufsteigenden Canal in den Gasabführungschanal, wo sie sich mit den Röstgasen mischen und gemeinschaftlich mit denselben in die Schwefelsäurefabrik ziehen.

In einem Massiv von 8 Kiesbrennern röstet man in Oker täglich 3500 kg Erz oder 166 kg pro qm Rostfläche ab. Die neueren Kiesbrenner in Oker besitzen 3 Reihen von Arbeitsöffnungen.

Die Einrichtung von in England gebräuchlichen Kiesbrennern, welche mit Frontplatten aus Gusseisen versehen sind, ist aus den Figuren 20, 21 und 22 ersichtlich. Dieselben, von Lunge mitgetheilt, sind im Maassstabe von 1:50 gezeichnet. v sind die Arbeitsöffnungen zum Eintragen der Kiese, x Störöffnungen, z die Austrittsöffnungen für die Schweflige Säure. Die Thüren der Oeffnungen v und x werden in mit Nuten versehenen Schienen y, welche an die Frontplatte angegossen sind, geschoben.

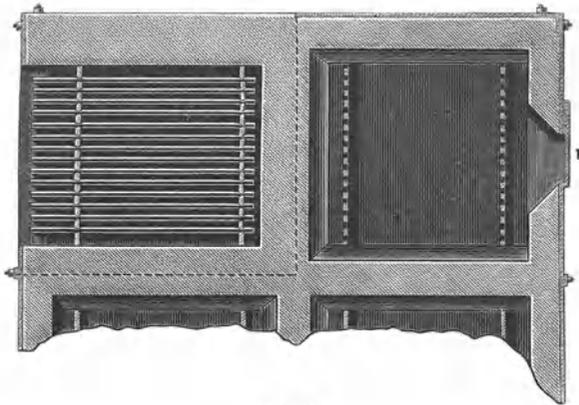


Fig. 22.

Die englischen Kiesbrenner (Pyrites burners) sind i. L. in der Ebene des Rostes 1,20 bis 1,50 m breit und 1,35 bis 1,8 m tief. In manchen Fällen giebt man daselbst den Wänden der Kiesbrenner eine Neigung, so dass sie nach oben zu zurücktreten. Dieses Zurücktreten beträgt höchstens 22,5 cm, manchmal auch nur 15 cm in der Breite und halb so viel nach vorn und hinten. Die Tiefe des Aschenfalles beträgt 40 bis 60 cm. Das Niveau der Arbeitsthür über dem Roste, welches die Höhe der Pyritschicht bestimmt, liegt am besten zwischen 61 und 71 cm über dem Roste<sup>1)</sup>.

Die Roststäbe, gewöhnlich aus Schmiedeeisen hergestellt, halten 32 bis 50 mm im Quadrat. Der Zwischenraum zwischen denselben beträgt meistens, wenn sie auf der Kante ruhen, 25 bis 32 mm, wenn sie auf der Fläche ruhen, 36 bis 50 mm.

<sup>1)</sup> Lunge, Soda-Industrie. I. Band p. 199.

In Südfrankreich wendet man nach Lunge (a. a. O. p. 202) ähnliche Oefen wie die englischen von 1,8 m Tiefe, 1,2 qm Rostfläche und 0,04 m Abstand zwischen den Rosten an. Lunge (a. a. O. p. 206) hält eine Rostfläche von  $1,35 \times 1,72$  m, sowie eine Schichthöhe der Erze von 67 cm für spanischen Kies mit 48 % Schwefel für das richtigste Verhältniss. Es werden dann in 24 Stunden bei einmaliger Beschickung der Oefen in diesem Zeitraum 357 kg Erz in einem Schachte durchgesetzt.

Der Betrieb der Kiesbrenner ist ein continuirlicher, indem nach Entfernung einer gewissen Menge Erz aus dem Ofen wieder eine entsprechende Menge frischen Erzes nachgesetzt wird. Das Entleeren bzw. Neubesetzen eines Schachtes geschieht in Oker in Zwischenräumen von je 16 Stunden. Von wesentlichem Einfluss für den Betrieb ist die Regulirung des Luftzuges. Durch den Rost wird nicht nur die für die Röstung erforderliche Luftmenge, sondern auch die für die Verwandlung der Schwefligen Säure in Schwefelsäure in der Bleikammer erforderliche Luft und schliesslich noch ein gewisser Ueberschuss, dessen Sauerstoffgehalt etwa in den Austrittsgasen der Bleikammer enthaltenes Sticcoxyd höher oxydiren soll (5 % Sauerstoff in den Austrittsgasen entsprechend), damit es als Untersalpetersäure im Gay-Lussac-Thurm aufgefangen werden kann, eingeführt.

Ist zuviel Luft in den Röstgasen vorhanden, so werden die letzteren zu arm an Schwefliger Säure; ist zu wenig Luft vorhanden, so ist die Röstung unvollständig und es tritt eine starke Sinterung oder gar ein Zusammenschmelzen der Schwefelmetalle in den Röstöfen ein. Nebenbei tritt in der Schwefelsäurefabrik eine ungenügende Bildung von Schwefelsäure sowie der Verlust von Salpetergasen ein.

Die Regulirung des Luftzuges geschieht mit Hülfe von Schiebern, welche über dem Gasaustrittscanal jedes Ofens sowohl als auch im Hauptgasleitungscanal angebracht sind, bzw. durch Schieber in dem Austrittscanal der Gase aus der Bleikammer.

In den Oker'schen Kiesbrennern liegen die Erze 47 cm hoch. Die Grösse derselben beträgt bis 3 cm Seite. Bei Anwendung passender Kiesbrenner und geeigneter Erze lässt sich der Schwefelgehalt auf 4 % abrösten. In Oker röstet man dem Kupfergehalte entsprechend (6—9 %) den Schwefel auf 5—6 % ab.

In England liegen die Erze<sup>1)</sup> 52 bis 75 cm hoch über dem Roste; am besten ist eine Höhe von 61 bis 71 cm.

Die Beschickung der Kiesbrenner erfolgt meistens nur einmal in 12 Stunden. Die Temperatur der Röstgase soll nicht über 420° hinausgehen.

Die Betriebsergebnisse verschiedener mit Schwefelkies bzw. kupferkieshaltigem Schwefelkies betriebener Kiesbrenner sind aus der nachstehenden, von Jurisch (Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. Stuttgart 1893. S. 73) zusammengestellten Tabelle ersichtlich.

<sup>1)</sup> Lunge a. a. O. p. 199.

Schwefelkies	Schwefel-	Rost-	Höhe der	Menge,	Menge	Bemerkungen
	gehalt	fläche	Schicht	welche in 24	auf 1 qm	
	%	qm	cm	Stunden in	Rostfläche	
				einem Ofen	in	
				abgeröstet	24 Stunden	
				wird	kg	
				kg	kg	
Harzer . . .	44	2,625	47	438	166	Oker-Hütte nach Bräunung.
Armer . . .	40—42	2,320	67	406	175	Nach Lunge.
- . . .	38—40	2,30	67	457	198	-
Von Meggen .	44				203—317	N. Hasenclever.
- . . .	41—20				250—312	Nach Bode.
Von Greven-						
brück . . .	44	1,90	75	570	300	} Nach Jurisch.
Von Greven-	44	1,80	65	560	310	
Walliser . .	35				bis 450	Nach Lunge.
Französischer	40				270	Nach Favre.
Norwegischer	41—42				187	Nach Bode.
Irischer . .	42	2,11	92	406	194	In Widnes nach eigenen Beob- achtungen von Jurisch
Portugiesischer	49	2,11	80	406	194	Für irischen Py- rit eingerichtet, gab mit Mason- Erz leicht Schlacken
Spanischer .	48	0,99	55	170—190	173—192	Nach Lunge.
Spanischer .	48	2,322	67	357	154	-
Spanischer .	49	2,01	61	450	224	Besten Ofen in Widnes nach eigener Beob- achtung von Jurisch.

18 bis 20 Oefen, von welchen jeder in 24 Stunden 300 bis 400 kg röstet, erfordern in der Schicht 2 Mann Bedienung (die Abfuhr der Abbrände eingeschlossen).

#### Die Kilns (oder Schachtöfen)

halten wegen ihrer grossen Höhe die Temperatur besser zusammen als die niedrigen Kiesbrenner. Ihre Höhe beträgt  $1\frac{1}{2}$ — $4\frac{1}{2}$  m; der Schacht ist gewöhnlich rechteckig oder quadratisch ( $1$ — $1\frac{1}{2}$  m breit i. L. und  $1\frac{1}{2}$ — $2,5$  m lang i. L.). In manchen Fällen giebt man dem Schachte eine schwache Erweiterung oben. Sie eignen sich daher besonders zur Röstung schwefel- armer Erze, welche in Kiesbrennern nicht abgeröstet werden können. Dieselben würden beim Rösten in den letzteren Apparaten nicht nur sehr unvollkommen geröstet werden, sondern auch beim Entleeren und Neubesetzen der Oefen eine derartige Temperaturniedrigung erleiden, dass die Röstung nicht von selbst fortschreiten würde.

In ihnen lassen sich nur grössere Stücke (6 cm Seite) abrösten, da kleinere Stücke zu dicht liegen und den Luftzug hemmen würden. Man setzt in denselben je nach der Natur des Erzes in 24 Stunden 1—2 t durch.

Die Einrichtung der Kilns auf den Freiburger Hüttenwerken ergibt sich aus den vorstehenden Figuren 23 und 24. S ist der (i. L. = 2,88 m hohe) Schacht mit rechteckigem Horizontalquerschnitt (1,27 m i. L. breit und 2,226 m i. L. lang). Durch eine Oeffnung im Gewölbe des Ofens werden die Erze mit Hülfe des durch einen Schieber verschliessbaren Trichters F in den Ofen eingeführt. (Besser als der Trichter mit

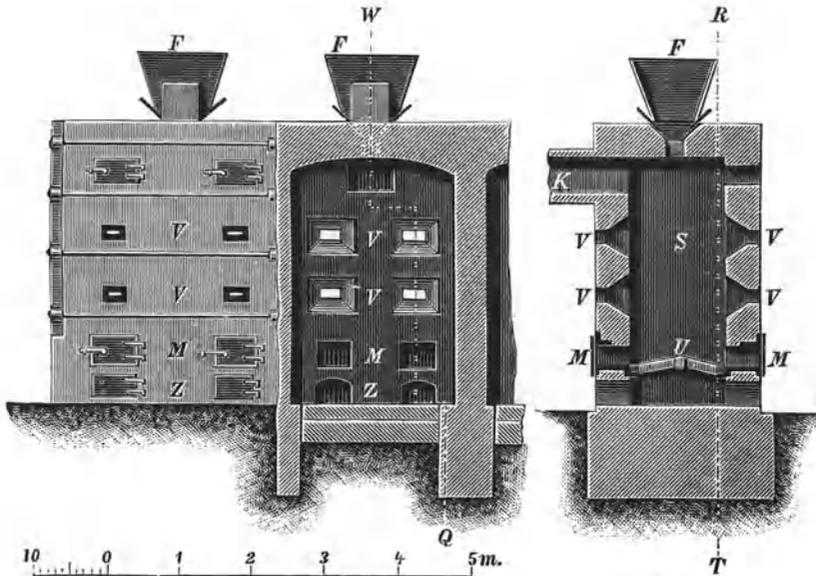


Fig. 23.

Fig. 24.

Schieberverschluss ist der Trichter mit Kegel- oder Glockenverschluss, bei welchem das Oeffnen durch Heben der Kegel oder Glocken geschieht.) Die Erze ruhen auf dem Sattelroste U. Die Luft tritt durch die Oeffnungen Z in den Ofen. Die Röstgase treten durch den Canal K in der Hinterwand desselben in den Hauptgascanal, welcher einem System derartiger Kilns gemeinschaftlich ist und die Röstgase nach der Schwefelsäurefabrik führt. Das Röstgut wird durch die Ziehöffnungen M zu beiden Seiten des Sattels aus dem Ofen entfernt. V V sind Arbeitsöffnungen, durch welche man Gezähstücke in den Ofen einführt, um die Erze aufzulockern und das gleichmässige Niedergehen derselben zu befördern. In 24 Stunden röstet ein derartiger Ofen 1,5 t Erz ab.

Auf dem Hüttenwerke zu Oker sind 5 Schächte zu einem System verbunden, welche unter dem Gewölbe mit einander communiciren. Die

Sohle ist sattelförmig gestaltet. Die Regulirung des Luftzuges geschieht wie bei den Kiesbrennern.

Die Einrichtung der älteren Kilns daselbst ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 25 und 26.

S ist der Schacht, O die sattelförmige Sohle; Z sind die Ziehöffnungen, P und V die Störöffnungen (zum Auflockern der Beschickung); M ist die Oeffnung, durch welche die Gase in den Hauptgascanal W ziehen. Die zu röstenden Erze werden durch die oberste Reihe der Oeffnungen P aufgegeben. In dem Mauerwerke sind, wie bei den Kiesbrennern, Nischen ausgespart, in welchen die für die Schwefelsäure-Gewinnung erforderliche Salpetersäure erzeugt wird.

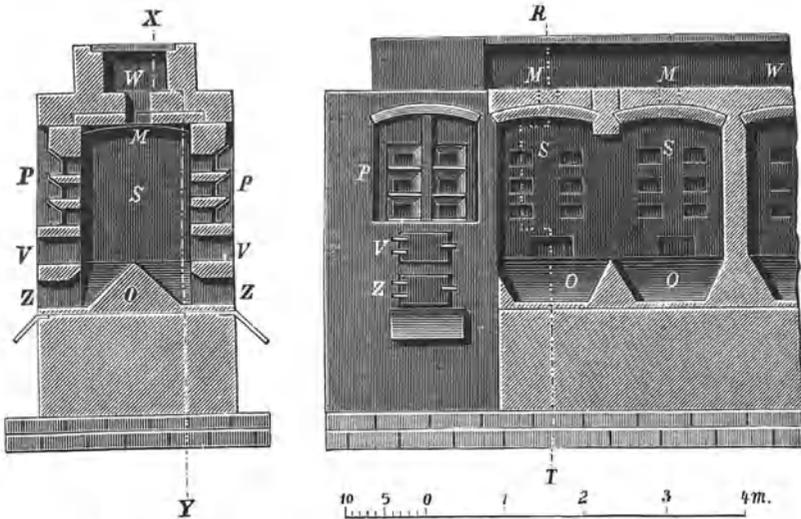


Fig. 25.

Fig. 26.

In diesen Oefen, in welchen die Höhe der Erzlage über der Oberkante des Sattels 1,3 m beträgt, werden in 24 Stunden  $4\frac{1}{2}$  bis 5 t Erz in 5 Schächten, also gegen 1 t pro Schacht durchgesetzt.

Die neueren Kilns sind 4 m hoch, 1,20 m breit und 2,30 m lang. In denselben wird das Erz, wie bei den Freiburger Kilns, durch eine Oeffnung im Gewölbe des Ofens aufgegeben. Pro Schacht setzt man in 24 Stunden, je nach der Natur der Erze, 1,4 bis 2 t durch. Die Abröstung geschieht, dem Kupfergehalte der Erze entsprechend, auf 7 bis 10% Schwefel. Nur bei den bleihaltigen Erzen, den sog. melirten Erzen (mit 28% Zinkblende, 25% Pyrit, 15% Kupferkies, 11% Bleiglanz, 14% Schwerspath und 7% sonstigen Gangarten), von welchen 1,8 bis 2 t in 24 Stunden durchgesetzt werden, ist es nicht möglich, den Schwefelgehalt dem Kupfergehalte entsprechend herunterzubringen. Die Abröstung erfolgt bis auf 10 bis 12% Schwefel, während der Schwefelgehalt zur Er-

zielung eines geeigneten Steins nur 6 bis 7% betragen soll. Man ist daher gezwungen, bei diesen Erzen der Röstung in Kilns noch eine zweimalige Röstung in Haufen folgen zu lassen.

#### Die Röstung des Erzkleins in Schachtöfen.

Pulverförmige Erze lassen sich ohne vorgängige Vereinigung zu Stücken mit Hülfe besonderer Bindemittel nicht in Schachtöfen der gedachten Art abrösten, weil sie zu dicht aufeinander liegen und dadurch das Feuer ersticken würden. Nur in seltenen Fällen, wie z. B. in Freiberg, formt man die Schliche mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure oder von Eisenvitriol-Mutterlauge und Thon zu Stöckeln und röstet dieselben dann wie Stückerze in Kilns ab. Dieses Verfahren ist nur bei sehr billigen Arbeitslöhnen und beim Vorhandensein geringer Mengen von Erzpulver anwendbar.

Die Regel für die Abröstung des Erzkleins in Schachtöfen, mag es nun als solches in der Grube oder durch Aufbereitung gewonnen sein, oder mag es absichtlich durch Zerkleinerung von Stückerzen hergestellt sein, ist die Anwendung von besonders eingerichteten Oefen ohne freien Schachtraum. Der letztere ist mit horizontal oder geneigt liegenden Platten oder Prismen ausgesetzt, welche das freie Herabfallen der Erze beschränken oder vollständig verhindern. Der Schacht besitzt senkrechte Wände und hat quadratischen, oblongen oder kreisförmigen Horizontalquerschnitt.

Die meisten dieser Oefen haben den Vortheil einer guten Abröstung, aber den Nachtheil der Bildung von Flugstaub, eines nicht grossen Durchsetzquantums und bei Stückerzen oder Erzen von nicht geeigneter Grösse der Nothwendigkeit der vorgängigen Zerkleinerung derselben. Sie sind dabei nicht geeignet für die Abröstung schwefelarmer und leicht sinternder oder schmelzender Erze.

Die Röstgase derselben werden grundsätzlich zur Herstellung von Schwefelsäure benutzt. Indess werden in Gegenden mit sehr hohen Brennstoffpreisen und niedrigen Arbeitslöhnen derartige Oefen auch da angewendet, wo Erzklein ohne Schwefelsäuregewinnung geröstet werden soll (z. B. früher Gerstenhöfer'sche Oefen für kiesiges Kupfererzklein zu Kedabeg in Transkaukasien).

Bei den in Rede stehenden Oefen wird entweder der freie Fall der Erze durch im Schachte angebrachte Hindernisse beschränkt, wie bei den Oefen von Gerstenhöfer und von Hasenclever-Helbig, oder er wird vollständig verhindert, wie bei den sog. Plattenöfen. Die Erze liegen hier auf einer Reihe übereinander angebrachter horizontaler Platten und bleiben entweder während der ganzen Röstung auf der nämlichen Platte liegen (Ofen von Ollivier & Perret), oder sie werden periodisch mit Hülfe von Handarbeit (Ofen von Malétra) oder Maschinenkraft (Ofen von Spence, Ofen von Mac Dougall) über die sämmtlichen untereinander befindlichen Platten geführt und verlassen die unterste Platte im abgerösteten Zustande.

## Der Ofen von Gerstenhöfer.

Die Einrichtung desselben ergibt sich aus den Figuren 27 und 28. Der Ofen beruht auf dem Principe, das Erzklein durch einen erwärmten Ofenschacht hindurchfallen zu lassen und zwar nicht direct, sondern mit vielfacher Unterbrechung des Falles durch ein System von horizontal

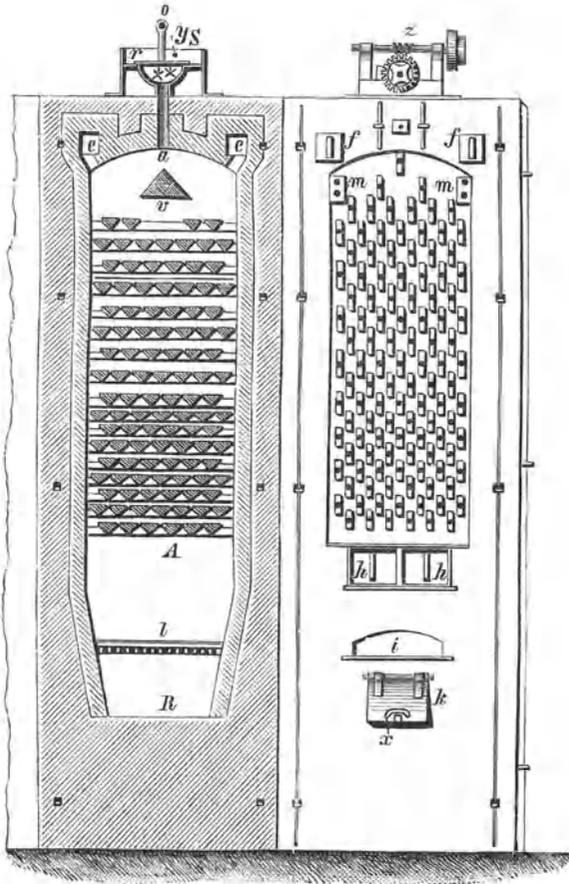


Fig. 27.

liegenden prismatischen Thonstäben von dreieckigem Querschnitte. Diese Thonstäbe oder „Träger“ sind so in dem Schachte angebracht, dass ihre nach oben gekehrte Fläche eine horizontale Ebene bildet und dass das von einem oberen Träger herunterfallende Erz stets durch zwei untere Träger aufgefangen wird. Das Erzpulver nun, welches am oberen Ende des Schachtes durch gerippte Walzen continüirlich aufgegeben wird, sammelt sich auf den Trägern der obersten Reihe so lange an, bis es seinen

natürlichen Böschungswinkel erreicht hat ( $33^\circ$ ). Alsdann fällt es nach beiden Seiten des Trägers hin vertheilt auf die nächst untere Trägerreihe. Hier bleibt es wieder liegen, bis es seinen natürlichen Böschungswinkel erreicht hat und fällt dann auf die darunterliegenden Träger und so fort-bis es auf der Sohle des Ofens ankommt.

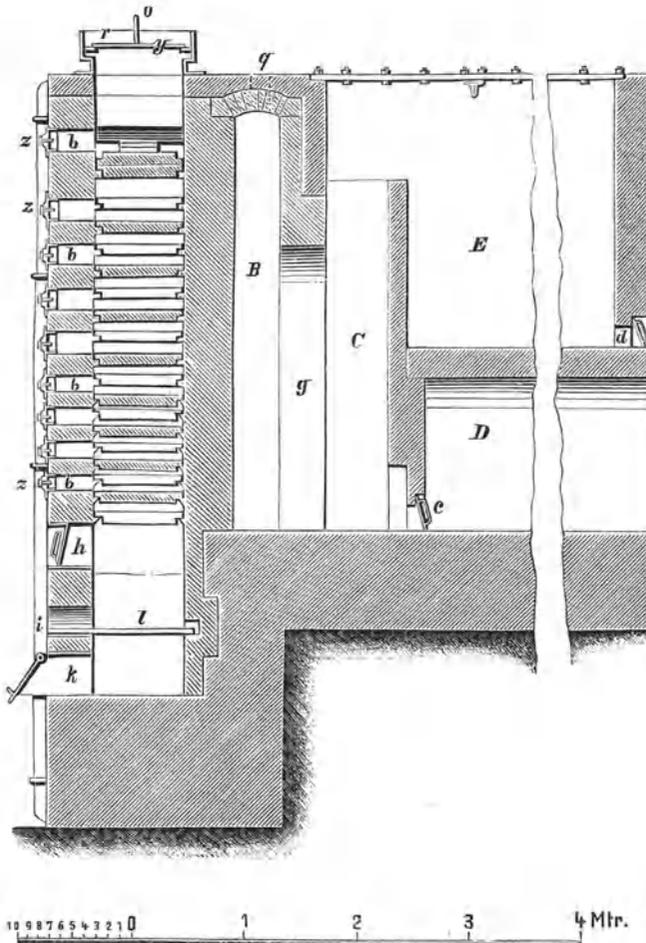


Fig. 28.

Hat nun das Pulver auf allen Trägerreihen seinen natürlichen Böschungswinkel erreicht, so kann das weiter aufgegebene Pulver nicht mehr auf den Trägern liegen bleiben, sondern gelangt, in seinem freien Falle durch das auf den einzelnen Trägern angesammelte Haufwerk aufgehalten, allmählich bis auf die Sohle des Ofens. Die für die Röstung erforderliche Luft tritt durch seitliche Oeffnungen am unteren Ende des

Ofens ein und kommt beim Aufsteigen im Schachte in vielfache Berührung mit den herabfallenden Erztheilen. Zur Einleitung des Betriebes wird auf einem provisorischen Roste so lange geheizt, bis die Ofenwände glühend geworden sind. Dann giebt man die zu röstenden Erze auf und unterhält die Rostfeuerung so lange, bis die Röstung auf allen Trägerreihen eingeleitet ist und die Erze glühend geworden sind. Sobald dieser Fall eingetreten ist, schreitet die Röstung in Folge der Verbrennung des Schwefels ohne Brennstoff fort. Die Feuerung auf dem provisorischen Roste wird nun eingestellt und der letztere aus dem Ofen gezogen.

Die Röstgase treten am oberen Ende des Ofens aus und gelangen zuerst in Flugstaubkammern, in welchen der vom Gasstrom mitgerissene Flugstaub zur Ablagerung kommen soll, und dann in die Schwefelsäurefabrik. Zur Beobachtung des Ganges der Röstung sowie zum Reinigen der Träger von zusammengesinteren Massen und zum Freihalten der Zwischenräume zwischen den Trägern sind in der Vorderwand des Ofens Oeffnungen angebracht, welche durch Büchsen aus Gusseisen verschlossen werden. Jede dieser Oeffnungen entspricht einem Träger. In der Vorderseite der gusseisernen Büchsen sind runde Löcher zur Beobachtung der Röstung, die sog. Schaulöcher angebracht. Dieselben werden durch Thonpfropfen verschlossen gehalten.

Der Ofenschacht hat  $3\frac{1}{2}$  bis 5 m Höhe, 1,3 bis 1,5 m Breite i. L. und 0,8 m Tiefe i. L. Es liegen 15 bis 17 Reihen Träger in der Zahl von abwechselnd 6 und 7 Trägern übereinander.

In den gedachten Figuren bezeichnet: A den Ofenschacht, y die Aufbevorrichtung. Dieselbe besteht aus zwei über dem Schlitz a befindlichen cannellirten Walzen, welche durch ein mittelst einer Schnecke bewegtes Zahnrad betrieben werden. (Bei manchen Oefen dieser Art sind 3 Paar cannellirte Walzen und 3 Schlitze vorhanden und den letzteren entsprechend 3 Vertheilungsträger im Ofen.) Unter dem Aufgebescslitz a befindet sich der Vertheilungsträger v. Das Erz wird in den mit einem Siebboden versehenen Kasten r aufgegeben, dessen Sieb die gröbereren Stücke zurückhält, während das Pulver oder die feinkörnigen Theile durch dasselbe hindurch auf die Aufgebewalzen fallen und auf die Träger gelangen. Die Luft tritt durch die Oeffnungen h und i in den Ofen, während die Röstgase durch die Canäle e in die Flugstaubkammer-Canäle B und C, dann in die Kammer E und aus dieser in die Schwefelsäurefabrik gelangen. D ist ein Canal zum Ausräumen von C. k ist die Ziehöffnung; l ist der bei der Inbetriebsetzung des Ofens nöthige provisorische Rost; bb sind die Oeffnungen zum Reinigen der Träger, z sind die Eisenbüchsen zum Verschliessen dieser Oeffnungen.

Je nach der Natur der Erze und dem Grade der Abröstung lassen sich in einem Gerstenhöfer'schen Ofen 2—5 t Erze in 24 Stunden durchsetzen.

Man hat die Röstung dadurch bis zu einem gewissen Grade in der

Hand, dass man dem rohen Erz eine gewisse Menge abgerösteten Erzes zusetzt. Ein Durchsetzquantum von 5 t lässt sich nur bei grobkörnigem Erz und einer ziemlich unvollkommenen Abröstung desselben erzielen.

Für Erze unter 25% Schwefel ist der Ofen nicht geeignet. Für Erze über 36% Schwefel ist der Malétra-Ofen bei Weitem vorzuziehen.

Trotz seiner verhältnissmässig grossen Leistung hat der Gerstenhöfer'sche Ofen die grossen Nachteile einer sehr erheblichen Flugstaubildung und einer unvollkommenen Abröstung. Er steht deshalb nur noch an wenigen Orten zur Röstung von Kupfererzen in Anwendung. Er kann nicht empfohlen werden, wenn die Röstung einigermaassen vollständig sein soll, da kupferarme und schwefelreiche Erze, besonders kupferhaltige Pyrite, nach der Röstung in diesem Ofen einen zu kupferarmen bzw. eisenreichen Stein liefern.

#### Der Ofen von Hasenclever & Helbig.

Das Princip dieses Ofens ist die Erwärmung des Erzkleins durch die heissen Gase von gleichzeitig gerösteten Stückerzen. Derselbe stellt die Verbindung eines Kiesbrenners mit einem Schachte dar, welcher mit abwechselnd parallel liegenden Platten von 38° Neigung ausgesetzt ist. Das Erzpulver wird am oberen Ende des Schachtes aufgegeben und rutscht bei der geneigten Lage der Platten auf den letzteren (da sein natürlicher Böschungswinkel 33° beträgt) allmählich herunter und wird von der letzten Platte continuirlich durch eine kleine Walze entfernt. Die im Kiesbrenner bei der Röstung der Stückerze entwickelten Gase ziehen erst unter, dann über jeder der gedachten Platten hin, indem sie durch in den schmalen Seitenwänden des Schachtes angebrachte Canäle von unten nach oben gelangen, mischen sich mit den im Schachte aus dem Erzpulver entwickelten Gasen und treten durch einen Canal, welcher in den oberen Theil des Schachtes mündet, in die Schwefelsäurefabrik.

Die Einrichtung dieses Ofens ist aus den Figuren 29 und 30 ersichtlich. S ist der mit den Kiesbrennern z verbundene Schacht; p sind die Platten (Thon), auf welchen das Erz herabrutscht. ww' und vv' sind die Canäle, durch welche die Röstgase in der durch Pfeile angedeuteten Richtung emporsteigen. Das Aufgeben des Erzpulvers geschieht bei a, das Ausstragen desselben bei o durch die Walze y. Die Röstgase treten durch den Canal r in die Schwefelsäurefabrik. In 24 Stunden setzt man 500 bis 800 kg Feinkies in dem Thurme durch und röstet bis auf 4–7% Schwefel ab.

Diese Oefen haben den Vortheil, dass man Erze bis zu 15 mm Korngrösse in denselben abrösten kann, dagegen den grossen Nachtheil, dass das selbstthätige Abrutschen des Erzkleins sehr unregelmässig vor sich geht und durch Handarbeit unterstützt werden muss, dass die Abröstung des Pulvers von der Abröstung der Stückerze abhängt und dass Schlichmengen, welche über ein gegebenes Verhältniss zwischen Stückerzen und

Erzklein hinausgehen, nicht mehr in diesem Ofen abgeröstet werden können. Aus diesen Gründen ist er den Oefen, welche die Schliche unabhängig von den Stückerzen rösten, gewichen und steht gegenwärtig auf keinem Kupferwerke mehr in Anwendung.

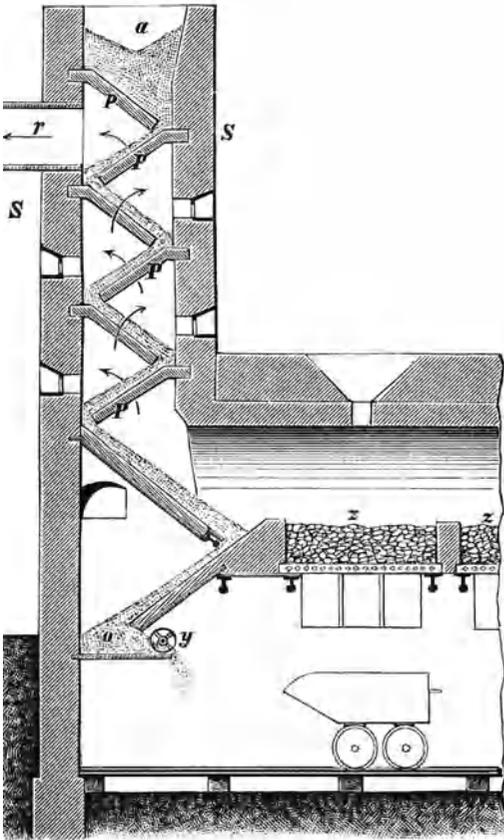


Fig. 29.

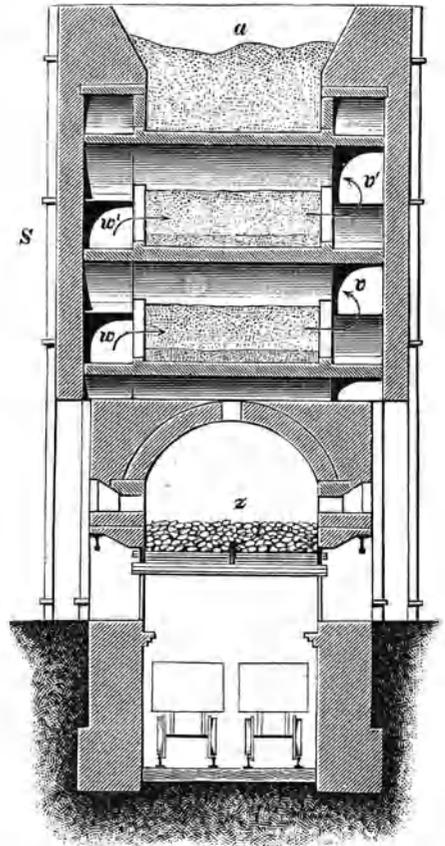


Fig. 30.

### Der Ofen von Ollivier & Perret

beruht, wie der Ofen von Hasenclever & Helbig, auf dem Principe der Erhitzung des Erzpulvers durch die bei der Röstung von Stückerzen entwickelten heissen Gase und ist die Vereinigung eines Kiesbrenners mit einem Plattenofen. Der letztere ist ein über dem Kiesbrenner angebrachter Schacht, welcher in bestimmten Abständen (von je 30 cm) so mit horizontalen Platten aus feuerfestem Thon ausgesetzt ist, dass die heissen Röstgase des Kiesbrenners unter und über diese Platten ziehen können. Auf diesen Platten wird das zu röstende Erzklein (5 cm hoch) ausgebreitet und

bleibt bis zur Beendigung der Röstung auf denselben liegen. Die heissen Gase der Kiesbrenner, welche wie bei den Hasenclever-Oefen, durch Canäle in den Seitenwänden des Ofens von unten nach oben gelangen, erhitzen die Platten und das Erzklein und mischen sich mit den aus dem letzteren

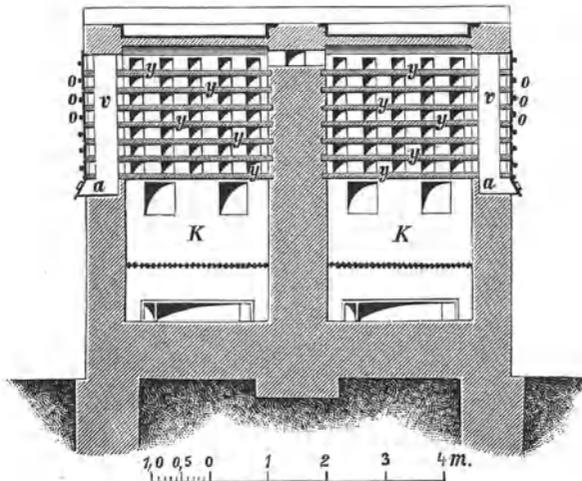


Fig. 31.

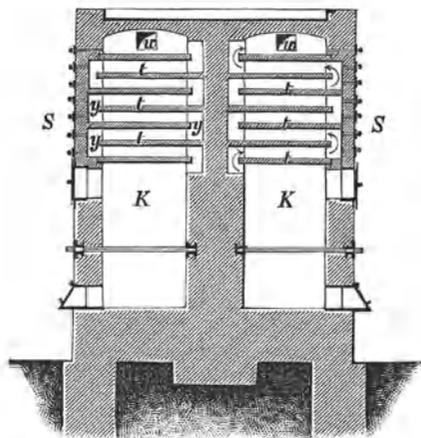


Fig. 32.

entwickelten Gasen. Im oberen Theile des Ofens treten die Gase in den nach der Schwefelsäurefabrik führenden Canal. Das geröstete Erzpulver wird in einen vor den Platten befindlichen senkrechten Canal entleert. Der letztere wird während des Betriebes mit Röstgut gefüllt erhalten, welches letztere den Ofen nach vorne zu verschliesst.

Bei diesem Ofen wandert also das Pulver nicht von oben nach unten, sondern bleibt während der Röstung auf den Platten liegen.

Die Einrichtung des gedachten Ofens erhellt aus den Figuren 31 und 32. *KK* sind die Kiesbrenner, *SS* die mit Thonplatten *t* ausgesetzten Schächte. *oo* sind die mit Vorsetzthüren aus Eisen verschliessbaren Öffnungen, durch welche das zu röstende Erzklein auf die Platten gebracht wird. *yy* sind die Canäle, in welchen die Röstgase emporsteigen; *ww* sind die Canäle, durch welche die Röstgase nach der Schwefelsäurefabrik ziehen. *vv* sind die senkrechten Canäle zur Aufnahme des Röstgutes. *a* sind Oeffnungen, durch welche das Röstgut aus dem Ofen gezogen wird.

Dieser Ofen röstet zwar gut ab, hat aber, ebenso wie der Ofen von Hasenclever & Helbig, den Nachtheil, dass die Röstung des Erzkleins von einem bestimmten Verhältnisse desselben zu den Stückerzen (1 : 1, höchstens 1 : 1/2) abhängt. Aus diesem Grunde ist er, ebenso wie der Ofen von Hasenclever & Helbig, durch die unabhängigen Schlich- oder Erzklein-Röstöfen verdrängt worden. Er soll nach Lunge noch auf französischen Schwefelsäurefabriken in Anwendung stehen.

#### Der Ofen von Malétra.

Dieser Ofen ist der beste Ofen für die Abröstung von kupferhaltigem Pyrit, indem er nicht nur eine sehr weitgehende Abröstung (bis auf 1 % Schwefel) ermöglicht, sondern auch die Röstung von Erzen in Graupenform bis 17 m Durchmesser gestattet. Derselbe ist von Malétra, Besitzer der Schwefelsäurefabrik zu Petit Quevilly bei Rouen 1867 erfunden worden und beruht auf dem Gedanken, dass die Abröstung von pulverförmigen Erzen in einem mit Platten ausgesetzten Schachtöfen auch ohne die Anwendung fremder Hitze (wie beim Ollivier-Perret- und Hasenclever-Ofen) möglich ist. Der Ofen ist deshalb nichts anderes als ein mit horizontalen Thonplatten ausgesetzter Schacht ohne Kiesbrenner. Die Thonplatten liegen in gewissen Abständen so übereinander, dass das Erzklein, welches auf der obersten Platte aufgegeben wird, über die sämtlichen Platten wandern und von der untersten Platte in abgeröstetem Zustande abgezogen werden kann. Zu Anfang des Betriebes wird der Ofen durch Verbrennen von fremdem Brennstoff in Glut gebracht und dann mit Erzklein besetzt. Die so eingeleitete Röstung schreitet dann von selbst fort, indem die bei der Oxydation der Schwefelmetalle erzeugte Wärmemenge zur Unterhaltung der Rösttemperatur genügt. Zweckmässig giebt man jeder Platte eine besondere Thüre zur Bedienung derselben.

Die Einrichtung dieses von Schaffner in Aussig verbesserten Ofens, wie er in Aussig zur Abröstung von kupferhaltigen Pyriten angewendet wird, ist aus den nachstehenden Figuren 33, 34, 35, 36 und 37 ersichtlich. *S* ist der Schacht; *tt* sind die Thonplatten; *a* ist der mit einem Fülltrichter versehene senkrechte Canal zum Einführen der zu röstenden Erze auf die

oberste Platte; *oo* sind die den einzelnen Platten entsprechenden Schiebe-Thüren. Die letzteren besitzen abgehobelte Ränder und gleiten mit denselben auf gleichfalls abgehobelten, an die Frontplatten angegossenen Leisten. Diese Thüren werden beim Durchkrählen der Erze und beim Transport derselben von einer Platte auf die andere geöffnet. Das abgeröstete Erz wird durch den senkrechten Canal *k* in den Raum *w* gestürzt, aus welchem es durch die Ziehöffnung *z* ausgezogen wird. Die Röstgase steigen durch je eine Oeffnung *m* in der Decke der Oefen in den für eine Reihe von Oefen gemeinschaftlichen Canal *y*, gelangen aus demselben in die Flugstaubkammer *f* und aus dieser in den Canal *p*, welcher sie in die Schwefelsäurefabrik führt.

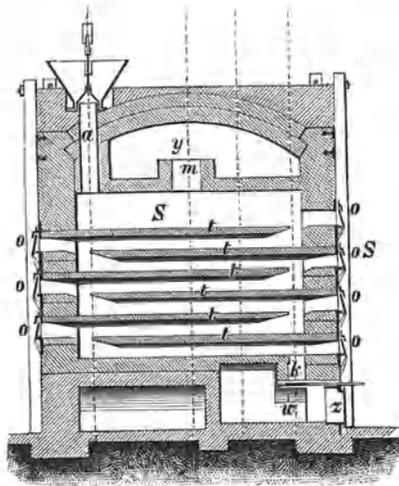


Fig. 33.

In einem derartigen Malétra-Ofen (d. i. in einem Schacht) röstet man in 24 Stunden 750 kg Schlich und Graupen auf 1–2 % Schwefel ab. In 4 zusammengekuppelten Oefen werden in 24 Stunden 3 t Erzklein abgeröstet.

Ein von Jurisch<sup>1)</sup> mitgetheilte Ofen, welcher in Frankreich angewendet wird und daselbst bei vergleichweisen Prüfungen den Sieg über alle anderen Constructionen des Malétra-Ofens davongetragen haben soll, ist aus den Figuren 38 und 39 ersichtlich. Bei demselben sind die Platten oben und unten eben und werden in der Mitte unterstützt. Sie sind 65 mm dick, 72 cm lang und 65 cm breit. Während sie an den Längsenden (72 cm) gerade abschneiden, sind sie an den breiten Enden (65 cm) mit Dichtungsrippen versehen. Die Verbindung der Platten ist

<sup>1)</sup> Handbuch der Schwefelsäure-Fabrication. Stuttgart 1893.

aus Figur 40 ersichtlich. Die Röstgase von je 2 Ofenseiten gelangen in den weiten als Flugstaubkammer dienenden Canal *z* und dann in den Canal *y*. Die Hinterseite je einer Ofenseite wird durch die Wand des

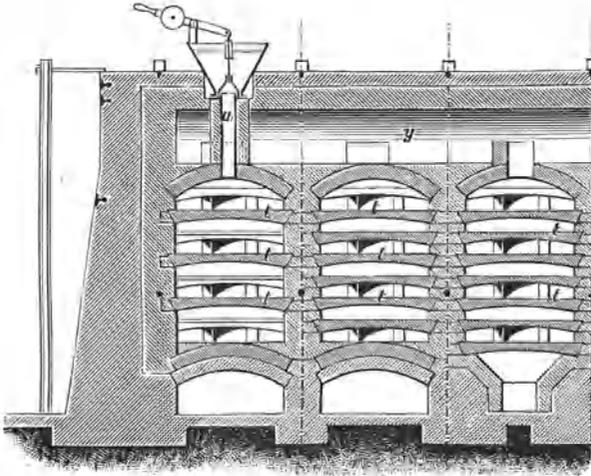


Fig. 34.

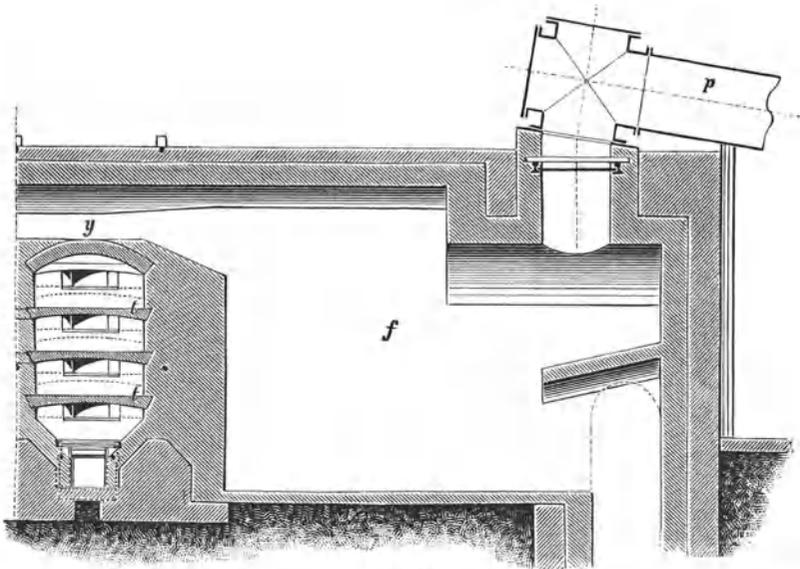


Fig. 35.

Canals *z* gebildet. Die so geschlossenen Hinterseiten haben sich besser bewährt als die früher angewendeten frei stehenden Hinterseiten (wie bei dem Schaffner'schen Ofen), weil bei den letzteren der Ofen sich sehr

empfindlich gegen Luftzug gezeigt haben und leicht zu viel Luft in denselben eingetreten sein soll.

Jede Platte des gedachten Ofens hat 3,25 qm Brennfläche, jeder Ofen 19,5 qm. Auf je 1 qm Brennfläche werden in 24 Stunden 30 kg Kies abgeröstet.

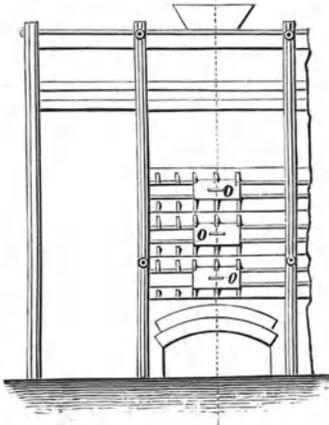


Fig. 36.

Beim Betrieb der Oefen wird alle 6 Stunden gezogen bzw. neubesetzt. In 24 Stunden werden in einem Ofen 500 bis 750 kg Pyrit auf 0,42 bis 1% Schwefel abgeröstet. Die Temperatur der den Ofen verlassenden Röstgase schwankt zwischen 300 und 400° und beträgt im Durchschnitt 330°. 1 Mann kann 4 Oefen in der Schicht bedienen.

Die Abnahme des Schwefels auf den verschiedenen Platten des Malétra-Ofens nach 6 stündigem Verweilen des Kieses auf jeder Platte, wie sie auf einer nordfranzösischen Fabrik constatirt wurde, ergibt sich aus der nachstehenden Zusammenstellung<sup>1)</sup>:

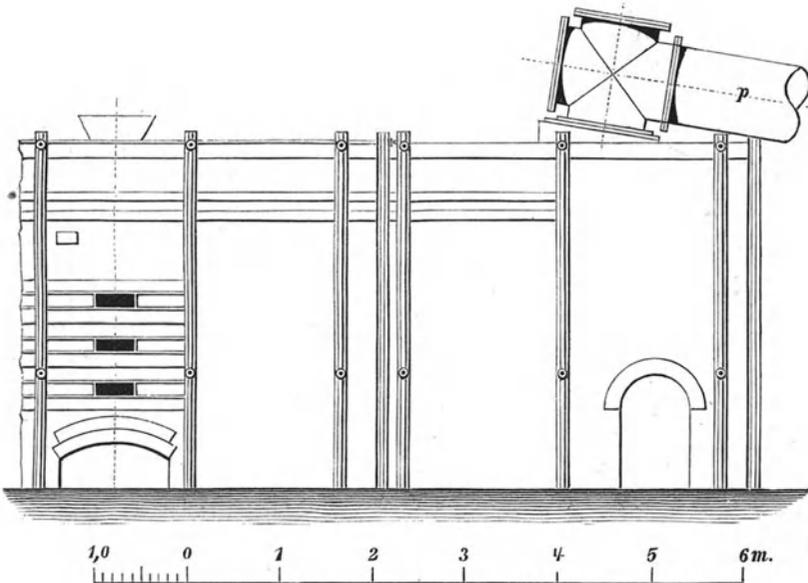


Fig. 37.

<sup>1)</sup> Jurisch a. a. O. S. 82.

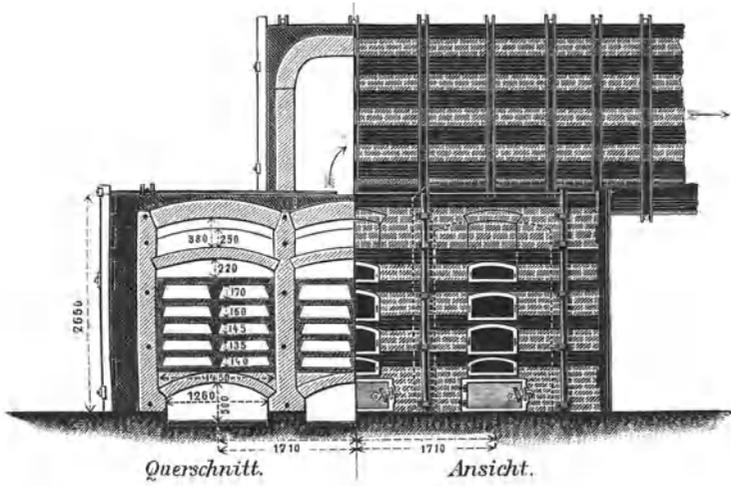


Fig. 38.

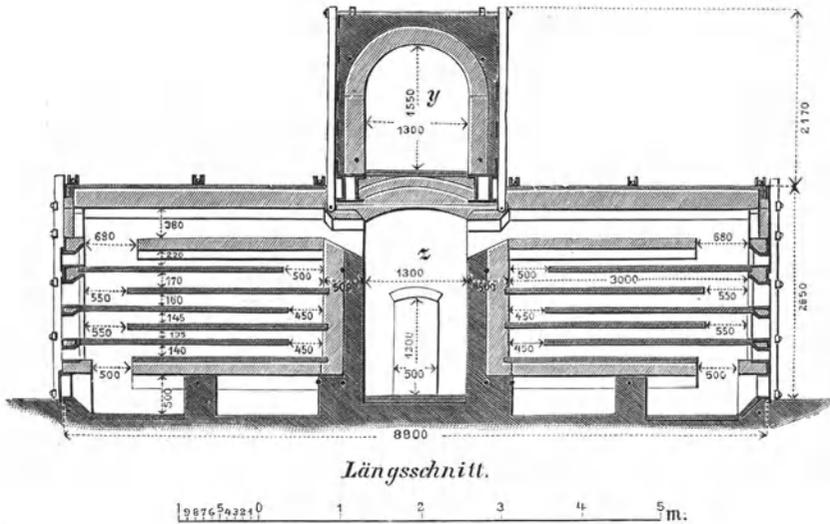


Fig. 39.

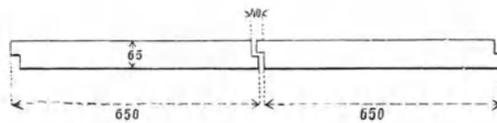


Fig. 40.

	Von Sain-Bel 1880
der rohe Feinkies	Schwefel 50,00 %
von der ersten Platte	46,16 -
- - zweiten -	35,89 -
- - dritten -	23,29 -
- - vierten -	1,50 -
- - fünften -	0,52 -
- - untersten -	0,26 -

Die Abnahme des Schwefels bei der Röstung von Pomaron-Kiesen mit 49,6 % Schwefel in einem Ofen von 6 Platten sowie die Temperatur

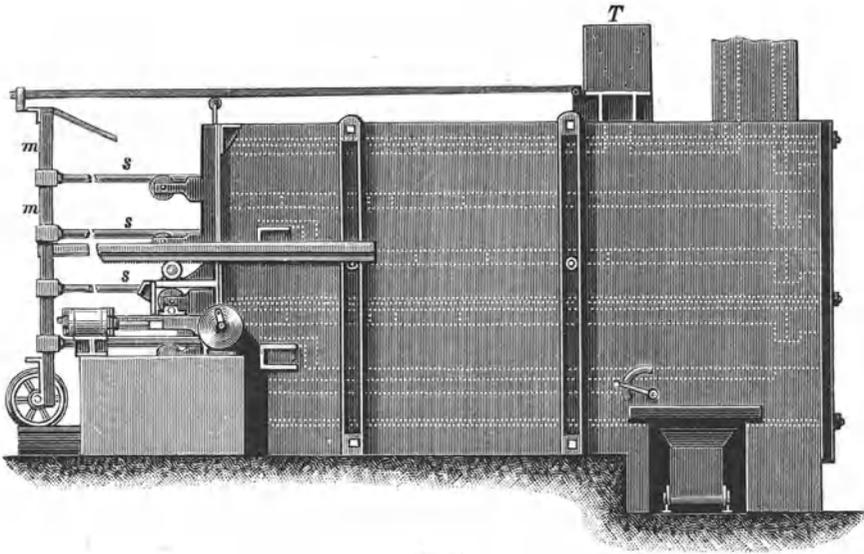


Fig. 41.

über jeder Platte (mit dem Chatelier-Pyrometer gemessen) sind in der letzten Zeit durch J. Krutwig und H. Dunoncourt<sup>1)</sup> festgestellt und nachstehend zusammengestellt worden:

No. der Platten	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Schwefelgehalt in %	49,65	37,90	30,13	10,00	1,26	1,08.

Nach sechsständigem Verweilen auf Platte 6 = 0,59 % Schwefel.

Temperatur	680° C.	750°	720°	650°	380°	310°
------------	---------	------	------	------	------	------

(Die Temperaturzunahme auf der ersten Etage steigt in den ersten 4 Stunden von 485 auf 640°.)

<sup>1)</sup> Revue universelle des Mines, März 1898.

Hiernach geschieht die Entfernung des grössten Theiles des Schwefels auf den 4 oberen Platten, besonders auf der ersten und vierten Platte.

Die Schichthöhe der Erze auf den Platten beträgt gewöhnlich 3 bis 4 cm.

Bei gutem Betriebe soll nach Lunge<sup>1)</sup> beim Herabschieben der Erze von der obersten auf die zweite Platte kaum eine violette Flamme sichtbar sein. Die zweite Platte soll hell rothglühend, die dritte Platte etwas dunkler sein. Der hintere Theil der fünften Platte soll nur bei Nacht sichtbar sein; die sechste Platte soll ganz schwarz sein.

Sorel<sup>2)</sup> fand in den gerösteten Erzen den zurückgebliebenen Schwefel zur Hälfte in dem Verbindungszustande des Eisenmonosulfurets, zur anderen Hälfte in dem des Ferrisulfats.

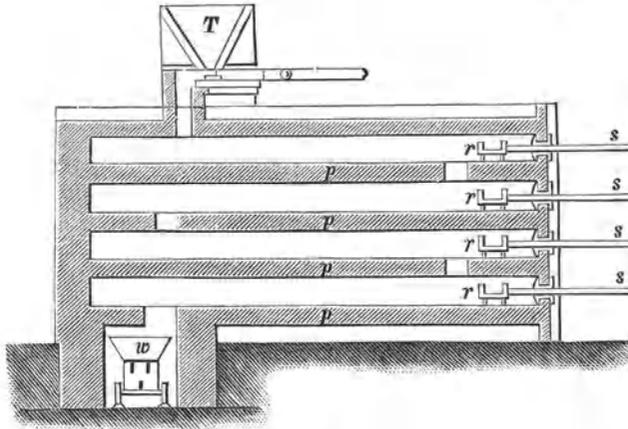


Fig. 42.

Für nicht sinternde schwefelreiche Erze (von 36 % Schwefel an) ist der Malétra-Ofen allen anderen Röstschachtöfen überlegen.

Der Spence-Ofen ist ein Malétra-Ofen, bei welchem das Eintragen des Erzes in den Ofen, das Fortschieben desselben über die Platten und das Austragen des gerösteten Erzes automatisch geschieht. Derselbe wird in Ländern mit hohen Arbeitslöhnen, besonders häufig in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, zum Abrösten von kupferhaltigen Pyriten angewendet. Das Princip des Ofens ergibt sich aus den vorstehenden Figuren 41 und 42. Die Platten p füllen den ganzen Horizontalquerschnitt des Ofens aus, besitzen aber Schlitzte, durch welche das Erz von der oberen Platte auf die nächst untere gestürzt werden kann. Auf jeder Platte befindet sich ein Röstkrähl r, dessen (5—6 m langer) Stiel an einer auf Rädern ruhenden verticalen Stange m befestigt ist. Die letztere wird

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 236.

<sup>2)</sup> Lunge a. a. O. S. 236.

durch Dampf oder Wasserdruck periodisch vorwärts und rückwärts bewegt, so dass auch der Krähl im Ofen diese Bewegung machen muss. Die Einführung des Erzes in den Ofen geschieht mit Hülfe eines am unteren Ende des Aufgebetrichters T befindlichen Schiebers. Derselbe ist gleichfalls mit der Stange m verbunden und lässt bei seiner Rückwärtsbewegung stets eine kleine Menge Erz in den Ofen fallen. Das Erz wird nun allmählich über die Platten p geschoben und im abgerösteten Zustande in den unter dem Ofen befindlichen Wagen w geschüttet. Der Ofen hat 4 Herdräume. In der neueren Zeit hat man auch Oefen mit 5 Herdräumen gebaut. Die Höhe eines Herdraumes bezw. der Abstand der Platten von einander beträgt gegen 35 cm. Die Fläche des Ofens ist 5 bis 6 m lang und 10,3 m breit.

Auf den Parrot works bei Butte in Montana, wo der Verfasser den Ofen für pyritartige Kupfererze mit 35 % Schwefel im Betriebe gesehen hat, wurden in 24 Stunden in einem Ofen 5 t Erz abgeröstet.

Die Abröstung kann bis auf 1 % Schwefel gebracht werden. Die eisernen Krähle und Stangen hält man mit Erz bedeckt, wodurch die Haltbarkeit derselben vergrössert wird; dieselbe wird auf 2 Jahre angegeben. Die Bedienung des Ofens ist sehr gering, da 2 Arbeiter 6 Doppelöfen bedienen können.

#### Der Ofen von Mac Dougall.

Dieser Ofen ist, wie der Spence-Ofen, ein Plattenofen, bei welchem die Bewegung der Erze mit Hülfe von Maschinenkraft geschieht. Der Schacht des Ofens hat cylindrische Gestalt und die Platten sind kreisrund. Die letzteren besitzen abwechselnd im Centrum und an der Peripherie Oeffnungen, durch welche das Erz von oben nach unten wandert. Durch den Ofen geht eine senkrechte Welle, an welcher sich den einzelnen Platten entsprechende Krähle befinden. Durch einen Ventilator wird die für die Röstung erforderliche Luft in den Ofen eingeführt. Das zu röstende Erzklein wird durch ein Becherwerk auf die oberste Platte geführt und dann durch die Bewegung der Krähle allmählich auf die unteren Platten gebracht, indem es abwechselnd im Centrum und an der Peripherie derselben herunterfällt. Schliesslich kommt es abgeröstet auf der Sohle des Ofens an. Die Röstgase treten am oberen Ende des Ofens in einen Canal, welcher sie zur Schwefelsäurefabrik führt. Der ursprüngliche Mac Dougall-Ofen, wie er bei Liverpool in Anwendung gestanden hat, aber wegen zu grosser Flugstaubbildung wieder aufgegeben worden ist, ergibt sich aus den von Lunge<sup>1)</sup> mitgetheilten Figuren 43 und 44. Derselbe stellt einen aus 7 einzelnen Ringen zusammengeschaubten gusseisernen Cylinder von 3,50 m Höhe und 1,85 m Durchmesser dar. In demselben sind die aus feuerfesten Steinen hergestellten flachen Gewölbe g bis g<sub>5</sub> angebracht. Durch dieselben

<sup>1)</sup> Handbuch der Soda-Industrie I. Braunschweig 1883.

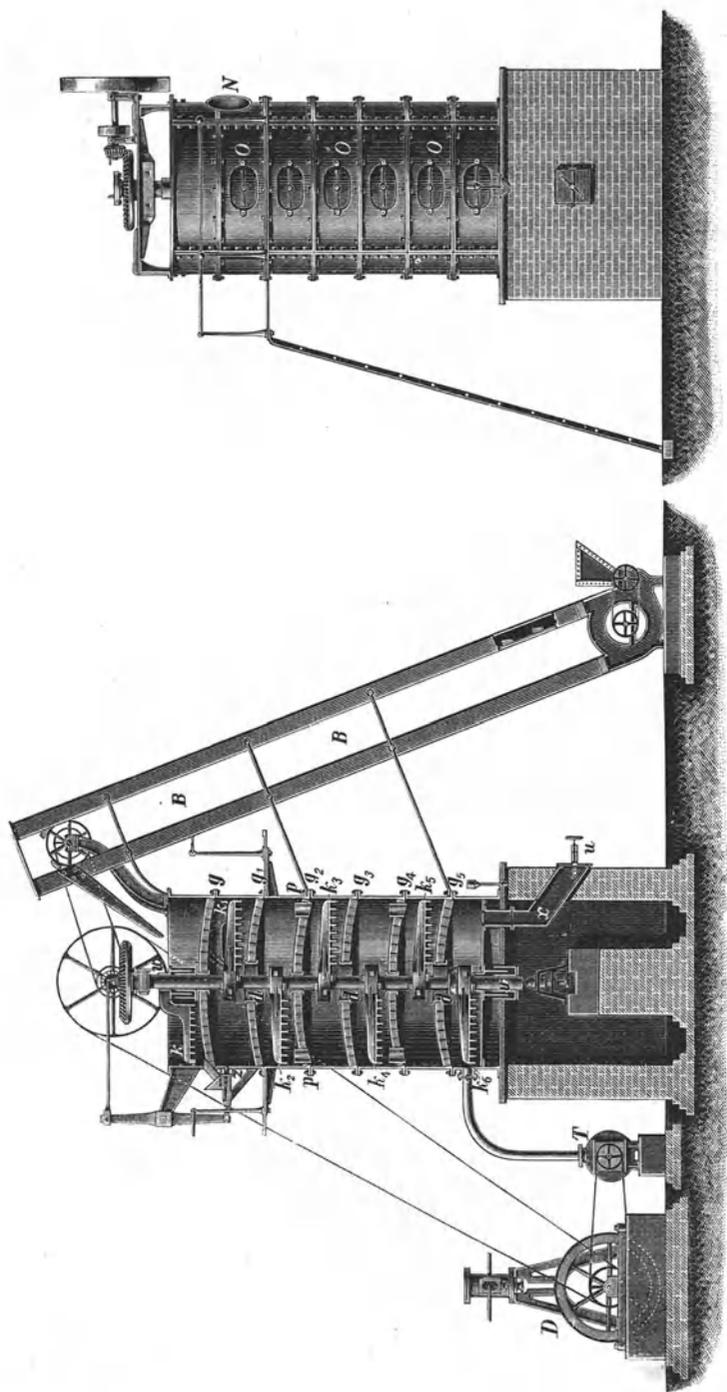


Fig. 44.

Fig. 43.

hindurch geht die mit den Krählarmen  $k$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  und  $k_6$  versehene 0,15 m dicke gusseiserne Welle  $w$ . Die Gewölbe besitzen abwechselnde Durchbrechungen  $d$  im Centrum und  $p$  am Rande. Die Durchbrechung im Centrum hat 0,372 m Durchmesser. An den unteren Seiten der Krählarme sind Zinken befestigt, welche über den Gewölben mit centralen Oeffnungen nach dem Centrum zu, über den Gewölben mit Oeffnungen am Rande nach der Peripherie zu gestellt sind. Bei der Bewegung der Welle muss daher das Erzklein abwechselnd durch die Centralöffnungen und die Oeffnungen an der Peripherie hindurchgehen und schliesslich auf der untersten Platte des Ofens ankommen, von wo es in das Rohr  $x$  geschoben wird, welches letztere durch einen Schieber  $u$  verschlossen gehalten werden kann. Das Erz wird durch ein Becherwerk  $B$  auf den Ofen gehoben und auf das oberste Gewölbe  $g$  entleert. Von dem Krähl  $k$  wird es durch eine Oeffnung im Ofen nach aussen geführt und dann durch den Kolben  $z$  gleichmässig auf das zweite Gewölbe  $g'$  gedrückt, von wo es seine Wanderung durch den Ofen beginnt.  $T$  ist ein Ventilator, welcher dem Ofen die für die Röstung erforderliche Luft zuführt.  $D$  ist eine Dampfmaschine, welche den Ventilator, die stehende Welle und das Becherwerk betreibt. Durch das Rohr  $N$  treten die Röstgase aus. Durch Mannlöcher  $O$  lassen sich schadhafte Theile des Eisenwerks herausnehmen und neue Eisentheile einbringen. In einem derartigen Ofen lassen sich  $3\frac{1}{2}$  t Erzschild in 24 Stunden abrösten. Der Brennstoff-Verbrauch zum Betriebe der Dampfmaschine beträgt 4 t Steinkohlen wöchentlich.

Der beschriebene Ofen hat den grossen Nachtheil, dass die Krählarme während des Betriebes nicht von der Welle losgelöst werden können, so dass bei den häufig nothwendigen Reparaturen derselben und der Krählzinken der ganze Ofen ausser Betrieb gesetzt werden muss. Ausserdem werden verhältnissmässig grosse Mengen von Flugstaub in demselben gebildet.

Herreshof<sup>1)</sup> hatte dem ersteren Uebelstande dadurch abgeholfen, dass er an der Welle besondere Armhalter anbrachte, in welche die Krählarme mit Leichtigkeit auch während des Betriebes eingesetzt und aus welchen sie ebenso leicht auch während des Betriebes ausgelöst werden konnten. Bei der Röstung von Pyriten mit 44% Schwefel wurden indess auch die Armhalter durch die Hitze häufig schadhafte und es musste zur Einsetzung neuer Armhalter eine Ausserbetriebsetzung des ganzen Ofens eintreten.

In der neuesten Zeit nun hat Herreshof<sup>2)</sup> auch diesem Uebelstande dadurch abgeholfen, dass er eine hohle senkrechte Welle anwendete, in welcher horizontale, senkrecht gegen die Axe derselben durch sie hindurchgehende Quercanäle zur Aufnahme bzw. Befestigung der betreffenden

<sup>1)</sup> The Mineral Industry. Vol. VI p. 235.

<sup>2)</sup> a. a. O. p. 236.

Enden der Krählarms angebracht sind. Die Enden der Krählarms werden in diese Canäle eingeführt und durch das Gewicht der Krähle sowohl wie durch eine besondere Verschlussvorrichtung daselbst festgehalten. Die letztere besteht in einer an das obere Ende des Krähls angegossenen Rippe und in einer in dem Centrum der Welle quer gegen jeden Canal an dem oberen Ende desselben hinlaufenden Tasche. (Fig. 45.) Beim Einschieben des Krählendes in den Canal legt sich die Rippe in die Tasche, während beim Heben des äusseren Endes des Krähls um 0,0762 m die Rippe aus der Tasche austritt, so dass der Krähl herausgezogen werden kann. Die Entfernung desselben aus dem Ofen geschieht durch

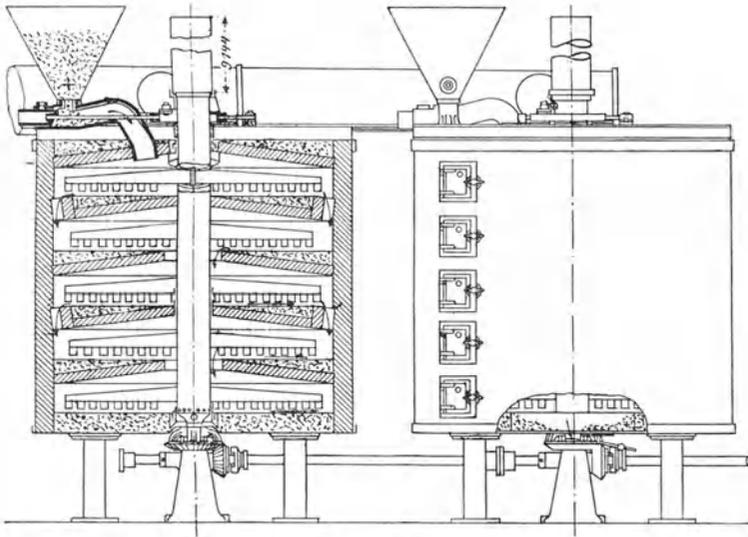


Fig. 45.

Oeffnen einer entsprechenden Thüre im Mantel des Ofens. In Folge dieser Einrichtung lassen sich die Krählarms in der Zeit von 1 Minute an die Welle anschliessen bzw. von derselben loslösen. Die Einrichtung des Ofens ist aus der nachstehenden Fig. 45<sup>1)</sup> ersichtlich.

Die hohle eiserne Welle hat 0,3556 m Durchmesser. Die Luft durchzieht die Welle von unten nach oben und tritt am oberen schornsteinartig verlängerten Ende derselben aus. Die einzelnen durch die Welle hindurchgehenden horizontalen Quercanäle sind je 0,1270 m hoch und 0,1016 m weit und lassen ausserhalb zum Durchzuge der Luft durch die Welle noch hinreichend Raum. Das Erz wird durch die Bewegung eines Kolbens, welcher unter der unteren Mündung des Aufgebetrichters angebracht ist, in den Ofen gepresst. Die senkrechte Welle macht in 2 Mi-

<sup>1)</sup> The Mineral Industry. Vol. VI p. 237.

nuten eine Umdrehung, während der Kolben in der nämlichen Zeit 2 Spiele macht. Der Ofen besitzt einen Mantel aus genieteten Stahlblechen von 0,0063 m Stärke. Das aus Ziegelsteinen bestehende Futter desselben ist 0,2032 m dick. Sein Durchmesser beträgt 3,048 m; ebenso gross ist seine Höhe. Ueber die Art der Einführung der Oxydationsluft in den Ofen sind Angaben nicht gemacht.

In 24 Stunden wurden 2,8 bis 3,2 t Erz von 44% Schwefel auf  $2\frac{1}{2}$  bis  $3\frac{1}{2}$ % Schwefel in einem solchen Ofen abgeröstet. Von Erzen mit geringerem Schwefelgehalt (Butte concentrates) werden in 24 Stunden 5 t abgeröstet.

Die Bedienung der Oefen ist äusserst billig. 1 Mann kann in der Schicht, wie es auf den Werken der Montana Ore Purchasing Co. der Fall war, 36 Oefen bedienen.

Der Vortheil dieses neuesten Ofens ist der, dass die hohle stehende Welle durch die durchziehende Luft unter Rothglut abgekühlt wird und dass auch die Krählarne in der Nähe der Welle, also an den Stellen, wo sie die grösste Stärke besitzen müssen, unter Rothglut gehalten werden. In Folge dessen ist die Abnutzung der Welle und der Krählarne verhältnissmässig gering. Die Krählarne bestehen aus Gusseisen, sind hohl und besitzen rechteckigen Querschnitt. Das Gewicht eines Armes beträgt 45,3 kg.

Zur Zeit sind in den Vereinigten Staaten über 60 dieser Oefen in gutem Betriebe.

### Die Röstung in Flammöfen.

Die Flammöfen wendet man grundsätzlich zur Röstung von geschwefelten Kupfererzen an, wenn von einer Verwerthung der Röstgase zur Schwefelsäurefabrication abgesehen werden und eine rasche Ausgewinnung des Kupfers aus den Erzen erfolgen soll. Sie eignen sich für alle Arten von Kupfererzen. An Kupfer reiche und an Schwefel arme Erze wird man vortheilhafter überhaupt nicht rösten, sondern direct auf Rohstein verschmelzen, ebenso nur geringe Mengen von Schwefelmetallen enthaltende Erze. Mit dem geringsten Aufwand an Brennstoff und am schnellsten lassen sich kupferhaltige Pyrite in Flammöfen abrösten, weil der Brennstoff hier zum Theil durch den Schwefel ersetzt wird.

Die Flammofenröstung verlangt die vorgängige Zerkleinerung der Erze, falls die letzteren nicht schon als Schlich oder Erzklein angeliefert werden. Die für die Röstung am besten geeignete Korngrösse hängt von der Natur der Erze ab und ist für jeden einzelnen Fall durch Versuche festzustellen.

Zum Zwecke einer guten Röstung muss das im Röstofen befindliche Erzpulver mit der atmosphärischen Luft in möglichst innige Berührung gebracht werden. Es wird deshalb entweder mit Hülfe von Handarbeit

oder von Maschinenkraft bewegt. Die Arbeitskammer (der Herdraum) der Flammöfen ist entweder feststehend oder sie wird während des Betriebes theilweise oder ganz bewegt. Wir haben deshalb zu unterscheiden:

1. Feststehende Flammöfen und zwar solche mit Bewegung der Erze durch Handarbeit und solche mit Bewegung der Erze durch Maschinenkraft.
2. Flammöfen mit beweglichem Heerde.
3. Flammöfen mit beweglicher Arbeitskammer (rotirende Cylinder).

Bei niedrigen Arbeitslöhnen liefern gut construirte Flammöfen mit feststehender Arbeitskammer und Handbetrieb günstige Ergebnisse. Sie sind nicht zu entbehren bei leicht sinternden oder schmelzenden Erzen. Bei hohen Arbeitslöhnen werden die feststehenden Flammöfen mit Handbetrieb erheblich durch die feststehenden Flammöfen mit maschinellen Rührvorrichtungen sowohl als durch die rotirenden Cylinder übertroffen.

#### Die Röstung in feststehenden Flammöfen mit Handbetrieb.

Von den Flammöfen dieser Art kommen für die Röstung von Kupfererzen nur noch die Oefen mit langgestrecktem Heerde und continuirlichem Betriebe, die sog. Fortschaufelungsöfen, in Betracht. Bei denselben wird das Erz an der von der Feuerbrücke am weitesten entfernten Stelle des Ofens aufgegeben und in bestimmten Zwischenräumen portionenweise nach dem heissesten Theile des Ofens zu fortbewegt, bis es schliesslich an der Feuerbrücke in abgeröstetem Zustande ausgezogen wird.

Die früher üblichen kleinen Oefen mit discontinuirlichem Betriebe, in welche die ganze zu röstende Erzmasse auf einmal eingesetzt und aus welchen dieselbe nach beendigter Röstung auch auf einmal herausgezogen wurde, die sog. „Krählöfen“, sind wegen hoher Arbeitslöhne und hohen Brennstoff-Verbrauchs überall abgeschafft worden und bedürfen daher keiner näheren Betrachtung.

Als Norm gilt der Fortschaufelungssofen mit einem Heerde und Arbeitsöffnungen an beiden langen Seiten desselben. Getrennt über einander liegende Heerde sollten bei Handbetrieb wegen der Schwierigkeit der Arbeit auf dem oberen Heerde nur unter besonderen Verhältnissen (z. B. theurem Grund und Boden, Mangel an Raum) zur Anwendung kommen.

Was nun die Grösse des Heerdes der Fortschaufelungsöfen anbetrifft, so hängt dieselbe wesentlich vom Schwefelgehalte der Beschickung ab. Je grösser der Schwefelgehalt der Erze ist, um so länger können die Oefen sein, da derselbe als Heizmaterial mitwirkt. Erfahrungsmässig geht man nicht über eine Herdlänge i. L. von 20 m hinaus, da eine grössere Länge ohne Nutzen für den Ausfall der Röstung ist, dagegen Anlagekosten und Arbeitslöhne vergrössert. Die Länge von 19—20 m kann

man von den schwefelreichsten Erzen an bis herab zu 25% Schwefel, bei Pyriten sogar bis 20% Schwefel anwenden. Bei Erzen von 20% Schwefel in der Form des Monosulfids genügt ein Heerd von 15 m Länge, von 15% Schwefel ein Heerd von 10—12 m Länge. Die Breite des Heerdes soll man so gross machen, dass die Massen noch bequem durchgekrählt und fortbewegt werden können. Mit der Breite des Heerdes steigt die Leistungsfähigkeit des Ofens. Auf dem europäischen Continente beträgt

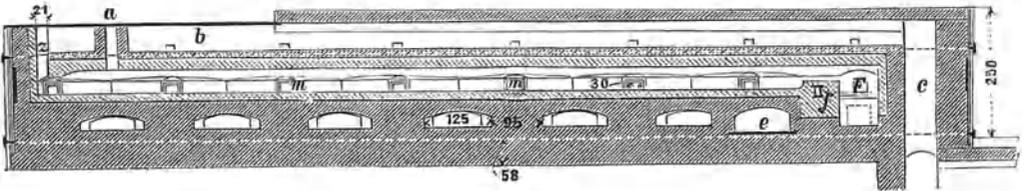


Fig. 46.

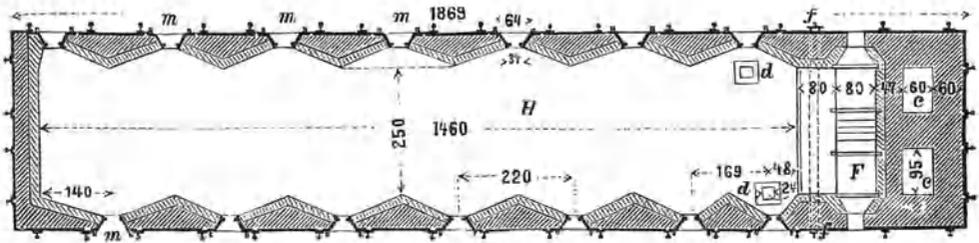


Fig. 47.

die Breite des Ofens  $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$  m, in den Vereinigten Staaten ist man dagegen mit gutem Erfolge auf 16 Fuss = 4,88 m Breite des Heerdes im Lichten gegangen. Da sich die Erze bei dieser Heerdbreite noch gut bearbeiten und abrösten lassen, so muss dieselbe als die geeignetste für die Röstung von geschwefelten Kupfererzen betrachtet werden.

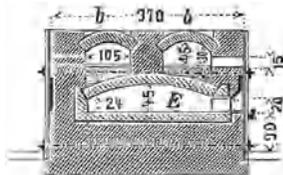


Fig. 48.

Die Zahl der Arbeitsöffnungen an beiden langen Seiten des Heerdes ist nach Möglichkeit zu beschränken, da der Ofen durch dieselben zu stark abgekühlt wird. Erfahrungsmässig soll die Entfernung zwischen den Mittellinien je zweier benachbarten Arbeitsöffnungen nicht über 2,44 m und nicht unter 1,83 m betragen. Auch sollen die Ausladungen des Mauerwerks zwischen je zwei Arbeitsöffnungen möglichst gering sein. Um die Feuerung nach Möglichkeit auszunützen, giebt man wohl dem Heerdgewölbe nach dem Fuchse zu eine gewisse Neigung oder man lässt den Heerd im Ganzen oder in mehreren Terrassen nach dem Fuchse zu ansteigen.

Die Einrichtung eines Fortschaufelungsofens ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 46, 47 und 48. E ist die Erhitzungskammer,

f die hohle, durch Luft gekühlte Feuerbrücke, F die Feuerung, H der Heerd. Die Erze werden durch die verschliessbare Oeffnung a in der Nähe des Fuchses in die Erhitzungskammer eingelassen und allmählich bis zur Feuerbrücke fortgeschaufelt. Hier werden sie durch senkrechte Canäle d in einen unter dem Heerde befindlichen Raum entleert. mm sind die Arbeitsöffnungen. Die Feuergase durchziehen die Erhitzungskammer in ihrer ganzen Länge und treten dann durch den Fuchscanal z in zwei über dem Gewölbe der Kammer und Rostfeuerung hinlaufende Canäle b b, aus welchen sie durch den Canal c in die Esse gelangen. In dem

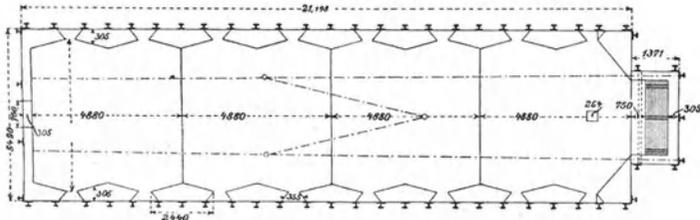


Fig. 49.

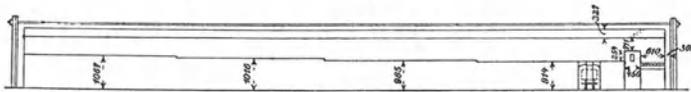


Fig. 50.

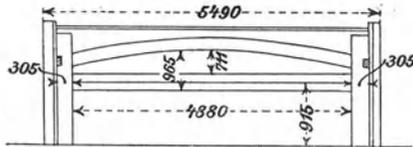


Fig. 51.

Maasse, wie das fertige Röstgut aus der Kammer entfernt wird, schiebt man die vor den einzelnen Arbeitsöffnungen befindlichen Theile der Röstmasse vor und bringt eine frische Röstpost vor die beiden ersten Arbeitsöffnungen. Die dem Feuer ausgesetzten Theile des Ofenmauerwerks erfordern als Bindemittel Thonmörtel. Der dem Roste zunächst liegende Theil des Ofengewölbes bis zur Hälfte der zweiten Arbeitsöffnung ist aus feuerfesten Steinen hergestellt.

Die Einrichtung eines neueren, in den Vereinigten Staaten gebräuchlichen Fortschaufelungsofens mit terrassenförmigem, 19,52 m langem und 4,88 m breitem Heerde ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 49, 50 und 51. Der Aschenfall ist an beiden kurzen Seiten geschlossen. Die Luft tritt durch eine Thüre an einer oder an beiden kurzen Seiten desselben ein. Hierdurch wird eine bessere Controle des Verbrennungs-

prozesses und eine Ersparniss an Brennstoff erzielt. Nach Peters (a. a. O. S. 179) soll man durch diese Einrichtung bei Anwendung von Steinkohlen 50% des Gewichtes derselben und bei Anwendung von Tannenholz 65% des Volumens desselben erspart haben.

Die Menge des Erzes, welche in einer bestimmten Zeit in einem solchen Ofen abgeröstet werden kann, hängt von dem Fassungsraum desselben und von dem Schwefelgehalte des Erzes ab. Schwefelreiche, pyrit-haltige Erze rösten schneller ab als schwefelarme Erze.

In einem grossen amerikanischen Ofen, wie er oben abgebildet ist, röstet man in 24 Stunden gegen 12 t pyritisches Erz von hohem Schwefelgehalte bei einem Verbrauch von 1 bis 2 t Kohle bzw. 2 cords weichem Holz und 4 Mann Bedienung (je 2 Mann in 12 Stunden) resp. noch  $\frac{1}{4}$  Mann in einer sechsständigen Schicht mehr für Heranfahen des Erzes und Einschütten desselben in den Aufgebetrichter. Die Gesammtmenge des Erzes, welches im Ofen befindlich ist, beträgt 8 t bzw. 2 t auf jeder der 4 Heerdterrassen. Alle 4 Stunden wird  $\frac{1}{4}$  der Ladung aus dem Ofen entleert, so dass das Erz im Ganzen 16 Stunden im Ofen verbleibt.

Auf den Parrot works bei Butte in Montana wurden zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers daselbst (1892) in einem Fortschaufelungs-Ofen der gedachten Art in 24 Stunden 10 t Erz von 35% Schwefel auf 7% Schwefel gebracht bei 2 Arbeitern Belegschaft in 12 Stunden und einem Brennstoffaufwande von  $2\frac{1}{4}$  cord Holz (1 cord = 3,568 cbm). Im Durchschnitte röstet man auf den Hüttenwerken bei Butte, Montana, in den nämlichen Fortschaufelungsöfen kupferhaltige Pyrite mit 40% Schwefel in 24 Stunden bei einem Durchsetzquantum von 13 t auf 7 bis 8% Schwefel ab bei einem Brennstoffaufwand von 2 t Steinkohle und bei 2 Mann Belegschaft in der 12 stündigen Schicht (Peters a. a. O. S. 193).

Auf dem Hüttenwerke zu Oker wurden in einem 16 m langen und 3,4 m breiten Fortschaufelungs-Ofen 4 t Kupfererze von 20 auf 8% Schwefel abgeröstet bei einem Brennstoffaufwand von 30% Kohle vom Erzgewicht.

Ueber den Grad der Abröstung verschiedener Sorten geschwefelter Kupfererze in Fortschaufelungsöfen sind von Peters, Talbot und Ames Ermittlungen gemacht worden, welche in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind.

No. der Probe	Kupfergehalt Procent	Schwefel Procent	Gewichtsverlust beim Rosten Procent	Kupfergehalt im gerösteten Erz				Schwefelgehalt im gerösteten Erz	Dauer der Röstung Stunden	Art des Erzes
				als Oxyd	als Sulphat	als Sulphid	Totaler Kupfergehalt			
1	7,6	37,0	14,5	3,65	3,25	1,65	8,55	6,41	16	Pyritisches Erz desgl. Buntkupfererz mit Pyrit und Zinkblende
2	7,6	39	11,3	2,27	3,10	2,80	8,17	11,30	12	
3	16,4	31	6,4	7,30	3,44	6,80	17,34	8,20	18	
4	16,4	31	9,5	12,80	2,80	2,10	17,70	4,60	24	

Der durch die Entfernung des Schwefels herbeigeführte Gewichtsverlust wird zum Theil durch die Verwandlung der Schwefelmetalle in Oxyde und Sulfate ausgeglichen.

#### Die Röstung in feststehenden Flammöfen mit Hülfe von Maschinenkraft.

Von den feststehenden Flammöfen, bei welchen die Bewegung des Erzes mit Hülfe von Maschinenkraft erfolgt, sind zu nennen der Ofen von O'Harra, verbessert durch Allen-Brown, der Ofen von Hixon, von Keller-Gaylord-Cole, von Ropp, von Spence, von Wethey, von Parkes, von Pearce und der Hufeisenofen von Brown.

Der Ofen von Stetefeldt, ein Schachtflammenofen, in welchen das pulverförmige Erz durch eine mechanische Füttervorrichtung aufgegeben wird und dann frei im Schachte herabfällt, hat sich ausgezeichnet für die chlorirende Röstung von Silbererzen bewährt. Für die oxydirende Röstung von Kupfererzen hat er dagegen bislang noch keine Anwendung gefunden.

#### Der Ofen von O'Harra

ist von den Flammöfen zur Röstung von Kupfererzen gegenwärtig der leistungsfähigste, indem er im Stande ist, in 24 Stunden gegen 30 t Kupfererze abzurösten.

Derselbe stellt einen Heerdflammenofen mit zwei übereinander liegenden Heerden dar, über welche in bestimmten Abständen von einander an zwei Ketten ohne Ende befindliche Röstkrähle geführt werden. Die letzteren, welche je die Hälfte der Heerdbreite einnehmen, bewirken nicht nur das Durchrühren der Massen, sondern führen dieselben auch langsam über beide Heerde und tragen sie am Ende des unteren Heerdes aus. Die Räder, auf welchen die Ketten ohne Ende laufen, befinden sich ausserhalb des Ofens. Um die Krählvorrichtungen — es sind in Gestalt eines Pfluges stehende Platten von Eisenblech — über beide Heerde führen zu können, sind die letzteren an ihren schmalen Seiten bzw. an ihren beiden Enden mit beweglichen Thüren aus Eisenblech versehen, welche beim jedesmaligen Durchgange eines Krähls durch den letzteren geöffnet werden und dann zurückfallen, um den Ofen zu verschliessen. Die Feuerung geschieht auf seitlich von den Heerden angebrachten Rostfeuerungen, deren Zahl bei grossen Oefen bis 8 beträgt (4 für den unteren Heerd und 4 für den oberen Heerd). Die Füchse befinden sich gleichfalls zur Seite der Heerde. Die Luftzuführung erfolgt durch seitliche verschliessbare Oeffnungen in den Heerden.

Bei dem älteren O'Harra-Ofen, welcher in der nachstehenden Fig. 52 dargestellt ist, läuft eine Kette ohne Ende über zwei unter einander liegende Heerde. Beim Stillstande des Betriebes liess man die Kette in eine auf jedem Heerde angebrachte Längsrinne sinken, um sie zu schützen. Bei dieser Einrichtung des Ofens wurde indess in Folge der Berührung

des Eisens mit den glühenden Schwefelmetallen und der Reibung der letzteren an den Kettengliedern eine rasche Abnutzung der Kette hervorgerufen und der Betrieb erheblich vertheuert. Dabei wurde der Heerd durch die Krähle derartig beschädigt, dass er nicht über 18 Monate hielt.

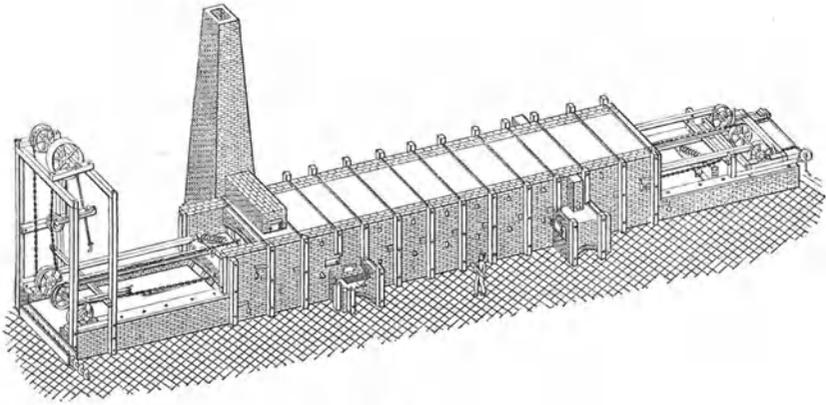


Fig. 52.

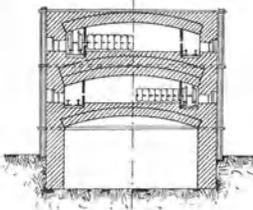


Fig. 53.

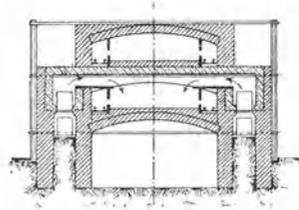


Fig. 54.

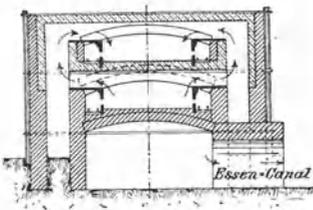


Fig. 55.

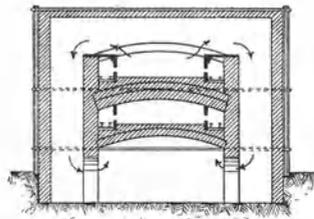


Fig. 56.

Bei den neuen, von Brown und Allen verbesserten Oefen dieser Art, wie sie von der Maschinenfabrik Fraser & Chalmers in Chicago gebaut werden, laufen die Ketten ohne Ende nicht mehr auf den Heerden, sondern zu beiden Seiten derselben in Längscanälen. In diesen Canälen befinden sich Schienengeleise, auf welchen kleine, mit den Ketten verbundene Wagen laufen. Die Canäle besitzen in der dem Heerde zugekehrten langen

Seite einen Schlitz. Die pflugartigen Krählvorrichtungen, deren 6 auf jedem Heerde laufen und in  $3\frac{3}{4}$  Minuten einen Umlauf vollenden, und welche je eine Hälfte des Heerdes bestreichen, sind durch eine Eisenstange mit den gedachten Wagen verbunden. Diese Verbindung sowohl wie die Bewegung des Pfluges durch den Ofen ist durch den gedachten Schlitz ermöglicht.

Die Einrichtung des O'Harra-Brown-Allen-Ofens, wie ihn der Verfasser in Montana (Butte) und auf den Argo works (Colorado) in Anwendung gesehen hat, ist aus den Figuren 53 bis 59 ersichtlich. Fig. 53 zeigt die beiden Längscanäle an den langen Seiten jedes Heerdes, die Wagen in demselben und die mit den letzteren verbundenen Krählvorrichtungen. Auch ist aus derselben die Zuführung der Luft zu den Erzen

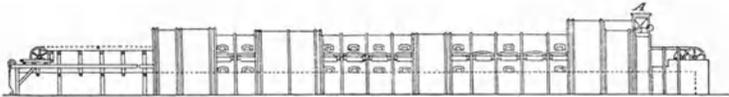


Fig. 57.

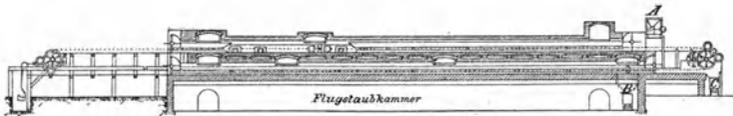


Fig. 58.

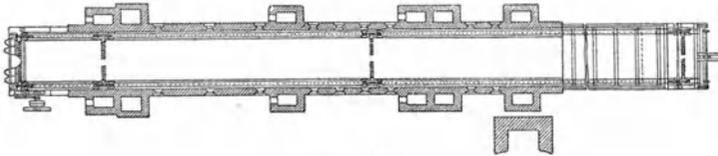


Fig. 59.

ersichtlich. Dieselbe tritt durch Oeffnungen in den langen Seitenwänden der Heerde in die gedachten Längscanäle und durch den Längsschlitz der letzteren auf die Heerde.

Fig. 58 zeigt den Weg, welchen das Erz über die Heerde macht. Dasselbe wird durch eine automatische Aufgebearbeitung bei A auf den Heerd gebracht, fällt am Ende des oberen Heerdes durch einen Schlitz auf den unteren Heerd und gelangt von dem letzteren entweder durch einen Schlitz bei B oder durch eine Oeffnung am Ende des Heerdes in einen Wagen. Die Feuerungen sind aus den Figuren 55, 56, 58 und 59 ersichtlich. Die Feuergase ziehen von den Heerden abwärts in eine Flugstaubkammer und aus der letzteren in den Schornstein. Die äussere Ansicht des Ofens ergibt sich aus der Figur 57.

Auf den von dem Verfasser besuchten Butte & Montana works in Butte, Montana, wurden in einem O'Harra-Ofen, bei welchem die Ketten

ohne Ende noch auf dem Heerde laufen, von  $29\frac{1}{4}$  m Heerdlänge i. L., 2,44 m Heerdbreite i. L. bei 0,1016 m hoher Lage der Erze mit 8 Feuerungen- (4 für den oberen Heerd, 4 für den unteren Heerd) 25 t Erze in 24 Stunden von 30% auf 7% Schwefel bei einem Verbräuche von 2 t Kohlen (ohne die Kohlen für den Kraftverbrauch) abgeröstet.

Auf den Werken der Montana Ore Purchasing Company und der Butte and Boston Mining Company in Montana sind die Heerde je 2,74 m breit und 27,4 m lang. Ein jeder Ofen setzt in 24 Stunden 50 t ziemlich grobes Erz durch, welches im Durchschnitte enthält:

Kupfer	12,2	%
Eisen	31,9	-
Schwefel	41,2	-
Kieselsäure	10,6	-
Silber	0,012	-

Der Schwefel wird auf 7 bis 8% abgeröstet. Der Brennstoffverbrauch beträgt 3,2 cords Holz (1 cord = 3,568 cbm). 8 Oefen werden durch 2 Röster bedient. Ausserdem ist 1 Arbeiter für die Heizung von je 2 Oefen erforderlich.

Zur Bewegung der Röstkrähle genügen 2 Pferdekraft pro Ofen und Tag.

Die Gesamtkosten eines Ofens mit Einschluss der Erdarbeiten belaufen sich in Butte auf 6000 Dollars. (Peters a. a. O. p. 203.)

Der O'Harra-Ofen hat die Vortheile einer guten Abröstung, eines hohen Durchsetzquantums, eines geringen Brennstoffaufwandes und sehr geringer Arbeitslöhne. Dagegen hat er die Nachtheile erheblicher Reparaturkosten in Folge der Abnutzung der dem Feuer ausgesetzten Eisentheile, einer Abkühlung der Ofenenden beim Oeffnen der beweglichen Thüren und einer Stockung des Zuges in Folge des nämlichen Umstandes. Er steht in den Vereinigten Staaten in Anwendung.

#### Der Ofen von Hixon<sup>1)</sup>.

Dieser Ofen stellt eine Verbesserung des O'Harra-Ofens dar und ist so eingerichtet, dass er durch die Abhitze eines mit demselben zu verbindenden Schmelzflammpfens geheizt werden und dass das zu schmelzende Röstgut in heissem Zustande in diesen Schmelzflammpfen eingetragen werden kann. Zur Vermeidung der Abnutzung der Eisentheile sind, wie Fig. 60<sup>2)</sup> darlegt, unter jedem Heerde je zwei gusseiserne Rohre a angebracht, in welchen sich die auf Rädern ruhenden Gestelle mit den an denselben angebrachten Trägern für die Röstkrähle und die Drahtseile

<sup>1)</sup> Notes on lead and copper smelting by Hiram W. Hixon p. 58. New York and London 1897.

<sup>2)</sup> Hixon a. a. O. p. 62.

zur Bewegung dieser Gestelle befinden. Die Rohre a besitzen oben einen in der Längsrichtung des Heerdes verlaufenden Schlitz, durch welchen die Träger für die Röstkrähle hindurchgehen und so die Bewegung der letzteren in der Längsrichtung des Heerdes ermöglichen. Um eine Abkühlung der Heerdenden und eine Stockung des Zuges auf den Heerden zu vermeiden, bestreichen die Krähle nicht beide Heerde, sondern bewegen sich auf je einem Heerde vorwärts und rückwärts. Sie bleiben daher innerhalb des Ofens. Die nähere Einrichtung des diese Krähle tragenden Gestelles, der Blätter der Krähle und der Stellung derselben ist aus den Figuren 61 und 62 ersichtlich<sup>1)</sup>. Beim Hingange werden vermittelst des Seiles und eines Hebelarmes die Blätter in die Stellung x

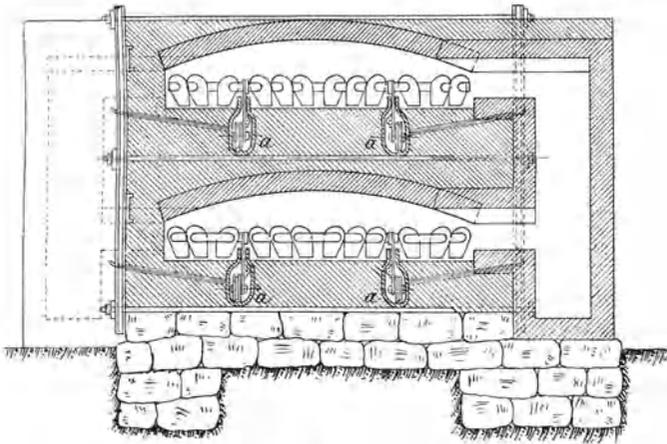


Fig. 60.

gebracht und bestreichen das Erzpulver, während sie beim Rückgange des Krähls in die Stellung y gebracht werden, so dass sie sich oberhalb der Erzsicht befinden. Das Erz wird bei der Bewegung der Krähle auf dem oberen Heerde vorgeschoben und schliesslich durch einen Schlitz auf den unteren Heerd gestürzt, auf welchem sich die Krähle in entgegengesetzter Richtung bewegen. Der untere Heerd ist bis über den Schmelzflammpfen verlängert, so dass das heisse Röstgut am Ende desselben in die Aufgebetrichter des ersteren eingetragen wird. — Dadurch dass die gedachten Gusseisenrohre an beiden Enden offen sind, hat die Luft Gelegenheit, abkühlend auf die hier befindlichen Eisentheile einzuwirken und dann zu dem Erz zu gelangen.

Die Verbindung des Röstofens mit dem Flammofen ist aus den Figuren 63 und 64 ersichtlich<sup>2)</sup>. Die Abhitze des Flammofens a kann je nach

<sup>1)</sup> Hixon a. a. O. p. 63.

<sup>2)</sup> Hixon a. a. O. p. 60 u. 61.

der Stellung der Schieber sowohl zu beiden Längsseiten über die Heerde als auch direct in den Hauptessencanal H geleitet werden.

Der im Schmelzflamofen erhaltene Kupferstein kann, wie aus Fig. 64 ersichtlich ist, in Gefäße gegossen und aus denselben direct in den Converter eingelassen werden.

Ueber die Anwendung und Erfolge des Hixon-Ofens ist bis jetzt noch nichts bekannt geworden.

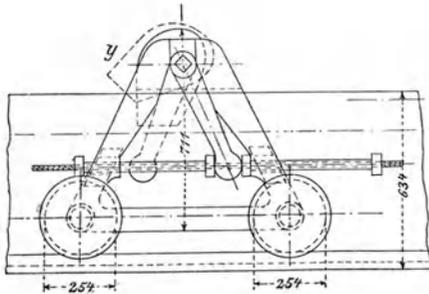


Fig. 62.

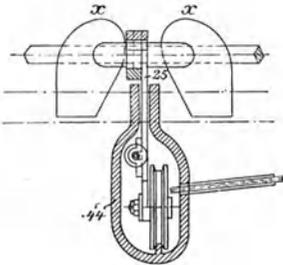


Fig. 61.

#### Der Ofen von Keller-Gaylord-Cole<sup>1)</sup>.

Dieser Ofen, ein verbesserter Spence-Ofen, stellt, wie die Fig. 65 darlegt, einen aus zwei gleichen Hälften bestehenden Etagen-Röstofen mit rechteckigen, langgestreckten Heerden dar, dessen Röstkrähle durch eine zwischen den beiden Hälften befindliche und denselben gemeinschaftliche Vorrichtung bewegt werden. Jede Ofenhälfte besitzt fünf übereinander liegende Heerde und über dem obersten Heerd noch einen Trockenheerd. Die Röstkrähle sind an Armen befestigt, welche durch den Längsseiten je zweier in dem nämlichen Niveau liegender Heerde parallel laufende Schlitze hindurchgehen, so dass durch einen Arm stets je zwei Röstkrähle bewegt werden. Die Röstkrähle selbst besitzen zwei um 180° gegen einander verwendete Reihen alternirend gestellter Zinken. Dieselben können um 90° gedreht werden, so dass entweder die unteren Zinken im Erzpulver stehen, während die oberen in die Luft ragen, oder beide Reihen von Zinken horizontal liegen und von jeglicher Berührung mit dem Erze ausgeschlossen sind. Dadurch, dass die Drehung stets in der nämlichen Richtung geschieht und dass die Zinken der beiden Reihen alternirend gestellt sind, wird das gesammte Erz eines jeden Heerdes aufgewühlt und fortbewegt. Die Röstkrähle jedes Heerdes werden zuerst hin und dann zurück bewegt. Beim Hingange bestreichen die Zinken das Erz, während sie beim Rückgange in Folge der Drehung des Röstkrähls um 90° horizontal über dem Erze liegen. In Folge der Drehung und alternirenden

<sup>1)</sup> Peters a. a. O. p. 214.

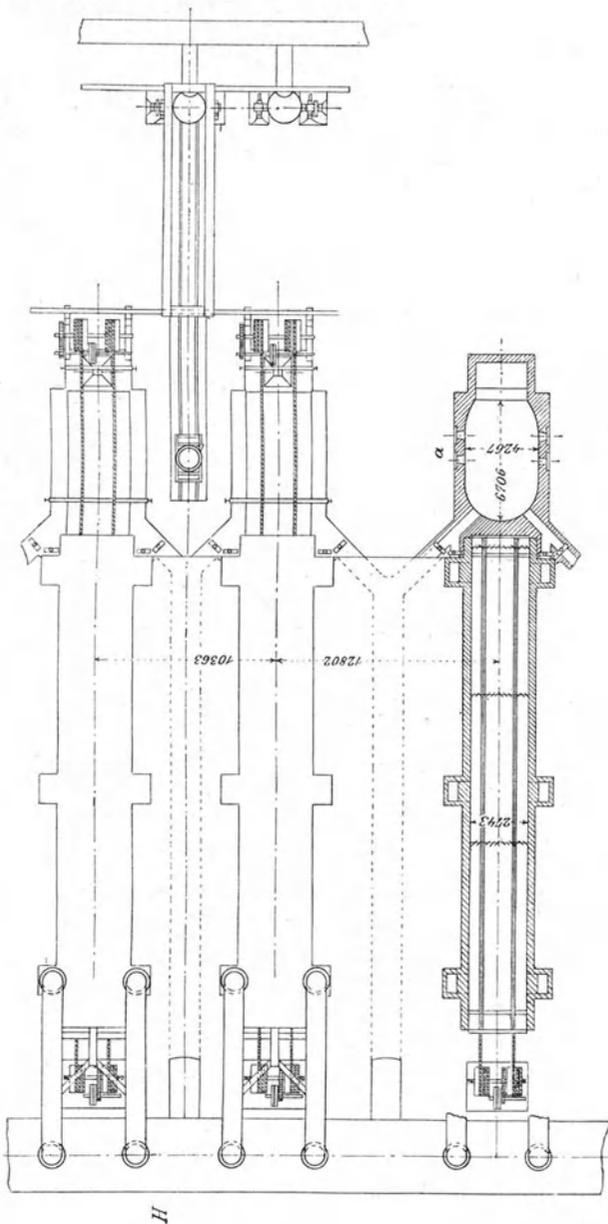


Fig. 63.

Stellung der Zinken bewegen sich dieselben abwechselnd durch die Rücken und Furchen des Erzes. — Das rohe Erz wird durch cannellirte Walzen am oberen Ende des Ofens aufgegeben und wandert dann über die einzelnen (an den betreffenden Enden mit Schlitz versehenen) Herde, bis

es in geröstetem Zustande in einen unter dem untersten Herde befindlichen Wagen fällt. Die Bewegung der an Wagengestellen befestigten

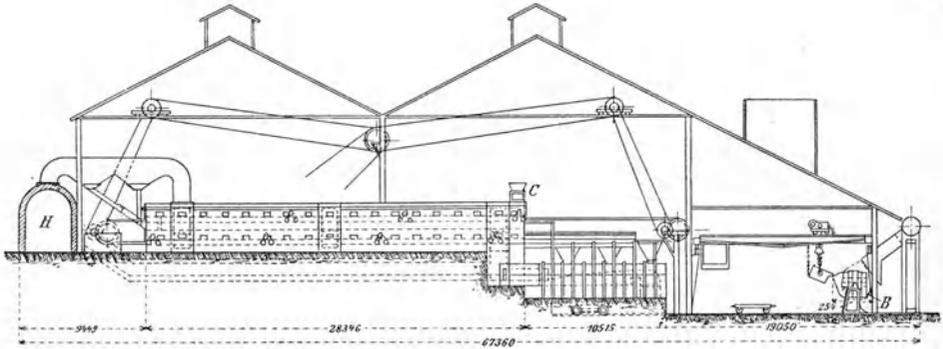


Fig. 64.

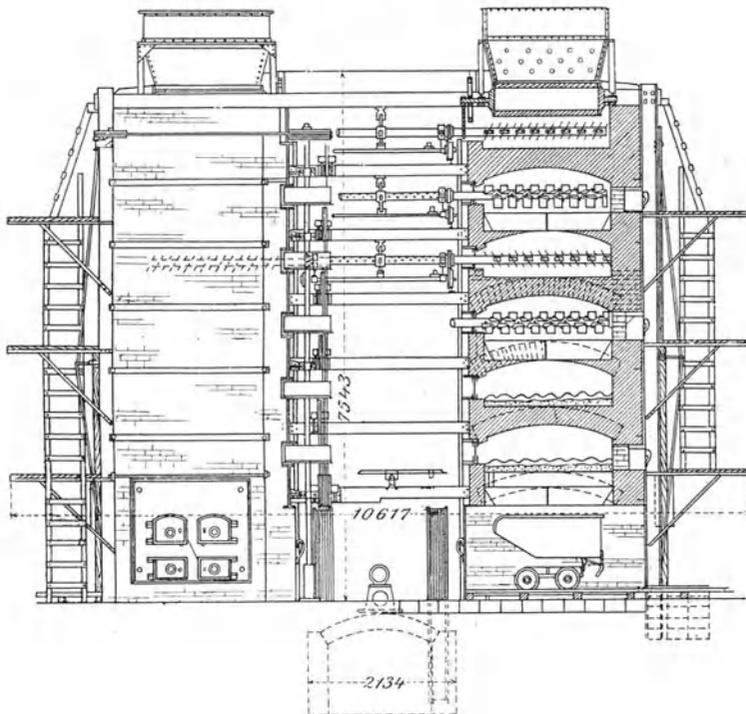


Fig. 65.

Krählarme geschieht durch über Rollen und ein grosses Treibrad laufende Drahtseile. Auf der Welle des letzteren ist ein Zahnrad angebracht, in welches eine durch hydraulischen Druck bewegte Zahnstange eingreift

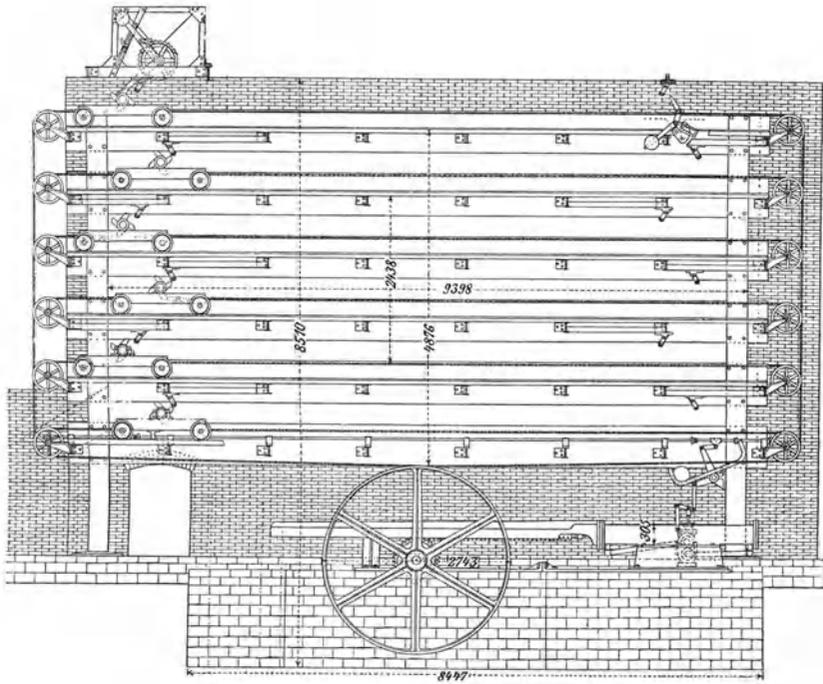


Fig. 66.

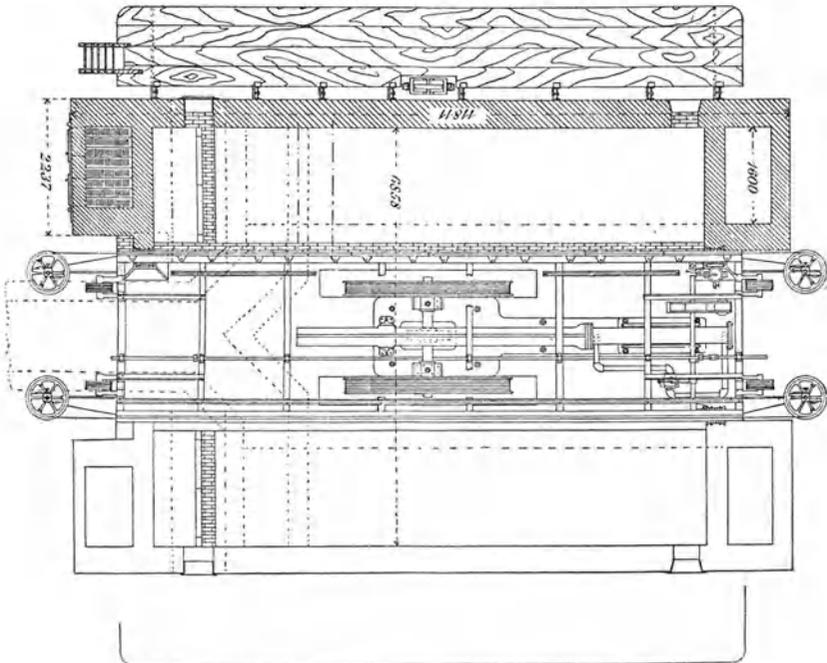


Fig. 67.

(Figuren 66 und 67). Die Schlitzte, durch welche die Krählarne hindurchgehen, werden durch Stahlbänder, welche sich auf horizontalen Rollen am Ende jedes Heerdes auf- bzw. abwickeln und durch Federn straff gehalten werden, geschlossen (Figuren 65, 67, 68).

Die einzelnen Heerde liegen 3 Fuss vertical übereinander. Das Mauerwerk derselben nimmt eine grosse Menge von Wärme auf. Durch die Ausstrahlung derselben wird eine erhebliche Menge von Brennmaterial erspart.

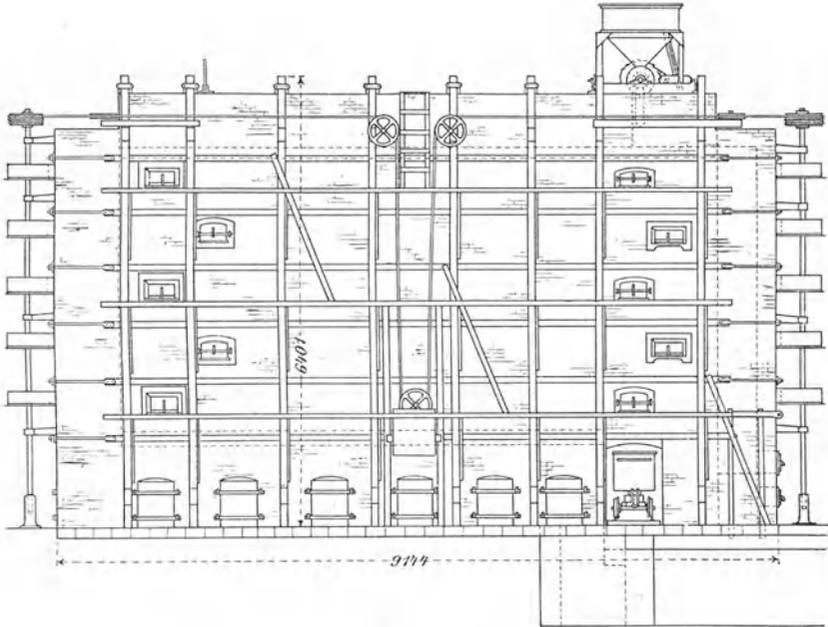


Fig. 68.

Jeder Heerd hat einen Rost (von 4 Fuss Länge und 2,5 Fuss Breite). Die Feuergase desselben bestreichen indess nur den obersten Heerd, um die auf demselben liegenden Erze auf die Entzündungstemperatur zu erhitzen. Auf den unteren Heerden geht die Röstung ohne Brennstoff (bis auf 8 bis 10%) Schwefelgehalt des Röstgutes vor sich.

Nach Keller<sup>1)</sup> haben die auf den Parrotwerken bei Butte (Montana) zur Röstung kommenden Erze die nachstehende Zusammensetzung:

Kupfer	9,8	%
Eisen	33,8	-
Kieselsäure	13,3	-
Schwefel	41,2	-
Silber	0,027	- (8 Unzen per ton)
	<u>98,127</u>	%

<sup>1)</sup> Peters a. a. O. p. 216.

In 24 Stunden werden 45 t dieser Erze mit  $\frac{3}{4}$  t Kohle von 18% Aschengehalt auf 8 bis 10% Schwefel abgeröstet. Zur Bedienung von 3 Öfen in der 12 stündigen Schicht ist 1 Arbeiter erforderlich, welchem die Feuerung und die Instandhaltung der Maschinerie obliegt. (Die Kosten der Zufuhr der Erze auf die Aufgebearbeitung und der Abfuhr der gerösteten Erze sind nicht angegeben.) Der Kraftbedarf zum Betrieb der Maschinen beträgt 2 Pferdekraft pro Ofen. Die Reparaturkosten, hinsichtlich welcher Peters ein sicheres Urtheil abzugeben ausser Stande ist, werden von Keller (a. a. O. p. 217) auf 2,78 cents pro Tonne Erz angegeben.

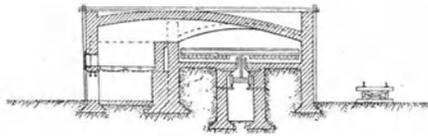


Fig. 69.

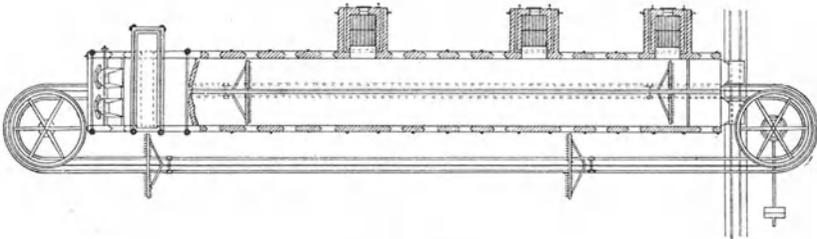


Fig. 70.

Die Gesamtkosten der Einrichtung eines Ofens betragen in Butte 10 000 Dollars. Die Gesamtkosten der Röstung von 1 t rohem Erz in Butte werden zu  $20\frac{1}{2}$  cents angegeben.

Weiteres über diese Öfen, deren schwierigster Punkt die Reparaturkosten der Eisentheile sind, ist dem Verfasser nicht bekannt geworden.

#### Der Ofen von Ropp.

Dieser Ofen stellt einen langgestreckten Ofen mit einem einzigen rechteckigen Heerde dar, auf welchem sich in bestimmten Entfernungen von einander 4 Röstkrähle bewegen. Jeder Röstkrähl ist durch einen senkrechten Arm an einem vierrädigen Wagen befestigt, welcher in einem Canale unter der Heerdmitte in der Längsaxe des Heerdes läuft. Dieser Canal steht durch einen entsprechenden Längsschlitz in seiner ganzen Länge mit dem Heerde in Verbindung (Figuren 69, 70). Der Canal hat solche Abmessungen, dass ein Mann zur Vornahme von Reparaturen bequem in denselben hineingelangen kann. Die Krählarne sind so eingerichtet, dass jede Hälfte derselben für sich gestellt werden kann, und dass die Zinken,

welche um  $45^{\circ}$  gegen die Krählarne geneigt sind, das Erz in geeigneter Weise bestreichen. Die Wagen sind an einem durch Maschinenkraft bewegten Stahldrahtseil ohne Ende befestigt. Durch an den beiden kurzen Enden des Ofens aufgestellte horizontale Scheiben wird der Lauf des Seils derart geregelt, dass die Wagen aus dem Heerdcanale in das Freie treten und hier auf parallel der Längsaxe des Ofens gelegten Schienen entlang der einen langen Seite desselben von dem einen Ende bis zum anderen Ende geführt werden, von welchem letzteren aus sie wieder in den Heerdcanal gelangen (Fig. 70). Den nämlichen Weg machen die an den Wagen befestigten Röstkrähle und werden auf demselben abgekühlt, so dass sie beim Wiedereintritt in den Heerdraum durch die Hitze desselben nicht leiden. Die Zahl der Rostfeuerungen beträgt je nach der Art des Brennstoffs 3 bis 4. Dieselben befinden sich an der freien langen Seite des Heerdes (Fig. 69). Das Erz wird durch eine mechanische Aufgebearbeitung an dem einen Ende des Heerdes aufgegeben, durch die Krähle vorwärts geschoben und an der entgegengesetzten Seite in Wagen ausgelesen. Die Feuer- und Röstgase durchziehen den Ofen in entgegengesetzter Richtung wie das Erz und treten durch den Fuchscanal in den Essencanal. Der Ofen ist an den beiden Enden durch Klappthüren geschlossen und besitzt wie die Fortschaufelungsöfen an beiden langen Seiten Arbeitsöffnungen. Die Länge des Heerdes i. L. beträgt 45,7 m, die Breite 4,26 m. Kleinere Öfen besitzen Heerde von 30,4 m Länge und 4,26 m Breite bzw. von 32 m Länge und 3,3 m Breite.

Dieser Ofen steht für die Röstung von Zink- und Bleierzen in Australien und von kupferhaltigen pyritischen Golderzen in den Vereinigten Staaten in Anwendung.

Der Kraftaufwand für den Betrieb des Ofens beträgt bei der erstgedachten Heerdgrösse 6 bis 8 Pferdekraft, bei den kleineren Heerden 4 bis 5 Pferdekraft. Der Umlauf eines Wagens dauert bei den grösseren Öfen 5 Minuten, bei den kleineren Öfen  $3\frac{1}{2}$  Minuten. Das Erz bleibt 6 bis 8 Stunden im Ofen. In 24 Stunden werden in den grösseren Öfen 70 t kupferhaltige Pyrite, in den kleineren Öfen bis 50 t abgeröstet. Auf 1 t Erz werden  $\frac{1}{16}$  bis  $\frac{1}{10}$  t Kohlen verbraucht. Die Bedienungsmannschaft eines Ofens beträgt  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{2}{3}$  Mann in der Schicht.

#### Der Ofen von Spence.

Dieser Ofen unterscheidet sich von dem p. 71 beschriebenen eigentlichen Spence-Ofen lediglich dadurch, dass er mit einem Roste versehen ist. Ein von Hammond verbesserter Ofen dieser Art mit 4 Heerden steht nach Peters<sup>1)</sup> auf der Great Treadwell Mill, Douglas Island, Alaska, zum Rösten goldhaltiger Schliche für den Plattner'schen Chlorationsprozess in Anwendung. Sechs Doppelöfen rösten in 24 Stunden 18 bis 20 t gold-

<sup>1)</sup> a. a. O. p. 222.

haltiger Schliche bei einem Aufwand von  $\frac{1}{8}$  cord Holz pro Tonne Erz todt. Zur Bedienung von 6 Doppelöfen pro Schicht sind 2 Mann erforderlich.

Die eisernen Röstkrähle halten 2 Jahre, beim Rösten mit Salz aber nur  $\frac{1}{2}$  Jahr.

#### Der Ofen von Wethey

ist ähnlich eingerichtet wie der Ofen von Keller und Gaylord und in Fig. 71 doppelheerdig, in Fig. 72 einheerdig dargestellt.

Derselbe besteht aus 4 übereinander liegenden Heerden, welche von durch Maschinenkraft angetriebenen Röstkrählen bestrichen werden. Die letzteren sind an einer Kette ohne Ende befestigt, welche je zwei unter einander befindliche Heerde durchzieht. Es haben deshalb die beiden oberen Heerde eine gemeinschaftliche Kette ohne Ende und ebenso die beiden unteren Heerde.

Der doppelheerdige Ofen (Fig. 71) ist in ein Eisengerüst eingebaut. Die Heerde besitzen an den einander zugekehrten langen Seiten Schlitz, durch welche die je zwei in einer Ebene sich bewegenden Krählen gemeinsame Querstange  $j$  hindurchgeht. Dieselbe ist an auf Schienen laufenden Rädern befestigt und wird durch eine Kette ohne Ende fortbewegt. Die Krähle schieben das auf dem oberen Heerde befindliche Erz allmählich vorwärts, bis es durch einen am Ende desselben befindlichen Schlitz auf den nächst unteren Heerd fällt. Die Krähle selbst gelangen nun durch Klappthüren aus dem Ofen und werden durch die Kette ohne Ende in den nächst unteren Heerdraum geführt. Sie schieben das dort befindliche Erz in entgegengesetzter Richtung wie auf dem oberen Heerde allmählich vorwärts, bis es an dem Ende des Heerdes wieder durch einen hier angebrachten Schlitz auf den nächst unteren Heerd fällt. Während die Krähle des ersten Systems nun auf den oberen Heerd zurückkehren, wird das Erz durch die an der zweiten Kette ohne Ende befestigten Krähle über die beiden unteren Heerde geführt und schliesslich aus dem untersten Heerde ausgetragen. Der Schlitz, durch welchen die gedachte Querstange  $j$  hindurchreicht, wird durch eine Reihe von kleinen Klappthüren, welche durch die Querstange gehoben werden, geschlossen. In der Figur befindet sich die Feuerung in der Höhe des zweitobersten Heerdes und die Feuergase machen den entgegengesetzten Weg wie das Erz. Bei den neuesten Oefen und bei schwefelreichen Erzen hat man auch die Feuerung in die Höhe des obersten Heerdes gelegt und die Feuergase in der nämlichen Richtung wie das Erz durch den Ofen geführt. Dieser Fall trifft für Kupfererze, welche nur bis zu einem bestimmten Grade abgeröstet werden sollen, zu. Bei Erzen, welche todt geröstet und bis auf einen geringen Schwefelgehalt abgeröstet werden sollen, bringt man besser eine Feuerung in der Ebene des untersten Heerdes und eine zweite in der Ebene des zweitobersten Heerdes an und lässt die Feuergase den entgegengesetzten

Weg nehmen wie das Erz. Die Flamme der unteren Feuerung lässt man nur die beiden unteren Heerde, die der oberen Feuerung nur die beiden oberen Heerde bestreichen und führt die Verbrennungs- bzw. Röstgase getrennt ab.

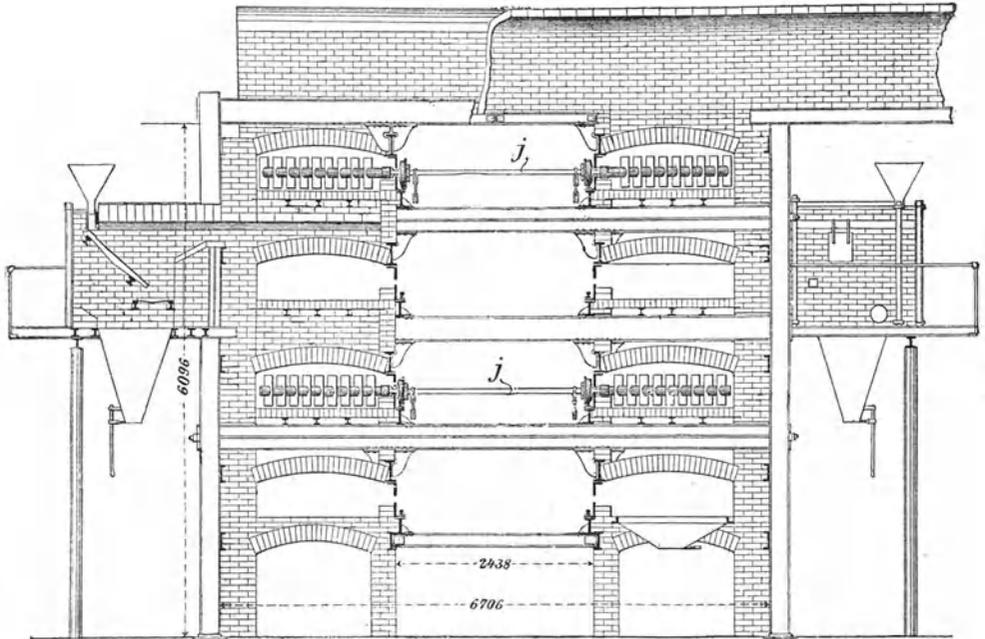


Fig. 71.

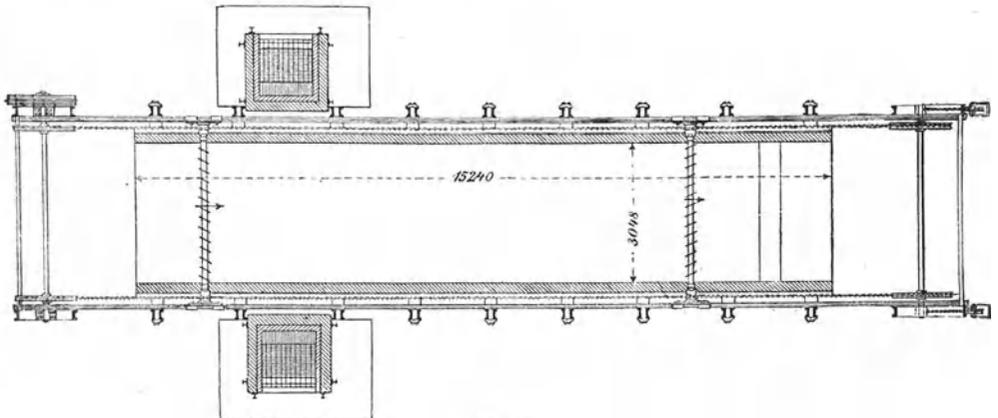


Fig. 72.

Der Ofen auf den Butte Reduction works bei Butte City, Montana, hat 4 Heerde von je 15,24 m Länge und 1,52 m Breite, sowie 4 Rostfeuerungen. Jeder Rost ist 0,965 m lang und 0,838 m breit. Die Zeit

des Umlaufs eines Krähls über 2 Heerde beträgt 185 Secunden. Das der Röstung unterworfenen Erz ist ein Gemenge von Pyrit, Kupferkies und Zinkblende mit 10% Kieselsäure, 35% Eisen, 10% Kupfer, 5% Zink und 40% Schwefel. Dasselbe liegt in einer Schicht von 0,1016 m Stärke auf dem oberen Heerde und bleibt 8 bis 10 Stunden im Ofen. In 24 Stunden werden 45 t desselben auf 8% Schwefel abgeröstet bei einem Aufwande von 11% Steinkohle vom Gewichte des rohen Erzes und bei einem Mann Bedienung in der Schicht.

Der in Fig. 72 dargestellte Ofen mit nur einer Reihe unter einander liegender Heerde hat an jeder langen Seite einen Schlitz, durch welchen die Krählarne hindurchreichen. Die Enden derselben sind an auf Schienen laufenden Wagen befestigt. Diese Einrichtung gestattet, den Heerd 3 bis 3,6 m breit zu machen. Zum Betriebe des Ofens sind 2 Pferdekräfte erforderlich.

#### Der Ofen von Parkes

ist ein Flammofen mit zwei über einander liegenden kreisförmigen Heerden. Durch den Ofen geht eine stehende eiserne Welle, an welcher sich Röstkrähle befinden. Beim Rotiren der Welle werden die beiden Heerde von den Röstkrählen bestrichen.

Die Einrichtung eines älteren Parkes-Ofens ergibt sich aus der nachstehenden Fig. 73. a ist der untere Heerd, welcher 3,77 m Durchmesser besitzt; b ist der obere Heerd, n die Rostfeuerung (1,26 m lang und breit), o die Feuerbrücke; m ist die Welle mit den Krählen für jeden Heerd; k k sind Arbeitsöffnungen der beiden Heerde. Das Röstgut kann durch einen Canal von dem oberen Heerde auf den unteren Heerd gestürzt werden. Die Feuergase treten von dem unteren Heerde durch einen Canal auf den oberen Heerd und von diesem durch den Fuchs q in die Esse r.

Anstatt zweier Heerde wendet man wohl auch einen einzigen Heerd an und führt vermittelt eines Ventilators durch die hohlen Röstkrähle bzw. durch die Zinken derselben Luft in den Heerd. In einem derartigen Ofen von 3 m Durchmesser wurden in Eitorf in 24 Stunden 4—5 t Erz abgeröstet.

Die Leistung der vorbeschriebenen Flammöfen und der rotirenden Cylinder ist grösser als die Leistung der gedachten Oefen. Sie werden deshalb nur da angewendet, wo es sich um eine sehr sorgfältige Röstung handelt (z. B. bei Ziervogel's Prozess in Mansfeld).

#### Der Ofen von Pearce.

Dieser Ofen besitzt einen ringförmig gebogenen Heerd, dessen beide Enden nicht ganz zusammenstossen. An dem einen Ende wird das Erz aufgegeben und durch 2 an den Armen einer Nabe befestigte Röstkrähle allmählich nach dem anderen Ende vorgeschoben, wo es ausgetragen wird. Die Nabe bewegt sich um eine stehende Säule im Centrum des von dem

ringförmigen Heerde umgebenen inneren Raumes. Die hohlen, innerlich durch kalte Luft gekühlten, beiden Krählarne reichen durch einen in der Innenwand des Ringheerdes ausgesparten Schlitz in den Heerd hinein. Dieser Schlitz wird durch ein mit den Krählarne sich drehendes Stahlband ohne Ende, welches fest an den ersteren angepresst wird, so geschlossen, dass der Eintritt kalter Luft in den Heerdraum durch denselben ausgeschlossen ist. Die Feuerungen (2 bis 3) sind an der Aussen-

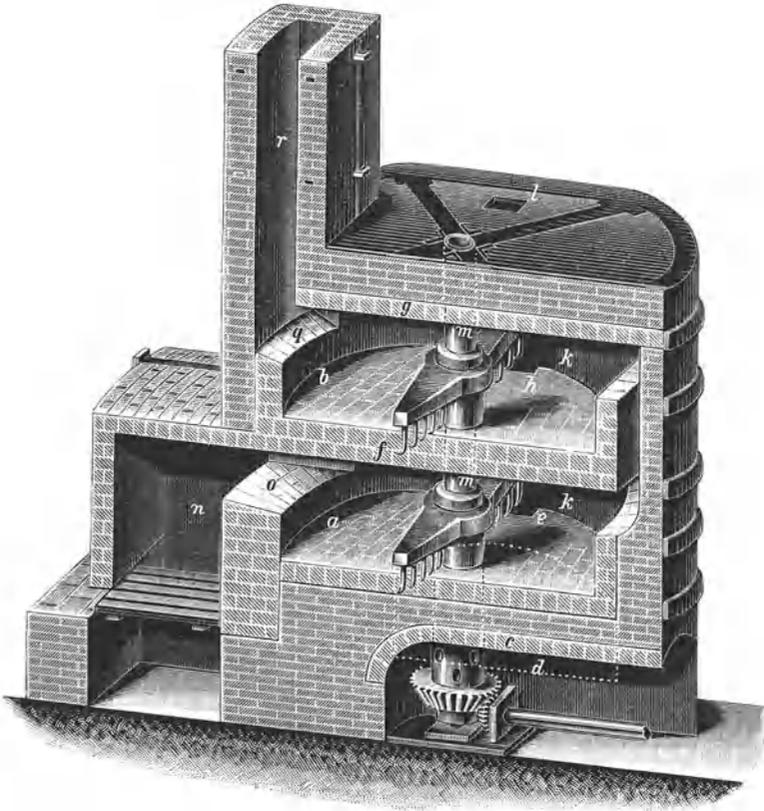


Fig. 73.

seite des Ofens angebracht. Durch den Rost der Feuerungen wird der grössere Theil der erforderlichen Oxydationsluft in den Heerdraum eingeblasen. Der andere Theil der erforderlichen Luft wird durch die hohlen Krählarne eingeführt. In Folge dieser Einrichtung werden die Eisentheile des Ofens gekühlt, während gleichzeitig das Eintreten kalter Luft an anderen Stellen des Ofens verhindert wird.

Die Breite des Heerdes beträgt 1,82 bis 2,13 m. Der Durchmesser des inneren von dem Ofen umgebenen Raumes beträgt 5,943 m, der

Durchmesser des gesammten Ofens 11,07 m. Die Feuerungen ragen über den letzteren Durchmesser 1,828 m hinaus. Der ganze Ofen kann in einem Rechteck von  $12,801 \times 11,072$  qm Flächeninhalt aufgestellt werden.

Der obere Theil der inneren Heerdmauer ist an starken Balken aufgehangen, deren Enden einerseits durch die im Centrum des inneren Ofenraumes befindliche Säule, andererseits durch die äusseren Ofenmauern getragen werden. Der Ofen wird durch Ringe um die Aussenmauern und durch zwischen der Säule im Centrum und der Innenmauer angebrachte radiale Balken zusammengehalten. Das Erz wandert in 6 Stunden von dem einen Ende des Heerdes zum anderen und wird hiebei 540 Male (alle 40 Secunden einmal) von dem Krähl durchgerührt. Selbstverständlich kann diese Zeit je nach der Beschaffenheit des Erzes abgeändert werden. Der Umstand, dass das nach dem äusseren Theile des Heerdes zu liegende Erz einen längeren Weg zu machen hat, als das nach dem inneren Umfange zu liegende, beeinträchtigt die Gleichförmigkeit der Röstung nicht. Die den nach aussen liegenden Theil des Heerdes bestreichenden Krählzinken besitzen eine grössere Länge als die den inneren Heerdumfang bestreichenden Zinken, so dass das nach aussen hin liegende Erz in der nämlichen Zeit einen längeren Weg macht als das nach innen hin liegende Erz. Die Krählzinken sind Stahlplatten von 0,0063 m Stärke und halten bei der Röstung von Pyriterzen mit 44% Schwefel 6 Wochen aus. Die Krählarms sind Rohre von 0,1270 m Durchmesser i. L. und halten unter gleichen Bedingungen 1 Jahr aus. Sollen die Zinken erneuert werden, so wird der ganze Krähl von dem ausserhalb des gedachten Schlitzes sich bewegenden Armtheil losgelöst und dann durch ein Thor in der äusseren Heerdmauer herausgezogen, worauf sofort ein frischer Krählarms eingeführt wird.

Die Einrichtung des Ofens ist aus den Figuren 74 bis 82 ersichtlich<sup>1)</sup>. A ist der Heerd. Derselbe hat einen keilförmigen Ausschnitt B zum Austragen des Röstgutes. Unter dem Heerde läuft ein Flugstaubcanal C hin, welchen die Röst- und Verbrennungs-Gase in umgekehrter Richtung durchziehen wie die durch den Heerdraum ziehenden Gase. D und E sind die beiden Rostfeuerungen. Die Feuergase treten aus denselben über ein Schutzgewölbe in den Heerdraum und ziehen mit den Röstgasen durch einen absteigenden Canal in den Flugstaubcanal C. Aus den Figuren 78 und 79 ist der Schlitz in der Innenmauer des Heerdes ersichtlich, durch welchen die Krählarms H (Fig. 74 und 75) hindurchreichen. Dieselben sind an der um eine centrale Säule gelegten hohlen Nabe J befestigt. Die Säule ist unbeweglich und hohl. Durch die Höhlung derselben wird Luft in die Nabe J und aus der letzteren in die an dieselbe angeschlossenen hohlen Krählarms H geleitet. Der obere Theil der Innenmauer des Heerdes ist mit Hülfe der Steigbügel k und der Querbalken L an den 8 I-förmigen eisernen Trägern K aufgehangen (Fig. 74, 75). Die

<sup>1)</sup> Peters a. a. O. p. 206.

Krählarme sind durch die Eisenstangen *h* versteift. Die Bewegung derselben geschieht mit Hülfe eines Zahnradgetriebes durch zwei Räder, von welchen das grössere durch die Gleitrollen *n* (Fig. 74) in seiner richtigen Lage gehalten wird. Das Gewicht der Krählarme und des Treibmechanismus wird durch auf einem ringförmigen Geleise laufende konische

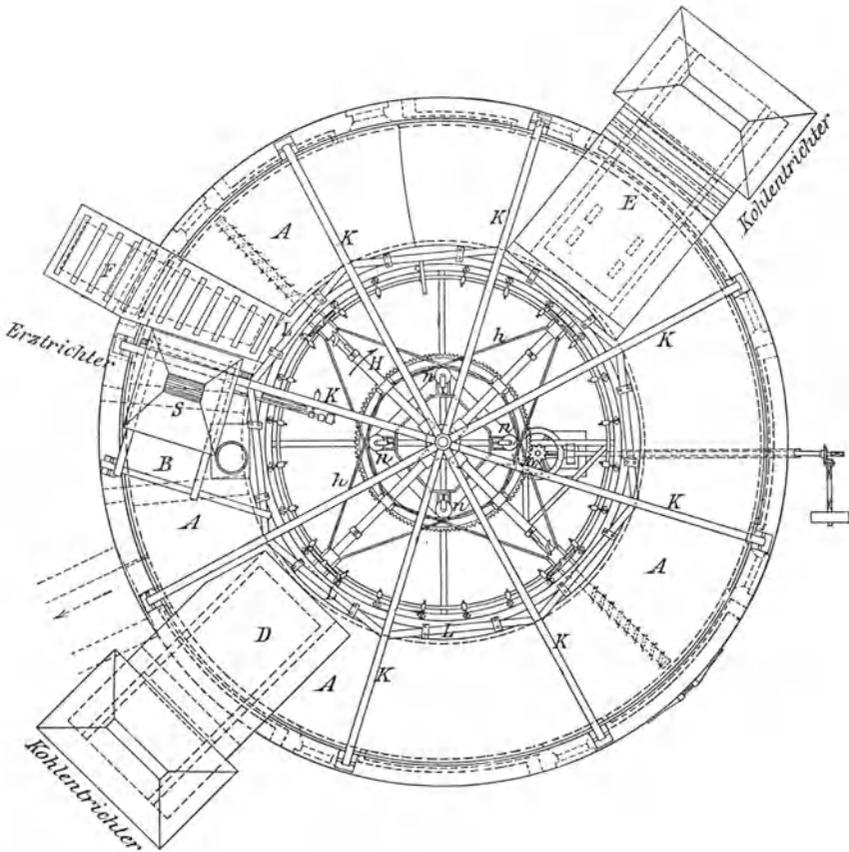


Fig. 74.

Rollen getragen, so dass die Nabe *J* in keiner Weise belastet ist (Fig. 74, 75). Die durch den Flugstaubcanal *C* durchgeführte Welle *p* ist zum Schutz gegen die Röstgase mit einem Eisenrohre *P* von 0,1270 m Durchmesser umgeben. (Fig. 74, 75.) Die Krählarme können der Abnutzung der Zinken entsprechend gestellt werden. Der Wind tritt durch das Rohr *R* und die hohle Säule in die Nabe *J*, aus welcher sie in die hohlen Krählarme *H* gelangt. Dieselben besitzen (Fig. 76) Oeffnungen und kleine Rohransätze, durch welche der Wind in den Heerdraum aus-

geblasen wird. Der letztere kühlt die der Hitze ausgesetzten Theile der Krählarne und auch (beim Eintritt in den Heerdraum) die Krähzinken, während er selbst vorgewärmt wird und so im Verein mit dem durch die Roste eingeführten Wind die Schwefelmetalle oxydirt. Auch wird noch ein Theil vorgewärmter Luft durch in der äusseren Heerdmauer ausgesparte Canäle in den Heerdraum geleitet. Auf dem ersten Theile des Heerdes, auf welchem das Erz angewärmt wird, ist noch keine Luft erforderlich. Dieselbe wird daher bei dem Aufgebetrichter für das Erz durch Ventile (Fig. 74 und 75) abgeschlossen.

Das Erz wird durch den Trichter S mit Hülfe einer automatischen Vorrichtung (Fig. 75) auf den Heerd aufgegeben und durch den Vertheiler e auf die Krähle gebracht. Dasselbe wird durch die Krähle allmählich fortbewegt und bei B in einem Wagen ausgezogen. Durch Eisenschienen

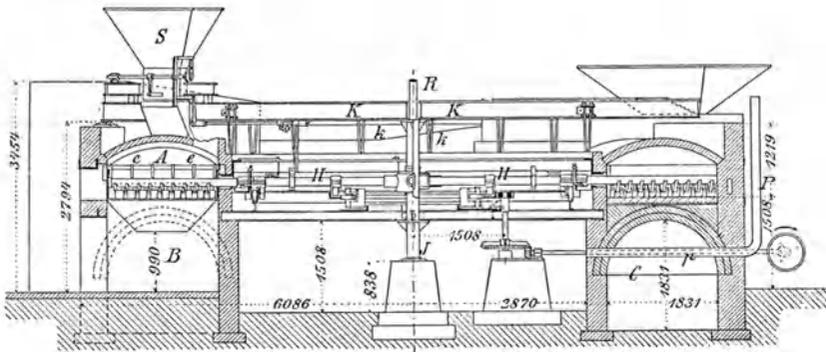
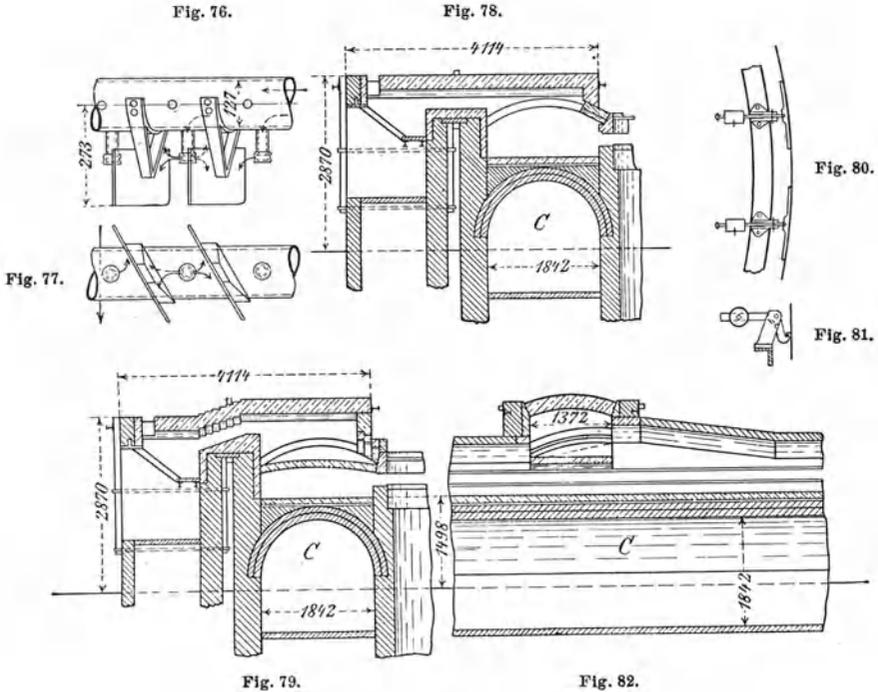


Fig. 75.

wird die Innenmauer des Heerdes abgesteift. Durch ein 0,3048 m hohes Stahlband wird der Schlitz des Heerdes verschlossen (Fig. 81 und 82). Dasselbe bewegt sich mit den Krählarne und wird durch mit Gewichten versehene zweiarmlige Hebel gegen die Wände des Schlitzes gepresst. Die Hebel drehen sich in Ständern, welche auf an die Krählarne angeschraubten, einen Ring bildenden Winkeleisen ruhen. Die Feuerungen besitzen Treppenroste (Fig. 78 und 79). Der Brennstoff (Steinkohle in Colorado) wird durch mit einer automatischen Füttervorrichtung versehenen Trichter aufgegeben. In der Nähe des Aufgebetrichters für das Erz ist ein Schutzgewölbe über dem Heerde angebracht, um das leicht schmelzbare frische Erz vor der Einwirkung der heissen Flamme zu schützen (Fig. 79). Es sind 4 Krählarne vorhanden, von welchen indess gewöhnlich nur 2 gebraucht werden. Ein über dem Austragsgewölbe angebrachter Schornstein dient zum Abführen der schädlichen Dämpfe.

Zum Betriebe der Maschinen für das Krählen und die Beschaffung des Gebläsewindes sind gegen 2 Pferdekräfte erforderlich.

Ausser den Oefen mit einem Heerd sind auch solche mit zwei übereinander liegenden Heerden gebaut worden, welche besonders hinsichtlich des Brennstoffverbrauchs sehr gute Ergebnisse geliefert haben sollen. (Colorado Smelting and Mining Company in Butte.) Man hat bei solchen Oefen auch die Krählarne mit einem Wassermantel umgeben. In diesem Falle muss die Oxydationsluft durch die Roste der Feuerungen



eingebblasen werden. (Die Abbildung eines zweiheerdigen Ofens findet sich Mineral-Industry 1897 für das Jahr 1896 p. 267.)

Die Pearce-Oefen stehen in Anwendung zu Denver, Pueblo und Butte in den Vereinigten Staaten.

Der Ofen erfordert in der 12 stündigen Schicht 1 Mann Bedienung.

Das Durchsetzquantum eines Ofens beträgt bei Pyritschlichen, welche ein Sieb mit 9 mm-Oeffnungen passirt haben und von 43 % Schwefel auf 6 bis 7 % Schwefel abgeröstet werden, in 24 Stunden 16 t bei einem Verbrauch von  $2\frac{3}{4}$  t Steinkohlen.

Bei der Röstung von zinkhaltigen Kupfererzschlichen (von der Gagnon Mine bei Butte) von der durchschnittlichen Zusammensetzung:

Kieselsäure	18,2 %
Eisen	20,3 -
Zink	14,85 -
Kupfer	11,29 -
Schwefel	11,33 -
Summe	<u>96,17 %</u>

auf 6 bis 7 % Schwefel betrug das Durchsetzquantum in 24 Stunden 15 t.

Bei Anwendung eines doppelheerdigen Ofens der Colorado Smelting and Mining Company zu Butte soll sich nach Williams<sup>1)</sup> das Durchsetzquantum um 80 bis 100 %, der Kohlenverbrauch dagegen nur um 33 % höher belaufen haben als bei den einheerdigen Oefen.

Die Gesamtkosten der Röstung in einem Pearce-Ofen werden<sup>2)</sup> zu 55,65 bis 62,5 cents per Tonne Erz angegeben. Sie betrugens beispielsweise bei einem Erz, welches von 36 auf 4,75 % Schwefel abgeröstet wurde, an

Arbeitslohn	9,73 cents
Steinkohlen	31,95 -
Reparaturen	0,69 -
Kraft und Oel	7,76 -
Zinsen für den Ofen (6 % jährlich)	<u>5,52 -</u>
	55,65 cents per ton

Die Kosten eines Ofens zu Argo bei Denver betragen einschliesslich der Patentabgabe 5461 Dollars. Zu Pueblo, wo die Fundamentirung kostspieliger war, beliefen sich dieselben auf 6148 Dollars.

Der Pearce-Ofen ist einer der besten Röstöfen. In Bezug auf den Brennstoff-Verbrauch, welcher 16 bis 18 % von dem Gewichte der rohen Erze beträgt und hinsichtlich der Kosten mit 60 % an den Gesamtkosten der Röstung Theil nimmt, erscheint er noch verbesserungsfähig.

#### Der Hufeisenofen von Brown.

Dieser Ofen ist bisher zum Rösten von Zinkblende, von Blei-Kupferstein und von pyritischen Golderzen mit Erfolg angewendet worden und dürfte auch zur Röstung von Kupfererzen geeignet sein. Derselbe ist, wie der Pearce-Ofen, ein auf eine grössere Erstreckung unterbrochener Ringofen von der Gestalt eines Hufeisens oder einer Ellipse.

Die Einrichtung eines Ofens von ringförmiger Gestalt, wie er von der Firma Fraser & Chalmers in Chicago angefertigt wird, ist aus den

<sup>1)</sup> Peters a. a. O. p. 208.

<sup>2)</sup> Peters a. a. O. p. 211 und 212.



breiten Spalt mit dem ersteren in Verbindung stehen. In der äusseren Abtheilung befindet sich eine Schiene aus feuerfestem Stein, auf welcher das äussere Rad des Röstkrählwagens läuft. In der nach dem Centrum zu gekehrten (inneren) Abtheilung ist eine Schiene angebracht, auf welcher das innere Rad des Röstkrählwagens läuft. Gleichzeitig befindet sich in dieser inneren Abtheilung ein durch Leit- und Spansscheiben in seiner Bahn gehaltenes Kabel ohne Ende, welches den Röstkrählwagen bewegt,

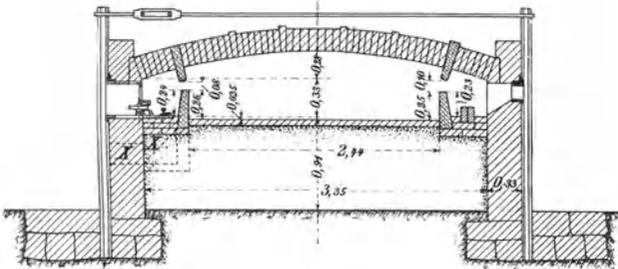


Fig. 84.

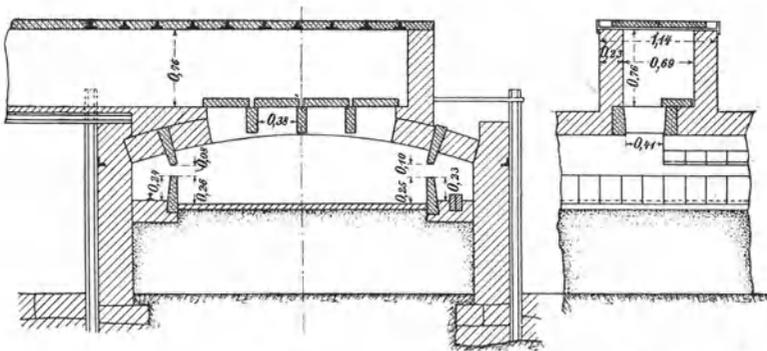


Fig. 85.

Fig. 86.

bzw. die Röstkrähle durch den Heerdraum führt. Kabel, Scheiben und Schiene werden durch in die innere Abtheilung eingeführte Luft gekühlt.

Die auf den gedachten Rädern ruhenden Krähle, deren 2 abwechselnd in Thätigkeit sind, schieben das Erz, welches am Fuchsende des Ofens durch eine automatische Vorrichtung aufgegeben wird, über den Heerd und tragen dasselbe am anderen Ende des Ofens aus. Während sich der eine Krähl über den Heerd bewegt, wofür bei dem in Rede stehenden Ofen zwei Minuten erforderlich sind, steht der andere Krähl (bzw. der Krählwagen) in der Führung in dem offenen Raume zwischen den beiden Enden des Ofens und kühlt sich daselbst ab. Sobald der erstgedachte Krähl aus dem Heerdraum austritt, stösst er auf den abgekühlten, ruhenden Krähl, treibt denselben eine kurze Strecke vorwärts, bis der letztere

durch einen automatischen Griff an dem Kabel befestigt und er selbst von demselben losgelöst ist.

Der Heerdraum ist an beiden Enden durch je zwei in Scharnieren hängende Thüren aus Eisenblech, welche durch die Bewegung der Röstkrähle gehoben werden und dann von selbst wieder niederfallen, geschlossen. Diese Thüren sind in kurzen Abständen von einander angebracht (Fig. 88) und zwar so, dass die eine Thüre den Ofen schliesst, ehe sich die andere öffnet. Hierdurch wird der Eintritt kalter Luft an

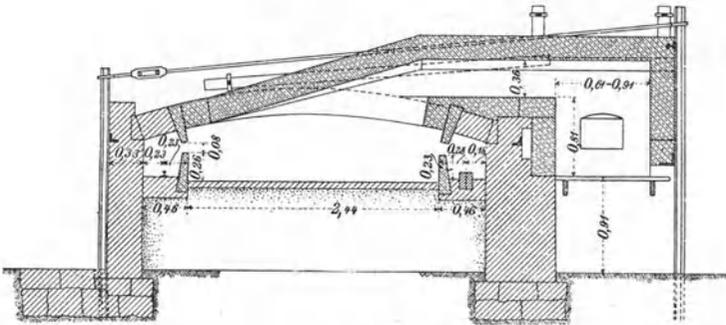


Fig. 87.

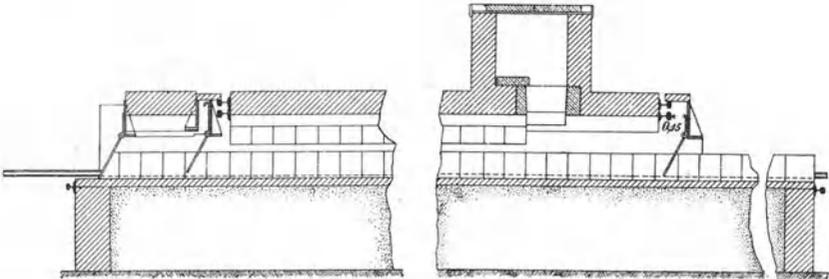


Fig. 88.

Fig. 89.

den Enden des Ofens verhindert. In der äusseren Wand des Ofens sind in bestimmten Abständen Spählöcher angebracht, durch welche gleichzeitig die Oxydationsluft in den Heerdraum gelangen kann. Die Rostfeuerungen, deren 3 bis 4 vorhanden sind, befinden sich an dem äusseren Rande des Ofens. Die Feuergase treten aus dem Feuerraum in einen kurzen horizontalen Canal und aus dem letzteren durch eine Oeffnung im Gewölbe des Heerdraumes in den letzteren selbst (Fig. 87). Sie durchziehen vereinigt den Heerdraum und treten am Ende desselben in der Nähe der Aufbevorrichtung für das Erz durch mehrere im Gewölbe des Ofens angebrachte Füchse in den Essencanal, welcher sie in die Esse führt. Die letztere befindet sich in der Mitte des vom Ofen umschlossenen Raumes (Fig. 83, 85, 86).

Der Kraftbedarf zum Betriebe des Ofens wird zu  $1\frac{1}{2}$  Pferden angegeben.

In dem gedachten Ofen werden auf den Werken der Collinsville Zinc Co. zu Collinsville, Ill., mit 4 Feuerungen in 24 Stunden aus Zinkblende mit 30% Schwefel 10 t geröstete Blende mit 0,85 bis 1% Schwefel erhalten. Der Steinkohlenverbrauch (6 t Abfälle in 24 Stunden) daselbst ist wegen der schlechten Beschaffenheit der Kohlen nicht maassgebend.

Auf den Werken der Consolidated Kansas City Smelting and Refining Company bei Kansas City werden in 24 Stunden 18 t Kuperstein mit 10 bis 20% Blei und 25 bis 35% Kuper mit  $3\frac{1}{2}$  bis  $3\frac{3}{4}$  Kohlenabfall sulfatisirend geröstet<sup>1)</sup>.

Die Einrichtung eines elliptischen Hufeisenofens, welcher auf den Golden Reward Works bei Deadwood, S. Dacota zum chlorirenden Rösten von Golderzen dient, ist aus den Figuren<sup>2)</sup> 90, 91, 92, 93 ersichtlich. Der Röstheerd ist 54,864 m lang und 2,438 m breit. Der Kühlraum ist 23,774 m lang und 2,438 m breit. Die Feuerungen befinden sich an der inneren Peripherie des Ofens. In 24 Stunden werden in einem derartigen Ofen 300 t Golderze mit  $2\frac{1}{2}$  bis 8% Schwefel auf 0,3% Schwefel abgeröstet. Der Brennstoffverbrauch ist nicht angegeben.

#### Die Röstung in Flammöfen mit beweglichem Heerd.

Röstöfen mit beweglichem Heerde und feststehenden oder beweglichen Krählen finden wegen der verhältnissmässig geringen Leistung derselben zum oxydirenden Rösten von Kupfererzen nur selten Anwendung. Der Röstofen von Brunton (s. Allgem. Hüttenkunde, Bd. II, p. 432) wird zum Rösten von Arsenikkies enthaltenden Zinnerzen, der Ofen von Gibbs und Gelstharp (s. Allgem. Hüttenkunde Bd. I S. 433) zum chlorirenden Rösten von kupferhaltigen Kiesabbränden benutzt.

Als einen verbesserten Brunton-Ofen führt Peters (a. a. O. p. 223) den Ofen von Blake an, welcher zu Shullsbury, Wisconsin, zum Rösten von Pyrit in pyrihaltiger Zinkblende angewendet wird. Derselbe besitzt einen horizontalen rotirenden Heerd von 4,87 m Durchmesser, welcher in der Stunde 10 Umdrehungen macht. Das Erz wird durch einen festliegenden Krähl von dem Centrum nach der Peripherie des Heerdes geschoben. Die Oxydationsluft wird in Wärmespeichern vorgewärmt. Es sollen in 24 Stunden 20 t Pyrit (in pyrihaltiger Blende) geröstet werden<sup>3)</sup>.

#### Die Röstung in Flammöfen mit beweglicher Arbeitskammer.

Die Röstöfen dieser Art sind rotirende Cylinder, welche entweder intermittirend oder continuirlich arbeiten. Diese Oefen gestatten eine gute Abröstung, arbeiten mit mässigem Brennstoffverbrauch und erfordern sehr

<sup>1)</sup> Peters a. a. O. p. 220.

<sup>2)</sup> The Mineral Industry 1896, p. 271.

<sup>3)</sup> Transactions American Institute Mining Engineers Vol. XXI p. 943.

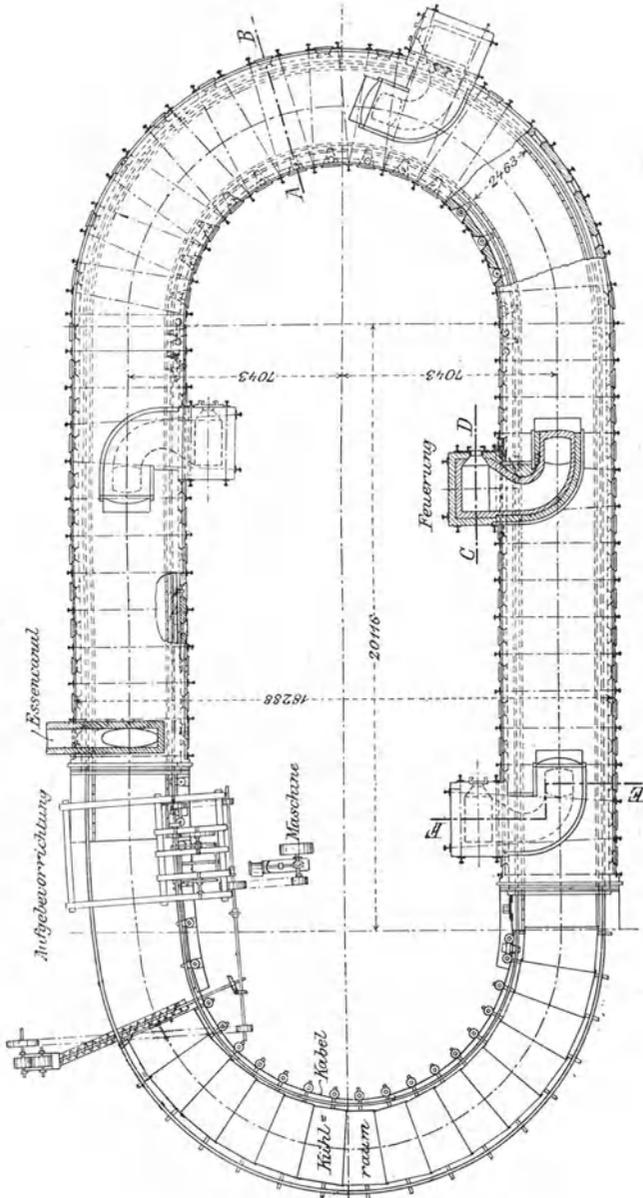


Fig. 90.

geringe Arbeitslöhne. Der Brennstoffverbrauch ist um so geringer, je reicher die Erze an Schwefel sind. Sie finden vorteilhafte Anwendung in Gegenden mit hohen Arbeitslöhnen, wie Nord-Amerika und Australien. Auch in England stehen sie in Anwendung.

Der Typus der Öfen mit intermittierendem Betrieb ist der Brückner-Ofen, welchen der Verfasser auf den Anaconda works in Montana, wo 156 derartigen Öfen in Anwendung standen, im Betriebe gesehen hat.

Die Einrichtung eines derartigen Ofens ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 94 und 95. A ist der rotirende schmiedeeiserne, im Innern mit einer Lage feuerfester Steine ausgefütterte Cylinder, welcher durch die Räder G und H in Rotation versetzt wird. B ist die Feuerung, D der Fuchs und C der gleichzeitig als Flugstaubkammer dienende Fuchscanal. FF sind Aufgebetrichter, durch welche der Einsatz nach Oeffnung der

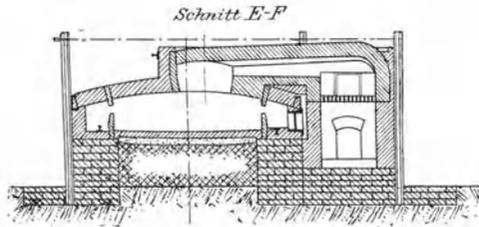


Fig. 91.

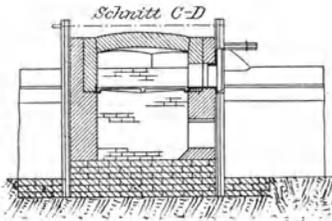


Fig. 92.

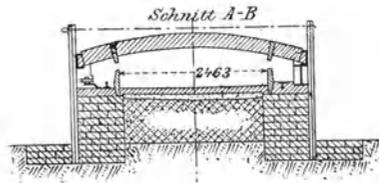


Fig. 93.

Thüren EE auf einmal in den Cylinder eingelassen wird. Die gerösteten Erze werden nach Beendigung der Röstung durch die Thüren EE in die Wagen JJ gestürzt.

Die Brückner-Cylinder in Anaconda, welche von der Firma Fraser & Chalmers in Chicago gebaut sind, besitzen eine Länge von 5,642 m, einen Durchmesser i. L. von 2,502 m. Die Drehung der Cylinder erfolgt lediglich durch die Reibung der Gleiträder an den Laufkränzen der ersteren. Zum Betriebe je eines Ofens sind an motorischer Kraft  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Pferdekraft erforderlich. In 24 Stunden werden in einem Ofen 12 t Kupfererze von 38 % Schwefel auf 9 % Schwefel abgeröstet bei einem Holzverbrauche von 2,95 cord (1 cord = 128 engl. Cub.-Fuss). Dieser Holzmenge würden 1,625 t Steinkohle mit 10 % Asche entsprechen. Auf 3 Öfen ist in der Schicht 1 Arbeiter erforderlich. Je 60 Öfen befinden sich in Anaconda in einer Reihe unter dem nämlichen Dache. Der Brückner-Ofen ist den Fortschaufelungsöfen mit Handbetrieb überlegen. Nach Peters a. a. O. S. 199

betragen in den Vereinigten Staaten die Röstkosten bei Anwendung dieses Ofens 30 bis 40 % weniger als bei Fortschaufelungsöfen mit Handbetrieb.

Die Oefen mit continuirlichem Betriebe sind geneigte Cylinder aus Guss- oder Schmiedeeisen, welche mit einer automatischen Fütterungsvorrichtung versehen sind. An dem höheren Ende des Ofens, dem Fuchsende, wird continuirlich Erz aufgegeben, welches durch den sich langsam drehenden Cylinder hindurch wandert und am unteren

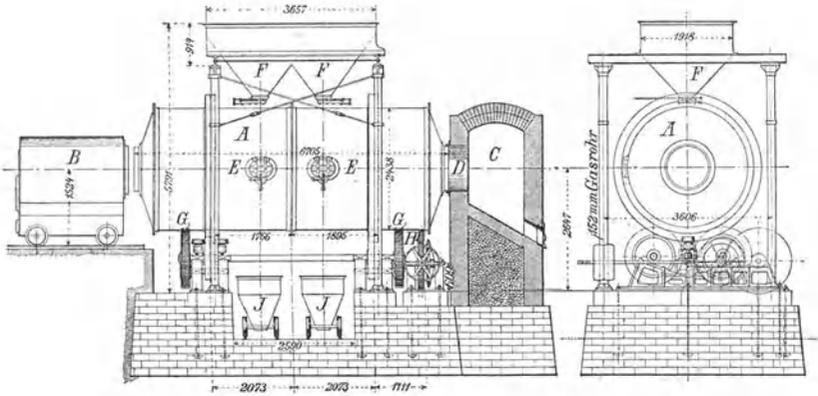


Fig. 94.

Fig. 95.

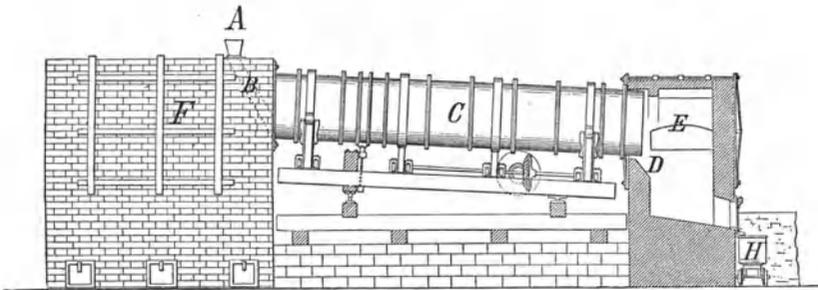


Fig. 96.

Ende desselben ausfällt. Dadurch, dass man aus dem feuerfesten Futter des Ofens Längsrippen, welche aus feuerfesten Steinen gebildet sind, herausstehen lässt, wird die Vertheilung des Erzes im Ofen und dadurch auch die Röstung befördert. Derartige Oefen sind von White, Howell, von Hocking und Oxland angegeben worden und haben hauptsächlich zur chlorirenden Röstung der Silbererze Anwendung gefunden. Aber auch zur oxydirenden Röstung der Kupfererze sind dieselben gut geeignet und zeichnen sich durch gute Abröstung, geringen Brennstoffverbrauch und besonders durch niedrige Arbeitslöhne aus.

Die Einrichtung des White-Röstofens ist aus der Figur 96 ersichtlich. C ist der Cylinder, A die Fütterungsvorrichtung, aus welcher das Erz continuirlich in den Cylinder C gelangt. Aus dem letzteren fällt es bei D aus und gelangt in den Wagen H. Die Feuerung befindet sich in dem Raume E. Die Feuergase ziehen am oberen Ende des Cylinders in die Flugstaubkammer F und aus dieser in die Esse. Durch aus dem feuerfesten Futter des Ofens hervorstehende Längsrippen von feuerfesten Steinen wird das Erzpulver gehoben und fällt, sobald sein natürlicher Böschungswinkel erreicht ist, durch die Feuergase herab. Die erforderliche Luft kann sowohl durch die Feuerthüre als auch durch besondere Oeffnungen neben derselben eintreten. Der Ofen ist verstellbar, so dass dem Cylinder die für verschiedene Erzsorten erforderliche Neigung gegeben werden kann.

Der Ofen von Hocking-Oxland ist aus der nebenstehenden Figur 97 ersichtlich. B ist der Cylinder; A ist die Rostfeuerung, z der Fuchscanal; f ist die Flugstaubkammer. Die Erze werden mit Hülfe einer automatischen Füttervorrichtung durch den Fülltrichter e in den Ofen eingeführt und durch den Schlitz h am unteren Ende des Cylinders in das Gewölbe g ausgetragen. Die Bewegung des Cylinders geschieht durch eine Schnecke, welche in einen am Umfange des Cylinders angebrachten Zahnkranz eingreift. cc sind Gleiträder. Auch dieser Ofen ist verstellbar.

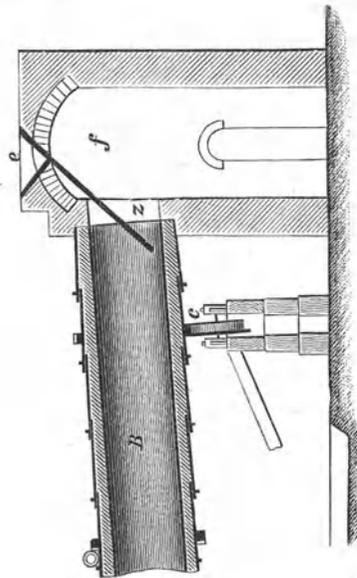


Fig. 96.

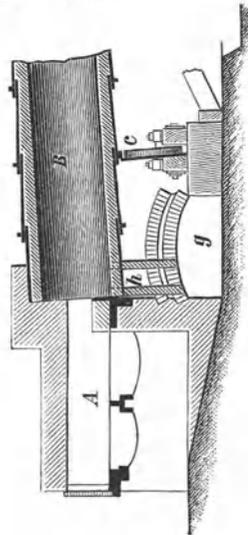


Fig. 97.

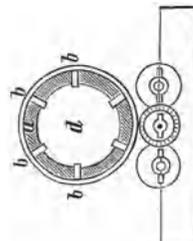


Fig. 98.

Das Innere eines rotirenden Cylinders mit den hervorstehenden Längsrippen (6 Reihen) aus feuerfesten Steinen ist aus der vorstehenden Figur 98 ersichtlich. a ist das aus Ziegeln hergestellte feuerfeste Futter des Ofens, bbb sind die vorstehenden Ziegelsteinrippen.

Oefen der gedachten Art zur Röstung von Kupfererzen hat der Verfasser auf dem Kupferwerke zu Wallaroo in Süd-Australien im Betriebe gesehen. Diese Oefen sind je 12,20 m lang und besitzen einen Durchmesser i. L. (ohne Steinfutter) von je 1,220 m. Zum Heben des Erzpulvers besitzen sie je 8 durch feuerfeste Steine gebildete Längsrippen. Die Bewegung derselben erfolgt durch eine in den Zahnkranz am Umfang derselben eingreifende Schnecke. Ausserdem besitzen sie 3 Laufkränze. — In 24 Stunden werden 12 t pyritische Kupfererze von 25 auf 4 % Schwefel abgeröstet. Der Brennstoffverbrauch hierbei beträgt 5 % Steinkohle vom Gewicht des rohen Erzes. Die nämliche Menge von Steinkohle erfordert die Erzeugung der Kraft zur Drehung des Ofens während der gedachten Zeit. 1 Arbeiter bedient 2 Oefen in der Schicht.

Wie die gedachten Ergebnisse der Röstung in rotirenden Flammöfen mit continuirlichem Betriebe beweisen, gestatten dieselben bei hohen Arbeitslöhnen und Brennstoffpreisen gleichfalls erhebliche Ersparnisse gegen die Röstung in Fortschaufelungsöfen mit Handbetrieb.

### Die Röstung in Gefässöfen.

Die Gefässöfen werden angewendet bei beabsichtigter Gewinnung von Schwefelsäure (bzw. bei gebotener Unschädlichmachung der Röstgase) aus Erzen, welche sich wegen Sinterns, Zusammenschmelzens oder Decrepitirens in Schachtöfen nicht abrösten lassen.

Sie haben gegenüber den Schachtöfen den Nachtheil, dass sie einen erheblichen Brennstoffaufwand erfordern und eine vorgängige Zerkleinerung der Erze bedingen. Gegenüber den Flammöfen haben sie den Nachtheil, dass sie weniger durchsetzen und mehr Brennstoff und Arbeitsaufwand erfordern. Nichtsdestoweniger sind sie mit grossem Vortheil für Erze der oben gedachten Art anwendbar, wenn eine Gewinnung von Schwefelsäure aus den Röstgasen derselben neben einer guten Abröstung der Erze bezweckt wird.

Man unterscheidet Gefässöfen mit feststehender Arbeitskammer und Gefässöfen mit rotirender Arbeitskammer.

Von den Gefässöfen mit feststehender Arbeitskammer ist der bekannteste der Röstofen von Hasenclever. Derselbe wird mit gutem Erfolge auf den Kupferwerken zu Oker zum Rösten von Kupfererzen angewendet.

Der Hasenclever-Ofen besteht aus mehreren übereinanderliegenden, durch verticale Canäle mit einander verbundenen Muffeln, welche durch die Flamme einer Rostfeuerung erhitzt werden. Die zu röstenden Körper werden durch einen Fülltrichter in die oberste Muffel gebracht und in der-

selben in der nämlichen Weise wie das Röstgut in den Fortschaufelungsöfen von Zeit zu Zeit vorwärts geschoben. Durch einen senkrechten Canal am Ende dieser Muffel werden sie in eine zweite, unter derselben befindliche Muffel gestürzt, in welcher sie wieder in der nämlichen Weise fortgeschaufelt werden, um schliesslich noch in eine dritte Muffel zu gelangen. Am Ende der untersten Muffel wird das Röstgut durch eine

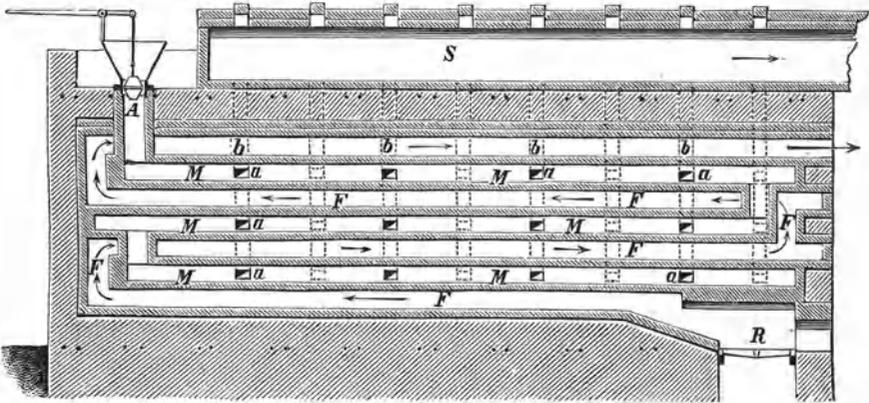


Fig. 99.

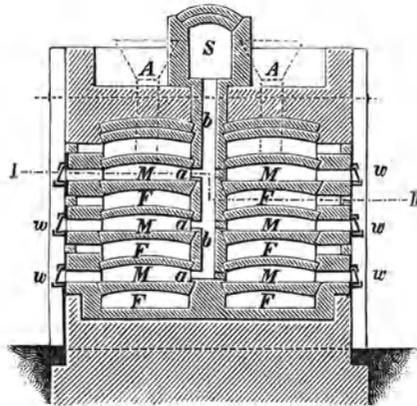


Fig. 100.

Arbeitsöffnung ausgezogen. Die Flamme macht den umgekehrten Weg wie die zu röstenden Körper, indem sie von unten nach oben zieht und auf ihrem Wege die Sohlen und Decken der einzelnen Muffeln bestreicht. Die Röstgase treten aus den einzelnen Muffeln durch Oeffnungen in der Hinterwand derselben in senkrechte Canäle und aus diesen in einen Sammelcanal, welcher sie nach der Schwefelsäurefabrik führt. In der neuesten Zeit hat

man je zwei Muffeln direct übereinander gelegt und die Flamme die Sohle der unteren und die Decke der oberen Muffel bestreichen lassen. Ueber oder unter diesen zusammengekuppelten Muffeln liegt dann noch eine dritte oben und unten von der Flamme umspülte Muffel. Die Figuren 99 und 100 zeigen zwei vereinigte Hasenclever-Oefen. R ist der Rost des einen Ofens; MM sind die einzelnen Muffeln. FF sind die Feuerzüge, welche von der Flamme in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung durchgezogen werden. AA sind die Aufgabeeöffnungen für die Erze. Die letzteren durchwandern die einzelnen Muffeln von oben nach unten. w sind die Arbeitsöffnungen. Die Röstgase treten durch die Oeffnungen a in die senkrechten Canäle b und aus diesen in den Sammelraum S, welcher mit der Schwefelsäurefabrik verbunden ist. Die Länge eines Ofens beträgt 10—11 m, die Breite 3—4 m, die Höhe 3—4 m. Die Actien-Gesellschaft Rhenania in Stolberg bei Aachen (Generaldirector Hasenclever) übernimmt den Bau dieser Oefen und giebt die erforderlichen Details.

Auf der Hütte zu Oker werden in einem Hasenclever-Ofen mit 3 übereinander befindlichen Muffeln in 24 Stunden  $3\frac{1}{2}$  t bleihaltige kiesige Kupfererze bzw. 4 t kupferreiche kiesige Erze von 23 bzw. 37 % Schwefel bis auf 4,7 bzw. 4 % Schwefel abgeröstet bei einem Brennstoffverbrauch von 30 bzw. 27 % Steinkohle vom Gewichte des rohen Erzes. Zur Bedienung erfordert ein Ofen in der Schicht 2 Mann.

In dem Muffelofen von Liebig & Eichhorn sowie in dem Ofen von Grillo hat man bis jetzt Kupfererze noch nicht abgeröstet, obwohl sich dieselben hierzu ebenso gut eignen würden wie zum Rösten der Zinkblende, wozu sie bis jetzt verwendet werden. Ebenso verhält es sich mit dem zum Rösten der Zinkblende auf dem Werke von Hegeler und Matthiessen zu La Salle, Illinois U. S. A. angewendeten siebenetagigen Muffelofen mit mechanisch betriebenen Krählvorrichtungen. Alle diese Oefen sind beim Zink (Bd. II) beschrieben.

Die übrigen Muffelöfen mit festem Herde bedürfen wegen des mit dem Betriebe derselben verbundenen hohen Brennstoffaufganges keiner weiteren Erörterung für die Kupfererzröstung.

Gefässöfen mit rotirender Arbeitskammer haben bis jetzt noch keine definitive Anwendung für die Kupfererzröstung gefunden. Der hierfür in Vorschlag gebrachte Ofen ist der Mac Douglas-Ofen. Derselbe stellt einen geneigt liegenden rotirenden Cylinder vor, in dessen Mitte ein der Längsaxe desselben parallel laufender Canal aus Gusseisen oder feuerfesten Steinen angebracht ist. Die Feuergase ziehen durch diesen Canal, während das pulverförmige Erz in den Raum zwischen diesem Canal und dem Cylindermantel aufgegeben wird. Da die Erhitzung durch die Wärmestrahlung von dem Canale aus erfolgt, so werden die Erze ohne Berührung mit den Verbrennungsgasen geröstet und die Röstgase können zur Herstellung von Schwefelsäure benutzt werden. Um die Erze heben und gehörig mit der Luft in Berührung bringen zu können, ist der Raum

zwischen Feuercanal und Cylindermantel durch Längsscheidewände aus feuerfesten Ziegeln in 4 Abtheilungen getheilt, welche durch Oeffnungen in diesen Scheidewänden in Verbindung gebracht sind. Durch die Scheidewände werden die Erze gehoben und können durch die Oeffnungen in denselben aus einer Abtheilung in die andere gelangen. An dem oberen Ende des Cylinders werden die Erze durch eine automatische Fütterungs-

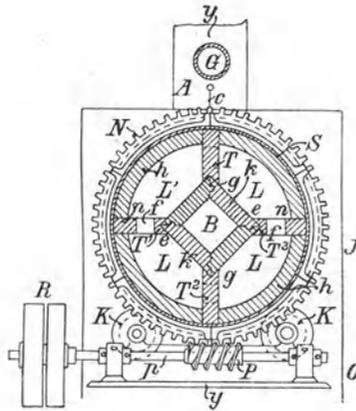


Fig. 101.

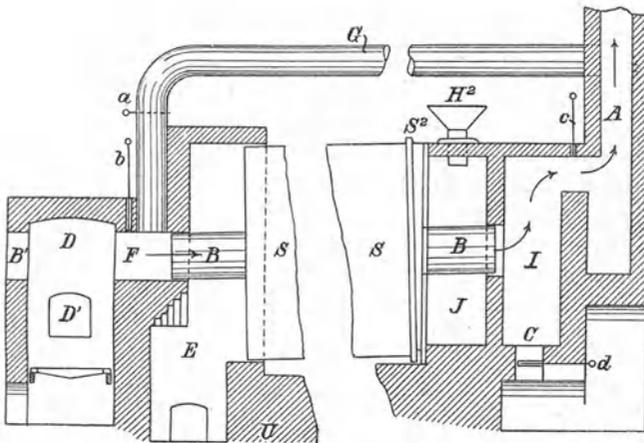


Fig. 102.

vorrichtung in den Cylinder aufgegeben und fallen am unteren Ende desselben heraus. Der Luftzug kann mit Hülfe von Registern und Seitenkanälen so geregelt werden, dass die Hitze immer auf einer bestimmten Höhe bleibt.

Die Einrichtung des Apparates ergibt sich aus den obenstehenden Figuren 101 und 102. S ist der rotirende geneigte Cylinder, welcher ver-

mittelst Schnecke und Zahnkranz bewegt wird. In demselben befindet sich der mit der Rostfeuerung D verbundene Feuercanal B, welcher letztere durch die Scheidewände T T<sup>1</sup> T<sup>2</sup> T<sup>3</sup> mit dem Cylinder verbunden ist und mit demselben rotirt. Das Futter des Cylinders, die Wände des Feuercanals und die gedachten Längsscheidewände bestehen aus feuerfesten Ziegeln. A ist die Esse, in welche die Feuergase aus dem Canal B hineingelangen. Die Erze werden am oberen Ende des Cylinders durch den Trichter H<sup>2</sup> aufgegeben und fallen am unteren Ende desselben in den Raum E. G ist ein Seitencanal, durch welchen Luft in die Esse geleitet werden kann, wenn der Canal B abgekühlt werden soll. In diesem Falle verschliesst man den Hauptschornsteincanal durch das Register c und öffnet das Register d. Es zieht nun kalte Luft durch den Canal C in den Feuercanal B und aus letzterem durch den Seitencanal G (nach Herausziehen des Registers a) in den Schornstein A. Durch Niederlassen des Registers b werden die Gase der Feuerung abgeschlossen. Durch ein drehbares (auf den Zeichnungen nicht sichtbares) Register wird der Zutritt der Luft zu den Erzen regulirt.

Nach Peters (a. a. O. S. 196) soll sich der Ofen zum Rösten von Pyriten für die Herstellung von Schwefliger Säure zur Schwefelsäurefabrication bewährt haben. In 24 Stunden sollen in demselben 6 bis 12 t Pyrite bis auf 3 % Schwefel abgeröstet werden.

### **Das Verschmelzen der gerösteten Erze in Schachtöfen auf Kupferstein.**

Die gerösteten Kupfererze stellen ein Gemenge von Oxyden, Sulfaten und unzersetzten Schwefelmetallen des Kupfers und Eisens dar, in welchem der grösste Theil des Kupfers noch an Schwefel gebunden ist. Hierzu gesellen sich häufig noch Sulfate, Oxyde und unzersetzte Schwefelmetalle von Zink und Blei, Arsen- und Antimonmetalle, arsen-saure und antimonsaure Salze sowie Quarz, Silicate, Calciumsulfat und Baryumsulfat.

Durch das Verschmelzen der Erze mit Kohle und passenden Zuschlägen soll das Eisen nach Möglichkeit verschlackt und das gesammte Kupfer in einem Steine angesammelt werden. Die Verschlackung des Eisens geschieht durch Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul und dessen Bindung an Kieselsäure, sowie durch Zerlegung eines Theiles des Schwefeleisens durch die Oxyde des Kupfers in Gegenwart von Kieselsäure und Kohle.

Die Oxyde und Silicate des Kupfers werden hierbei durch das Schwefeleisen in Schwefelkupfer verwandelt, während eine entsprechende Menge Eisen in Silicat umgesetzt wird. (z. B.  $2 \text{ Cu O} + 2 \text{ Fe S} + \text{ Si O}_2 + \text{ C} = \text{ Cu}_2 \text{ S} + \text{ Fe S} + \text{ Fe Si O}_3$  oder  $4 \text{ Cu O} + 3 \text{ Fe S} + \text{ Si O}_2 + 2 \text{ C} = 2 \text{ Cu}_2 \text{ S} + \text{ Fe S} + \text{ Fe}_2 \text{ Si O}_4$ .)

Ein Theil der Oxyde des Kupfers wird durch Kohlenoxyd und Kohle zu metallischem Kupfer reducirt, welches letztere sich auf Kosten des Schwefels eines Theils des Schwefeleisens in Schwefelkupfer verwandelt. Das Eisen wird hierbei entweder metallisch ausgeschieden ( $2 \text{ Cu} + \text{Fe S} = \text{Cu}_2 \text{ S} + \text{Fe}$ ) oder kann auch möglicherweise auf eine niedrigere Schwefelungsstufe gebracht werden ( $2 \text{ Cu} + 2 \text{ Fe S} = \text{Cu}_2 \text{ S} + \text{Fe}_2 \text{ S}$ ). Die Existenz des Halbschwefeleisens ( $\text{Fe}_2 \text{ S}$ ) ist indess bis jetzt noch nicht nachgewiesen. Bis zum Nachweise der Existenz dieser Verbindung nimmt man daher am besten an, dass das Eisen durch das Kupfer aus dem Einfach-Schwefeleisen als Metall ausgeschieden wird. Das letztere wird, wie mit Sicherheit nachgewiesen ist, vom Stein aufgelöst. Auch wird durch das metallische Eisen ein Theil Eisenoxyd zu Oxydul reducirt und verschlackt ( $\text{Fe}_2 \text{ O}_3 + \text{Fe} = 3 \text{ Fe O}$ ). Kupfersulfat wird zu Schwefelkupfer reducirt. Ausser den gedachten Hauptreactionen finden auch noch in einem geringen Maasse als Nebenreactionen die Vorgänge beim englischen Prozess der Kupfergewinnung, nämlich die Einwirkung der Oxyde des Kupfers auf Schwefelkupfer und Schwefeleisen statt. Bei zu starker Windpressung kann Eisenoxyduloxyd entstehen, welches von dem Stein aufgenommen wird (Peters a. a. O. S. 229).

Das gesammte Schwefelkupfer bildet mit dem unzersetzt gebliebenen Schwefeleisen und dem in den gerösteten Erzen vorhanden gewesenen Schwefelkupfer den Kupferstein. So lange eine hinreichende Menge von Schwefeleisen vorhanden ist, kann kein Kupfer als Silicat in der Schlacke bleiben, weil sich das letztere mit Schwefeleisen in Schwefelkupfer und Eisensilicat umsetzt.

Von den Beimengungen der Kupfererze wird das Zinkoxyd theils zu Zink reducirt und verflüchtigt, theils wird es in die Schlacke geführt. Das Schwefelzink geht theils in den Stein, zum grösseren Theile aber in die Schlacke über. Das Zinksulfat wird theils in Zinkoxyd und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt, theils wird es zu Schwefelzink reducirt. Das Blei wird aus dem Oxyd und Sulfat zu Metall bzw. Schwefelblei reducirt und geht in den Stein über. In den Erzen vorhandenes Silber geht gleichfalls in den Stein über.

Die antimon- und arsensauren Salze werden theils zu Antimon- bzw. Arsenmetallen reducirt, theils wird ein Theil Antimon bzw. Arsen aus denselben verflüchtigt. (Bei Gegenwart von Schwefelkies wird ein Theil des Arsens aus den Arsenmetallen als Schwefelarsen verflüchtigt.) Die zurückbleibenden Arsen- und Antimonmetalle gehen, wenn sie nur in geringen Mengen vorhanden sind, in den Stein, andernfalls scheiden sie sich als Speise aus. Schwerspath und Gyps werden zu Schwefelbaryum bzw. Schwefelcalcium reducirt und wirken ähnlich wie Schwefeleisen auf die Oxyde und Silicate des Kupfers ein.

Schwerspath, Schwefeleisen und Kieselsäure wirken bei hoher Temperatur auch noch derartig auf einander ein, dass die Kieselsäure aus dem

Schwerspath die Schwefelsäure, zerlegt in Schweflige Säure und Sauerstoff, austreibt, welcher letztere das Schwefeleisen zu Schwefliger Säure und Eisenoxydul oxydirt. Baryterde und Eisenoxydul bilden mit der Kieselsäure ein leichtflüssiges Doppelsilicat. Durch Kieselsäure und metallisches Eisen wird der Schwerspath gleichfalls zerlegt, indem sich unter Entwicklung von Schwefliger Säure ein Baryum-Eisen-Silicat bildet.

Quarz und Silicate, welche sich als Beimengungen der Kupfererze finden, werden verschlackt. Zur Schlackenbildung setzt man bei vorwiegend saurer Beschaffenheit der Erze, d. i. bei quarzigen und thonigen Erzen, basische Zuschläge zu, besonders eisenhaltige und kalkige Erze sowie basische Schlacken (Schlacken von den Stein- und Rohkupferarbeiten); bei Erzen von basischer Beschaffenheit, wie bei eisenoxydhaltigen Erzen, giebt man quarzige und thonige Erze, saure Schlacken, Thon und Thonschiefer als Zuschlag. Zu stark gerösteten Erzen, welche beim Verschmelzen Schwarzkupfer liefern würden, setzt man ungeröstete Erze zu, während man zu schwach gerösteten Erzen, welche eine grosse Menge armen Steins liefern würden, oxydische oder gesäuerte Erze, sowie Schlacken vom Gaarmachen oder Raffiniren des Kupfers zusetzt.

Den Schwefelgehalt der Beschickung bemisst man auf Grund einer entsprechenden Röstung so, dass womöglich ein Stein von 35 bis 50 % Kupfer erhalten wird. Unter 35 % Kupfergehalt wird die Steinmenge zu gross bzw. wachsen die Kosten der Weiterverarbeitung desselben zu stark. Auch greift ein kupferarmer Stein das Mauerwerk und die Herdmasse des Ofens an. Ueber 50 % Kupfergehalt des Steines hinaus wird die Schlacke zu reich an Kupfer und kann nicht mehr abgesetzt werden. Dabei erstarrt reicher Kupferstein leicht im Ofen bzw. Vorheerd und giebt deshalb zu Verstopfungen Anlass.

Die beim Schmelzen sich bildende Schlacke soll sich leicht vom Stein trennen, so dass sie keine Theile desselben mechanisch einschliesst und auch kein Kupfer chemisch gebunden hält. Als normale Schlacken sind zwischen den Silicirungsstufen des Singulo- und des Bisilicates liegende, als Base hauptsächlich Eisenoxydul enthaltende Schlacken anzusehen. Bei hohem Eisen- und Zinkgehalte der Erze macht man die Schlacken basischer (Gemenge von Sub- und Singulosilicaten und reine Singulosilicate), während dieselben bei hohem Kieselsäuregehalte der Erze saurer gemacht werden (Bisilicate, Gemenge von Bi- und Trisilicaten). Gemenge von Sub- und Singulosilicaten oder Singulosilicate erzeugt man z. B. aus pyritischen Kupfererzen, deren Hauptbestandtheil nach der Röstung Eisenoxyd ist. Durch Zusatz von Kieselsäure über dieses Verhältniss hinaus würde man die Schlackenmenge und damit die Kosten des Schmelzens und die Verschlackung von Kupfer vermehren. Die nämlichen Silicirungsstufen erzeugt man bei Anwesenheit von Zink in den Erzen, da basische eisenhaltige Schlacken die Eigenschaft besitzen, Zinkoxyd und Schwefelzink bis zu einem bestimmten Grade aufzulösen, ohne ihre guten Eigenschaften

zu verlieren. (Das nicht verschlackte Zinkoxyd wird zu Zink reducirt, welches verflüchtigt und wieder oxydirt wird und sich an den Wänden des Ofens als sogen. Ofengalmei ansetzt, wodurch die Schmelzcampagnen stark verkürzt werden.) Grössere Mengen von Schwefelzink bilden mit der Schlacke und einem Theile Kupferstein eine poröse Masse, in Schweden Skummas genannt, welche sich nur schwierig von ihrem Kupfergehalte befreien lässt. Man sucht daher schon während der Röstung das Schwefelzink nach Möglichkeit in Zinkoxyd zu verwandeln und das basische Zinksulfat, welches im Schachtofen, soweit es daselbst durch die Kohle nicht in Zinkoxyd (unter Bildung von Schwefliger Säure und Kohlensäure) verwandelt wird, eine Reduction zu Schwefelzink erfährt, durch Einmengen von kohlenstoffhaltigen Körpern schon bei der Röstung in Zinkoxyd, Schweflige Säure und Sauerstoff zu zerlegen.

Bisilicate erzeugt man aus kieselsäurehaltigen Kupfererzen, um an Kosten für die basischen Zuschläge zu sparen, da zur Erzeugung niedriger silicirter Schlacken ganz erhebliche Mengen von Basen erforderlich sind (beim Bisilicat  $60 \text{ Si O}_2 = 72 \text{ Fe O}$ , beim Singulosilicat  $60 \text{ Si O}_2 = 144 \text{ Fe O}$ ) und die Schlackenmenge entsprechend vergrössert wird.

Gemenge von Bi- und Trisilicaten werden nur ausnahmsweise erzeugt, wie bei dem Schmelzen der Mansfelder Kupferschiefer, welche letzteren die zur Erzeugung derartiger Schlacken erforderlichen Bestandtheile schon enthalten und auch bei ihrem geringen Kupfergehalte (2—3 %) einen weiteren Zusatz tauber Massen nicht vertragen würden.

Nun haben ein zu hoher Kieselsäuregehalt der Schlacken sowohl als auch ein zu niedriger Kieselsäure- bzw. ein zu hoher Eisengehalt ihre Nachteile.

Ein zu hoher Kieselsäuregehalt macht die Schlacke strengflüssig, welche, wenn sie sehr zähe ist, leicht Steintheile mechanisch einschliesst. Besonders aber giebt er bei der erforderlichen hohen Schmelztemperatur der Schlacken Anlass zur Reduction von Eisen. In der nämlichen Weise wie beim Eisenhochofenprozess das Eisen aus Erzen und sogar aus Silicaten reducirt wird, kann auch hier aus einer durch den hohen Kieselsäuregehalt zu schwerschmelzig gemachten Beschickung das Eisen reducirt werden, welches sich entweder in den oberen Theilen des Ofens oder als Sau auf dem Boden desselben festsetzt, in beiden Fällen aber das Einfrieren desselben veranlassen kann. Ferner wird durch einen zu hohen Kieselsäuregehalt der Beschickung der Brennstoffverbrauch erhöht und die Leistungsfähigkeit des Schmelzofens herabgesetzt. An Kupfer arme quarzreiche Erze wird man daher aus diesen Gründen, falls dieselben nicht beim englischen Prozess der Kupfergewinnung Verwendung finden können, vortheilhafter auf nassem als auf trockenem Wege zu Gute machen. Liegen nicht ausnahmsweise Verhältnisse vor (wie z. B. bei den erwähnten Mansfelder Kupferschiefern), so wird man erfahrungsmässig den Kieselsäuregehalt der Schlacken nicht über 42% hinausgehen lassen. Schon bei mehr als 36% Kieselsäuregehalt der Schlacke sinkt das tägliche Durch-

setzquantum des Ofens, ohne dass aber bis 42% irgendwelche anderweite nachtheilige Einflüsse bemerkbar wären.

Ein zu niedriger Kieselsäuregehalt bzw. ein zu hoher Eisengehalt der Schlacken macht dieselben specifisch schwer, so dass dieselben sich vom Stein schwer trennen und Theile desselben mechanisch einschliessen. Auch greifen diese Schlacken, falls der Schachtofen aus Mauerwerk besteht, in Folge ihrer basischen Beschaffenheit das Mauerwerk an, indem sie die Kieselsäure und die sauren Silicate desselben auflösen. Ferner wird aus diesen Schlacken in Folge ihres hohen Eisengehaltes leicht Eisen reducirt, welches sich als Sau auf dem Boden des Ofens absetzt und dadurch die Schmelz-Campagnen abkürzt. Wenn nun auch ein zu niedriger Kieselsäuregehalt der Schlacken nicht so nachtheilig ist wie ein zu hoher Kieselsäuregehalt derselben, so lässt man denselben doch erfahrungsmässig nicht gerne unter 24% herabsinken und nimmt als untere Grenze desselben 18% an.

Der zweckmässigste Kieselsäuregehalt der Schlacken liegt hiernach zwischen 24 und 36%.

Als Basen können bis zu einem bestimmten Grade ausser dem Eisenoxydul Kalk, Magnesia und Thonerde vorhanden sein. Indess machen Magnesia und Thonerde die Schlacken schon bei verhältnissmässig geringen Mengen schwerschmelzig, während Kalk in grösseren Mengen in denselben vorhanden sein kann.

Die Zusammensetzung von Schlacken mit verschiedenem Kieselsäuregehalt ergibt sich aus der nachstehenden Zusammenstellung:

	Oker Subsilicat	Oker Gemenge von Sub- u. Singulo- silicat	Röros Singulosilicat
Kieselsäure . . . . .	21,62	25,24	31,44
Thonerde . . . . .	5,15	14,00	7,86
Kalkerde . . . . .	2,57	4,86	—
Magnesia . . . . .	—	—	4,46
Eisenoxydul . . . . .	65,62	45,96	55,21
Zinkoxyd . . . . .	—	6,40	—
Kupferoxydul . . . . .	2,26	0,3—0,5 Cu	—
Schwefel . . . . .	2,08	—	—

	Altenau Zwischen Singulo- und Bisilicat	Fahlun Zwischen Singulo- und Bisilicat	Mans- feld Bisilicat	Mansfeld Zwischen Bi- und Trisilicat	Mansfeld Zwischen Bi- und Trisilicat
Kieselsäure . . . . .	34,67	40,28	48	54,13	57,43
Eisenoxydul . . . . .	48,25	49,80	5	10,83	7,47
Thonerde . . . . .	4,38	12,20	15	10,53	7,83
Kalkerde . . . . .	3,53	—	20	19,41	23,40
Magnesia . . . . .	—	2,67	5	1,79	0,87
Zinkoxyd . . . . .	2,89	—	—	—	—
Manganoxydul . . . . .	2,00	—	—	—	—
Bleioxyd . . . . .	1,07	—	—	—	—
Kupferoxydul . . . . .	—	—	—	2,03	0,30

## Der Schmelzofen.

Die Schachtöfen, in welchen das Verschmelzen der gerösteten Erze geschieht, haben in den letzten 40 Jahren mancherlei Veränderungen erfahren. Von den niedrigen Oefen mit verticaler Begichtung ist man zu höheren Oefen mit horizontaler Begichtung übergegangen. Der quadratische und trapezförmige Horizontalquerschnitt der Oefen ist durch den kreisförmigen, rechteckigen oder elliptischen Horizontalquerschnitt ersetzt worden. Anstatt der Verengung der Oefen von den Formen nach der Gicht hin, hat man eine schwache Erweiterung eintreten lassen oder für die ganze Ofenhöhe den gleichen Horizontalquerschnitt beibehalten. Anstatt der schwer zugänglichen zusammengekuppelten Oefen mit starkem Rauhgemäuer hat man freistehende Oefen mit leicht zugänglichem Gestell und schwachem Rauhgemäuer, oder Oefen mit Eisenmantel anstatt des Rauhgemäuers, oder Oefen, bei welchen das Mauerwerk durch hohle Eisenwände mit Wassercirculation (Water-jacket-Oefen) ersetzt ist, eingeführt. Die Trennung der geschmolzenen Massen von einander hat man vielfach von dem Inneren des Ofens in einen ausserhalb des Ofens angebrachten Vorheerd gelegt. Die Leistungsfähigkeit der Oefen hat man durch grössere Dimensionen, vergrösserte Zahl der Formen, Steigerung der Windpressung und des Volumens des eingeblassenen Windes zu erhöhen gesucht.

Was nun zuerst die Höhe der Oefen anbetrifft, so hängt dieselbe hauptsächlich von dem Eisengehalte der Beschickung und der Art des Brennstoffes ab. Je höher der Ofen, um so leichter wird Eisen aus der Beschickung reducirt. Man wendet daher für an Eisen reiche Erze niedrigere Oefen an als für an Eisen arme Erze. Bei Anwendung von Holzkohlen sind unter sonstigen gleichen Verhältnissen höhere Oefen anzuwenden als bei Anwendung von Koks, weil sich die Verbrennung bei Holzkohlen stark in die Höhe zieht und daher bei niedrigen Oefen 1 Theil Holzkohlen an der Gicht unnütz verbrennen würde. Bei Erzen, welche grosse Mengen von Zink enthalten, sucht man, falls es nicht gelingt, das gesammte Zink zu verschlacken, einen Theil dieses Metalles zu verflüchtigen und macht daher die Oefen zur Vermeidung der Bildung von Ansätzen in den oberen Theilen derselben nicht zu hoch. (Ebenso beschränkt man die Höhe, wenn ausser der reducirenden auch eine oxydirende Wirkung zur Entfernung von Schwefel und zur Oxydation von Eisen erzielt werden soll, wie es in den Vereinigten Staaten öfters der Fall ist.)

Im Allgemeinen schwankt die Höhe der neueren Oefen von der Hüttensohle bis zur Gichtöffnung zwischen  $2\frac{1}{2}$  und 9 m.

Die letztere Höhe wird nur ausnahmsweise bei an Kieselsäure und Erden reichen, eisenarmen, schwerschmelzigen Erzen angewendet, bei welchen eine Reduction von Eisen nicht zu befürchten steht, wie bei den Mansfelder Kupferschiefen. Die Entfernung vom Formniveau bis zur

Gichtöffnung, welche für die Höhe der Oefen maassgebend ist, beträgt hier gegen 6,5 m. Für basische eisenhaltige Erze (geröstete Pyrite) macht man die Entfernung zwischen Formniveau und Gichtöffnung von 1,21 bis 4 m, z. B. beim Verschmelzen gerösteter kupferhaltiger Pyrite mit 3 bis 4 % Kupfer in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika  $2\frac{1}{2}$  bis 3 m, beim Verschmelzen mit theilweise oxydirender Wirkung (Gemisch von rohen und gerösteten Sulfiden) ebendasselbst 1,21 bis 1,82 m<sup>1)</sup>. Für Erze von mehr saurer Beschaffenheit geht man für die nämliche Entfernung je nach dem Kieselsäuregehalte derselben auf 4 bis 5 m. In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika geht man bei sauren Erzen nicht gerne über  $4\frac{1}{3}$  m, weil darüber hinaus eine Ausscheidung von Eisen zu befürchten steht.

Bei Anwendung von Holzkohlen sollen nach Bredberg Oefen von mindestens 6,28 m Höhe angewendet werden. (Derartige Oefen standen früher zu Atvidaberg in Schweden in Anwendung.)

Den Horizontalquerschnitt der Oefen macht man gegenwärtig kreisförmig, rechteckig oder oval.

Kreisförmige Oefen können nicht über einen gewissen Durchmesser hinausgehen, indem andernfalls der Wind bei der zulässigen Pressung nicht mehr bis zur Ofenachse vordringen kann. Die Pressung ihrerseits ist wieder von der Schmelzbarkeit und dem Eisengehalte der Erze abhängig. Bei zu starker Windpressung wird Eisen aus den Erzen ausgeschieden und zwar um so mehr, je reicher die Erze an Eisen sind. Bei eisenarmen Erzen kann die Pressung daher eine ziemlich hohe sein und der Durchmesser des Ofens entsprechend wachsen. Indess muss der Durchmesser in der Formebene, und gerade die Grösse der Formebene ist maassgebend für das Durchsetzquantum, bei schwerschmelzigen Erzen, wie es die eisenarmen Erze sind, im Interesse einer vollständigen Schmelzung nicht zu gross sein. Aus diesem Grunde werden ja die Oefen bei schwer schmelzbaren Erzen nach der Formebene hin stark zusammengezogen. Den grössten Durchmesser von den neueren Rundöfen besitzen die neuen Mansfelder Oefen, welche die schwerschmelzigen eisenarmen Mansfelder Kupferschiefer bei einer Windpressung von 73 bis 110 mm Quecksilber verschmelzen. Der Durchmesser dieser Oefen beträgt im Formniveau 1,60 bis 1,88 m, in der Gichtebene 2,2 m. Das Durchsetzquantum in 24 Stunden schwankt je nach der Windpressung bzw. dem Durchmesser der Formebene zwischen 100 t (bei 73 mm Pressung) und 165 t (bei 110 mm Pressung). Für leichter schmelzbare Erze schwankt die Pressung je nach der Natur derselben zwischen 20 und 50 mm Quecksilbersäule. Man macht für dieselben den Durchmesser in der Formebene, je nach der Natur der Erze, von  $\frac{3}{4}$  bis  $1\frac{1}{3}$  m und lässt ihn nach der Gichtöffnung hin um ein Geringes zunehmen.

So z. B. beträgt der Durchmesser der Rundöfen zu Oker im Unter-

<sup>1)</sup> Peters, a. a. O., S. 309.

harz in der Formebene bei 35 mm Quecksilbersäule Windpressung 1,30 m (an der Gicht 1,75 m), der Oefen von Brixlegg in Tyrol in der Formebene 1,2 m (an der Gicht 1,70 m), der amerikanischen Water-jacket-Oefen (bei  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Pfund Windpressung pro Quadratzoll) in der Formebene = 1,06 bis 1,27 m.

Die rechteckigen und ovalen Oefen eignen sich mehr für grosse Production als die runden Oefen, da man bei denselben die Formebene, von deren Flächeninhalt unter sonst gleichen Verhältnissen die Productionsfähigkeit des Ofens abhängt, dadurch vergrössern kann, dass man bei durch die Natur der Erze gegebener Grösse der kurzen Seite des Rechtecks die langen Seiten des letzteren möglichst gross macht. Die Oefen dieser Art, welche in der letzten Zeit in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika mit grossem Vortheil angewendet werden, haben in der That das grösste Durchsetzquantum von allen bis jetzt errichteten Schachtöfen für das Verschmelzen gerösteter, eisenhaltiger Kupfererze und übertreffen sogar die Mansfelder Schachtöfen in manchen Fällen. Die Leistung derselben geht bis 300 t Erz in 24 Stunden, während die Mansfelder Oefen unter 200 t bleiben. Die grösste Länge des Rechteckes i. L. beträgt 3,58 m. Die Breite geht nicht viel über 1 m hinaus (bis 1,117 m). So beträgt die Länge des Rechteckes beim Orford-Ofen 3,56 m, beim Ofen von Keswick in Californien 3,58 m, beim Ofen der Hall Mine in Britisch-Columbia 3,65 m, die Breite desselben beim Orford-Ofen 1,032 m, beim Ofen von Keswick 1,066 m, beim Ofen der Hall Mine 1,117 m.

Die Wände des Ofens sind entweder senkrecht (Orford-Ofen) oder divergiren nach oben, in welchem Falle der Ofen in den Raschette-Ofen übergeht. Die Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt sind häufig in den Vereinigten Staaten als Water-jacket-Oefen gebaut. Die Water-jackets bestehen entweder aus Gusseisen oder aus Schmiedeeisen. Am besten hat sich in den Vereinigten Staaten Schmiedeeisen bewährt.

Als eine Verbesserung der rechteckigen Oefen hat sich die Abrundung der Ecken derselben erwiesen, in welchem Falle sich die Gestalt der Formebene der Ellipse nähert. Diese Verbesserung ist für gemauerte Oefen zuerst von Skinder in Russland und für Water-jacket-Oefen von Herreshof in Brooklyn, wo der Verfasser derartige Oefen gesehen hat, eingeführt worden.

Der Herreshof-Ofen, welcher sich nach der Gicht hin erweitert, hat den Horizontalquerschnitt eines Rechtecks mit stark abgerundeten Ecken und nach aussen geschweiften langen Seiten. Am Boden ist er i. L. 1,063 m breit und 1,931 m lang, an der Gicht 1,397 m breit und 2,236 m lang. In der Formebene ist er 1,120 m breit und 1,991 m lang. Dieser Ofen, welcher in 24 Stunden gegen 90 t geröstete kupferhaltige Pyrite durchsetzt, ist in seinen Water-jackets länger haltbar als der rechteckige Water-jacket-Ofen.

Die Formen bei den neuen Kupferschmelzöfen sind möglichst sym-

metrisch an dem Umfange der Formscheibe vertheilt. Bei dem früher üblichen Beschicken in verticalen Säulen und dem damit verbundenen Nasenschmelzen befanden sich die Formen, gewöhnlich 1 bis 3, in der Hinterwand des Ofens. Bei den neueren Oefen beträgt die Zahl der Formen nicht unter 3 und steigt bis 24. So haben die Oefen zu Oker 5 Formen, die Mansfelder Oefen 6, der Herreshof-Ofen 13, der Orford-Ofen 14 und der Ofen zu Keswick (Californien) 24 Formen. Grundsätzlich werden die Formen durch Wasser gekühlt; nur bei dem Skinder- und Orford-Ofen ist dies nicht der Fall.

Die Windpressung beträgt, wie bereits erwähnt, bei den meisten Erzen bei Anwendung von Koks zwischen 20 und 50 mm Quecksilbersäule und geht nur ausnahmsweise (Mansfelder Kupferschiefer) bis 100 mm Quecksilbersäule hinauf. Bei Anwendung von Holzkohlen ist die Pressung niedriger.

Die Erzeugung des Windes geschieht gegenwärtig grundsätzlich durch Blower. In Europa wendet man gewöhnlich Root-blower, in Amerika und Australien Baker-blower und McKenzie-blower an. Nur ausnahmsweise bei hohen Oefen und schwerschmelzigen Erzen bedient man sich der Cylinder-Gebläse (Mansfeld), in Mansfeld auch der Cagniardellen.

Erwärmter Wind lässt sich nur ausnahmsweise bei schwerschmelzigen eisenarmen Erzen mit Vortheil anwenden, wie beim Verschmelzen der Mansfelder Kupferschiefer, weil andernfalls bei der erforderlichen Pressung Eisen aus den Erzen reducirt wird. Der Wind wird in Mansfeld durch die Gichtgase der Kupferschiefer-Schmelzöfen auf 200 bis 300° gebracht.

Was die Zustellung der Kupfererzschmelzöfen anbetrifft, so wendet man die Spurofenzustellung sowohl als auch die Tiegelofen- und die Sumpfofenzustellung an.

Die Spurofenzustellung ist für die meisten Fälle des Kupfererzschmelzens die geeignetste Art der Zustellung. Mit dem grössten Vortheil wird sie angewendet beim Verschmelzen stark eisenhaltiger Erze (gerösteter kupferhaltiger Pyrite), bei welchen bei längerem Verweilen der geschmolzenen Massen im Ofen eine Ausscheidung von Eisen und die Bildung von Säuen auf der Sohle desselben zu befürchten ist, sowie bei Erzen, bei welchen die Bildung von Ansätzen auf der Sohle des Ofens zu befürchten steht. Man lässt die geschmolzenen Massen aus dem Ofen direct in Behälter fließen, in welchen die Hitze so gross ist, dass die Schlacke und der Stein hinreichend flüssig bleiben, um sich scharf zu trennen. Am besten ist es, diese Behälter mit einer Decke zu versehen. Die Schlacke lässt man durch ein Auge mit Rinne aus diesem Behälter continuirlich abfließen, während der Stein entweder periodisch abgestochen wird oder in einem tieferen Niveau als die Schlacke gleichfalls continuirlich abfließt. — Das continuirliche Abfließen des Steins erreicht man dadurch, dass man das vor dem Ofen befindliche Sammelgefäss durch eine Scheidewand von feuerfestem Material in zwei Theile theilt und in derselben am Boden

eine schlitzförmige Oeffnung anbringt, welche eine Communication zwischen beiden Abtheilungen des Gefässes herstellt. Diese Oeffnung wird so lange verschlossen gehalten, bis sich die eine Abtheilung des Gefässes, welche mit dem Ofen in Verbindung steht, mit Stein gefüllt hat, so dass keine Schlacke mehr durch die Oeffnung aus der einen Abtheilung in die andere gelangen kann. Die Oeffnung wird alsdann frei gelegt, so dass sich der Stein in beiden Abtheilungen in gleiches Niveau stellt. Durch ein mit Rinne versehenes Auge wird er nun continuirlich aus der zweiten Abtheilung ausfliessen, während aus der ersten Abtheilung die Schlacke in einem höheren Niveau beständig ausfliesst.

Diese Einrichtungen gewähren auch den Vortheil, dass der Gebläsewind nicht durch den Ofen durchblasen kann und der letztere stets heiss und frei von Ansätzen bleibt. Etwaige Eisensauen setzen sich auf dem Boden der Gefässe ab.

Man benutzt diese Einrichtungen mit vielem Vortheile in den Vereinigten Staaten, wo man die Spurofenzustellung grundsätzlich beim Kupfererschmelzen anwendet.

Auf dem Continente von Europa wendet man bei Spurofenzustellung entweder sogen. Brillenöfen, oder einfache Spurtiegel an, welche beide mit Gestübbe ausgeschlagen sind. Bei kleinem Betriebe wird der Stein nach dem Erkalten der jedesmaligen Oberfläche desselben in Scheiben abgehoben. Bei Ofen mit grossem Durchsetzquantum wird der Stein, sobald der Spurtiegel mit demselben gefüllt ist, abgestochen.

Die Spurofenzustellung gewährt den ganz bedeutenden Vortheil, dass die Trennung der geschmolzenen Massen in den Vorheerd gelegt wird und dass deshalb die schwierigen und zeitraubenden Arbeiten im Innern des Ofens wegfallen. Der gewöhnlich angeführte Nachtheil einer unvollkommenen Trennung der geschmolzenen Massen ausserhalb des Heerdes ist nach den Erfahrungen in Amerika unerheblich. Der weitere Einwand, dass die Spurofen mehr Brennstoff verbrauchen als die Tiegelöfen, trifft nicht zu.

Die Tiegelöfen wendet man in Europa an, wenn eine Ausscheidung von Eisensauen aus den Erzen und die Bildung von Ansätzen in denselben nicht zu befürchten steht. Sie halten die Hitze zusammen und dadurch die geschmolzenen Massen im Ofen flüssig. Hierdurch wird der Schlacke Gelegenheit gegeben, sich scharf von dem Stein zu trennen. Die Schlacke lässt man entweder continuirlich aus dem Ofen in Schlackentöpfe ausfliessen oder man sticht dieselbe in einem bestimmten Niveau in Zeiträumen von ca. 10 Minuten abwechselnd aus zwei Schlackenaugen ab.

Auf den Mansfelder Hütten durchfliesst die Schlacke der Tiegelöfen zwei unter einander angeordnete Kästen aus Eisen, aus welchen der sich dort ansammelnde Kupferstein zeitweise abgestochen wird, und gelangt dann in bewegliche Schlackentöpfe. Die Nachtheile der Tiegelofenzustellung sind das Entstehen leerer Räume und das Durchblasen des Gebläsewindes nach dem Abstechen des Steins.

Die Sumpffofenzustellung wendet man an bei stark zinkhaltigen und gleichzeitig eisenreichen Beschickungen, welche wegen Ansatzbildung ein häufiges Reinigen des unteren Theiles des Ofens erforderlich machen. Da die Trennung des Steins von der Schlacke bei Sumpfföfen wegen der grösseren Abkühlung der letzteren nicht so vollständig erfolgt wie bei Tiegelöfen, auch das Durchfliessenlassen der Schlacke durch mehrere Gefässe (zum Zwecke des Auffangens des Steins) wegen der niedrigeren Temperatur der letzteren nicht so leicht ausführbar ist wie bei Tiegelöfen, so sollte man die Sumpfföfen nur ausnahmsweise anwenden. Es ist zu bedenken, dass bei der grossen Hitze in den Tiegelöfen sich Massen verflüssigen lassen, welche in Sumpfföfen Ansätze bilden würden. Bei zu hohem Eisengehalte zinkhaltiger Beschickungen sind Tiegelöfen wegen der Reduction von Eisen nicht anwendbar. Man wird in diesem Falle wenn möglich Spuröfen, und nur im Falle der äussersten Noth Sumpfföfen anwenden. Sie haben wie die Tiegelöfen die Nachteile der Entstehung von Hohlräumen im Sumpfe und des Durchblasens des Gebläsewindes nach dem Abstechen des Steins.

Den aus den Schachtöfen abgestochenen bzw. ausfliessenden Stein lässt man in Sandformen, in Gestübbeherde oder in eiserne Formen laufen.

Was die Wandungen der Oefen anbetrifft, so unterscheidet man Oefen mit wassergekühlten Metallwänden, Water-jacket-Oefen genannt, und Oefen mit Wänden aus feuerfesten Steinen.

Die Oefen mit wassergekühlten Metallwänden wendet man wegen ihrer grossen Vortheile grundsätzlich in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika an. Die Wände werden aus Schmiedeeisen oder Gusseisen hergestellt. Bei Gusseisen bestehen sie immer aus einer Reihe von Abtheilungen. Bei der Befürchtung der Einwirkung von Kupfersulfat auf die innere Wand der Oefen stellt man die letztere aus Kupfer her. Das Wasser wird im unteren Theile der Oefen eingeführt und tritt am oberen Ende derselben aus. Meistens werden diese Oefen als Spuröfen zugestellt und mit fahrbaren Vorheerden verbunden.

Als Vortheile dieser Oefen gegenüber den Oefen aus feuerfesten Steinen mit Tiegel- oder Sumpffofenzustellung werden geltend gemacht<sup>1)</sup>: 1. Der leichte und schnelle Aufbau, 2. Die Schnelligkeit und Einfachheit der Inbetriebsetzung, 3. Die Leichtigkeit und Bequemlichkeit, mit welcher die Reparaturen ausgeführt werden können, 4. Der bequeme Betrieb (Entfernung der Ansätze an den Wänden durch Wegstossen derselben von oben, Bildung reiner Schlacken, Beschränkung der Reinigungsarbeiten auf den Vorheerd, leichtes Auswechselln des Vorheerdes). Der Mehrverbrauch an Koks zur Erhitzung des Wassers beträgt nach Peters (a. a. O. S. 259) je nach dem Zustande des Ofens zwischen  $2\frac{1}{2}$  und  $10\%$ , im Durchschnitt  $6\%$  von dem Gesamtverbrauche an Koks. Der Wasserverbrauch beträgt

<sup>1)</sup> Peters a. a. O. S. 253.

pro Stunde bei regelmässigem Betriebe (Peters a. a. O. S. 280) bei einer Herdfläche

von 0,278 qm	=	2090 l
- 0,650 -	=	4316 l
- 1,672 -	=	6814 l
- 2,229 -	=	8177 l
- 2,787 -	=	9086 l
- 3,344 -	=	9995 l.

Bei der Inbetriebsetzung wird das Doppelte bis Dreifache dieses Quantums gebraucht.

Als Material der Wände hat sich das Schmiedeeisen besser bewährt als das Guss-eisen, so dass das erstere zur Zeit in Amerika am meisten angewendet wird. Bei grossen Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt stellt man zur Vermeidung des Verbiegens der inneren langen Seite der Oefen die langen Wände des schmiedeeisernen Wassermantels (wie beim gusseisernen Mantel) aus mehreren Abtheilungen her.

Den Boden der Water-jacket-Oefen anlangend, so besteht derselbe nicht aus Ge-stübbe, wie meistens bei den Oefen in Europa, sondern aus feuerfestem Thon oder aus einer Lage von feuerfesten Ziegeln. Nun haben bekanntlich reicher Kupferstein so-

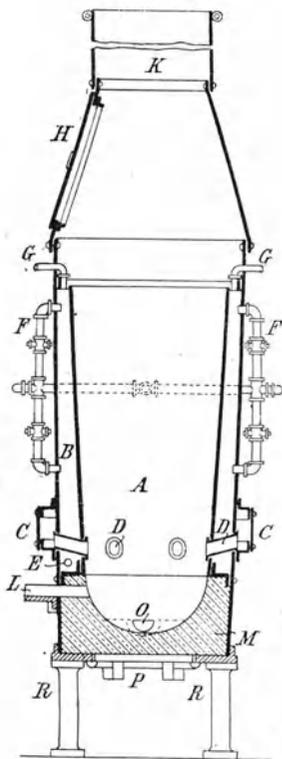


Fig. 103.

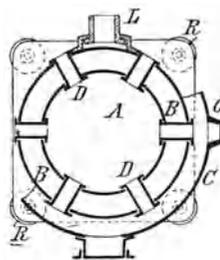


Fig. 104.

wohl, als auch metallisches Kupfer die Eigenschaft, Ansätze auf dem Boden des Ofens zu bilden, während Kupferstein von 35 % Kupfergehalt und niedriger das Futter in Folge seines Eisengehaltes durchfrisst. Der in Fig. 103 u. 104 dargestellte als Tiegelofen zugestellte Wassermantelofen mit tiefem, aus einer dicken Lage von feuerfesten Ziegeln und

<sup>1)</sup> Peters a. a. O. S. 267.

von Thon hergestelltem Tiegel, bei welchem die Schlacke durch die Rinne L ausfliesst, während das Kupfer bzw. der Stein durch das Stichloch O abgestochen werden, ist daher wohl zur Herstellung von Rohkupfer und reichem Stein, welche erst allmählich Ansätze in dem tiefen Tiegel bilden, geeignet, nicht aber zur Herstellung von Kupferstein mit weniger als 35% Kupfer. In diesem Falle würden Schlacke und Stein sich von der Schlackenrinne L aus in das Futter des Tiegels einfressen, auf die von aussen durch Luft gekühlte eiserne Bodenplatte P gelangen und dieselbe zerstören, so dass dem Ofenbetrieb bald eine Grenze gesetzt sein würde.

Legt man dagegen auf die äusserlich durch Luft gekühlte Bodenplatte eine dünne Lage von feuerfesten Ziegeln, richtet eine für Schlacke und Stein gemeinschaftliche Austrittsöffnung ein (Schlacke und Stein fliessen in einen fahrbaren Vorheerd) und versieht dieselbe mit einer Wasserkühlung (ähnlich der Lürmann'schen Schlackenform), so sind die Bedingungen für die Bildung eines geeigneten Bodens für armen Stein erfüllt. Zur Erläuterung dient der in den Figuren 130 u. 131 dargestellte Herreshof-Ofen. Der Wassermantel H reicht bis auf die eiserne Bodenplatte. Schlacke und Stein treten durch eine mit einer wassergekühlten Hülse umgebene Oeffnung in den fahrbaren Vorheerd T, wo sie sich von einander trennen. Die Schlacke fliesst durch die obere Oeffnung kontinuierlich ab, während der Stein zeitweise durch eine untere Oeffnung abgestochen wird. Es sammelt sich beim Beginne des Betriebes auf dem Boden eine Schicht geschmolzenen Kupfersteins an, welche bis zu der gedachten Oeffnung reicht. Ueber diese Schicht fliessen Schlacke und Stein in den Vorheerd. Nun strahlt die Bodenplatte fortwährend Wärme aus. Der von derselben nur durch die dünne Ziegelschicht getrennte flüssige Stein wird an der Berührung mit der letzteren abgekühlt und erstarrt vom Boden aus bis zu einer gewissen Höhe. Es bildet sich also auf dem Boden eine Schicht von erstarrtem Stein, welche das Zerfressen des ersteren verhindert. Die Dicke dieser Schicht wird je nach dem Gange des Ofens zu- oder abnehmen. Geht der Ofen heiss und werden grosse Mengen von Stein erzeugt, oder nimmt der Kupfergehalt des Steins ab, so wird von oben her ein Theil der festen Steinschicht verflüssigt, bis eine Grenze eintritt, bei welcher die abkühlende Wirkung des Bodens in Folge der Ausstrahlung von Wärme die weitere Verflüssigung des Steins verhindert. Von dieser Grenze ab ist der Stein starr. Geht der Ofen langsamer oder wird der Stein reicher, so wächst die erstarrte Schicht wieder bis zu einer gewissen Grenze an. Die Dicke des aus erstarrtem Stein bestehenden Bodens regulirt sich hiernach von selbst. Es kann in Folge dessen eine Störung im ungehinderten Abfluss des Steins und der Schlacke aus dem Ofen nicht eintreten. Diese Einrichtung bewährt sich in den Vereinigten Staaten sehr gut. Sie hat vor den Tiegel- und Sumpfföfen den Vorzug, dass eine Bildung von Ansätzen, Säuen, halbgeschmolzenen Massen (Geschur und Gekrätz) innerhalb des Ofens ausgeschlossen ist. Die mit derselben verbundene Verlegung der Ansammlung der geschmolzenen Masse aus dem

Ofen in den Vorheerd und ihre Trennung daselbst bezeichnet Peters nächst der Einführung des Wassermantelofens als den grössten in der letzten Zeit gemachten Fortschritte beim Kupfer-Schachtofenprocess.

Die Oefen mit Wänden aus feuerfesten Steinen besitzen gewöhnlich in der Formegend eine Kühlzone aus Segmenten von Gusseisen, in welchen Wasser circulirt. Auch sind wohl im Mauerwerk selbst Röhren angebracht, durch welche Wasser fliesst. Diese Oefen finden in Europa vielfach Anwendung. Ihr Aufbau nimmt längere Zeit in Anspruch als der der Water-jacket-Oefen. Auch nimmt die Inbetriebsetzung, welche ein vorgängiges Anwärmen des Mauerwerks erfordert, längere Zeit in Anspruch als bei den Water-jacket-Oefen. Schliesslich wird das Mauerwerk bei ungeeigneter Beschickung entweder durch die geschmolzenen Massen angegriffen oder mit Ansätzen bedeckt. Bei geeigneter Zusammensetzung der Beschickung und bei geeigneter Zustellung gestatten diese Oefen indess auch recht lange Campagnen.

Den Boden derselben anbetreffend, so besteht er aus Gestübbe, feuerfester Masse oder aus feuerfesten Steinen. Bei der Zustellung als Spuröfen und der Anlage eines Vorheerdes kann man ebenso wie bei den Water-jacket-Oefen die Hauptmenge der Reparaturen aus dem inneren Theile des Ofens in den Vorheerd verlegen. Eine Selbstregulirung der Bodendicke, wie bei den mit einer Bodenplatte aus Eisen versehenen Water-jacket-Oefen, ist hier ausgeschlossen. Der Boden wird daher mit der Zeit durchgefressen (bei armen, eisenreichen Steinen), oder es bilden sich Ansätze auf demselben (bei kupferreichen Steinen). Bei raschem Betriebe tritt dieser Fall bei Spuröfen indess in viel geringerem Maasse ein, als bei Tiegel- und Sumpfföfen. Es ist daher beim Kupfererzschmelzen grundsätzlich die Spurofenzustellung mit Vorheerd anzuwenden. Ganz besonders ist dieser Zustellungsart beim Durchsetzen grosser Massen das Wort zu reden. (Eine Ausnahme bildet das Verschmelzen der Mansfelder Kupferschiefer bei sehr kieselsäurereicher Schlacke und der Erzeugung von kupferreichem Stein in Tiegelöfen.)

Die Vorheerde der Kupfererzschmelzöfen mit Spurofenzustellung sind verschieden eingerichtet. Dieselben stellen festliegende oder fahrbare Sammelgefässe zur Aufnahme und Trennung der geschmolzenen Massen dar. Während man früher ausschliesslich festliegende Vorheerde mit sog. Spurtiegeln aus Gestübbe anwendete, ist man in den Vereinigten Staaten mit grossem Vortheile zur Anwendung fahrbarer Vorheerde bzw. Sammelgefässe aus Gusseisen mit einem Futter aus feuerfester Masse oder aus feuerfesten Ziegeln übergegangen. Diese fahrbaren Vorheerde können sowohl mit Wassermantel-Oefen als auch mit Oefen aus Mauerwerk verbunden werden. In den Vereinigten Staaten besitzen die Wassermantel-Oefen immer derartige, bewegliche Vorheerde. Dieselben sind entweder unbedeckt oder mit einer Decke versehen. Die Schlacke fliesst aus ihnen continuirlich ab, während der Stein entweder periodisch abgestochen wird

oder kontinuierlich ausfließt. Bei der Anwendung fahrbarer Vorheerde tritt eine Unterbrechung des Ofenbetriebes bei der Reparaturbedürftigkeit derselben nicht ein, indem der reparaturbedürftige Vorheerd vom Ofen abgefahren und sofort durch einen neuen ersetzt wird. Beim Durchsetzen grosser Massen ist diese Einrichtung von ganz besonderer Bedeutung. Die Vorheerde bestehen, wie schon erwähnt, aus Gusseisen mit einem der Natur der Schlacke und der des Steins entsprechenden Futter. (Bei kieselsäurereicher Schlacke und kupferreichem Stein genügt ein Futter aus feuerfester Masse (Thon), welches gegen 3 Wochen hält; bei eisenreicher Schlacke und kupferärmerem Stein, d. i. Stein unter 35 % Kupfer, ist ein starkes Futter aus feuerfesten Steinen erforderlich.) Sind die Vorheerde unbedeckt, so kann man sich als Decke derselben eine Kruste von erstarrter Schlacke bilden lassen.

Einen unbedeckten Vorheerd mit einer künstlichen Schlackendecke wendet man z. B. an, wenn derselbe 5 bis 8 t Stein in heissem Zustande für den Kupfer-Bessemer-Prozess enthalten muss, welche auf einmal in ein zweites Gefäss abgestochen und aus demselben in die Converter entleert werden sollen. Dies ist auf den Werken von Great Falls in Montana der Fall. Das dortige Gefäss hat die Gestalt eines niedrigen Cylinders von 3,048 m Durchmesser. Der Boden wird durch eine Lage 0,114 m starker, feuerfester Steine gebildet, die ihrerseits auf einer Schicht von festgestampftem Thon liegen. Das Seiten-Futter besteht aus 2 Lagen der gedachten feuerfesten Steine. Zum Abstechen sind 2 Stichlöcher vorhanden, das eine nahe am Boden, das andere in der halben Höhe des Cylinders. Die geschmolzenen Massen werden aus dem Ofen durch eine wassergekühlte Rinne in den Vorheerd geführt. Die Haltbarkeit des Vorheerdes beträgt 1 Monat. Zum Schutze des Steines vor Abkühlung lässt man sich die gedachte Decke von erstarrter Schlacke am oberen Ende des Cylinders bilden.

Der bereits angeführte Vorheerd von Herreshof und seine Verbindung mit dem Water-jacket-Ofen von Herreshof, ist aus den Figuren 130 u. 131 ersichtlich. H ist der aus Kesselblech hergestellte Wassermantel des Ofens. Der Wasserraum zwischen den Blechen ist 0,0508 m weit. Die Höhe des Ofens vom Boden aus zur Gicht beträgt 3,05 m. Am Boden ist er 1,931 m lang und 1,063 m breit, an der Gicht 2,236 m lang und 1,397 m breit. Die tellerförmige Bodenplatte W besteht aus Gusseisen und ist an den unteren Rand des Wassermantels durch Bolzen angeschraubt. Die Formebene liegt 0,6604 m über der Bodenplatte. Die Zahl der Formen beträgt 13, 5 an jeder langen Seite und 2 an der kurzen Rückseite. K ist das Windleitungsrohr. T ist das auf Rädern ruhende, vor dem Ofen befindliche Sammelgefäss für die geschmolzenen Massen. Dasselbe ist seitlich mit einem Wassermantel a umgeben und hat einen eisernen, mit einem Futter aus feuerfesten Ziegeln versehenen Deckel D. Das Ausfließen der geschmolzenen Massen aus dem Ofen in den Vorheerd

geschieht durch eine wassergekühlte, 0,228 m hohe und 0,117 m weite (am Ofen gemessen) Oeffnung. An dieselbe wird der Vorheerd mit seiner entsprechenden wassergekühlten Oeffnung angeschoben. Zur Dichtung wird angefeuchteter, feuerfester Thon um die entsprechenden Grenzflächen der beiden Oeffnungen gelegt. Der Boden ist mit einem Futter aus feuerfesten Ziegeln bis zu solcher Höhe versehen, dass die obere Fläche des Futters nur 0,0508 m unter der unteren Fläche der Eintrittsoeffnung liegt. (Bei der früher angewendeten tieferen Lage des Futters bildete sich eine Schicht von erstarrtem Stein bis zu der Eintrittsoeffnung.) Der Abfluss der Schlacke erfolgt durch die hoch liegende Schlackenrinne. Das Abstechen des Steins geschieht durch das mit einer Kühlung aus Bronze (nach Art der Lürmann'schen Schlackenform) versehene Stichloch. Während des Betriebes stehen die flüssigen Massen stets über dem oberen Rand der Einlassöffnung, so dass ein Durchblasen des Windes nicht stattfinden kann.

Auch beim Abstechen des Steins kann ein Durchblasen nicht eintreten, weil man das Niveau der Schlacke auch hier nicht unter den oberen Rand der Einlassöffnung sinken lässt. Die Menge des auf einmal abgestochenen Steins beträgt gegen 500 kg. Wird der Vorheerd reparaturbedürftig (er hält bis 30 Tage), so wird er abgefahren und sofort durch einen neuen ersetzt.

Zur Verhütung des Versetzens der engen Einlassöffnung erfordert die Handhabung des Herreshof-Ofens nebst Vorheerd viele Geschicklichkeit und Uebung. Der Herreshof-Vorheerd ist nicht angebracht bei unregelmässigem Betriebe und häufigen Aenderungen in der Zusammensetzung der Beschickung, bei sehr reichem Stein und sehr kieselsäurereichen Schlacken, dagegen eignet er sich nach Peters (a. a. O., S. 292) sehr gut für gleich bleibende Beschickungen, welche einen Kupferstein mit 20—50% Kupfergehalt und eine nicht zu kieselsäurereiche Schlacke liefern.

Da das Gusseisen des Vorheerdes in kalten Klimaten leicht Risse erhält, so hat es Peters durch Schmiedeeisen ersetzt und den Vorheerd entsprechend eingerichtet. Diese Vorrichtung ist in Peter's Modern Copper Smelting, S. 290 u. 291, durch Zeichnungen erläutert.

Ein Vorheerd mit beständigem Abfluss des Steins sowohl wie der Schlacke ist zuerst auf den Orford-Werken im Staate New-York angegeben und angewendet worden. Die Einrichtung desselben ist aus den Figuren 105 u. 106 ersichtlich. Derselbe stellt einen aus zwei mit einander communicirenden Abtheilungen bestehenden Behälter aus Gusseisen (von 1,676 m Länge und 1,524 m Breite) dar, ist oben offen und hat ein aus feuerfesten Ziegeln hergestelltes Futter, dessen Stärke je nach der Natur der geschmolzenen Massen 0,114 bis 0,228 m beträgt. Durch eine mit einem Schlitz versehene Scheidewand S aus feuerfesten Ziegeln von 0,228 m Dicke ist er in eine grössere und eine kleinere Abtheilung getheilt, deren Flächen sich wie 5 zu 2 verhalten. Der Schlitz w be-

ginnt nahe am Boden und ist 0,2032 m hoch und 0,0762 m breit. Jede der Abtheilungen ist mit einer Abflussrinne a bzw. b versehen und zwar die kleinere (für Stein) in einem 0,0508 m niedrigeren Niveau als die grössere (für Schlacke), welche letztere an den oberen Rand der Frontplatte angeschraubt ist. Die geschmolzenen Massen gelangen aus dem Ofen durch eine 0,0508 m weite und 0,1016 m hohe Oeffnung zuerst in die grössere Abtheilung des Vorheerdes, wo sie sich nach ihren specifischen Gewichten trennen. Der Schlitz, welcher mit Thon verschlossen ist, wird erst freigelegt, wenn der Stein über dem oberen Ende desselben

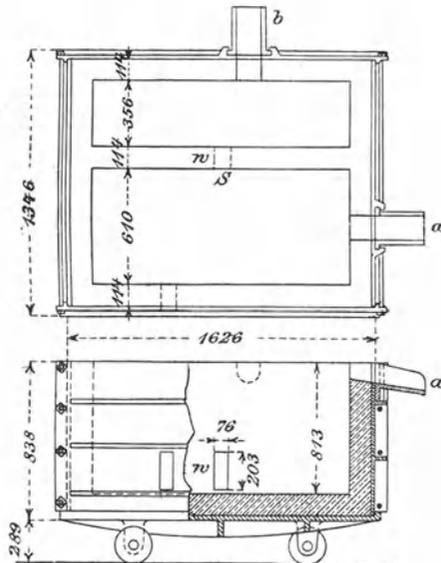


Fig. 105 und 106.

steht. Es kann dann nur Stein in die kleinere Abtheilung gelangen, während die Schlacke in der grösseren verbleiben muss, bis sie das Niveau der Abflussrinne a erreicht hat. Sie fliesst dann durch dieselbe aus. Der Stein, dessen Niveau man niemals unter den oberen Rand des gedachten Schlitzes herabgehen lässt, fliesst, sobald sein Stand die betreffende Höhe erreicht hat, durch die Rinne b in besondere Töpfe aus. Zum etwaigen Abstechen des Steins ist über dem Boden der grösseren Abtheilung ein Stichloch angebracht.

Ist der Stein zu reich an Kupfer (über 50%), so erstarrt er leicht und verstopft den Vorheerd, während er bei einem Kupfergehalte von weniger als 20% das Futter des Vorheerdes und die Scheidewand wegfrisst und schliesslich die Gusseisenplatten zerstört.

Auch hier erfordert die Handhabung des ungestörten Ganges des Abfliessens bzw. der Scheidung und der Erhaltung des Vorheerdes in dem

erforderlichen Zustände beträchtliche Geschicklichkeit und Erfahrung, da öfters der Abfluss des Steins ohne sichtbaren Grund stockt.

Wenn es sich um das Heisshalten grösserer Massen von Stein für den Kupfer - Bessemer - Prozess handelt, erscheinen nach Peters (a. a. O., S. 208) Flammöfen von entsprechender Grösse mit einem Heerde aus feuerfesten Steinen, nach Art der später zu beschreibenden englischen Flammöfen, als sehr geeignete Vorheerde zum Ansammeln der geschmolzenen Massen und zur Scheidung von Stein und Schlacke. Die Feuerung derselben ist unabhängig vom Schachtofenbetriebe. Derartige Vorheerde stehen nach Peters (S. 208) auf Messrs. Elliott's Company's - Werken in Wales in Anwendung. Ebenso befindet sich eine derartige Einrichtung auf den Werken der Arizona Copper Company bei Clifton in Arizona. (The Mineral Industry 1898, S. 230.)

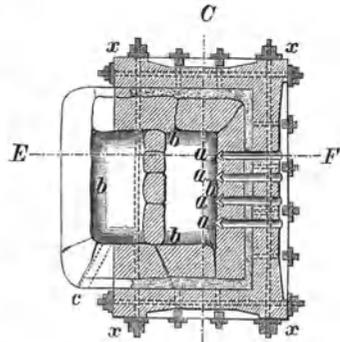


Fig. 107.

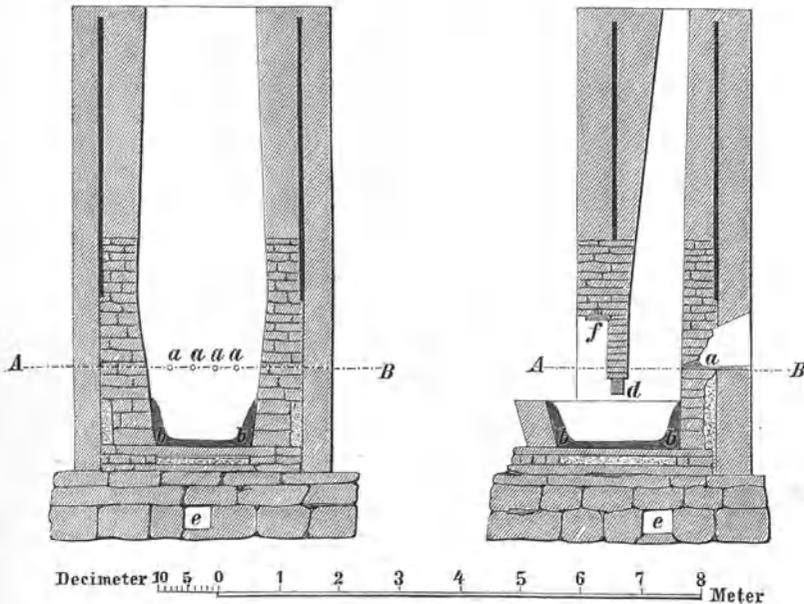


Fig. 108.

Fig. 109.

Als Brennstoff verwendet man Koks oder Holzkohle. Die Koks vertragen schwerere Sätze und höhere Windpressung als die Holzkohlen. Auch können die Oefen unter sonst gleichen Verhältnissen niedriger sein

als bei Holzkohlen. Auf 1 t Erz gebraucht man je nach der Natur desselben 100 bis 400 kg Koks.

Die wichtigsten der verschiedenen Oefen sollen nachstehend besprochen werden.

### Aeltere Oefen.

Die älteren Oefen sind gegenwärtig fast allgemein durch die Oefen mit horizontaler Begichtung und einer grösseren Zahl symmetrisch vertheilter Formen verdrängt worden. Sie haben daher nur noch historischen Werth und sollen deshalb nur ganz kurz erwähnt werden.

Die Krummöfen sind niedrige, von der Hüttensohle aus beschickte Oefen mit quadratischem oder trapezförmigem Horizontalquerschnitt und einer oder zwei Formen in der Hinterwand. Die Satzführung ist säulenförmig. Der Betrieb dieser Oefen ist (da sie mit heller Gicht arbeiten) mit einem hohen Brennstoffaufwande, hohen Arbeitslöhnen und grossen Metallverlusten verbunden. Sie wurden von dem Verfasser noch auf verschiedenen Hüttenwerken in Transkaukasien (Allawerdi bei Tiflis, Kaward und Katar im Karabach) angetroffen. Die Zustellung war als Sumpföfen. Die Windzuführung erfolgte hier durch Lederbälge, welche, soweit nicht Wasser als motorische Kraft zu Gebote stand, durch Menschenkraft bewegt wurden.

Die Suluöfen (unter „Sulu“ versteht man in Schweden das durch vorhergehendes Rösten zusammengesinterte Erz) standen früher in Schweden (Atvidaberg, Fahlun, Sala) in Anwendung. Ein Ofen dieser Art von Bredberg, wie er früher in Atvidaberg angewendet wurde, ist aus den Figuren 107, 108 u. 109 ersichtlich. Der Ofen ist als Sumpfofen zugestellt. Der Ofen besitzt rechteckigen Horizontalquerschnitt und 4 Formen a in der Hinterwand. Er wird mit Holzkohlen betrieben und hat eine Höhe von 7,1 m. Der Sumpf b ist aus Gestübbe hergestellt. d ist ein Trageisen, auf welchem die Ofenbrust ruht. c ist der Stichcanal. Zur Beförderung des gleichmässigen Niedergehens waren die Oefen mit einer gemauerten Scheidewand im Schachte versehen. An die Stelle dieser Oefen traten später 5 förmige Oefen mit 3 Formen in der Hinterwand und 1 Form in jeder Seitenwand.

Die alten Unterharzer Oefen besaßen eine oder zwei Formen in der Hinterwand und waren als Sumpföfen zugestellt. Der Querschnitt war trapezförmig. Die Vorderwand war senkrecht, während die Hinterwand sich der ersteren nach oben hin zuneigte, so dass der Ofen sich nach oben hin verjüngte.

Die älteren Mansfelder Oefen zum Verschmelzen der Kupferschiefer waren sogen. „Kleinöfen“ und sogen. „Grossöfen“.

Die Kleinöfen waren als Spuröfen mit Brillenheerd zugestellt. Die Höhe derselben betrug 4,39 bis 5,02 m. Der Schacht hatte trapezförmigen, nach unten hin sich etwas verjüngenden Horizontalquerschnitt.

Die Windzuführung erfolgte durch eine Form in der Hinterwand. Die Satzführung war säulenförmig.

Die Grossöfen besaßen 5,65 bis 6,28 m Höhe, waren als Spuröfen zugestellt und hatten wie die Eisenhochöfen eine Rast. Die Einrichtung dieser Oefen ergibt sich aus der nebenstehenden Figur 110. Die Zahl der Formen betrug zuerst 2, später 3. Die Satzführung erfolgte in horizontalen Lagen. *s* ist der innere Schacht, *f* die sogen. Füllung zwischen Kernschacht und Raughemauer, *r* das Raughemauer, *o* der Sohlstein, *u* der Augenstein, welcher die beiden Augen für den Ausfluss der geschmolzenen Massen trennt, *m* ein Rauchfang zur Entfernung der Dämpfe von der Arbeitsseite des Ofens, *v* einer der beiden Vortiegel (Spurtiegel) zum Ansammeln der geschmolzenen Massen. Die Schlacke fließt aus den Vortiegeln in vor dieselben gestellte Schlackentöpfe *z*, während der Stein (wie es eine Zeit lang in Mansfeld üblich war, um den Stein für die Röstung in Gerstenhöfer-

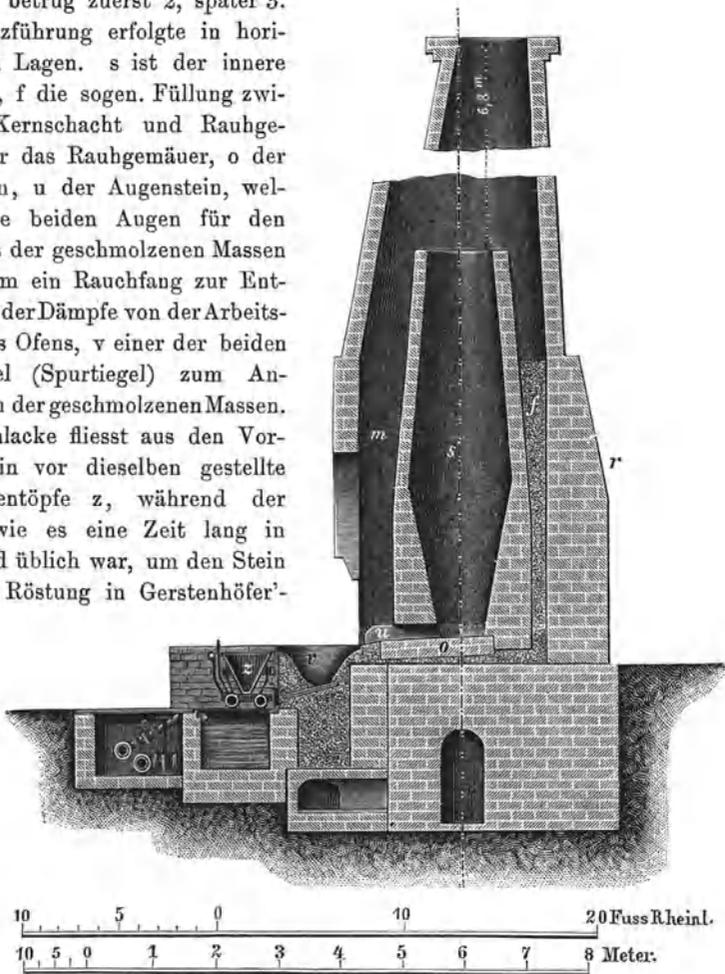


Fig. 110.

schen Oefen besser pulverisiren zu können) in einen Granulirbehälter abgestochen wurde. Diese Oefen sind durch die neuen Mansfelder Rundöfen verdrängt worden.

Die älteren russischen Oefen (sibirische Oefen), wie sie z. B. zu Kedabeg im Kaukasus in Anwendung standen, hatten zur Zeit der An-

wesenheit des Verfassers daselbst rechteckigen Horizontalquerschnitt und 6 Formen in der Hinterwand. Die Höhe des Ofens betrug 5 m, die lange Seite des Rechtecks 2,3 m, die kurze Seite 0,70 m.

### Die neueren Oefen

besitzen runden, rechteckigen oder ovalen Horizontalquerschnitt mit symmetrisch um die Formebene vertheilten Windeinströmungsöffnungen. Die Satzführung ist in horizontalen Lagen.

#### Oefen mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt.

Diese Oefen sind sowohl gemauerte, als auch Wassermantelöfen.

Der Ofen zu Oker ist durch die nachstehenden Figuren 111 bis 115 erläutert. Derselbe ist 6 m hoch, hat an der Sohle 1,25, an den Formen 1,30 und an der Gicht 1,75 m Durchmesser. Die Zustellung ist als Sumpfofen. Derselbe verschmilzt bei einer Windpressung von 35 mm Quecksilbersäule in 24 Stunden 25 t Beschickung bzw.  $11\frac{1}{4}$  t Erz (Gemenge von bleischen und kiesigen Erzen). Der Koksverbrauch beträgt 33 % vom Erzgewichte bzw. 20 % vom Gewichte der Beschickung.

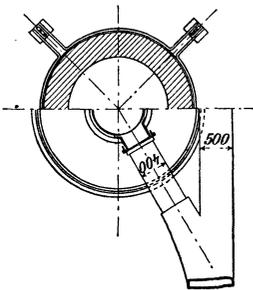


Fig. 111.

Der Ofen zu Brixlegg in Tyrol ist 7 m hoch, hat an der Gicht 1,7, in der Formebene 1,2 m Durchmesser und verschmilzt bei einer Windpressung von 20 bis 22 mm Quecksilber in 24 Stunden 12 t quarzige Kupfererze. Der Koksverbrauch beträgt 35 % vom Erzgewicht (auf die t = 350 kg).

Der Mansfelder Rundofen ist in den nachstehenden Figuren 116 und 117 dargestellt. Derselbe ist als Tiegelofen zugestellt. Die absolute Höhe der Mansfelder Oefen ist 7,3 bis 9 m. Die Zahl der Formen ist 6. In der Formebene besitzt er 1,60 bis 1,88 m, an der Gicht 2,2 m Durchmesser. A ist der Ofenschacht. Die Formen (in der Figur 116) liegen 1,1 m über dem Bodenstein. b ist die Schlackenrinne. Die Schlacke fließt erst durch 2 unter einander angeordnete Kästen, aus welchen der von ihr mechanisch eingeschlossene und sich auf dem Boden der Kästen ansammelnde Kupferstein zeitweise abgestochen wird, und dann in fahrbare Schlackentöpfe. Der aus dem Ofen abgestochene Kupferstein fließt durch die eiserne Rinne a in ein Sandbett. (Früher wurde der Kupferstein granuliert und zu diesem Zwecke in den mit Wasser gefüllten Behälter c geleitet.) g sind 4 Gascanäle zur Abführung der Gase in die Abzugsrohre v. Die Gase benutzt man bei einer Anzahl von Oefen zur Erwärmung des Gebläsewindes. Die Aufgebvorrichtung ist ein am unteren Ende cylindrisch

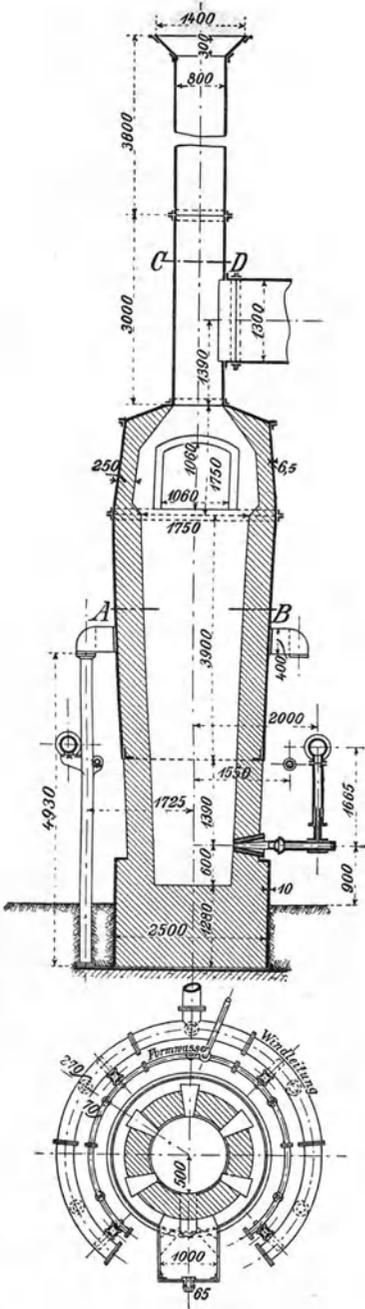


Fig. 112 und 113.

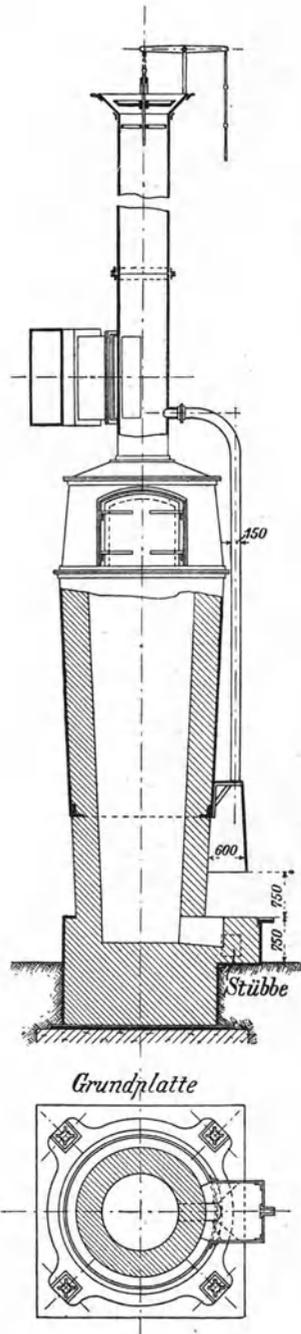


Fig. 114 und 115.

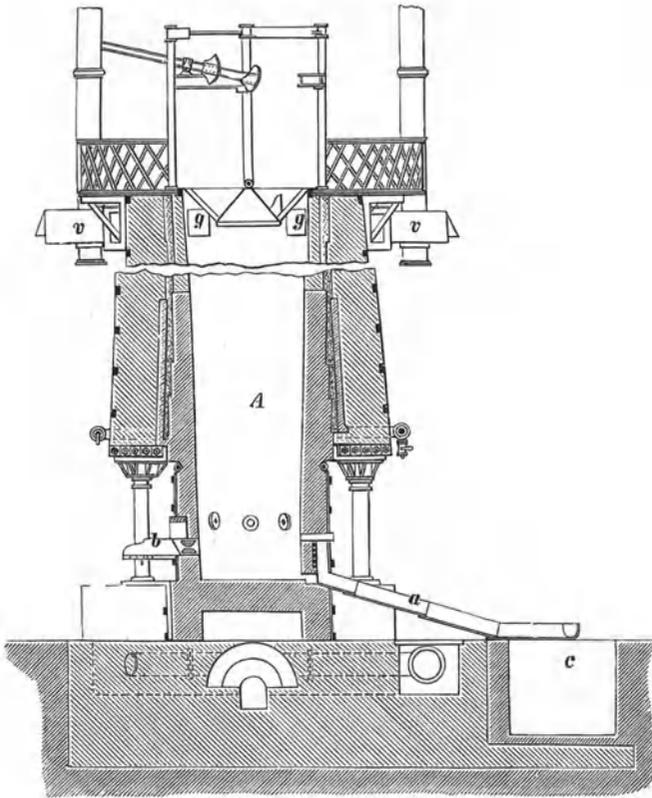


Fig. 116.

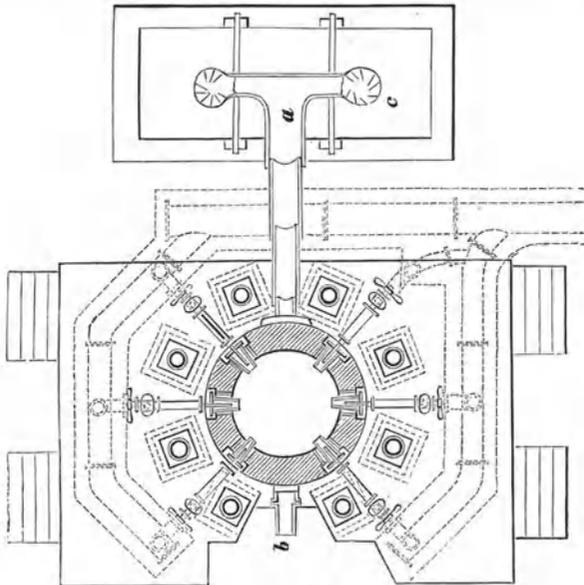


Fig 117.

gestalteter Kegel, welcher in einem Trichter gehoben und gesenkt werden kann. Die Formen und der Steinabstich sind durch Wasser gekühlt.

In diesen Oefen setzt man je nach der Windpressung (73 bis 110 mm Quecksilber) und der Grösse der Formebene in 24 Stunden bis 165 t Kupferschiefer durch bei 16% Koksverbrauch vom Gewichte der Schiefer.

Der Water-jacket-Ofen mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt dient mehr zur Herstellung von reichem Stein und von Schwarzkupfer als zum

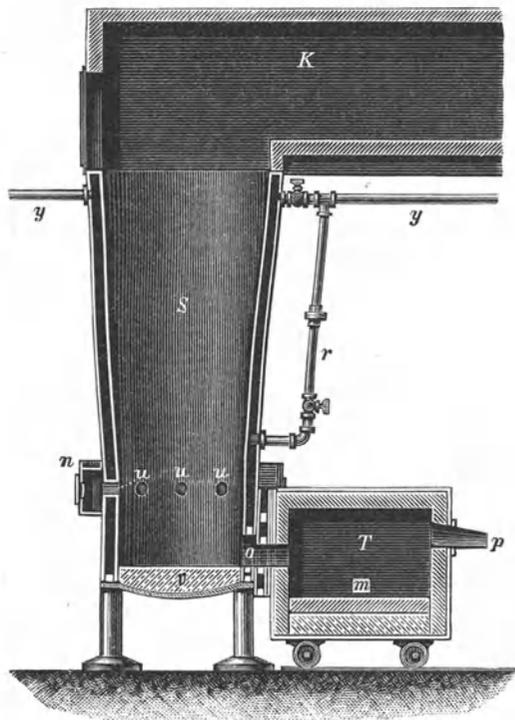


Fig. 118.

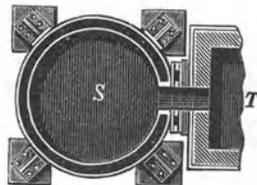


Fig. 119.

Verschmelzen armer Erze. Für die Verarbeitung der letzteren zieht man im Interesse eines grossen Durchsetzquantums Wassermantelöfen mit rechteckigem oder elliptischem Horizontalquerschnitt vor.

Ein im Westen der Vereinigten Staaten zum Verschmelzen oxydischer Erze bzw. zur Herstellung von Schwarzkupfer oder von reichem Kupferstein häufig angewendeter Ofen mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt und Tiegelofenzustellung ist aus den Figuren 103 u. 104 ersichtlich<sup>1)</sup>. Ein derartiger Ofen hat im Formniveau 1,066 bis 1,168 m Durchmesser. Die Höhe von den Formen bis zur Gichtöffnung beträgt 1,828

<sup>1)</sup> Peters, a. a. O., S. 266.

bis 2,743 m. A ist der Schacht, B der Wassermantel. Durch die Rohre F gelangt das kalte Wasser in den Wassermantel und fließt durch die Rohre G aus. Der Wasserverbrauch pro Stunde beträgt 3785 bis 7570 l. C ist die Windleitung; D sind die Formen. E sind verschliessbare Oeffnungen, durch welche man mit Gezähstücken in den Ofen gelangen kann. L ist die Schlackenrinne. O ist das Stichloch für Schwarzkupfer bzw. Kupferstein. Der Ofen ruht auf vier gusseisernen Säulen R. Der Tiegel ist auf der von aussen durch die Luft gekühlten Gusseisenplatte P hergestellt und besteht aus feuerfesten Ziegeln und Thon. Der Ofen ist durch die Haube H bedeckt, welche mit dem Schornstein K verbunden ist. Man setzt in einem solchen Ofen in 24 Stunden 40 bis 80 t metallhaltigen Materials durch.

Als Gebläse dient der Baker blower, welcher in der Minute 100 bis 200 Umdrehungen macht und in dieser Zeit gegen 2000 Cub.-Fuss Wind liefert.

Ein anderer Ofen, wie er zum Erzschnelzen in den Vereinigten Staaten in Anwendung stand, ist aus den Figuren 118 u. 119 ersichtlich. Derselbe ist als Spurofen mit verdecktem Auge zugestellt. Der Ofen ruht auf 4 Säulen. Um den Ofen zieht sich der Windkasten n, aus welchem der Wind durch die Oeffnungen u (6—8) in den Ofen strömt. Das Gefäss zum Ansammeln der geschmolzenen Massen ist ein aus Gusseisen hergestellter, mit einem Futter aus feuerfesten Steinen versehener Kasten, dessen Deckel abgehoben werden kann. Das Futter des Bodens ruht auf einer Schlackenlage. Der Kasten T besitzt ein Stichloch für den Stein m und eine Schlackenrinne p. Derselbe ruht auf Rädern und kann dicht an das Auge des Ofens herangeschoben werden. Durch eine dünne Lage von Schlacke wird eine vollständige Dichtung zwischen dem Vorherd und dem Ofen hergestellt. Stein und Schlacke trennen sich in demselben vollständig von einander. Damit sich indess das Auge des Ofens nicht verstopft, müssen in 24 Stunden mindestens 20 t Erz im Ofen durchgesetzt werden.

#### Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt.

Diese Oefen sind sowohl aus Mauerwerk als auch als Wassermantel-Oefen gebaut.

Ein Ofen aus Mauerwerk ist der Orford-Ofen. Die Einrichtung desselben ist aus den nachstehenden Figuren 120 bis 122 ersichtlich. Derselbe wird auf den Orford works im Staate New-Yersey zum Verschmelzen kupferhaltiger Pyrite angewendet und stellt eine Abänderung bzw. Verbesserung des Raschette-Ofens dar. Er hat rechteckigen Querschnitt und senkrechte Wände; anstatt der Formen besitzt er Oeffnungen im Mauerwerk, in welche die Düsen auf eine bestimmte Erstreckung hineinreichen, und ist als Spurofen mit nur einer Arbeitsseite an einer der langen Seiten des Rechtecks zugestellt. In der neuesten Zeit soll das Mauerwerk durch

in der Nähe der Düsenöffnungen in dasselbe eingelegte Eisenrohre, in welchen Wasser circulirt, gekühlt werden.

Das Rechteck, welches in allen Höhen des Ofens die nämlichen Dimensionen wie in der Formebene hat, ist i. L. 1,032 m weit und 3,558 m

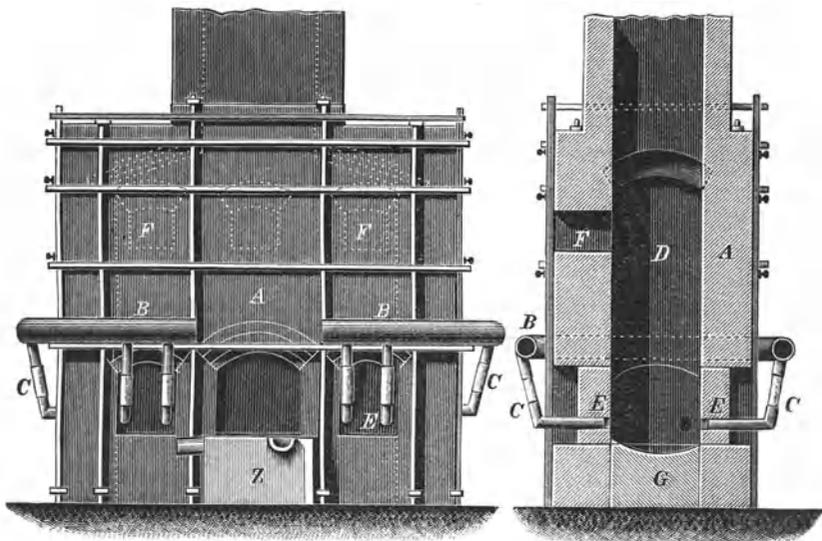


Fig. 120.

Fig. 121.

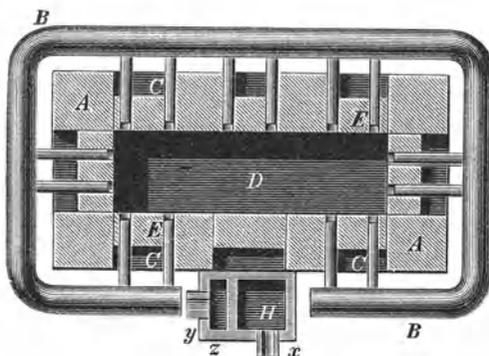


Fig. 122.

lang. (Aeusserlich ist der Ofen 2,567 m breit und 5,08 m lang.) Die Höhe des Ofens von der Formebene bis zur Gicht (d. i. der unteren Seite der Gichtöffnung), welche von dem Eisengehalte der Erze abhängig ist, beträgt bei kupferhaltigen Pyriten 2,44 m. Der Boden, welcher aus feuerfesten Ziegeln hergestellt ist, wird bis auf 0,254 m unter die Formebene aufgeführt und erhält in der Mitte eine Neigung nach der Ausflussöffnung (dem Auge) für die geschmolzenen Massen in der Vorderseite des Ofens.

Die Zahl der Düsen beträgt 14 und zwar 6 in der Hinterseite des Ofens, je 2 in jeder schmalen Seite und 4 in der Vorderseite des Ofens. Für je zwei Düsen sind Gewölbe angebracht, durch welche die ersteren in Canäle im feuerfesten Futter des Ofens eingeführt werden. Mit dem Windleitungsrohr B sind die Düsenrohre durch Lederschläuche verbunden. Wie sich aus Figur 121 und 122 ergibt, reichen die Düsen nicht bis an das Ende der Düsenanäle, sondern endigen in einer kurzen Entfernung vor der Mündung der Canäle in den Ofen. Diese Mündung wird durch Umlegen von Thon um das Düsenrohr winddicht gemacht. Der Durchmesser der Düsen beträgt je 0,1524 m.

Die geschmolzenen Massen fließen aus dem Auge des Ofens in einen aus zwei mit einander communicirenden Abtheilungen bestehenden Behälter z. Derselbe ist aus Gusseisenplatten hergestellt (im Horizontalquerschnitt 1,220 m lang und 1,067 m breit) und mit einem Futter aus feuerfesten Steinen versehen. Durch eine mit einem Schlitz versehene Scheidewand aus feuerfesten Steinen von 0,228 m Dicke ist er in eine grössere und eine kleinere Abtheilung getheilt (deren Flächen sich wie 5 : 2 verhalten).

Der Schlitz beginnt am Boden und reicht von demselben nur eine kurze Strecke aufwärts. Jede der Abtheilungen ist mit einer Abflussrinne y bzw. x versehen und zwar die kleinere in einem niedrigeren Niveau als die grössere. Die geschmolzenen Massen (Schlacken und Stein) gelangen aus dem Ofen zuerst in die grössere Abtheilung. Der Schlitz, welcher mit Thon verschlossen ist, wird erst geöffnet, wenn der Stein über dem oberen Ende desselben steht. Es kann nun nur Stein in die kleinere Abtheilung gelangen, während die Schlacke in der grösseren verbleiben muss, bis sie das Niveau der Abflussrinne x erreicht hat. Es fliesst nun bei normalem Betriebe beständig Schlacke aus der Rinne x und Stein aus der Rinne y aus.

Ist der Stein zu reich an Kupfer (über 60%), so erstarrt er sehr leicht beim Auffüllen der Abtheilungen auf dem Boden derselben und verstopft den Schlitz, während er, wenn er arm an Kupfer ist (unter 25%), sehr schnell das Futter der Abtheilungen wegfrisst und die Gusseisenplatten zum Reißen bringt.

In einem solchen Ofen setzt man bei einer Pressung von 20 mm Quecksilbersäule in 24 Stunden 90—95 t leichtschmelzige, kupferhaltige Pyrite bei 15% Koksverbrauch vom Gewichte der Erze durch.

Ein Ofen mit Wassermantel und rechteckigem Horizontalquerschnitt ist in der Ansicht in Figur 125 dargestellt. Derselbe ist aus gusseisernen Water-jackets hergestellt, mit einer Rast versehen und als Tiegelofen zugestellt. Die Anzahl der Formen beträgt 14; je 5 derselben befinden sich an jeder langen Seite und je 2 an jeder kurzen Seite. Die Formebene ist 1,676 m lang und 0,838 m breit. 0,254 m über derselben beginnt die Rast. Dieselbe erweitert sich auf eine Höhe von

0,762 m von den gedachten Dimensionen auf 1,981 m Länge und 1,143 m Breite. Von hier erweitert sich der Ofenquerschnitt auf eine Höhe von 2,287 m bis auf 2,209 m Länge und 1,372 m Breite und bleibt dann bis zur Gicht, welche 3,202 m über der Formebene liegt, gleich. Die Schlackenrinne liegt 0,152 m unter der Formebene. Der Tiegel ist 0,355 m

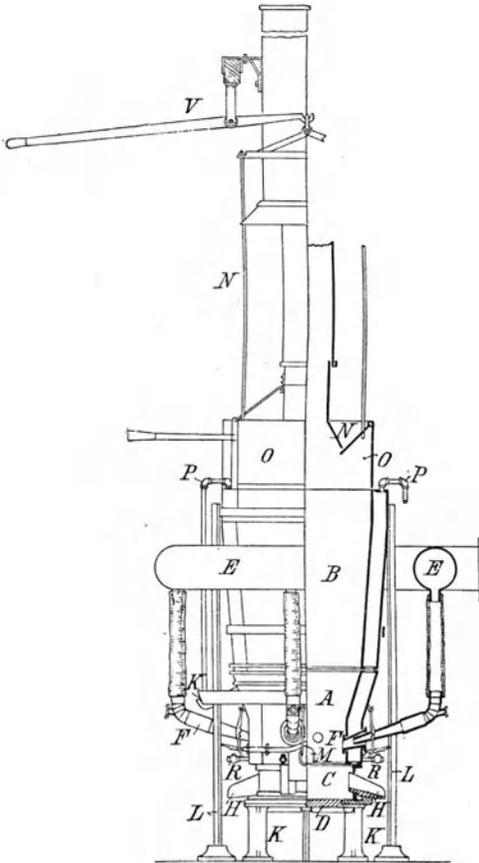


Fig. 123.

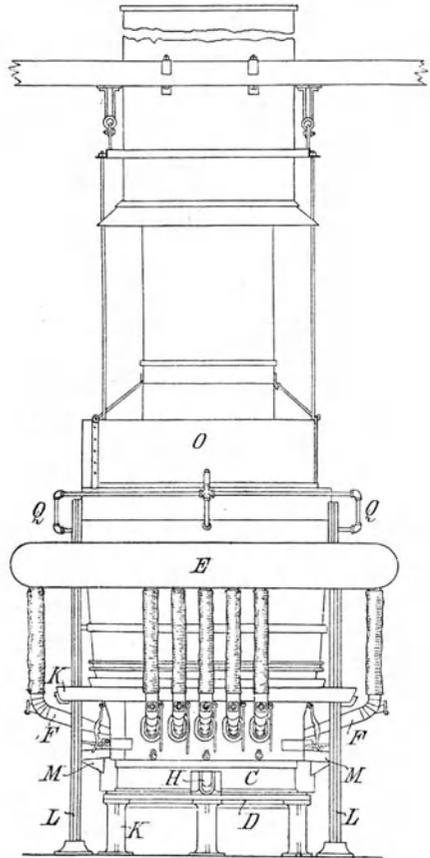


Fig. 124.

tief und mit feuerfesten Ziegeln ausgefüllt. In diesem Ofen sind Carbonate und Oxyde des Kupfers zu Clifton, Arizona, mit gutem Erfolge verschmolzen worden.

Ein Water-jacket-Ofen mit 2 Reihen von schmiedeeisernen Abtheilungen ist in den Figuren 123 und 124 dargestellt<sup>1)</sup>. B sind die oberen jackets, welche durch die Säulen L getragen werden. A sind die auf der Grundplatte ruhenden jackets, welche erstere durch die Säulen K getragen

<sup>1)</sup> Peters, a. a. O., S. 268.

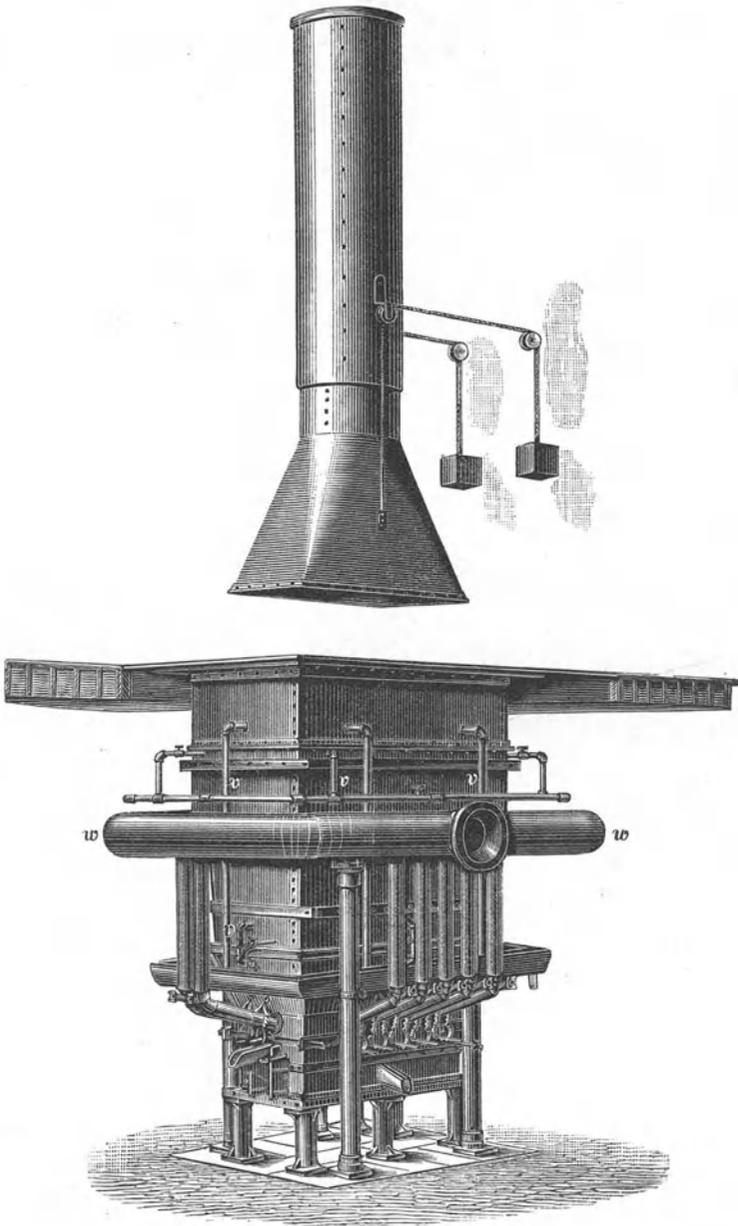


Fig. 125.

wird. Der Ofen ist als Tiegelofen zugestellt. Im Formniveau beträgt die lange Seite des Rechtecks 1,828 m, die kurze Seite 0,812 m. HH sind die Stichlöcher mit angesetzten Rinnen für den Stein. MM sind die Ausflussrinnen für die Schlacke. Ein derartiger Ofen setzt in 24 Stunden 60—120 t Erz, je nach der Natur desselben, durch.

Ein grosser Water-jacket-Ofen mit hohem Durchsetzquantum steht auf den Werken der Hall Mines Co Ltd in Britisch-Columbia im Betriebe<sup>1)</sup>. Derselbe hat im Formniveau eine Länge des Rechtecks von 3,65 m, eine Breite desselben von 1,117 m, am oberen Ende des 1,676 m hohen Wassermantels eine Länge des Rechtecks von 3,65 m, eine Breite desselben von 1,625 m und im Gichtniveau, welches 3,810 m über den Formen liegt, eine Länge des Rechtecks von 4,064 m und eine Breite desselben von 1,828 m. Die Zahl der Formen beträgt 16, 8 an jeder langen Seite des Rechtecks. Der Durchmesser derselben beträgt je 0,120 m. Sie liegen 0,609 m über dem Boden des als Tiegelofen zugestellten Ofens. Der Heerd ruht auf einer gusseisernen Platte. Die Schlacke fliesst continuirlich ab, während der Stein periodisch durch ein Stichloch abgestochen wird. In diesem Ofen werden in 24 Stunden bis 308 t Beschickung (auf je 14,676 t Erz werden 1,587 t Flussmittel zugeschlagen) mit 14,5—16% Koks durchgesetzt.

#### Oefen mit ovalem Querschnitt

sind der Ofen von Skinder und der Herreshof-Ofen. Der erstere ist ein gemauerter Ofen, der letztere ein Water-jacket-Ofen.

Der Skinder-Ofen soll sich zu Nischni-Tagilsk im Ural, wo er ein Gemenge von geschwefelten und oxydischen Kupfererzen verschmilzt, gut bewährt haben. Die Einrichtung desselben ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 126—129. Der Ofen besitzt 10 Düsen und ist an drei Seiten mit einer Rast versehen. Die vierte (vordere) Seite steht senkrecht. K ist die Gichtöffnung, L der durch die Gichtgase geheizte Wind-Erhitzungs-Apparat. Die Erhitzung des Windes beträgt gegen 100° C. Die Zustellung des Ofens ist als Tiegelofen.

Der Herreshof-Ofen, ein Wassermantel-Ofen grösster Dimensionen, welcher auf den Nicholson works bei Brooklyn mit sehr gutem Erfolge in Anwendung steht, ist durch die nachstehenden Figuren 130 u. 131 erläutert. H ist der aus Kesselblech hergestellte Wassermantel. Der Wasserraum zwischen den Blechen ist 0,0508 m weit. Der Ofen ist vom Boden bis zur Gicht 3,05 m hoch; am Boden ist er 1,931 m lang und 1,063 m breit, an der Gicht 2,236 m lang und 1,397 m breit. Die Formebene liegt 0,6604 m über der Bodenplatte. Die Zahl der Formen beträgt 13; 5 an jeder langen Seite und 2 an der kurzen Rückseite. K ist das Windleitungsrohr. Der Ofen ist aus Spurofen zugestellt. T ist das vor dem

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1898, p. 425.

Ofen befindliche, auf Rädern ruhende Sammelgefäß für die geschmolzenen Massen. Dasselbe ist seitlich mit einem Wassermantel umgeben, hat einen abhebbaren Deckel und einen aus feuerfester Masse hergestellten Boden.

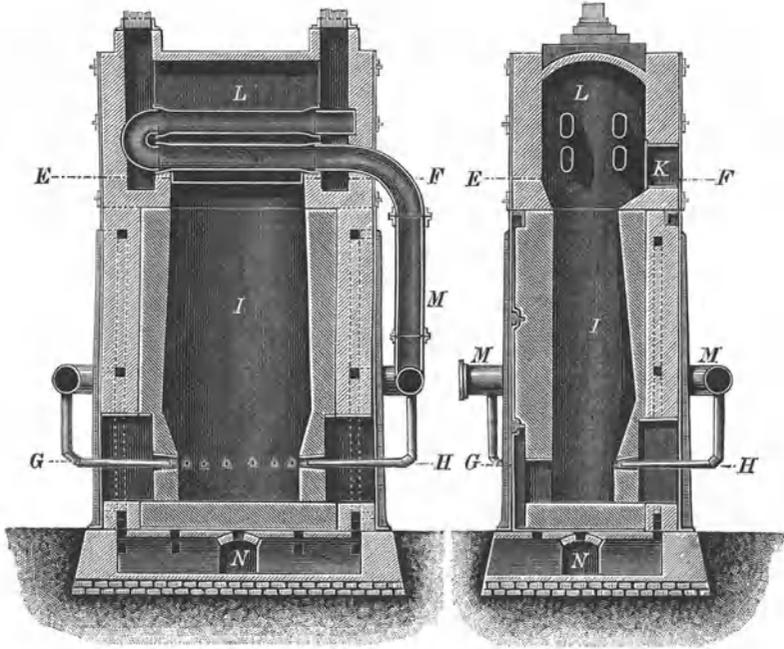


Fig. 126.

Fig. 127.

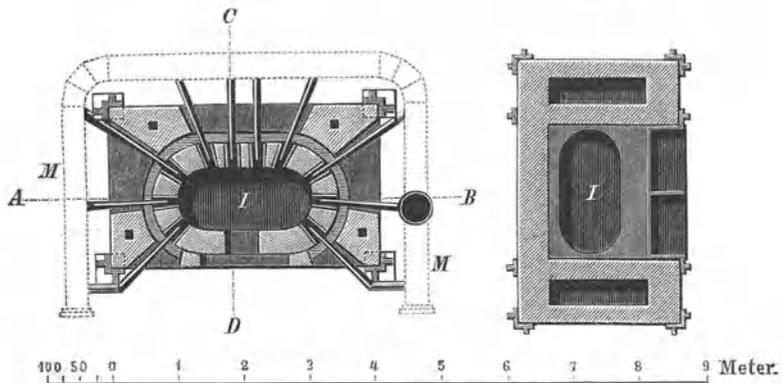


Fig. 128.

Fig. 129.

Der Abfluss der Schlacke erfolgt durch eine hoch liegende Schlackenrinne, während das Abstechen durch das am Boden des Vorheerdes befindliche, mit einer Kühlung aus Bronze (nach Art der Lürmann'schen Schlackenform) versehene Stichloch geschieht. Der Boden besteht aus einer teller-

förmigen Platte, welche an den unteren Rand des Wassermantels fest angeschraubt ist. Auf denselben wird eine schwache Sandlage und darauf eine Reihe feuerfester Ziegel gebracht. Auf dieser Ziegellage lässt man sich eine bis zum unteren Rande des Auges reichende Lage von erstarrten

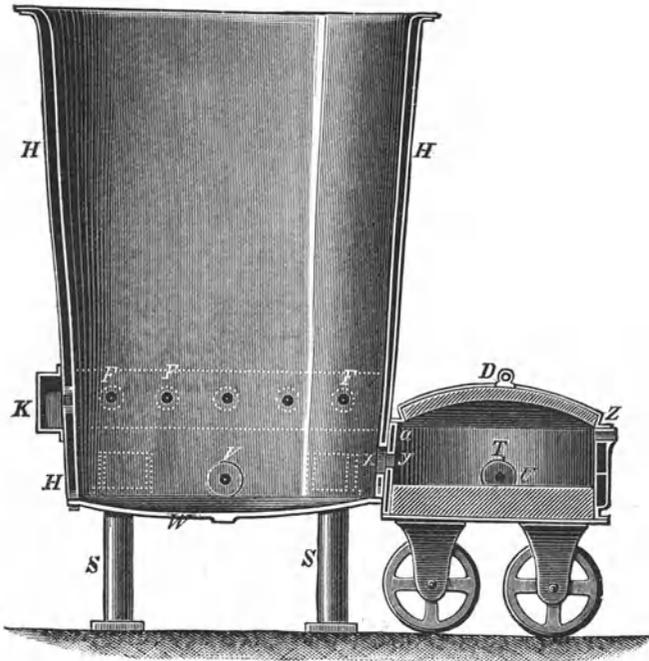


Fig. 130.

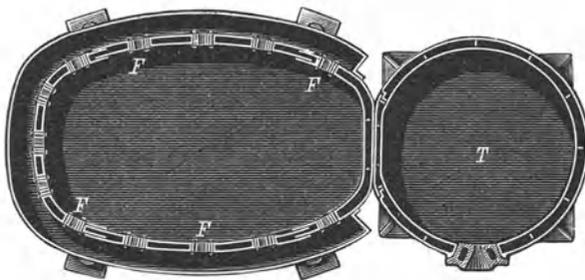


Fig. 131.

geschmolzenen Massen bilden. Auf den letzteren fließen die flüssigen Massen durch das Auge in den Vorheerd. Während des Betriebes stehen die flüssigen Massen stets über dem oberen Rand des Auges, so dass ein Durchblasen des Windes nicht stattfinden kann. Das Auge des Ofens ist 0,228 m hoch und 0,177 m weit.

In diesem Ofen werden in 24 Stunden 100 — 110 t Erz bei einem Koksverbrauche von 18% des Erzgewichtes durchgesetzt.

Der Vorheerd muss von Zeit zu Zeit abgefahren und reparirt werden, indem sich in demselben Ansätze von Eisen und Stein bilden. Die Dauer desselben beträgt, je nach der Art der Schlacke und dem Kupfergehalt des Steins, von einigen Tagen bis 30 Tage. Im Interesse der Continuität des Betriebes wird nach dem Abschieben des Vorheerdes sofort ein neuer Vorheerd an dessen Stelle geschoben.

#### Betrieb beim Erzschnmelzen.

Der Betrieb richtet sich nach der Natur der Erze, der Art des Brennstoffs und der Gestalt und Grösse der Oefen. Derselbe ist grundsätzlich mit Sätzen in horizontalen Lagen und mit dunkler Gicht zu führen. Die Grösse der Sätze richtet sich nach der Natur von Erz und Brennstoff und der Grösse der Oefen. Bei Anwendung von Holzkohle betrug der höchste Satz 150 kg. Bei Anwendung von Koks und grossen Oefen kann er über 1000 kg hinausgehen; z. B. beträgt er beim Verschmelzen der Mansfelder Kupferschiefer in grossen Oefen gegen 1200 kg, beim Verschmelzen kupferhaltiger Pyrite in den grossen amerikanischen Oefen bis 2 t.

Beschickung, Brennstoffsatz und Windmenge bzw. -Pressung sind so einzurichten, dass die Schlacke nicht über  $\frac{1}{2}$  % Kupfer enthält und dass die Bildung von Eisensauen vermieden wird. Die Bildung der letzteren erfolgt, wie schon dargelegt, sowohl beim Vorhandensein von zu viel als auch von zu wenig Kieselsäure in der Schlacke. Ehe man durch Aenderung der Beschickung hierin Abhülfe schafft, hat man sich von der eigentlichen Ursache zu überzeugen, da es oft vorkommt, dass man bei zu hohem Kieselsäuregehalt, in der Meinung, dass die Beeinträchtigung des Schmelzanges von einem zu hohen Eisengehalte der Beschickung herühre, noch Kieselsäure zuschlägt. Bei Wassermantelöfen mit Spurofenzustellung fallen diese Uebelstände viel weniger in das Gewicht als bei gemauerten Oefen, weil bei den letzteren auch das Ofengemäuer bzw. dessen Bestandtheile in Mitleidenschaft gezogen werden, und die Eisensäue sich bei Sumpf- und Tiegelofenzustellung auf dem Boden der Oefen niederetzen.

#### Erzeugnisse.

Ausser Rohstein und Schlacken erhält man beim Verschmelzen der Kupfererze auch öfters Speisen und Eisensäue. In Folge zu starker Röstung kann auch schon ein Theil Schwarzkupfer fallen. Das letztere ist sehr unrein und wird entweder bei den Erz- und Steinarbeiten mit verschmolzen oder auch wohl, wenn es Silber und Gold enthält, auf nassem Wege verarbeitet.

Der Rohstein, welcher nach vorgängiger Röstung auf Rohkupfer verarbeitet werden soll, enthält am besten zwischen 35 und 50% Kupfer. Bei schwefelreichen Erzen und nicht hinreichender Röstung erhielt man indess früher, z. B. in Schweden, Kupfersteine von 8 bis 12% Kupfer, deren Verarbeitung auf Rohkupfer mit entsprechend hohen Kosten verbunden war. Ausser Kupfer und Eisen enthält der Kupferstein je nach der Natur der Erze grössere oder geringere Mengen von Zink, Blei, Nickel, Kobalt, Silber. Bei vielen Kupfersteinen reicht der Schwefel zur Bildung von einfachen Schwefelungsstufen der gedachten Metalle (ausgenommen Kupfer, welches stets als Halbschwefel - Kupfer vorhanden ist) aus, während in anderen Fällen die Menge des Schwefels geringer ist, so dass Metalle im freien Zustande oder als Subsulfurete vorhanden sind. Da das Halbschwefeleisen bis jetzt noch nicht im freien Zustande nachgewiesen ist, wohl aber der Stein im geschmolzenen Zustande die Eigenschaft hat, metallisches Eisen aufzulösen, so kann man auch annehmen, dass das Eisen im metallischen Zustande im Stein enthalten ist.

Nachstehend folgen die Analysen einiger Kupfersteinsorten, welche direct auf Rohkupfer verarbeitet wurden.

	Oker (früherer Betrieb)	Fahlun (früherer Betrieb)	Kedabeg im Kaukasus
Cu	57,6—61,9	8,3—12	43,8
Fe	11,1—16,9	55,8—62,9	28,65
Zn	—	1,2—2,9	0,257
Ni } CO }	1,1—2,1	—	1,291
Pb	0—1,4	0,6—3,9	0,281
Ag	0,06	—	0,086
S	24,9—24,3	25,6—27,2	23,667

Die Zusammensetzung der Schlacken ist schon oben betrachtet worden.

Dieselben werden theilweise bei den Steinarbeiten zugesetzt. Enthalten sie grössere Mengen von Kupfer, so müssen sie nochmals (event. mit rohen Erzen) durchgesetzt werden.

Die Speisen werden vielfach absichtlich erzeugt, um Arsen und Antimon nicht in den Rohstein überzuführen. Sie nehmen stets einen Theil des Silbergehaltes der Erze auf. Nachstehend ist die Zusammensetzung zweier Arten von Speise aufgeführt.

	Schmöllnitz	Neusohl
Cu	12,99	41,18
Pb	0,09	0,69
Fe	12,63	35,41
Ni	1,40	0,09
CO	0,09	0,04
Sb	60,00	10,79
As	7,42	6,10
Ag	0,36	0,03
Au	0,06	—
S	2,04	2,60
Bi	1,26	—

Die Speisen werden für sich auf Kupfer bzw. auf Gold und Silber verarbeitet.

Die Eisensauen oder Eisensäue, auch Bären oder Wölfe genannt, bestehen hauptsächlich aus metallischem Eisen, daneben aus Kupfer und sonstigen Metallen, sowie aus Schwefel-, Phosphor-, Silicium-, Kohlenstoff-, Antimon- und Arsen-Verbindungen. Das Eisen entsteht sowohl durch Reduction der Oxyde desselben als auch durch Abscheidung aus Kupfersteinen, welche mit diesem Metalle übersättigt sind.

Aus den Sauen sucht man nach passender Vorbereitung derselben das Kupfer und die sonstigen in denselben enthaltenen nutzbaren Metalle auszugewinnen. Zu diesem Zwecke werden sie, wenn es angeht, zerschlagen oder zersprengt und in Schachtöfen mit rohen Erzen auf Stein verschmolzen. Andernfalls werden sie auf Heerden verblasen oder in Flammöfen mit Schwefelmetallen verschmolzen oder nach vorgängiger Aussaigerung des Steins aus denselben mit Säuren behandelt.

Die sonstigen Nebenerzeugnisse vom Verschmelzen der gerösteten Kupfererze, wie Ofenbrüche, Geschur und Gekrätz werden, falls sie kupferhaltig sind, unter Umständen nach vorgängigem Verwaschen, beim Erzschnmelzen zugeschlagen.

#### Kosten des Erzschnmelzens.

Nach Peters (a. a. O., S. 368) sind die Kosten des Schnmelzens von Kupfererzen (gerösteter Kupferkies mit manganhaltigem Silbererz und kieseligem Erz, welches etwas Gold, Silber und Kupfer enthält) mit  $5\frac{1}{2}\%$  Kupfer auf einen Stein mit  $40\%$  Kupfer und Schlacken mit  $0,45\%$  Kupfer in einem Water-jacket-Ofen von 3,352 m Länge und 0,914 m Tiefe in der Formebene, welcher in 24 Stunden 100 t Erz durchsetzt, in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika die nachstehenden:

	Kosten in 24 Stunden	Kosten per t Erz
	Dollars	Dollars
Arbeit . . . . .	33.76	0.33.7
Brennstoffe . . . . .	95.93	0.95.9
Gebälsewind . . . . .	21.22	0.21.2
Reparaturen, Erneuerungen und Materialien . . . . .	18.37	0.18.4
Verschmelzen des Flugstaubs . . . .	22.44	0.22.4
Verschmelzen der reichen Schlacke .	1.96	0.02
Verschiedenes . . . . .	8.88	0.09
Summa	202.56	2.02.6

Generalkosten sind in diesen Zahlen nicht enthalten.

### Die Röstung des Kupfersteins.

Zum Zwecke der directen Verarbeitung auf Rohkupfer wird der Kupferstein tot geröstet, d. h. er wird so lange geröstet, bis aller Schwefel bis auf einen kleinen Rest aus ihm entfernt ist. Das Vorhandensein dieses kleinen Restes von Schwefel im gerösteten Kupferstein ist nothwendig, um etwa verschlacktes Kupfer zu schwefeln und in einen Stein überzuführen. Es ist daher besser, etwas zu schwach als zu stark zu rösten.

Durch diese Röstung sollen das Kupfer, das Eisen und die übrigen Schwefelmetalle, soweit sie nicht flüchtig sind, in Oxyde übergeführt werden. Der Schwefel soll als Schweflige Säure entfernt werden. Desgleichen sollen Antimon und Arsen nach Möglichkeit verflüchtigt werden. Ein geringer Theil Schwefelkupfer und Schwefeleisen sollen unzersetzt bleiben, um beim Schmelzprozesse verschlacktes Kupfer zu schwefeln.

Die chemischen Vorgänge bei der Röstung des Kupfersteins sind die nämlichen wie bei der Röstung der Erze. Nur wird die Röstung beim Kupferstein weiter getrieben als bei der Erzröstung. Als Product der Röstung erhält man ein Gemenge von Kupferoxyd, Eisenoxyd, Eisenoxyduloxd und sonstigen Metalloxyden mit geringen Mengen von Sulfaten und unzersetzten Schwefelmetallen.

Die Röstung kann in Haufen, Stadeln, Schachtöfen, Flammöfen und Gefäßöfen ausgeführt werden.

Die Röstung des Steins in Haufen hat die schon bei der Röstung der Erze in Haufen erwähnten Nachtheile. Sie entbindet die Röstgase in die Luft und veranlasst bei der Nothwendigkeit einer öfteren Wiederholung bis zur Totröstung das Brachliegen eines werthvollen Capitals. Der Hauptvorthail derselben ist der, dass die gerösteten Steine in Stückform in die Schmelzschachtöfen gelangen. Sie wird nur noch selten und zwar in Gegenden, in welchen die Röstgase in das Freie entbunden werden dürfen und in welchen die Schwefelsäure keinen Werth hat, ausgeführt. Dagegen

findet sie als Nachröstung für Steine, welche vorher in Schachtöfen abgeröstet worden sind, häufig Anwendung.

Die Stadelröstung ist nicht billiger als die Haufenröstung, erfordert eine kostspielige Anlage, und belästigt die Gesundheit der Arbeiter beim Entleeren der Stadeln; dagegen gewährt sie den Vortheil, die schädliche Einwirkung der Röstgase durch Einleiten derselben in hohe Essen zu beschränken bzw. ganz aufzuheben. Auch hier kommen die Steine in Stückform zum Verschmelzen in Schachtöfen. Falls eine Unschädlichmachung der Röstgase nicht geboten ist, dürfte die Haufenröstung unter bedachten Haufen (zur Vermeidung des Auslaugens von Kupfersulfat durch den Regen) der Stadelröstung vorzuziehen sein. Sie findet gleichfalls Anwendung als Nach- oder Hilfsröstung für in Schachtöfen vorge-röstete Erze.

Die Röstung des Steins in Schachtöfen, sei es nun für Stücke oder für zerkleinerten Stein, wird angewendet, wenn die Röstgase unschädlich gemacht bzw. auf Schwefelsäure verarbeitet werden sollen. Diese Art der Röstung gestattet indess keine Totröstung des Steins und schliesst auch die Röstung kupferreichen, leicht sinternden Steines aus. Unter 10 bis 14% wird man den Schwefel durch die Schachtofenröstung nicht herabbringen können. Sie ist daher immer nur als eine Art von Vorröstung zu betrachten, welcher für die Stücke (falls sie nicht zerkleinert werden) eine Nachröstung in Haufen oder Stadeln, für zerkleinerten Stein dagegen eine Nachröstung in Flammöfen zu folgen hat.

Die Flammofenröstung ist die beste Art der Röstung für den Stein, indem sie in kürzester Zeit die Totröstung grosser Mengen von Stein zulässt. Sie hat allerdings ausser einem verhältnissmässig hohen Brennstoffverbrauch die Nachtheile, dass der Stein Pulverform erfordert und in dieser Form in die Schmelzschachtöfen gelangt, sowie dass eine Nutzbarmachung der Röstgase nicht möglich ist. Dagegen lassen sich die letzteren durch Einleiten in hohe Essen theilweise unschädlich machen. Sie ist grundsätzlich anzuwenden, wenn die Verwerthung der Röstgase für die Fabrikation von Schwefelsäure wegen mangelnden Absatzes der letzteren oder wegen zu grossen Kupfergehaltes des Steins oder wegen zu armer Röstgase ausgeschlossen ist. Als Nachröstung ist sie anzuwenden für pulverförmige Steine, welche zum Zwecke der Benutzung der Röstgase derselben zur Schwefelsäurefabrikation eine vorgängige Röstung in Schachtöfen oder Muffelöfen erlitten haben, sowie für zu dem gleichen Zwecke in Schachtöfen vorge-röstete Stücke, falls dieselben im Interesse einer schnellen Kupferproduction nicht in Haufen oder Stadeln abgeröstet werden sollen und falls man die gebotene Unschädlichmachung der Röstgase durch hohe Flammofen - Essen der Unschädlichmachung durch Stadel - Essen vorzieht. Die gerösteten Stücke bedürfen vor der Flammofenröstung einer Zerkleinerung.

Die Gefässöfen gestatten die Verwendung der Röstgase für die

Schwefelsäurefabrikation, erfordern aber, wie die Flammöfen, die vorgängige Zerkleinerung des Steins und einen verhältnissmässig hohen Brennstoffaufwand. Sie finden deshalb nur selten Anwendung bei der Röstung des Steins.

#### Die Totröstung des Steins in Haufen

wird am besten in mit einem Dache versehenen Hallen ausgeführt, um das Auslaugen von Kupfersulfat durch Regen zu verhüten. Die Röstung wird ähnlich ausgeführt wie die oben besprochene Röstung der Erze in Haufen, nur sind die Haufen bei dem geringeren Schwefelgehalte und höheren Kupfergehalte der Steine kleiner als die Erzhaufen, und die Röstung muss je nach der Natur der Steine verschiedene Male, gewöhnlich zwischen 2 und 6 Malen, bei stark arsen- und antimonhaltigen Steinen dagegen noch öfter (bis 12 Male) wiederholt werden. Die Grösse der Rösthaufen schwankt zwischen 50 und 150 t Stein. Bei den ersten Feuern macht man die Haufen niedriger und länger als bei den späteren Feuern, um das unvermeidliche Zusammenschmelzen des Steins über dem Röstbette nach Möglichkeit zu beschränken. Bei den späteren Feuern dagegen werden die Haufen mit abnehmendem Schwefelgehalte des Steins unter entsprechender Verstärkung des Holzbettes kürzer und höher gemacht. Auch schichtet man in den letzten Feuern Holzkohlen oder Holzabfälle in den Haufen ein, um die durch die Röstung gebildeten Sulfate sowie Arsen- und Antimon-Verbindungen zu zerstören.

In den Vereinigten Staaten hält man Haufen von 60 bis 70 t Stein, welche auf einer Fläche von 3,66 m im Quadrat 1,83 m hoch aufgehäuft werden, für zweckmässig. Zur Regulirung des Luftzuges wird daselbst auch das Anhäufen des Steins um einen kleinen Schornstein empfohlen. Im Kaukasus (Kedabeg) enthielten die Rösthaufen zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers daselbst je 100 t Stein. In Stephanshütte (Oberungarn) hatten die Haufen im Durchschnitte 56 bis 84 t Inhalt bei 0,4 m Höhe im ersten Feuer und bei 2,5 bis 2,8 m Höhe vom 10. bis 13. Feuer. Beim 5. bis 7. Feuer wurden Holzkohlen eingemengt.

Die Dauer der Röstung hängt von der Natur des Steins ab. Für die ersten Feuer beträgt sie 8 bis 14 Tage, für die folgenden Feuer kürzere Zeit. Im Allgemeinen kann man als durchschnittliche Zeitdauer bis zur Totröstung 6 bis 8 Wochen annehmen.

Im ersten Feuer kann man vielfach eine Kernbildung in den Stücken des Steins beobachten.

Der gutgeröstete Stein hat eine bläulichschwarze Farbe, ist porös, gesintert und zeigt im Innern der Stücke in Folge der Einwirkung von Kupferoxydul auf unzersetztes Schwefelkupfer häufig Ausscheidungen von metallischem Kupfer.

Der Holzverbrauch bei der Röstung ist sehr verschieden und richtet sich nach der Natur des Steins, dem Schwefel-, Arsen- und Antimongehalt

desselben bzw. nach der Anzahl der Feuer. So nimmt man in den Vereinigten Staaten nach Peters auf 60 t Stein pro Feuer 3 cord Holz an. In Stephanshütte verbrauchte man auf 50 t Stein, welche bei hohem Antimongehalte in 12 bis 14 Feuern zugebrannt wurden, 13 cbm Holz und 9 cbm Holzkohle. Im Kaukasus gebrauchte man auf 17 bis 20 t Stein = 2 Cubikfaden Holz.

Die Totröstung des Steins in Haufen, welche jetzt nur noch selten ausgeführt wird, stand in Anwendung in Schweden, Norwegen, Russland, im Ober- und Unterharz, in Ungarn und in Amerika.

#### Die Totröstung des Steins in Stadeln

verläuft rascher als die Haufenröstung, wird aber nur noch selten ausgeführt, da sie meistens durch die Flammofenröstung verdrängt worden ist.

In den Vereinigten Staaten (Boston, Vermont) stehen mit einem Roste und einer gewölbten Ziegeldecke versehene Stadeln in Anwendung, welche die nachstehenden Dimensionen besitzen: Weite = 1,525 m; Tiefe (von der jedesmal nach dem Besetzen des Stadels zu errichtenden Vordermauer bis zur Hintermauer) = 1,830 m; Höhe vom Rost bis zur Basis des Ziegelbogens = 1,421 m; Höhe von der Sohle bis zum Rost = 0,457 m. Dieselben besitzen Abzugscanäle für die Gase in der Rückwand. Auf den Rost des Stadels wird eine Holzlage gebracht und auf diese der Stein, dessen Menge 5 bis 6 t beträgt. Nach dem Anzünden brennt der Stein im ersten Feuer gewöhnlich 4 Tage, in den folgenden Feuern je 3 Tage. Für jede Stadelfüllung werden pro Feuer je nach dem Schwefelgehalte des Steins 10 bis 20 Cubikfuss Holz verbraucht. Hartes Holz bewährt sich bei Weitem besser als weiches.

In Lautenthal wird Kupferstein in Wellner'schen Stadeln geröstet. Die Länge jeder Stadelhälfte beträgt 3,35 m; die Weite ist 3,65 m. Die Höhe der Vorderwand beträgt 1,70 m; die der Hinterwand 1,95 m. Jede Stadelhälfte besitzt 4 Rostfeuerungen. Die Röstgase entweichen durch Oeffnungen in der Hinterwand des Stadels in einen Canal, welcher mit einer 25 m hohen Esse verbunden ist. Die beim Einsetzen des Steins in den Stadel ausgesparten Canäle werden mit Koksstückchen und Holz ausgefüllt. Der Einsatz in den Stadel beträgt 10 t Kupferstein, die Röstzeit 10 Tage.

Von Heine sind früher (Bergmannsfreund 1. 51) für die Steinröstung Stadeln von 1,88 m Länge, 1,88 m Breite und 1,57 m Höhe empfohlen worden. Dieselben sollten in den ersten Feuern 10 t Stein und in den letzten Feuern 5 bis 6 t Stein fassen.

#### Die Röstung in Schachtöfen

findet Anwendung als Vorröstung für Steine, deren Röstgase auf Schwefelsäure verarbeitet werden sollen, und bedingt zur vollständigen Ent-

schwefelung eine Nachröstung des Steins in Haufen, Stadeln oder Flammöfen.

Für Steine in Stückform wendet man Kilns, wie sie bereits oben beschrieben sind, an. An Kupfer reiche Steine (über 50 % Kupfer) schmelzen leicht zusammen und sind daher für die Kilnröstung nicht geeignet. Kiesbrenner eignen sich wegen ihrer geringen Höhe überhaupt nicht zur Röstung von Steinen. Um ein Zusammensintern der Stücke zu verhüten, setzt man den ungerösteten Steinen je nach der Leichtschmelzbarkeit derselben mehr oder weniger gerösteten Stein zu. Durch den Zuschlag desselben hat man es in der Hand, Versetzungen der Oefen vorzubeugen, verringert dadurch aber natürlich das Durchsetzquantum der Oefen an rohem Stein. In Oefen von 1,44 m Breite, 1,72 m Länge und 2,80 m Höhe bzw. i. L. 2,60 m Höhe, 1,72 m Länge und 1,44 Breite werden in 24 St. 1,25 t Stein (0,75 t ungeröstet und 0,5 t geröstet) durchgesetzt. (Altenau i. Harz.) In den neuesten Kilns zu Oker, welche 4 m Höhe, 1,20 m Breite und 2,30 m Länge besitzen (früher 4 m Höhe, 1,40 m Länge und 2,45 m Breite), setzt man in 24 Stunden 3 t Stein (mit 32 bis 39 % Kupfer), darunter 20 bis 30 % bereits angerösteten Stein durch. Nach der Röstung sind mindestens noch 3 Feuer zur Totröstung erforderlich, da die Röstung in Schachtöfen den Schwefelgehalt nur auf 8 bis 10 % herabsetzt.

Für Steine in Pulverform hat man bis jetzt nur die oben erwähnten Gerstenhöfer'schen Oefen angewendet. Der Stein wird nach dem Abstechen granulirt und dann gemahlen. Die Gerstenhöfer-Oefen haben den Nachtheil der Bildung grosser Mengen von Flugstaub. In einem derartigen Ofen wurden in 24 Stunden in Mansfeld (wo diese Oefen früher in Anwendung standen, aber wegen der Flugstaubbildung wieder abgeschafft worden sind) 10 bis 15 t Rohstein von 25 bis 29 % Schwefel auf 12 bis 14 % Schwefel abgeröstet. Selbstverständlich muss dieser Röstung (zum Zwecke der Totröstung) eine Flammofenröstung folgen. Andere Arten von Schachtröstöfen sind bis jetzt nicht zur Anwendung gelangt und haben auch bei der Geneigtheit des Steins zum Sintern wenig Aussicht auf Erfolg.

#### Die Röstung in Flammöfen

ist die beste und bequemste Art der Röstung des Kupfersteins. Dieselbe setzt hohe Essen zur Ableitung der Röstgase in möglichst hohe Luftschichten voraus. Als Flammöfen können die sämtlichen oben angeführten Flammöfen für die Röstung der Erze Anwendung finden. Da der Stein schwefelärmer ist als die Erze, so erfordert die Röstung desselben in Flammöfen mehr Brennstoff als die Erzröstung; auch ist die Leistung der Flammöfen bei der Steinröstung geringer als bei der Erzröstung.

In Altenau im Oberharz werden in einem Fortschaufelungsofen in

24 Stunden 5 t Kupferstein von 20 % Schwefel auf 2 % Schwefel abgeröstet bei einem Brennstoffverbrauch von 12,9 t Kohle auf 100 t Stein.

In Brixlegg in Tyrol werden in einem Fortschaufelungs-ofen in 24 Stunden 3 t Rohstein tot geröstet bei einem Verbrache von 0,13 cbm Torf auf 100 kg Röstgut.

In dem Ofen von Pearce wurden in 24 Stunden 13 t Stein mit 34,4 % Cu, 18,3 % Fe, 21,3 % S, 11,8 % Pb auf 6,89 % Schwefel abgeröstet. Auf 104,154 t Stein wurden 26,8 t Steinkohle verbraucht. (Peters a. a. O. S. 112.)

In einem Brückner-Ofen werden in Omaha (Staat Nebraska) in 24 Stunden 6 t Kupferstein von 35 % auf 3 % Schwefel abgeröstet, bei einem Brennstoffverbrache von 1 t Steinkohlen.

In einem rotirenden Cylinder mit continurlichem Betriebe von 18 m Länge und 2,1 m Durchmesser werden Kupfersteine mit 76 % Kupfer bis auf 1 % Schwefel abgeröstet. Der Ofen macht 8 Umdrehungen in der Stunde und röstet in 24 Stunden 10 t Kupferstein bei einem Verbrauch von 500 kg Steinkohlen zur Feuerung und 500 kg für die motorische Kraft zum Drehen des Ofens ab.

#### Die Röstung in Gefässöfen

wird nur sehr selten ausgeführt. Sie kann zur Anwendung kommen, wenn die Nothwendigkeit der Unschädlichmachung der gesammten bei der Röstung des Steins entwickelten „Schwefligen Säure“ geboten ist. Am meisten dürften sich in diesem Falle die Hasenclever-Muffelöfen empfehlen. Dem Verfasser sind keine Beispiele von der Totröstung des Steins in Muffelöfen bekannt.

#### Das Verschmelzen des gerösteten Kupfersteins auf Rohkupfer.

Der totgeröstete Kupferstein besteht im Wesentlichen aus Oxyden des Kupfers und Eisens sowie aus einer geringen Menge von Sulfaten und unzersetzten Schwefelmetallen. Durch das Schmelzen in Schachtöfen soll das Kupferoxyd zu Kupfer reducirt, das Eisenoxyd dagegen zu Eisenoxydul reducirt und verschlackt werden. Das noch vorhandene Kupfersulfat soll in Kupferoxyd und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt und das so entstandene Kupferoxyd gleichfalls zu Kupfer reducirt werden. Ein Theil des Schwefelkupfers und Schwefeleisens soll durch die Oxyde des Kupfers zerlegt werden (in Kupfer bzw. Eisenoxydul, welches letztere verschlackt wird). Ein anderer Theil dieser Schwefelmetalle soll unzerlegt bleiben, damit sich das Schwefeleisen mit etwa entstandenem Kupfersilicat in Schwefelkupfer und Eisensilicat umsetzen kann, welches erstere sich mit den noch unersetzten Schwefelmetallen zu einem Stein, dem sogen. Dünstein, verbindet. Durch die Bildung dieses Dünsteins wird hiernach das Kupfer vor Verschlackung geschützt.

Zur Verschlackung des Eisens schlägt man saure Schlacken von der Erzarbeit, Schlacken vom Garmachen und Raffinieren des Kupfers oder noch besser quarzige oxydische Kupfererze oder mit sauren Silicaten gemengte Kupfererze in solcher Menge zu, dass eine Singulosilicatschlacke entsteht.

Als Schachtöfen wendet man die nämlichen Oefen wie bei der Verarbeitung der Erze an. Dieselben dürfen nicht zu hoch sein, weil sonst das Kohlenoxydgas seine reducirende Wirkung zu sehr geltend macht, so dass man ein eisenhaltiges Rohkupfer und die Ausscheidung von Eisensäuren erhält. Holzkohlen wirken auf die Erzeugung eines reineren Kupfers hin als Koks.

Die Zustellung der Oefen ist zur Beschränkung der Bildung von Eisensäuren im Ofen und zur Verhütung der Aufnahme von metallischem Kupfer in den Dünstein (welcher Fall bei längerer Berührung des Dünsteins mit dem Kupfer eintritt) die als Spuröfen und gewöhnlich als Spuröfen mit 2 Augen, sogen. Brillenöfen.

Die Zustellung als Sumpf- und als Tiegelöfen hat den Nachtheil, dass ein Theil des reducirten Kupfers bei längerem Verweilen desselben im Ofen vom Dünstein aufgenommen wird, dass sich Eisensäure im Ofen ausscheiden und dass das Kupfer beim Abstechen leicht im Stichcanale erstarrt.

Die Windpressung beträgt 15 bis 30 mm Quecksilber. Je nach der Grösse der Oefen setzt man in 24 Stunden 6 bis 15 t gerösteten Rohstein durch. Der Koksverbrauch beträgt 15 bis 25 % vom Gewichte des gerösteten Steins. Beim Betrieb der Brillenöfen lässt man die geschmolzenen Massen abwechselnd durch die Augen des Ofens in die Vorheerde bzw. Spurtiegel fließen, in welchen sich Rohkupfer und Dünstein ansammeln und nach ihren spec. Gewichten scheiden, während die Schlacken über den Rand der Heerde abfließen. Während das eine Auge des Ofens verschlossen ist, wird der zu demselben gehörige Spurtiegel von Dünstein und Rohkupfer entleert, indem man zuerst den Dünstein abkühlt und in Scheiben entfernt, dann das Schwarzkupfer in einzelnen Scheiben abhebt. — Die Campagnen beim Rohkupferschmelzen dauern wegen des Falles von Eisensäuren und des Wegfressens des Ofengemäuers durch die basische Schlacke kürzere Zeit als die Campagnen der Erzschmelzarbeit.

Das Schwarzkupfer oder Rohkupfer enthält je nach der Reinheit des Steins 70 bis 99 % Kupfer. Das auf amerikanischen Werken hergestellte Rohkupfer ist ziemlich rein. So enthält Ely pig copper 1,1 bis 1,6 % Eisen, 0,7 bis 0,8 % Schwefel und 97,2 bis 98,4 % Kupfer, Ore Knob pig copper 1,4 % Eisen, 1,1 % Schwefel und 96,8 % Kupfer.

Die Zusammensetzung verschiedener europäischer Schwarzkupfersorten ergibt sich aus den nachstehenden Analysen.

	Mansfeld	Fahlun (Schweden)	Atvidaberg (Schweden)	Stefanshütte (Oberungarn)
Cu	94,52	94,44	94,39	86,50
Fe	0,62	3,29	2,04	3,50
Zn	1,09	0,33	1,55	—
Pb	1,93	0,57	0,19	—
Ag	0,03	0,07	0,11	0,25
Ni	0,76	0,23	0,63	Spur
CO	0,23	0,18	—	Spur
S	0,86	0,75	0,80	1,05
				Sb : 8,46

Das Rohkupfer kann wegen der in ihm enthaltenen fremden Bestandtheile noch keinerlei Verwendung finden, sondern bedarf einer vorgängigen Reinigung. Enthält das Rohkupfer grössere Mengen von Silber, wie es sehr häufig der Fall ist, so wird es von denselben auf trockenem, nassem oder elektrometallurgischem Wege geschieden. (Verbleiung, Amalgamation, Extraction, Elektrolyse.)

Der Dünstein, auch Dünlech oder Oberlech genannt, ist ein reicher Kupferstein mit bis über 70 % Kupfer. Er führt diesen Namen, weil er in dünnen Scheiben von dem Schwarzkupfer, über welchem er sich ansammelt, abgehoben wird. Derselbe stellt eine Verbindung von Halbschwefelkupfer und Einfachschwefeleisen dar ( $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$ ) und ist mit Blasenräumen durchsetzt, in welchen sich metallisches Kupfer in draht- oder moosförmigen Gebilden ausgeschieden findet. (Nach Plattner's Versuchen soll ein aus  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{FeS}$  bestehender Stein die Eigenschaft besitzen, metallisches Kupfer aufzulösen, indem sich  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{Fe}_2\text{S}$  bilden. Bei langsamer Abkühlung soll sich das gelöste Kupfer unter Rückbildung von  $\text{FeS}$  ausscheiden.) (Auch metallisches Silber findet man in silberreichen Kupfersteinen ausgeschieden, indem das  $\text{FeS}$  desselben metallisches Silber unter Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Fe}_2\text{S}$  aufnimmt und beim Erkalten das Silber unter Rückbildung von  $\text{FeS}$  ausscheidet.) Nach Münster soll die Ausscheidung von Kupfer im Stein in Folge einer Reaction zwischen Kupferoxydul (aus den Schlacken) und Schwefelkupfer erfolgen. Die hierbei entstehende Schweflige Säure soll bei ihrem Entweichen das metallische Kupfer aus dem erstarrenden Stein heraustreiben.

Nach Hampe<sup>1)</sup> entsteht das moosförmige Kupfer dadurch, dass das Halbschwefelkupfer bei einer über seinen Schmelzpunkt hinausgehenden Temperatur metallisches Kupfer auflöst und beim Erkalten wieder ausscheidet. Bei langsamer Abkühlung scheidet sich das Kupfer als Regulus aus, bei rascher Abkühlung dagegen als Mooskupfer.

Der Dünstein wird, wie der Kupferstein, tot geröstet und dann auf

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1893, 17, No. 92.

Schwarzkupfer verschmolzen. Die Zusammensetzung des Dünnschmelzes ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich.

	Mansfeld	Fahlun	Phönixhütte (Oberungarn)
Cu	70,89	59,75	60,00
Fe	5,63	13,82	16,52
S	20,95	21,96	22,25
Zn	0,52	1,00	—
Pb	0,60	4,08	—
Ag	0,01	—	—

Die Schlacken sind gewöhnlich Singulosilicate, manchmal auch etwas höher silicirt. Sie enthalten stets gewisse Mengen Kupfer (1 bis 3 % Kupferoxydul) als Silicat und werden deshalb beim Erzschnmelzen, wo sie auch durch ihren Eisenoxydulgehalt auf die Verschlackung von Kieselsäure hinwirken, zugeschlagen.

Ihre Zusammensetzung ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich.

	Mansfeld	Fahlun (Schweden)	Röros (Norwegen)
Kieselsäure . . . .	29,94	30,93	31,44
Eisenoxydul . . . .	45,14	69,07	55,21
Thonerde . . . . .	7,31	—	7,86
Kalk . . . . .	5,77	—	—
Magnesia . . . . .	1,25	—	4,46
Kupferoxydul . . .	2,42	Nicht bestimmt	—
Zinkoxyd . . . . .	5,45	—	—

In Mansfeld wurden früher in einförmigen Brillenöfen von 5,92 m Höhe in 24 Stunden 10 bis 12 t gerösteter Kupferstein bei 25 % Koksverbrauch durchgesetzt.

In Brixlegg in Tyrol wird der totgeröstete Stein mit 15 % Quarz und 15 % Rohschlacke in Pilzöfen von 7 m Höhe, 1,2 m Durchmesser in der Formebene und 1,7 m Durchmesser an der Gicht bei 15 mm Quecksilber Windpressung geschmolzen. Als Brennstoff dient ein Gemenge von Holzkohlen und Koks. In 24 Stunden setzt man 8 t Stein durch.

Im Kaukasus (Kedabeg) wurden in 24 Stunden in 5 m hohen Oefen von 1,3 m Breite und 1,70 m Tiefe 6—7 t totgerösteter Rohstein bei 50 % Holzkohlenverbrauch vom Gewichte des Steins durchgesetzt.

Gegenwärtig verschmilzt man daselbst in Flammöfen erzeugten und in Kilns mit nachfolgender Haufenröstung auf 3 % Schwefel abgerösteten Kupferstein mit 23 bis 30 % Kupfer in 3 förmigen Schachtöfen von 4,267 m Höhe mit Anthracit oder Holzkohle auf Schwarzkupfer mit 88 bis 90 % Cu und Kupferstein mit 50 bis 60 % Cu. Auf 100 Pud ge-

rösteten Stein verbraucht man 20 bis 22 Pud Anthracit oder 38 bis 42 Pud Holzkohle. (Kölle, The Mineral Industry, 1898, p. 246.)

In Altenau (Oberharz) setzt man in einförmigen Brillenöfen von 3,60 bis 4,82 m Höhe und 1 m Durchmesser bei 20 mm Quecksilbersäule Windpressung in 24 Stunden 5 t totgerösteten Stein mit wechselnden Mengen von Schlacken bei 1,5 t Koksverbrauch durch.

In Atvidaberg (Schweden) und Fahlun (Schweden), wo früher gleichfalls Schwarzkupfer aus totgeröstetem Rohstein hergestellt wurde, ist der trockene Weg durch den nassen Weg der Kupfergewinnung ersetzt worden. Die Schmelzöfen waren ähnlich eingerichtet, wie die oben beschriebenen Suluöfen, nur waren sie enger, 3 förmig und als Tiegelöfen zugestellt. Die Höhe derselben betrug 5,14 m. Auf 2 Gew.-Th. gerösteten Steins setzte man 0,20 bis 0,40 G.-Th. Erzschlacke, 0,2 bis 0,40 G.-Th. kupferhaltige Abfälle (Gaarkrätze) und unter Umständen auch gewisse Mengen von Quarz. Auf 2 G.-Th. gerösteten Rohsteins wurden 0,60 G.-Th. Koks verbraucht.

#### **Der deutsche Prozess der Kupfergewinnung in Verbindung mit der Concentration des Kupfersteins.**

Dieser Prozess wird, wie erwähnt, ausgeführt, wenn der Rohstein kupferarm oder durch grössere Mengen von Arsen, Antimon oder Blei verunreinigt ist. Der Kupferstein vom Erzschnmelzen wird in diesem Falle nur bis zu einem bestimmten Grade abgeröstet und dann auf einen reineren kupferreicheren Stein verschmolzen, in welchem bei einem Silbergehalte der Erze auch das Silber concentrirt ist. Ist dieser Stein, der sogen. „Spurstein“ oder „Doblirstein“, noch unrein (As-, Sb- und Pbhaltig), so wird sowohl die Röstung desselben bis zu einem bestimmten Grade als auch das Verschmelzen des gerösteten Steins noch ein oder mehrere Male wiederholt. Diese Wiederholungen der Spurarbeit nennt man zweites, drittes etc. Spuren bzw. Concentriren oder Doubliren. Als Erzeugnisse dieser Wiederholungen der Spurarbeit erhält man reine, an Schwefelkupfer bzw. Schwefelsilber reiche Steine und Schlacken.

Die Röstung des Steins bis zu einem bestimmten Grade findet in der nämlichen Weise und in den nämlichen Apparaten statt, wie bereits beschrieben ist. Nur wird sie nicht bis zur Totröstung des Steins getrieben. In manchen Fällen wird sie indess so weit fortgesetzt, dass beim Verschmelzen des gerösteten Steins ausser dem Spurstein auch ein gewisser Theil Schwarzkupfer fällt, welches Antimon und Arsen sowohl, als auch einen grossen Theil des Silbergehaltes und besonders den Goldgehalt des Steins aufnimmt.

Das Verschmelzen des gerösteten Steins findet in den nämlichen Oefen wie das Verschmelzen der Erze und die Rohkupferarbeit statt. Die Oefen sind als Sumpfföfen, Tiegelöfen und Spuröfen zugestellt. Zur Ver-

schlackung des Eisens schlägt man saure Schlacken vom Erzschmelzen, quarzige Kupfererze oder mit sauren Silicaten gemengte Kupfererze in solchen Mengen zu, dass Singulosilicatschlacken entstehen. Diese Schlacken halten stets über  $\frac{1}{2}$  % Kupfer zurück und werden beim Verschmelzen der Erze zugeschlagen.

Das Spuren bzw. Concentriren in Schachtöfen ist auf den meisten Werken durch das Spuren in Flammöfen ersetzt worden, weil man in den letzteren reinere Steine erhält. Dagegen wird es beim Verschmelzen von Kupfersteinen, welche grössere Mengen von Blei enthalten und bei deren Verarbeitung Blei fällt, vortheilhafter in Schachtöfen als in Flammöfen ausgeführt. So steht es für die bleihaltigen Kupfersteine, welche bei der Gewinnung des Bleis fallen, sowie für Steine, welche bei der Verarbeitung bleihaltiger Kupfererze (z. B. sogen. melirter Erze in Oker) fallen, in Anwendung. So erhält man beispielsweise in Oker beim Verschmelzen von Erzen mit 4,78 % Kupfer, 8,84 % Blei, 12,55 % Eisen, 24,11 % Schwefel, welche vorher in Schachtöfen auf 10 bis 12 % Schwefel und dann durch eine zweimalige Haufenröstung auf 5 bis 6 % Schwefel abgeröstet sind, in Schachtöfen ausser Werkblei einen Stein mit 16 bis 20 % Kupfer, 4 bis 5 % Blei und 0,02 % Silber. Derselbe wird in Schachtöfen geröstet und dann unter Zuschlag kieselsäurehaltiger Kupfererze (sogen. Kniest) in Schachtöfen auf einen Stein mit 45 % Kupfer und 0,05 bis 0,06 % Silber und auf eine blei-, arsen- und antimonhaltige Kupferlegirung (mit bis 60 % Kupfer) verschmolzen.

Die nähere Zusammensetzung verschiedener Spursteine von früheren Betrieben ergibt sich aus den nachstehenden Analysen:

	Freiberg	Altenau	Mansfeld	Oker
Cu	32—43	63,9	51,37	64,38
Fe	16—20	8,1	18,67	8,93
Pb	14—17	7,3	—	2,95
Ni	}	—	6,54	1,34
CO				
Zn				
Ag	0,2—0,3	—	—	—
S	21—24	20	24,35	20,79

Die kupferreichen Spursteine zeigen Ausscheidungen von Kupfer, wie sie bei den Dünsteinen erwähnt worden sind. Die Entstehung dieses Kupfers ist S. 156 dargelegt.

Die Zusammensetzung der Spurschlacken ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich:

	Mansfeld (Aeltere Schlacken)	Altenau	Oker
Kieselsäure . . . .	33,1—34,1	27,6	27,14
Thonerde . . . . .	5,6—11,2	6,5	17,82
Eisenoxydul . . . .	32 — 51,5	54,3	47,93
Kalkerde . . . . .	5 — 17,1	4,1	3,41
Magnesia . . . . .	0 — 4,6	0,6	—
Kupferoxydul . . . .	0,7— 3	1,4	—
Bleioxyd . . . . .	—	4,8	—
Antimonoxyd . . . .	—	1,0	—
Schwefel . . . . .	0 — 0,46	—	—
			Zn O 1,24

Durchsetzquantum, Windpressung und Brennstoffverbrauch sind ähnlich wie beim Verschmelzen des tot gerösteten Rohsteins.

In Oker wurde früher Kupferstein von 35—45% Kupfergehalt erst in Schachtöfen (Kilns) auf 10 bis 11% Schwefel und dann in Haufen (2 Feuer) auf 4 bis 5% Schwefel abgeröstet. Darauf wurde derselbe in zweiförmigen Schachtöfen von 2,75 m Höhe (von der Formebene bis zur Gicht) bei einer Pressung von 25 mm Quecksilbersäule unter Zuschlag von 20 bis 30% Kniest (d. i. kupferkieshaltigem Thonschiefer) auf Spurstein und Schwarzkupfer verschmolzen. In 24 Stunden wurden 7 bis 8 t Stein bei einem Koksverbrauch von 38 bis 40 Gew.-Th. auf 100 Th. Beschickung durchgesetzt. — Zu Altenau im Oberharz werden Steine mit 25 bis 40% Kupfer und 9 bis 14% Blei in Schachtöfen von 2,80 m Höhe, 1,44 m Breite und 1,72 m Länge von 20 auf 7% Schwefel abgeröstet. In 24 Stunden setzt man 1,25 t Stein durch (0,75 t ungerösteten und 0,5 t bereits gerösteten Stein). Der so vorbereitete Stein wird in runden, einförmigen Brillenöfen von 1 m Durchmesser auf einen concentrirten Kupferstein mit bis 70% Kupfer (bei dessen Herstellung auch schon ein Theil Rohkupfer fällt) verschmolzen. Auf 100 Th. Stein werden bis 140 Th. Schlacken zugeschlagen. Die Windpressung beträgt 16 bis 20 mm Quecksilbersäule. In 24 Stunden werden 5 t Kupferstein bei 1,5 t Koksverbrauch durchgesetzt.

### Beispiele für den deutschen Prozess der Kupfergewinnung.

Zu Altenau im Oberharz werden Oberharzer Kupferkiese sowohl wie ausländische silberarme Kupferkiese nach dem deutschen Verfahren zu Gute gemacht. Die Stücke werden in Kiesbrennern unter Benutzung der Röstgase zur Schwefelsäurefabrikation, die Schliche dagegen in Fortschaufelungsöfen geröstet. Die Kiesbrenner sind über dem Rost i. L. 1,30 m hoch, 1,75 m lang und 1,46 m weit. In 24 Stunden werden 300 kg roher und 300 kg angerösteter Kies durchgesetzt. Im Fortschaufelungsöfen werden in 24 Stunden 5 t Kiese bei einem Kohlenverbrauch von 12,977% vom Gewichte des rohen Erzes durchgesetzt. Das Verschmelzen der ge-

rösteten Erze geschieht in 1 förmigen Brillenöfen von 3,40 m Höhe (bzw. 2,60 m nutzbarer Höhe), welche an der Gicht 1 m, in der Formebene 0,80 m mittlere lichte Weite besitzen. Der Spurofen hat 1 Auge und 2 Spurtiegel. Die Windpressung beträgt 20 mm Quecksilbersäule. Bei dem Verschmelzen der gerösteten Stückerze erhält man Kupferstein. Derselbe wird in Kilns geröstet und dann im Brillenofen auf Schwarzkupfer und einen sogen. Mittelstein verschmolzen. Der letztere wird nach vorgängiger Zerkleinerung im Fortschaufelungssofen tot geröstet und dann im Brillenofen auf Schwarzkupfer und Dünstein verschmolzen.

Bei dem Verschmelzen der im Fortschaufelungssofen gerösteten Schliche erhält man Schwarzkupfer und Dünstein. Der Dünstein von den verschiedenen Schmelzungen wird in Pulverform im Fortschaufelungssofen tot geröstet und dann auf Schwarzkupfer verschmolzen.

Silberreiche Kupfererze werden ungeröstet mit gerösteten silberarmen Kupfererzen verschmolzen.

Die beim Verschmelzen der gerösteten Schliche und bei den ersten Concentrationsarbeiten gefallenen Schwarzkupfer gelangen nach vorgängigem theilweisem Raffiniren in Granalienform zur Scheidung von Silber und Kupfer mit Hülfe von Schwefelsäure, während die Schwarzkupfer vom Verschmelzen des concentrirten Steins und des Dünsteins raffinirt und dann der Scheidung von den Edelmetallen mit Hülfe der Elektrolyse unterworfen werden.

Der deutsche Prozess wird nur noch an wenigen Orten ausgeführt, da das Spuren des Steins sowohl als auch das Schwarzkupferschmelzen gewöhnlich in Flammöfen ausgeführt wird, so dass ein vereinigtger deutsch-englischer Prozess entsteht.

Zu Brixlegg in Tyrol stand der deutsche Prozess für silberfreie Kupfererze noch gegen Anfang der 90er Jahre in Anwendung. Die Erze waren quarzige Kupferkiese mit 15% Kupfer. Sie wurden theils in Haufen geröstet, theils roh zum Verschmelzen gebracht. Die Haufenröstung beabsichtigte man zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers in Brixlegg durch die Röstung in Fortschaufelungsöfen zu ersetzen.

Die Erze (25% geröstet und 75% roh) wurden wegen ihres Gehaltes an Kieselsäure, welcher sich auf 27% belief, mit Kalk und basischen Schlacken beschickt und in Pilz-Oefen verschmolzen. Diese Oefen sind 7 m hoch, haben an der Gicht 1,7 m, in der Formebene 1,2 m Durchmesser und sind in der Gestellgegend mit gusseisernen Kühlkasten versehen. Die Windpressung betrug 20 bis 22 mm Quecksilber. In 24 Stunden setzte man 12 t Erz bei einem Koksauwande von 35% des Erzgewichtes durch. Der erhaltene Rohstein enthielt 35% Kupfer. Die Schlacke mit 0,15 bis 0,4% Kupfer wurde theils abgesetzt, theils als Zuschlag bei der Schwarzkupferarbeit verwendet.

Der Rohstein wurde granulirt und in Flammöfen tot geröstet. Die Röstflammöfen waren Fortschaufelungsöfen mit doppelter Sohle und wurden

durch Torfgas geheizt. Ein solcher Ofen fasste im Ganzen 3 t Stein, welche Menge in 24 Stunden bei einem Verbräuche von 0,13 cbm Torf auf 100 kg Röstgut tot geröstet wurde. Der tot geröstete Stein wurde mit 15% Quarz und 15% Rohschlacke auf Schwarzkupfer verschmolzen. Die Schachtöfen waren als Brillenöfen zugestellt. Als Brennstoff diente ein Gemenge von Holzkohlen und Koks. Die Windpressung betrug 15 mm Quecksilber. In 24 Stunden wurden 8 t Stein durchgesetzt. Man erhielt Schwarzkupfer, Dünstein und Schlacke. Das Schwarzkupfer wurde raffinirt. Der Dünstein wurde in der nämlichen Weise behandelt wie der Kupferstein. Die Schlacke wurde beim Erzschnelzen zugesetzt.

Zu Kedabeg im Kaukasus wurden kiesige, quarzige und zinkblendehaltige Erze in Haufen, das Erzklein in Gerstenhöfer'schen Oefen geröstet und dann in Sumpfofen mit Holzkohlen auf Rohstein verschmolzen. Der Rohstein (mit 15 bis 30% Kupfer) wurde in Haufen tot geröstet und dann in Brillenöfen auf Schwarzkupfer und Dünstein verschmolzen. Der Dünstein wurde tot geröstet und gleichfalls auf Schwarzkupfer verschmolzen. Gegenwärtig findet das Schmelzen der in Fortschaufelungsöfen und in Gerstenhöfer-Oefen gerösteten Erze in Flammöfen statt.

Zu Atvidaberg in Schweden wurden früher quarzige und blendige Erze in Haufen und Stadeln einmal, kiesige Erze zweimal geröstet. Zur Entfernung des Zinks wurden in das Erz zwei Lagen Holzkohlen eingebettet. Das erste Feuer dauerte 4 bis 6 Wochen, das den kiesigen Erzen gegebene zweite Feuer 3 bis 4 Wochen. Durch die Röstung wurde das Schwefelzink in der ersten Zeit nur unvollständig zerlegt, so dass man beim Verschmelzen der Erze ein bis 8% Kupfer enthaltendes Gemenge von Schwefelmetallen und Schlacke, die sogen. Skumnas (auf deutsch: „Schaumstein“) erhielt, dessen Zugutemachung Schwierigkeiten bereitete. Durch eine besser geleitete Röstung bzw. eine Verwandlung des Schwefelzinks in Zinkoxyd wurde später die Bildung dieser Skumnas vermieden. Die gerösteten Erze wurden in den oben erwähnten Sulu-Oefen unter Zuschlag von Schlacken vom Erz- und Schwarzkupferschnelzen auf Rohstein von 25 bis 30% Kupfer und eine Bisilicatschlacke verschmolzen. Auf 1 G.-Th. Erz verbrauchte man 0,60 G.-Th. Holzkohle oder 0,30 G.-Th. Koks.

Der Rohstein wurde während 6 bis 8 Wochen in Stadeln 5 bis 6 mal geröstet, wobei in den letzten Feuern Holzkohle eingemengt wurde, und dann in Schachtöfen mit Sumpfofenzustellung unter Zuschlag von Erzschnelacken und Abfällen vom Gaarmachen des Kupfers auf Schwarzkupfer und Dünstein verschmolzen. Auf 2 G.-Th. gerösteten Rohstein wurden 0,60 G.-Th. Koks verbraucht. Der Dünstein wurde dem Rohstein in den letzten Röstfeuern zugesetzt.

In ähnlicher Weise wie zu Atvidaberg wurden früher auch die Kupfererze zu Fahlun in Schweden zu Gute gemacht.

Auf der Hütte zu Agordo in den Venetianischen Alpen

wurden früher Kerne von der Kernröstung mit 7 bis 8% Kupfer ohne vorgängige Röstung mit Cementkupfer, welches aus den kupfersulfathaltigen Laugen vom Auslaugen der Kernrinden mit Wasser durch Eisen niedergeschlagen worden war, und reichen Kiesen unter Zuschlag von Schlacken und Sandstein in 5,5 m hohen Brillenöfen auf Rohstein verschmolzen, welcher letztere nach vorgängiger Totröstung mit geröstetem Dünstein, Erzschlacken, reichen Schlacken und Sandstein in 4½ m hohen Sumpfofen auf Schwarzkupfer und Dünstein verschmolzen wurde.

Zu Stefanshütte in der Zips (Ober-Ungarn) verschmolz man 60% geröstete und 40% ungeröstete Fahlerze mit 14,5% Kupfer und 0,06% Silber in dreiförmigen Schachtöfen von 2,6 m Höhe und 1 m Weite mit Schwarzkupferschlacke und Quarz auf einen Rohstein mit 30% Kupfer und eine kupferhaltige Speise. An Brennstoff verbrauchte man ¼ von dem Gewichte des Erzes an Holzkohle. Der Rohstein wurde 12 bis 14 mal in Haufen geröstet und dann in Schachtöfen auf Schwarzkupfer und Dünstein verschmolzen.

Der deutsche Prozess mit Steinconcentration fand beispielsweise früher zu Mühlbach im Salzburgischen Anwendung. Der Hüttenbetrieb ist indess von dort verlegt worden und wird gegenwärtig nach deutsch-englischer Methode in Bischofshofen im Thale der Salzach ausgeführt.

In Mühlbach wurde das aus Kupferkies, Quarz, Arsenkies und Eisenspath bestehende, eine kleine Menge Nickel enthaltende Erz in 5 förmigen, 5 m hohen Rundschaftöfen mit Tiegelofenzustellung bei 14 mm Quecksilbersäule Windpressung ohne vorgängige Röstung mit Schlacken vom Kupferstein- und Schwarzkupferschmelzen und einem Theile gerösteten Rohlechs bei einem durchschnittlichen Kupfergehalte der Beschickung von 13% auf Rohstein mit 23% Kupfer verschmolzen. Der letztere wurde zweimal in Stadeln geröstet und dann in einem zweiförmigen Brillenofen bei 12 mm Quecksilbersäule Windpressung mit 10% Quarz und 10 bis 20% Erzschlacken auf concentrirten Stein mit 55 bis 60% Kupfer und einen kleinen Theil Schwarzkupfer verschmolzen. Der concentrirte Stein wurde durch Walzen zerkleinert und dann in Fortschaufelungsofen geröstet. In 24 Stunden wurden 1,8 t tot gerösteten Steins bei einem Holzverbrauche von 7 cbm hergestellt. Der tot geröstete concentrirte Stein wurde in einem Brillenofen unter Zuschlag von Erzschlacken und Quarzsand auf Schwarzkupfer und Dünstein verschmolzen. Der Dünstein wurde gemahlen und beim Schwarzkupferschmelzen zugesetzt.

### **Der amerikanische Prozess der Kupfergewinnung oder das Pyritschmelzen (pyritic smelting).**

Dieser Prozess bezweckt nur die Herstellung von Kupferstein durch Verschmelzen ungerösteter schwefelhaltiger Erze in Schachtöfen. Die weitere Verarbeitung des Kupfersteins kann sowohl nach dem deutschen als auch nach dem englischen Verfahren erfolgen. Im engeren Sinne ver-

steht man unter Pyritschmelzen das Verschmelzen von geschwefelten Erzen in Schachtöfen durch die bei der Oxydation eines Theiles des Schwefels und der Metalle derselben erzeugte Hitze unter Verschlackung des durch die Oxydation des Schwefeleisens gebildeten Eisenoxyduls durch Quarz oder kieselsäurehaltige Zuschläge ohne Zuhülfenahme von fremden Brennstoffen oder von heissem Winde.

Die Principien dieses Prozesses, welche auf dem im Jahre 1866 von Semenikoff vorgeschlagenen Verfahren der Verarbeitung von Kupferstein im Bessemer-Converter beruhen, sind von John Hollway angegeben worden, welcher 1878 zu Penistone die Verarbeitung von kupferhaltigen Riotintokiesen im Bessemer-Converter versuchte. Die erste practische Ausführung des Prozesses im Schachtöfen geschah in den Jahren 1887 bis 1891 zu Toston, Montana U. S. unter der Leitung von Lawrence Austin. Da mit kaltem Winde die Ergebnisse nicht befriedigend ausfielen, wurde heisser Wind angewendet. Austin verliess im Sommer 1891 Toston, ohne dass über die Ergebnisse des Prozesses etwas bekannt geworden wäre. Im Sommer 1891 wurden seitens der Montana und Idaho Mining and Refining Company durch Sticht die Versuche zu Toston fortgesetzt und führten zu günstigen Ergebnissen. In Folge dessen errichtete die Boulder Smelting Company 1892 zu Boulder Valley Montana eine Hütte, welche indessen bei der überaus kieseligen Beschaffenheit der Erze (sie enthielten 65 bis 85% Kieselsäure) nur kurze Zeit im Betriebe erhalten werden konnte. Nun folgte die Bimetallic Smelting Company, welche, nachdem die Ausführbarkeit des Prozesses durch einen Versuch auf der La Plata-Hütte bei Leadville dargelegt war, von August 1892 bis Juni 1893 nach Verbesserung der Einrichtung der Hütte das Pyritschmelzen ununterbrochen betrieb und im September 1893 wieder aufnahm. Zu gleicher Zeit mit dieser Gesellschaft errichtete die Summit Mining and Smelting Company einen Ofen zu Kokomo in Colorado, welcher bis Juni 1893 betrieben wurde, zu welcher Zeit der Preisfall des Silbers den Arbeiten ein Ziel setzte. Auf diesen Hüttenwerken wurde den Erzen Koks im Betrage von 1,5 bis 5% des Erzgewichtes zugesetzt. Später wurde das Pyritschmelzen ohne Brennstoffzusatz zu Keswick in Californien, zu Tilt Cove in Neu-Fundland und am Mount Lyell in Tasmania, mit Zusatz von Brennstoffen zu Leadville, Silverton und Buena Vista in Colorado eingeführt. Zu Keswick ist es wegen ungünstiger Erfolge aufgegeben worden, während es an den anderen genannten Orten noch in Anwendung steht.

Wenn nun auch nach diesen historischen Darlegungen der Prozess zur Zeit noch nicht lange genug in Anwendung gestanden hat, um ein definitives Urtheil über den Werth und die Zukunft desselben fällen zu können, so erscheint doch bei den grossen Vortheilen, welche er beim Vorhandensein geeigneter Erze unter gewissen Umständen bieten kann, eine nähere Betrachtung desselben, soweit sie bis jetzt möglich ist, angemessen. Als Hauptvortheil desselben gegenüber dem gewöhnlichen Schacht-

ofenprozess wird die Ersparung an Brennstoff bezeichnet. So berechnet Peters (a. a. O., S. 373 ff.), dass beim Verschmelzen der Kupfererze in Schachtöfen nach dem gewöhnlichen Verfahren in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika von den Gesamtkosten 60% auf den Brennstoff (Koks) entfallen. Im Durchschnitte werden daselbst auf 100 G.-Th. Erz 16,66 G.-Th. Koks verbraucht. Bei dem Pyritschmelzen soll man im Mittel auf 100 Th. Erz 3,33 Th. Koks, d. i.  $\frac{1}{5}$  der gewöhnlich angewendeten Menge, verbrauchen. Hiernach macht der Brennstoffverbrauch beim Pyritschmelzen nur 20% des Brennstoffverbrauchs bei der gewöhnlichen Art des Schachtofenschmelzens aus, so dass durch die Einführung des Pyritschmelzens 40% der Kosten des gewöhnlichen Schachtofenschmelzens erspart werden könnten. Hierzu tritt noch als weiterer Vortheil die Ersparung der gesamten Röstkosten.

Als Nachtheile des Pyritschmelzens sind die Entbindung grosser Mengen von Schwefliger Säure in die Luft, häufige Störungen des Ofenbetriebes und die Nothwendigkeit einer sehr sorgfältigen Wartung zu bezeichnen.

Nun muss man nach den vorstehenden Darlegungen 2 Arten des Pyritschmelzens unterscheiden, nämlich:

1. Das Pyritschmelzen im engeren Sinne, d. i. das Verschmelzen der Erze ohne heissen Wind und ohne Kokszusatz lediglich mit Hilfe der durch die Oxydation eines Theiles des Schwefels und der Metalle derselben entbundenen Wärme.
2. Das Pyritschmelzen im weiteren Sinne, d. i. das Verschmelzen der Erze mit heissem Winde oder mit Koks oder mit heissem Winde und Koks.

Das Pyritschmelzen im engeren Sinne ist nur anwendbar bei solchen Erzen, welche die erforderlichen Mengen von Schwefel und Eisen besitzen, um bei der Oxydation die zum Schmelzen der Schwefelmetalle und der Schlacken nöthige Wärmemenge zu liefern. Dasselbe ist zwar häufig versucht worden, aber nur sehr selten in seiner Reinheit zur Anwendung gelangt. Man ist stets dazu übergegangen, dem Erze gewisse Mengen von Koks zuzusetzen oder heissen Wind zu benutzen oder Koks und heissen Wind anzuwenden. Es ist hiermit der Uebergang zum Pyritschmelzen im weiteren Sinne bewirkt. Das letztere lässt sich nicht mehr scharf von dem gewöhnlichen Schachtofenschmelzen mit oxydirender Atmosphäre im Ofen unterscheiden, wie es z. B. zu Butte in Montana und auf zahlreichen anderen Werken der Vereinigten Staaten ausgeführt wird, wo man theilweise geröstete Erze in niedriger Säule in Oefen mit senkrechten Wänden bei einem in manchen Fällen 10% vom Erzgewichte übersteigenden Koks-zusatz mit einem Ueberschuss von Wind verschmilzt und dabei bis 66% des Schwefelgehaltes der Erze verbrennt. Diese Schmelzart ihrerseits kann nun durch Erhöhung des Koks-zusatzes wieder in die normale Art des Schachtofenschmelzens übergehen.

Zur Zeit steht das Pyritschmelzen im engeren Sinne nach amerikanischen Angaben<sup>1)</sup> wahrscheinlich nur zu Tilt Cove in Neu-Fundland und am Mount Lyell in Tasmania in Anwendung. Zu Keswick in Californien ist es, wie erwähnt, aufgegeben und durch die oben erwähnte Art des Schmelzens in Butte ersetzt worden. Zu Tilt Cove ist der Werth desselben zweifelhaft geworden, da man aus Erzen mit über 4% Kupfer einen Stein von nur 8% Kupfergehalt gewinnt<sup>1)</sup>.

Es erscheint nach den vorstehenden Darlegungen zweckmässig, das Pyritschmelzen im engeren und im weiteren Sinne nicht gesondert zu betrachten, sondern von den beiden Schmelzarten gemeinschaftlichen Gesichtspunkten aus zu erörtern.

Die für das Pyritschmelzen geeigneten Kupfererze sind kupferhaltiger Pyrit, kupferhaltiger Magnetkies, Kupferkies und Gemische dieser Erzarten. Auch nicht hinreichend kupferreicher Kupferstein ist ein willkommener Zusatz. Diese Körper werden in geeigneten Schachtöfen unter Zusatz der für die Verschlackung des Eisens und der sonstigen Metalloxyde erforderlichen Mengen von Quarz oder sauren Silicaten in einer oxydierenden Atmosphäre verschmolzen. Heisser Wind oder Koks (1 1/2 bis 3%) oder beide Körper sind zur Erzielung einer guten und flüssigen Schlacke nützlich, wenn nicht nothwendig. Enthalten die quarzigen Zuschläge Edelmetalle, so werden dieselben vom Kupferstein aufgenommen, so dass sich quarzige Gold- und Silbererze ganz besonders als Zuschlag empfehlen.

Die Vorgänge im Ofen sind nun die nachstehenden:

Wenn das Erz  $\frac{2}{3}$  bis 1 m unter der Gicht angelangt ist, wird aus dem Pyrit 1 Atom Schwefel verflüchtigt. Derselbe entweicht theils dampfförmig, theils verbrennt er zu Schwefeldioxyd und einer geringen Menge von Schwefelsäureanhydrid. Beim Begichten steigt zuerst gelber Dampf (vom S herrührend), dann weisser Dampf (von dem Schwefeldioxyd beigemengter Schwefelsäure herrührend) auf. Beim weiteren Herabsinken der Beschickung wird aus dem Schwefeleisen ein Theil Schwefel oxydirt und eine äquivalente Menge Eisen in Eisenoxydul bzw. Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd verwandelt. Ausser dem Schwefeleisen wird auch eine gewisse Menge Schwefelkupfer oxydirt, wobei sich Kupferoxydul, Kupferoxyd und Schwefeldioxyd bilden. Das Eisenoxydul, welches in einer oxydierenden Atmosphäre nicht bestehen kann, indem es sich höher oxydirt, wird unmittelbar nach seiner Bildung durch die anwesende Kieselsäure verschlackt. Das Eisenoxyd zerlegt sich mit Schwefeleisen in Schwefeldioxyd und Eisenoxydul, welches gleichfalls verschlackt wird. Die Oxyde des Kupfers zerlegen sich theils mit Schwefelkupfer in Kupfer und Schwefeldioxyd, theils mit Schwefeleisen in Schwefelkupfer und Eisenoxydul, welches verschlackt wird. Das ausgeschiedene metallische Kupfer ent-

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1898, S. 225.

zieht dem noch vorhandenen Schwefeleisen eine äquivalente Menge von Schwefel unter Bildung von Schwefelkupfer und Ausscheidung von Eisen. Das letztere wird grösstentheils zu Oxydul oxydirt und verschlackt, soweit es nicht metallisch im Stein bleibt. Das Schwefelkupfer und das noch vorhandene Schwefeleisen bilden den Kupferstein. Die Koks wirken als Brennstoff und im oberen Theile des Ofens als Auflockerungsmittel. Ihr reducirender Einfluss muss durch einen Ueberschuss von Wind aufgehoben werden. In den Erzen vorhandenes Gold und Silber werden vom Stein aufgenommen.

Dem Erze beigemengter Bleiglanz wird unter Entbindung von Schwefeldioxyd in Bleioxyd und Bleisulfat verwandelt. Das Bleioxyd wird durch die Kieselsäure verschlackt. Das Bleisulfat wird durch die Kieselsäure unter Austreibung der Schwefelsäure in Bleisilicat verwandelt, welches gleichfalls in die Schlacke geht. Unzersetzter Bleiglanz dürfte zum grösseren Theile verflüchtigt und dabei in Bleisulfat verwandelt werden, zum Theil als Schwefelblei in den Stein übergehen. Durch die Reaction von Bleioxyd und Bleisulfat auf unzersetztes Schwefelblei dürfte ein Theil Blei ausgeschieden, zum Theile verflüchtigt und oxydirt werden. Die Verflüchtigung von Schwefelblei sowie von Blei verursacht die Verflüchtigung von Edelmetallen. Zinkblende wird unter Entbindung von Schwefeldioxyd in Zinkoxyd verwandelt, welches zum grössten Theile in die Schlacke geht. Bei grosser Hitze kann auch ein Theil Zinkoxyd verflüchtigt werden und sich an den oberen Theilen der Ofenwände ansetzen. Unzersetzte Zinkblende geht theils in den Stein, theils in die Schlacke. Arsen wird verflüchtigt und oxydirt. Aus Arsenverbindungen (Mispickel, Arsenikalikes) wird das Arsen oxydirt und grösstentheils als Arsenige Säure verflüchtigt. Schwefel-Arsen wird vollständig verflüchtigt bzw. zu Arseniger Säure und Schwefeldioxyd oxydirt. Das Antimon zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Arsen. Die Erden werden verschlackt. Calciumsulfat und Baryumsulfat werden bei Anwendung der erforderlichen Hitze durch die Kieselsäure unter Austreibung ihrer Schwefelsäure in Silicate verwandelt. Magnesia und Kalk werden verschlackt. Den Schwefelmetallen beigemengte Oxyde des Eisens werden entweder durch den Schwefel des Schwefeleisens oder durch beigemengte Koks zu Oxydul reducirt und verschlackt. Die Oxyde des Mangans werden durch die Koks zu Manganoxydul reducirt, welches seinerseits durch die Kieselsäure verschlackt wird.

Als Oefen verwendet man am besten nicht zu hohe Schachtöfen mit senkrechten Wänden, rechteckigem Horizontalquerschnitt und grosser Formebene. Bei Bemessung der Höhe der Oefen entscheidet die Natur der Erze. Die meisten pyritischen Erze besitzen die Eigenschaft, in der Hitze zu decrepitiren und sich daher so dicht zusammenzulegen, dass der Gebläsewind nur schwierig durch die Beschickungssäule hindurchdringen kann. Mit zunehmender Höhe der Oefen wird dieser Uebelstand ver-

grössert. Dabei wird aus dem Pyrit Schwefel in Dampfform ausgetrieben, welcher sich bei hohen Ofen in den oberen Theilen derselben condensirt und dadurch die Beschickung zusammenbackt. Die Folge ist ein Zusammenschmelzen der Schwefelmetalle in dem oberen Theile des Ofens, welches um so leichter eintritt, als sich die heissen Ofengase bei hohen Ofen gerne in die Höhe ziehen und dort ihre Wirkung (Oberfeuer) ausüben. Sticht giebt die Höhe der Ofen über der Formebene zu 2,43 bis 3 m, Peters zu 1,21 bis 2,1 m an. Die Formebene ist nach Peters am besten 0,8 bis 0,9 m weit und bis 4,57 m lang. Der Ofen ist am besten als Water-jacket-Ofen eingerichtet, welcher eine bequeme Entfernung der an den Wänden gebildeten Ansätze gestattet. Die geeignetste Art der Zustellung ist nach Sticht die als Spurofen mit Vorheerd.

Der Wind wird am besten durch Blower erzeugt. Eine zu starke Pressung desselben ist zu vermeiden, weil sonst der Schmelzgang ein zu rascher wird und die Schmelzproducte unvollkommen ausfallen. Die Pressung giebt Sticht zu  $1\frac{1}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Pfund auf den Quadratzoll, d. i. 0,0635 bis 0,0762 m Quecksilbersäule an.

Die Vorwärmung des Windes soll in eisernen Winderhitzern auf mindesten  $320^{\circ}$  (bis  $605^{\circ}$ ) C geschehen.

Was nun den Betrieb anbelangt, so soll die Begichtung in horizontalen, möglichst grossen Sätzen erfolgen. Die von Austin vorgeschlagene säulenförmige Begichtung hat keinerlei Anwendung gefunden. Austin hatte vorgeschlagen, zu diesem Zwecke ein durch Wasser gekühltes doppelwandiges Eisenrohr in den Ofen einzuhängen, welches 0,5 m über der Formebene endigen sollte. In dieses Rohr sollten die Sulfide eingeführt werden, während die kieseligen Zuschläge in den Raum zwischen dem Rohr und den Ofenwandungen aufgegeben werden sollten. Die Mischung der Erze und Zuschläge sollte hiernach im unteren Theile des Ofens vor sich gehen. Ein derartiges Rohr ist von Austin selbst niemals angewendet worden. Er setzte die Sulfide in die Mitte und die Zuschläge und Flüsse an den Rand des Ofens, ohne dass er hierdurch irgend einen Vortheil erzielt hätte.

Die Erze sollen Stückform besitzen. Die geeignetste Grösse der Stücke ist die von Aepfeln. Das Aufgeben von Erzklein muss nach Möglichkeit vermieden werden.

Ueberhaupt muss die Beschickung im Interesse einer guten Durchdringung derselben durch den Gebläsewind so locker wie möglich gemacht werden. Ein Zusatz von Koks zur Beschickung ( $1\frac{1}{2}$ —5%) vermehrt die poröse Beschaffenheit derselben. Die Koks bzw. jeder andere Brennstoff müssen in grossen Stücken aufgegeben werden, damit der Kohlenstoff hauptsächlich zu Kohlensäure und nicht zu dem reducirend wirkenden Kohlenoxydgas verbrennt.

Man hat es nun durch die Gestalt des Ofens, die Schmelzbarkeit der Beschickung, die Temperatur, die Menge und die Pressung des Windes

und durch die Menge des Koksatzes in der Hand, einen Kupferstein von jedem gewünschten Kupfergehalte zu erzeugen. Eine zu starke Oxydation ist zu vermeiden, weil sonst Kupfer sowohl verschlackt als auch metallisch ausgeschieden wird. Bei zu geringer Oxydation wird der Stein zu arm an Kupfer.

Der Ofenbetrieb bedarf daher zur Erzielung eines hochhaltigen Kupfersteins und einer kupferarmen Schlacke einer sehr sorgfältigen Ueberwachung, welche um so mehr geboten ist, als auch sehr leicht Störungen des Ofenbetriebes durch das Zusammenschmelzen der Sulfide im oberen Theile des Ofens und durch Absetzen von Schwefel daselbst eintreten können.

Ueber die Metallverluste beim Pyritschmelzen liegen zur Zeit noch zu wenige Mittheilungen vor, um ein sicheres Urtheil über dieselben bilden zu können. Gerade über den Verlust an Kupfer durch Verschlackung lässt sich nichts Bestimmtes angeben. Die Verluste an Edelmetallen, für welche letztere der Kupferstein das Ansammlungsmittel bildet, hängen zu sehr von den Beimengungen der Erze ab, als dass sich ein allgemeines Urtheil über dieselben abgeben liesse. Man kann nur sagen, dass Bleiglanz und Zinkblende die Verluste daran befördern, indem Schwefelblei, Blei und Zink bei der im Ofen eintretenden Verdampfung Edelmetalle mit sich reissen. Nach Sticht<sup>1)</sup> sollen unter Umständen 60 bis 70% des Bleigehaltes der Erze durch Verflüchtigung verloren gehen. Nach demselben soll das beste bis jetzt erzielte Ausbringen an Silber 95,3%, an Gold 101,6% des probemässigen Gehaltes betragen haben. Bei Kupfergehalten von nur wenigen Procenten (zum Ansammeln der Edelmetalle) soll der Kupferverlust 25 bis 30% betragen haben.

Der Ofen zu Kokomo<sup>2)</sup>, dessen Formebene 0,838 m weit und 3,55 m lang war, setzte während einer einmonatlichen Campagne in 24 Stunden 100 t Erz durch, wobei indess grosse Mengen Flugstaub gebildet wurden.

In Leadville setzten 3 Oefen, von welchen der eine in der Formebene 0,76 m weit und 3,55 m lang, die beiden anderen je 0,914 m weit und 4,14 m lang waren, zusammen in 24 Stunden 250 t Erz durch. Dieses Durchsetzquantum wird als gering angegeben, weil die in die Oefen geführte Windmenge zu gering war und keine hohe Temperatur besass.

Die Kosten des Schmelzens in den Staaten Montana und Colorado sollen nach Sticht zwischen 2 und 4 Dollars pro t Erz betragen. In Kokomo betragen dieselben 2 Dollars 79 cents pro t.

Zu Captain's Flat in Neu-Süd-Wales ist das Pyritschmelzen eine Zeit lang ausgeführt, nachher aber durch die gewöhnliche Art des Schmelzens, welche sich billiger stellte, ersetzt worden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Peters, a. a. O., S. 396.

<sup>2)</sup> Peters, a. a. O., S. 416.

<sup>3)</sup> Copper Mining in New-South-Wales by Louis Janin. The Mineral Industry 1900, p. 203.

Es wurden in der Zeit von  $4\frac{1}{2}$  Monaten, in welcher das Pyritschmelzen mit 3 Ofen betrieben wurde, pro Ofen in 24 Stunden 42,2 t Erz durchgesetzt, während bei dem später betriebenen gewöhnlichen Erzschnmelzen in 24 Stunden 60,5 t Erz pro Ofen durchgesetzt wurden. Der Stein enthielt beim Pyritschmelzen 33% Kupfer, beim gewöhnlichen Erzschnmelzen 29, 30 bis 34% Kupfer. Die Schlacke hatte bei beiden Schmelzarten die nämliche Zusammensetzung und 0,3 bis 0,4% Kupfer. Nach einer Analyse enthielt der Stein 34,01% Cu, 20,85% Fe, 9,90% Zn, 11,75% Pb, 22% S, an Gold 1,63 Unzen per t, an Silber 60 Unzen per t. Die Schmelzkosten betragen beim Pyritschmelzen 2,25 Dollars per t (2000 lb.), beim gewöhnlichen Schmelzen unter den nämlichen Bedingungen (Koks = 10 Dollars per t) = 1,721 Dollars.

Auf dem Mount Lyell in Fasmaania, wo die Koks gleiche Preise besitzen, wie in Captain's Flat, betragen die Kosten beim Pyritschmelzen für kupferreichen Stein nach Janin 3,09 Dollars per t Erz von 2000 lb.

Nach dem Vorgetragenen müssen über das Pyritschmelzen im engeren Sinne, besonders auch über die bei demselben eintretenden Kupferverluste, noch weitere Erfahrungen abgewartet werden, ehe ein definitives Urtheil über dasselbe gefällt werden kann. Jedenfalls ist dasselbe nur mit geeigneten Sulfiden vortheilhaft ausführbar. Das hierzu am meisten geeignete Schwefelmetall ist Magnetkies, weil aus demselben kein freier Schwefel in dem oberen Theile des Ofens ausgetrieben wird. Enthalten die Erze nicht hinreichend Schwefel (unter 18%), so muss derselbe durch Brennstoffe (Holzkohlen, Koks) und heissen Wind ersetzt werden. Es sollen<sup>1)</sup> 12% Brennstoff, 18% Schwefel in der Wirkung gleich kommen. Nicht hinreichend reicher Kupferstein lässt sich nochmals nach den Grundsätzen des Pyritschmelzens verschmelzen. Da sich die Edelmetalle im Kupferstein concentriren, so hat man mit Vortheil zu Leadville, Silverton und Buena Vista in Colorado das Pyritschmelzen unter Zusatz von Brennstoffen auch bei geringen Mengen von Kupfer in den Erzen zur Zugutmachung von Gold und Silber enthaltenden Erzen benutzt, indem das Kupfer als Ansammlungsmittel für diese Metalle diene.

Am lohnendsten soll sich nach Herbert Lang<sup>2)</sup> das Pyritschmelzen in Verbindung mit der Gewinnung von Edelmetallen in solchen Gegenden gestalten, wo die Brennstoffe theuer und wo Sulfide und Arsenide in solcher Menge in den Erzen enthalten sind, dass eine Aufbereitung derselben unvortheilhaft erscheint, wo der Gehalt der Erze an Silber, Gold und Kupfer die Gewinnung dieser Metalle lohnend erscheinen lässt, wo die Erze nicht reich genug sind, um auf dem Erzmarkte vortheilhaft verkauft zu werden und wo schliesslich die Zuschläge für die Schlackenbildung Edelmetalle enthalten, deren Ausgewinnung auf nassem Wege oder mit Hilfe der Aufbereitung nicht ausführbar ist.

<sup>1)</sup> B. u. H.-Ztg. 1899, S. 15.

<sup>2)</sup> Engin. and Mining Journal vom 1. Juli 1897.

### Der englische Prozess der Kupfergewinnung.

Der englische Prozess beruht, wie schon dargelegt worden, auf der Erzeugung von Kupfer durch die Einwirkung von Schwefelkupfer und Schwefeleisen auf die Oxyde des Kupfers. Die Reduction der letzteren erfolgt daher nicht, wie bei dem deutschen Prozesse, durch die Kohle, sondern durch den Schwefel der gedachten Schwefelmetalle. Die Kohle bzw. die Brennstoffe dienen beim englischen Prozess nur zur Herbeiführung der für die gedachten Reactionen erforderlichen Temperatur, während sie beim deutschen Prozess sowohl zur Erwärmung als auch zur Reduction dienen. Das für die Reaction erforderliche Verhältniss zwischen Schwefelmetallen und Oxyden des Kupfers stellt man durch eine angemessene Röstung der Schwefelmetalle oder auch durch Zuschlag von oxydischen Kupfererzen oder von gerösteten Kupfersteinen oder von kupferreichen Schlacken zu den Schwefelmetallen her.

Von der Bleigewinnung durch die Röst- und Reactionsarbeit unterscheidet sich der englische Prozess dadurch, dass das Kupfer nicht durch eine einzige Röst- und Schmelzoperation gewonnen wird, wie das Blei, sondern dass hierzu eine ganze Reihe von Operationen erforderlich sind und dass abgesehen von der Rohkupferarbeit die Röstarbeiten getrennt von den Schmelzarbeiten in besonderen Apparaten ausgeführt werden.

In seiner einfachen Gestalt umfasst der Flammofenprozess die nachstehenden Operationen:

1. Das Rösten der Erze.
2. Das Verschmelzen der gerösteten Erze in Flammöfen auf Rohstein.
3. Das Rösten des Rohsteins.
4. Das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins in Flammöfen auf Concentrationsstein.
5. Die Verarbeitung des Concentrationssteins in Flammöfen auf Rohkupfer und zwar entweder nach vorgängiger Röstung oder ohne vorgängige Röstung durch das sogen. „Röstschmelzen“.

Hierzu kommt noch als neueste Abkürzung des englischen Processes „die directe Verarbeitung des Concentrationssteins auf raffiniertes Kupfer“ oder der sogen. „directe Prozess“.

Diese Art des Flammofenprocesses wird bei sehr reichen und reinen Erzen wohl (in seltenen Fällen) noch dadurch vereinfacht, dass man den gerösteten Rohstein sofort auf Rohkupfer verschmilzt, dass also die Concentrationsarbeiten ganz fortfallen. Sehr häufig dagegen erleidet die gedachte Art des Flammofenprocesses Abänderungen durch die Ausdehnung der Concentrationsarbeiten, nämlich wenn es sich darum handelt, die verschiedensten Arten von Erzen und unreine Erze auf gute Kupfersorten zu verarbeiten. Bei arsen-, antimon- und zinnhaltigen Erzen sowie bei

einem Goldgehalte der Erze arbeitet man bei den Concentrationsarbeiten manchmal schon auf die Ausscheidung eines gewissen Theiles Rohkupfer hin, um Gold, Zinn, Antimon und Arsen in demselben anzusammeln. Der neben diesem Rohkupfer (in England bottoms genannt) erhaltene Stein ist verhältnissmässig rein und eignet sich zur Herstellung besserer Kupfersorten. Aus dem bei den Concentrationsarbeiten gefallenen Rohkupfer lassen sich nur Kupfersorten geringerer Qualität auf trockenem Wege herstellen, während sich mit Hülfe der Elektrolyse gute Kupfersorten aus demselben gewinnen lassen.

Die Ausdehnung der Concentrationsarbeiten bzw. die Herstellung verschiedener Stein- und Rohkupfersorten ist besonders in England üblich, wo an wenigen Stellen (Swansea, St. Helens bei Liverpool) die verschiedensten Arten ausländischer Kupfererze mit den verschiedensten Verunreinigungen zu Gute gemacht werden. Von Swansea in Wales ausgehend, hat sich für die Zugutmachung dieser Erzsorten ein ziemlich verwickelter Flammofenprozess, der sogen. „Waleser“-Prozess, ausgebildet, welcher einer besonderen Besprechung unterzogen werden wird.

Der Flammofenprozess ist in der neueren Zeit vielfach mit dem Schachtofenprozess combinirt worden, indem das Verschmelzen der Erze und kupferhaltigen Schlacken und manchmal auch das Schwarzkupferschmelzen in Schachtofen ausgeführt wird.

### **Der englische Prozess in seiner einfachen Gestalt.**

(Ohne Ausdehnung der Concentrationsarbeiten.)

#### **Rösten der Erze.**

Durch die Röstung der Erze, in England calcination genannt, soll der Schwefel zum Theil aus denselben entfernt werden, während die an denselben gebunden gewesenen Metalle in Oxyde verwandelt werden sollen. Dabei soll eine solche Menge von Schwefel in den Erzen vorhanden bleiben, dass bei der Schmelzarbeit nicht nur das gesammte Kupfer, sondern auch noch ein Theil Eisen an Schwefel gebunden wird. Soll bei dem Verschmelzen der Erze eine Schlacke von weniger als  $\frac{1}{2}$  % Kupfer erhalten werden, so darf der Stein nicht viel über 35 % Kupfer enthalten. An Orten indess, wo die Erze verhältnissmässig reich und rein, Arbeitslohn und Brennstoff dagegen sehr theuer sind, wie z. B. in Montana in den Vereinigten Staaten, zieht man es aus ökonomischen Rücksichten vor, durch stärkere Röstung der Erze auf die Erzeugung eines reicheren Steines (von 60 % Kupfer) hinzuwirken und bis über 1 % Kupfer in die Schlacke gehen zu lassen. Aus der nachstehenden, von Peters mitgetheilten Tabelle ergibt sich der Gehalt der Schlacke an Kupfer bei verschiedenen Kupfergehalten des Steins auf den Parrot works in Butte (Montana):

Kupfer im Stein Procente	Kupfer in der Schlacke Procente
64,3	0,85
62,7	1,05
66,5	0,92
66,2	1,10
65,9	0,67
61,8	0,64
63,6	0,87
64,5	0,82
63,3	0,76
66,2	1,32

Auf den Anaconda works (Montana) erzeugt man aus den gedachten Gründen einen Stein von 60% Kupfergehalt, in Chile von 50% Kupfergehalt, in Australien (Wallaroo works) von 50 bis 55% Kupfer.

Die chemischen Vorgänge bei der Röstung sind die nämlichen, wie sie bereits bei dem deutschen Prozess der Kupfergewinnung angeführt sind.

Auch gilt hinsichtlich der Röstapparate das Nämliche, was bei dem deutschen Prozess hierüber gesagt ist.

Die eigentlichen englischen Röstöfen sind in der neueren Zeit durch die grossen Fortschaufelungsöfen mit Handarbeit sowohl wie mit maschinell betriebene, sowie durch die verschiedenen bei der Röstung der Erze für den deutschen Prozess angeführten sonstigen maschinell betriebenen Oefen und bei der Gewinnung von Schwefelsäure aus den Röstgasen durch die Schachtöfen verdrängt worden.

Ein derartiger älterer englischer Röstofen ist durch die Figuren 132, 133 und 134 erläutert.

x ist der Rost (1,52 m unter dem Gewölbe und 0,99 m unter der Feuerbrücke belegen). Derselbe wird häufig in einen sogen. Klinkerrost verwandelt. h ist der 9,14 m lange und 3,73 m breite Heerd, welcher am Fuchse 0,3 m, an der Feuerbrücke 1,22 m unter dem Gewölbe liegt. c sind Oeffnungen, durch welche das Röstgut in 4 unter dem Heerde befindliche Gewölbe entleert wird. Diese Gewölbe stehen mit Canälen zum Ableiten der Röstgase in Verbindung. y ist die Feuerbrücke, d ein Gewölbe, welches die in der Nähe der Feuerbrücke befindlichen Erze vor zu starker Erhitzung schützen soll. a sind Oeffnungen zum Einlassen der Erze in den Ofen durch über denselben angebrachte Trichter m. Dieselben werden während der Röstung durch Thonplatten oder Schieber verschlossen. n sind die an den beiden langen Seiten der Arbeitskammer angebrachten Arbeitsöffnungen zum Durchkrählen der Erze. Damit man die letzteren überall bequem mit Gezähstücken erreichen kann; ist die innere Mauer der Röstöfen mit stumpfwinkligen Ausladungen versehen. b ist der Fuchs, welcher den Ofen mit dem auf Eisenstäben ruhenden Canal e verbindet. Bei manchen Oefen geht durch die ganze Länge der Feuerbrücke ein Canal, welcher durch 3 Canäle mit dem Arbeitsraum verbunden ist. Durch diese

hohle Feuerbrücke, nach ihrem Erfinder Sheffield'sche Feuerbrücke genannt, tritt kalte Luft ein und wird, indem sie die Feuerbrücke abkühlt, vorgewärmt. In einem derartigen Ofen werden in 24 Stunden 7 t Erz abgeröstet. Der Kohlenverbrauch soll 12 bis 15% vom Gewichte der Erze betragen, dürfte aber in Wirklichkeit höher sein.

Wie beim deutschen Prozess dargelegt, setzen die neueren Fortschaufelungsöfen und die maschinell betriebenen Oefen erheblich mehr

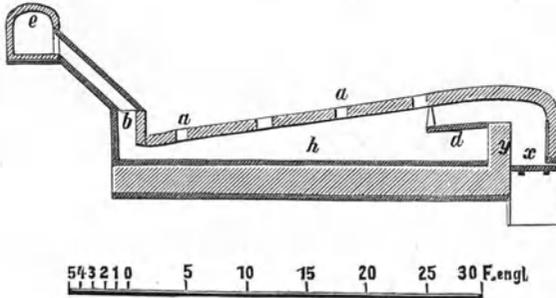


Fig. 132.

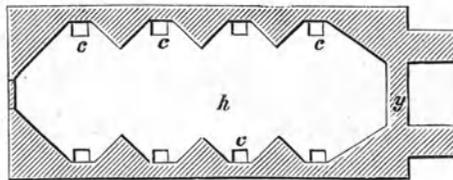


Fig. 133.

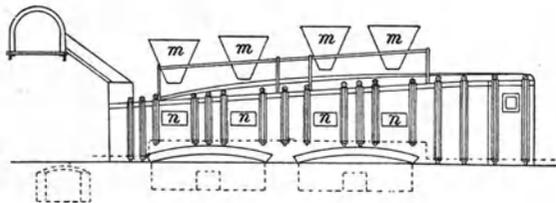


Fig. 134.

durch. Sie werden deshalb auch, falls nicht eine Gewinnung von Schwefelsäure aus den Röstgasen erfolgen soll, in der neueren Zeit vielfach beim englischen Prozess zur Röstung angewendet.

Die Oefen mit periodischer Entleerung des ganzen Inhalts derselben gewähren den Vortheil, dass man die Erze im glühenden Zustande in die Schmelzöfen einbringen kann (wie es in Anaconda (Montana) bei Anwendung von Brückner-Oefen geschieht), wodurch erheblich an Zeit und Brennstoff gespart wird.

Bei der Verwerthung der Röstgase für die Schwefelsäurefabrication hat man in England Muffelöfen von Spence angewendet. Dieselben wurden entweder durch eine besondere Rostfeuerung oder durch die abgehenden Feuergase der Schmelzflamöfen geheizt.

Einen durch die abgehenden Feuergase der Schmelzflamöfen geheizten Muffelofen erläutert die nachstehende Figur 135. S ist der Schmelzflamofen; M ist die Muffel, deren untere Seite durch die aus dem Schmelzofen in den Raum r und von da durch den Canal k in die Esse ziehenden Feuergase geheizt wird. Die Erze werden durch den Trichter t am oberen Ende der Muffel aufgegeben und zeitweise nach dem unteren Ende derselben hin fortgeschaufelt, um schliesslich durch den Canal z in den Schmelzofen S

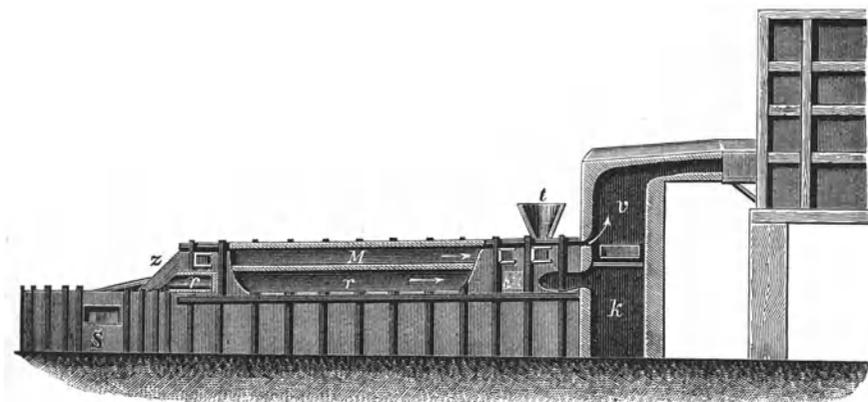


Fig. 135.

zu gelangen. Die Röstgase treten am oberen Ende der Muffel in den zur Schwefelsäurefabrik führenden Canal v. In 24 Stunden soll man in einem derartigen Fortschaufelungs-Muffelofen 6 t Erz abrösten.

Die gedachte Einrichtung hat den Nachtheil, dass der Röst- und Schmelzbetrieb vollständig von einander abhängig gemacht sind.

Für zur Schwefelsäurefabrication bestimmte Erze, welche wegen leichten Sinterns oder zu geringen Schwefelgehaltes nicht in Schachtöfen abgeröstet werden können, dürfte sich der oben beschriebene Hasenclaver-Ofen, welcher gleichfalls ein Fortschaufelungs-Muffelofen ist, am meisten empfehlen.

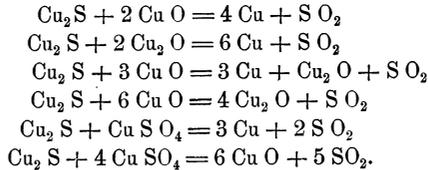
## 2. Das Verschmelzen der gerösteten Erze in Flammöfen auf Rohstein.

Die gerösteten Erze bestehen vorwiegend aus Oxyden und Schwefelmetallen des Eisens und Kupfers. In geringerer Menge enthalten sie Sulfate des Kupfers. Die Oxyde und Sulfate des Kupfers sollen in Schwefelkupfer verwandelt und mit dem unzersetzt gebliebenen Schwefelkupfer

sowie mit einem Theile des bei der Röstung unzersetzt gebliebenen Schwefel-eisens zu einem Stein, dem Rohstein, vereinigt werden. Das Eisenoxyd soll zu Oxydul reducirt und verschlackt werden. Das Schwefeleisen soll zum grösseren Theile in Oxydul verwandelt und verschlackt werden. Die den Erzen beigemengten Erden und Silicate sowie der Quarz sollen ebenso wie die ausser dem Kupfer und den Edelmetallen vorhandenen Oxyde der schweren Metalle verschlackt werden. Die Schlacke soll hinsichtlich ihrer Silicirungsstufe zwischen Singulo- und Bisilicat liegen.

Die verschiedenen zur Verfügung stehenden Erzsor ten werden derartig gattirt, dass grosse Mengen von Zuschlägen nicht erforderlich sind, weil andernfalls zu grosse Schlackenmengen entstehen, welche Kupferverluste herbeiführen. Bei quarzigen Erzen schlägt man basische Schlacken von den Concentrationsarbeiten und dem Schwarzkupferschmelzen zu, während kiesige Erze mit quarzigen Erzen zu gattiren sind. Der Schlacken-zuschlag beträgt je nach der Natur der Erze bis 30% vom Gewichte der Erze.

Sobald beim Verschmelzen die Reactionstemperatur erreicht ist, zerlegen sich ein Theil der Oxyde und, soweit sie nicht in Oxyde, Schweflige Säure und Sauerstoff zersetzt sind, auch die Sulfate des Kupfers mit Schwefelkupfer in metallisches Kupfer, bzw. Kupferoxydul oder Kupferoxyd und Schweflige Säure nach den nachstehenden Gleichungen:

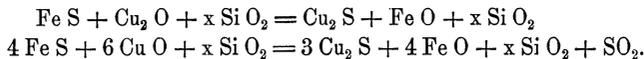


Das ausgeschiedene metallische Kupfer entzieht dem Schwefeleisen einen Theil Schwefel und bildet Schwefelkupfer, z. B.



Die oben gebildeten Oxyde des Kupfers wirken von Neuem auf unzersetztes Schwefelkupfer ein.

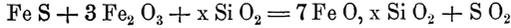
Ein anderer Theil der Oxyde des Kupfers zerlegt sich mit Schwefeleisen in Gegenwart von Kieselsäure in Schwefelkupfer und Eisenoxydul, welches letztere sich sofort mit der Kieselsäure zu einem Eisensilicate verbindet, z. B.



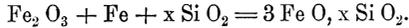
Das Schwefelkupfer vereinigt sich mit dem unzersetzt gebliebenen Schwefelkupfer und Schwefeleisen zu dem Rohstein.

Das im gerösteten Erze enthaltene Eisenoxyd kann nur als Oxydul verschlackt werden. Auf diese niedrigere Oxydationsstufe wird es durch den Schwefel des Schwefeleisens gebracht, welcher letztere in Gegenwart

von Kieselsäure dem Eisenoxyd soviel Sauerstoff entzieht, dass er zu Schwefliger Säure oxydirt und das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt wird, z. B. nach der Gleichung:



Es ist auch möglich, dass ein Theil des Eisenoxyds durch metallisches Eisen, welches bei der Zerlegung des Schwefeleisens durch das bei den verschiedenen Reactionen ausgeschiedene metallische Kupfer frei geworden ist, in Gegenwart von Kieselsäure zu Eisenoxydul reducirt und verschlackt wird nach der Gleichung:



Im Allgemeinen kann man sagen, dass die Beschickung um so schwefelreicher sein muss, je mehr Eisen bei der Röstung in Eisenoxyd

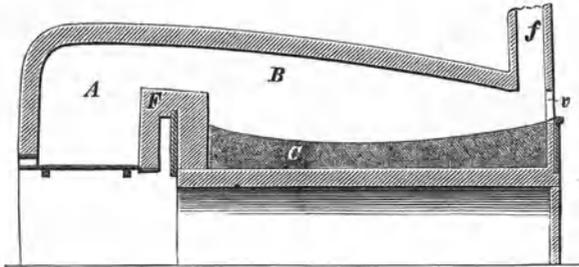


Fig. 136.

verwandelt ist. Die Bildung grosser Mengen von Eisenoxyd ist daher nach Möglichkeit zu vermeiden.

Von sonstigen Bestandtheilen werden die arsensauren und antimon-sauren Salze theils durch die Schwefelmetalle zu Arsen- und Antimonmetallen reducirt und gehen in den Stein, theils werden dieselben durch die Kieselsäure zersetzt. Schwefelzink geht theils in den Stein, theils in die Schlacke. Schwefelblei geht in den Stein über, ebenso das gesammte Silber. Zinkoxyd wird verschlackt.

Sind die Erze zu stark geröstet, so schlägt man ungeröstete Erze, sind sie zu schwach geröstet, so schlägt man oxydische Erze zu.

Die Flammöfen, in welchen der Schmelzprozess ausgeführt wird, besitzen einen concaven Heerd, welcher aus Sand, zerkleinertem Sandstein, zerkleinertem Quarz oder aus feuerfesten Steinen hergestellt wird. Die ursprünglich ovale Gestalt des Heerdes sowie die Grösse desselben haben in den letzten 20 Jahren in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika durchgreifende Veränderungen erlitten. Zuerst sei die Einrichtung eines älteren englischen Flammofens, sogen. Waleser Ofens (Figuren 136 bis 139), dargelegt. Derselbe ist 4,066 m lang und 2,745 m breit. Erfahrungsmässig ist die vortheilhafteste Grösse der Heerdfläche bei kleinen Heerden

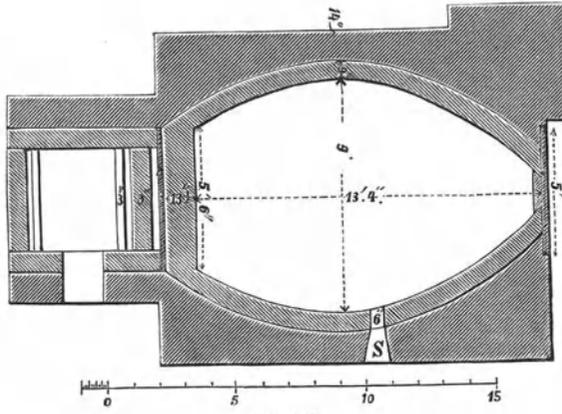


Fig. 137.

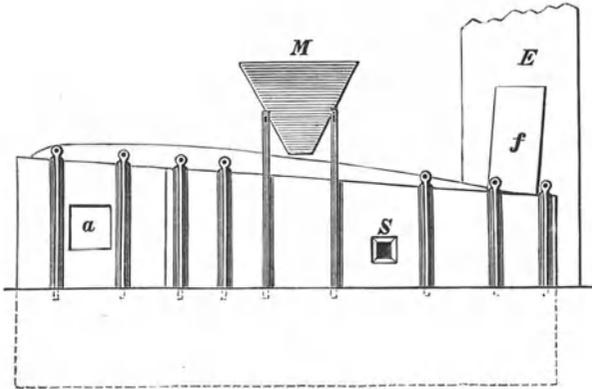


Fig. 138.

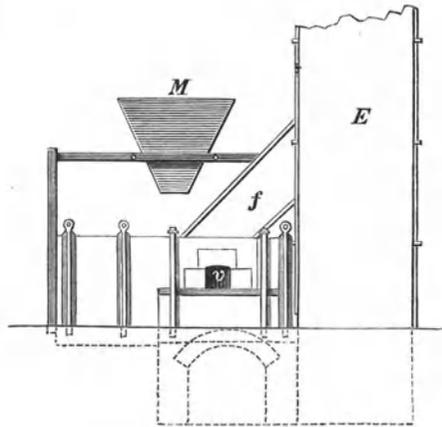


Fig. 139.

14,30 qm, die vorteilhafteste Grösse der Rostfläche 1,58 bis 1,76 qm. A ist die Rostfeuerung mit dem Schürloch a; F ist die hohle, nach dem Aschenfalle hin geöffnete Feuerbrücke. B ist die Erhitzungskammer, C der aus Sand hergestellte Heerd; f ist der in die Esse E mündende

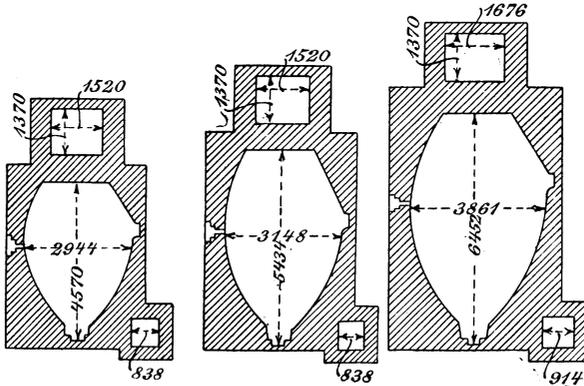


Fig. 140.

Fig. 141.

Fig. 142.

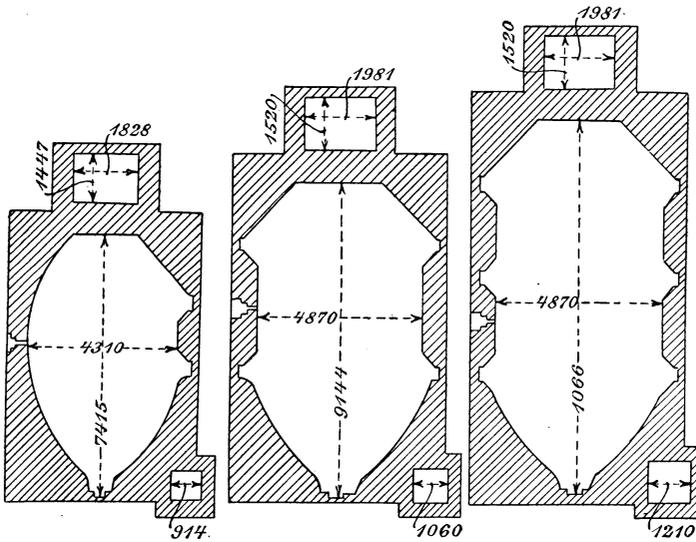


Fig. 143.

Fig. 144.

Fig. 145.

schräge Fuchscanal. Die Erze werden durch eine im Gewölbe der Erhitzungskammer angebrachte, dem Fülltrichter M entsprechende Oeffnung in den Ofen eingeführt. Gewisse Zuschläge (Schlacken) trägt man auch durch die Arbeitsöffnung v in den Ofen ein. S ist das Stichloch zum Abstechen des Steins. Man lässt denselben entweder in einen vor dem Ofen angebrachten Granulirbehälter oder in Sandformen fließen. Die Schlacken werden vor dem Abstechen des Steins durch die Arbeitsöffnung v

abgezogen. Die Höhe des Gewölbes über der Heerdsohle beträgt an der Feuerbrücke 0,90 m, am Fuchs 0,40 m. Die Höhe der Esse beträgt 20 m.

In einen derartigen Ofen setzt man in England 1,3 t Beschickung ein, welche in 3 bis 4 Stunden verarbeitet sind. In 12 Stunden werden drei Beschickungssätze zu 1,3 t verarbeitet.

Die Veränderung in der Grösse und Gestalt der Oefen in den Vereinigten Staaten ersieht man am besten aus den vorstehenden 6 Figuren<sup>1)</sup> (140 bis 145), welche die verschiedenen in den Jahren 1878 bis 1894 in Argo, Colorado nacheinander zur Anwendung gekommenen Ofenformen darstellen. (Die eingeschriebenen Maasse sind metrische.) Wie diese Figuren darlegen, ist man im Interesse der Vergrößerung des Fassungsraumes des Herdes bestrebt gewesen, von der ovalen zur rechteckigen Gestalt des letzteren mit plötzlicher Verjüngung desselben nach dem Fuchse sowohl wie nach der Feuerbrücke hin überzugehen.

Aus den nachstehenden zwei Tabellen sind nicht nur die den einzelnen Figuren entsprechenden Grössenverhältnisse von Heerd, Feuerung und Esse, sondern auch die bei Anwendung der einzelnen Oefen erzielten Betriebsergebnisse nebst dem Brennstoffverbrauch ersichtlich.

Die Beschickung enthielt durchschnittlich nur 2% Kupfer und bestand zur Hälfte aus gerösteten pyritischen Erzen, welche im glühenden Zustande in den Ofen eingesetzt wurden, zur anderen Hälfte aus ungerösteten kiesigen und barytischen Erzen.

Im grossen Durchschnitte war die Zusammensetzung derselben die nachstehende<sup>2)</sup>:

Kieselsäure	33,9 %
Eisen	10,8 -
Baryumsulfat	15,5 -
Thonerde	5,6 -
Calciumcarbonat	8,5 -
Magnesiumcarbonat	5,8 -
Zinkoxyd	6,1 -
Kupfer	2,0 -
Schwefel	5,1 -
Sauerstoff	6,4 -
	99,7 %

Die als Brennstoff benutzte Steinkohle hatte die nachstehende Zusammensetzung:

Wasser (bei 100° C.)	1,40 %
Fester Kohlenstoff	54,90 -
Flüchtige Bestandtheile	32,90 -
Asche	10,80 -
	100,00 %

<sup>1)</sup> Peters a. a. O. S. 444.

<sup>2)</sup> Peters a. a. O. S. 446.

Jahr	Abmessung in m			Fläche in qm			Verhältniss zwischen den Flächen von		
	Esse im □	Rost	Heerd	Esse	Rost	Heerd	Esse	Rost	Heerd
1878	0,838	1,37 × 1,524	2,944 × 4,57	0,701	2,088	9,744	1	2,98	13,9
1882	0,838	1,37 × 1,524	3,148 × 5,434	0,701	2,088	12,899	1	2,98	18,4
1887	0,914	1,37 × 1,676	3,861 × 6,452	0,835	2,296	18,37	1	2,75	22,0
1891	0,914	1,44 × 1,828	4,31 × 7,415	0,835	2,644	24,592	1	3,17	29,5
1893	1,06	1,52 × 1,981	4,87 × 9,144	1,136	3,016	37,3	1	2,65	32,8
1894	1,21	1,52 × 1,981	4,87 × 10,66	1,484	3,016	44,63	1	3,03	30,0

Jahr	Verhältniss zwischen		Procent der in den Ecken verlorenen Heerdfläche	In 24 Stunden verschmolzene Erze. Tons		Kohlenverbrauch in 24 Stunden			Auf 1 t Kohle verschmolzene Erze t
	Rostfläche	Heerd		Kaltes Erz	Heisses Erz	Tons	% Kohle für kaltes Erz	% Kohle f. heisses Erz	
1878	1	4,67	28	12	—	5	42	—	2,4
1882	1	6,18	24,5	17	—	7	41	—	2,43
1887	1	8,0	26	24	—	9	37,5	—	2,67
1891	1	9,3	23	28	—	10	36	—	2,8
1893	1	12,37	16	35	43	13	37	30	2,7-3,3
1894	1	14,8	14	—	50	13,5	—	27	3,7

Die Grösse der Einsätze betrug zuletzt 12,5 t.

Der gefallene Kupferstein enthält 40—45% Kupfer.

Die dargelegten günstigen Betriebsergebnisse sind ausser durch die veränderte Grösse und Gestalt der Oefen noch durch eine Summe von anderen Umständen erzielt, unter welchen besonders anzuführen sind die Vorwärmung der Luft durch im Mauerwerke des Ofens ausgesparte Canäle, das Bedeckthalten des Heerdes mit flüssigem Kupferstein, welcher erst nach der Verarbeitung von 24 Einsätzen (wöchentlich einmal) abgestochen wird, das schnelle Einführen der Beschickung (durch 3 Aufgebetrichter gleichzeitig) in den Ofen und das rasche Ausbreiten derselben auf dem flüssigen Stein, das schnelle Abziehen der Schlacke (durch 4 Thüren gleichzeitig) aus dem Ofen, das Einsetzen heisser Erze in den Ofen. (In 24 Stunden verschmilzt der Ofen von heissem Erze 8 t mehr als von kaltem Erz; die Kosten an Brennstoff für 1 t heissen Erzes betragen 0,76 Dollar, für 1 t kalten Erzes 0,93 Dollar.

Die Einrichtung eines amerikanischen Flammofens, welcher in 24 Stunden gegen 30 t Beschickung durchsetzt, ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 146 bis 150. Der Heerd ist im Lichten 6,71 m lang und 4,27 m breit. Die Rostfläche ist i. L. 1,220 m breit und 1,525 m lang. H ist der Heerd, e die Feuerung, d die Schüröffnung, c die Ab-

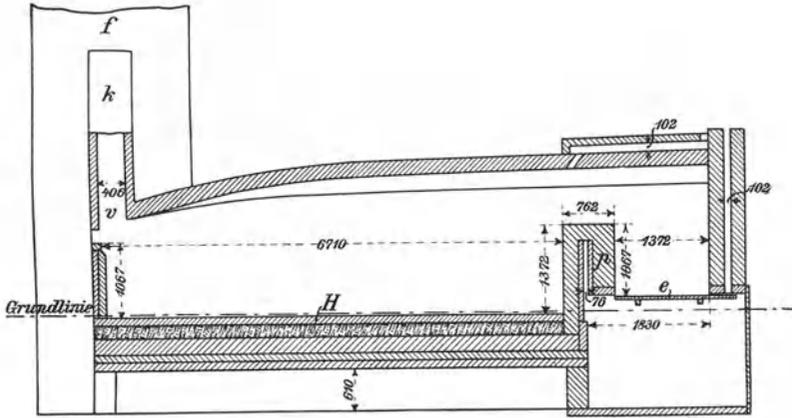


Fig. 146.

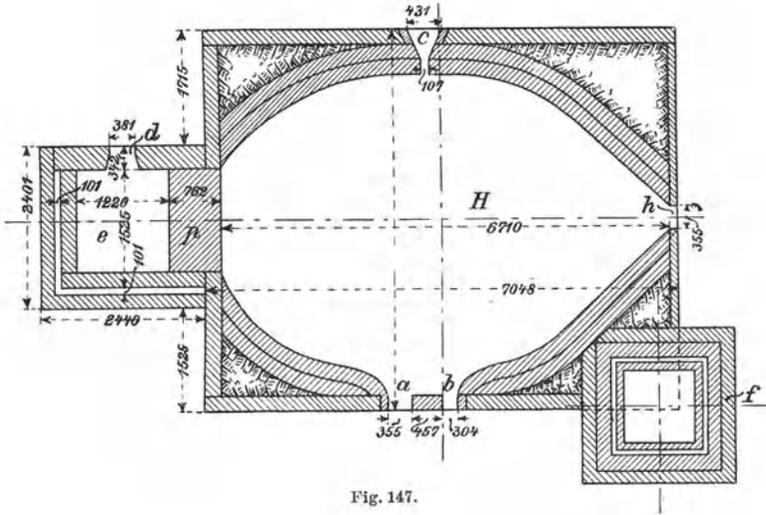


Fig. 147.

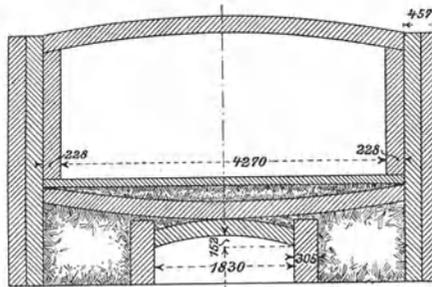


Fig. 148.

stichöffnung für den Stein, a eine Art Arbeitsöffnung und b eine Oeffnung zum Abfließenlassen der Schlacke, h die eigentliche Arbeitsöffnung, durch welche gleichzeitig Schlacke abgelassen werden kann, v die Fuchsöffnung, welche durch einen ansteigenden Fuchscanal k mit der Esse f in Ver-

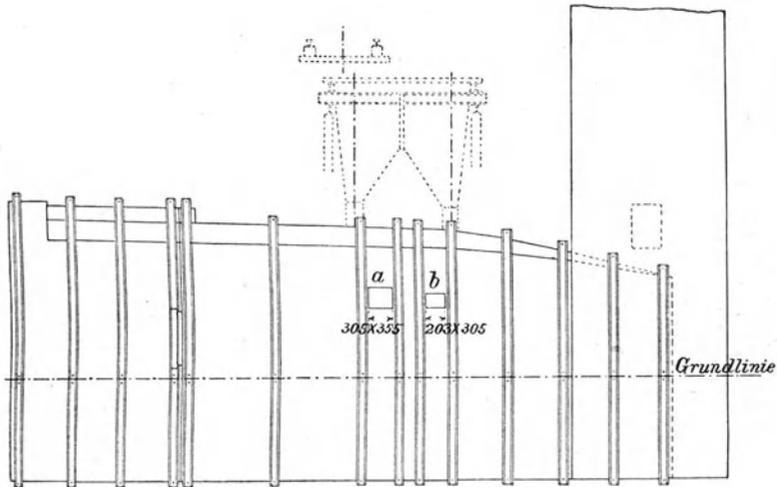


Fig. 149.

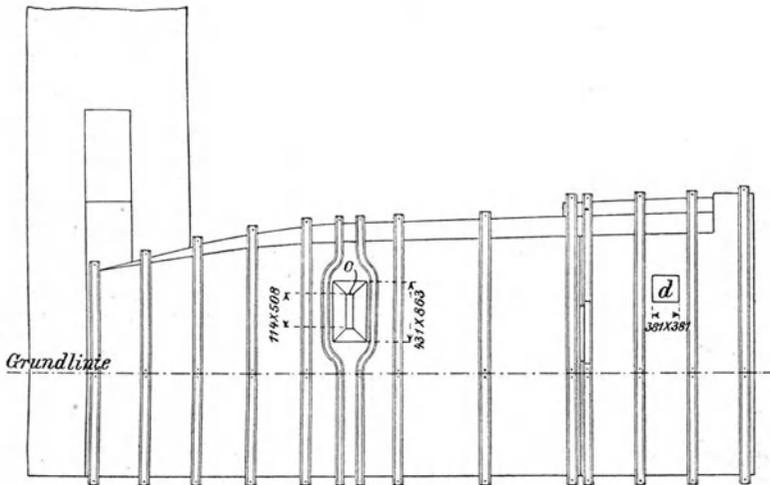


Fig. 150.

bindung steht; p ist die nach unten geöffnete Feuerbrücke. Die Verbrennungsluft tritt durch Canäle im Mauerwerk des Ofens unter den Rost. Die Schlacke lässt man in vor dem Ofen angebrachte Schlackentöpfe, in welchen sich mitgerissener Stein absetzt, und aus den letzteren durch

gusseiserne Rinnen vor das Hüttengebäude fließen und zwar entweder in Schlackenwagen oder in einen Wasserstrom, welcher sie an eine geeignete Stelle transportirt. Ist die Schlackenmenge sehr gross, wie z. B. in Argo (Colorado), wo auf 1 t Stein 16 bis 18 t Schlacken fallen, so bringt man auch noch vor der Arbeitsöffnung h einen gusseisernen conischen Topf an und verbindet denselben mittelst einer gusseisernen Rinne mit einem Sammeltopf aus Gusseisen, in welchem sich die Schlacke von der Arbeitsöffnung sowohl wie von den Schlackenabflussöffnungen sammelt und dann aus demselben durch eine gusseiserne Rinne aus dem Hüttengebäude aus-

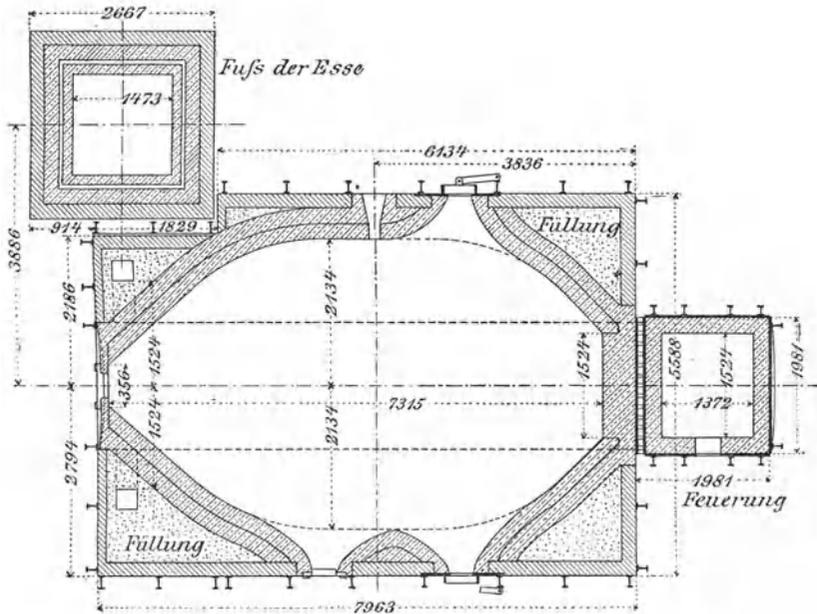


Fig. 151.

tritt. Eine derartige Einrichtung ist in Fig. 158 dargestellt. a ist der Schlackentopf vor der Schlackenabflussöffnung, b der Topf vor der Arbeitsöffnung des Ofens. Die Schlacke fließt durch die Rinne f bzw. e in den Sammeltopf c und aus demselben durch die Rinne d aus dem Hüttengebäude heraus. — Der Stein wird durch die Stichöffnung c des Elammofens in Sandformen oder in eiserne Formen abgestochen. Das Aufgeben der Erze geschieht durch 2 Oeffnungen im Gewölbe des Ofens mittelst Trichter.

Die Einrichtung eines der neuesten amerikanischen Oefen ist aus den Figuren 151, 152, 153 und 154 ersichtlich<sup>1)</sup>. Die Länge des Heerdes i. L. beträgt 7,315 m, die grösste Breite 4,26 m. (Die eingeschriebenen

<sup>1)</sup> Peters a. a. O. S. 461 bis 463.

Zahlen bedeuten metrisches Maass. Der Ofen hat 4 Thüren und 1 Stichloch für den Stein.

Die Oefen zu Butte in Montana besitzen eine Heerdlänge von 6 bis 6,7 m und eine Heerdbreite von 3,35 bis 4,26 m und verarbeiten in 24 Stunden 45 bis 70 t Erz auf einen Stein von 50 bis 55% Kupfer.

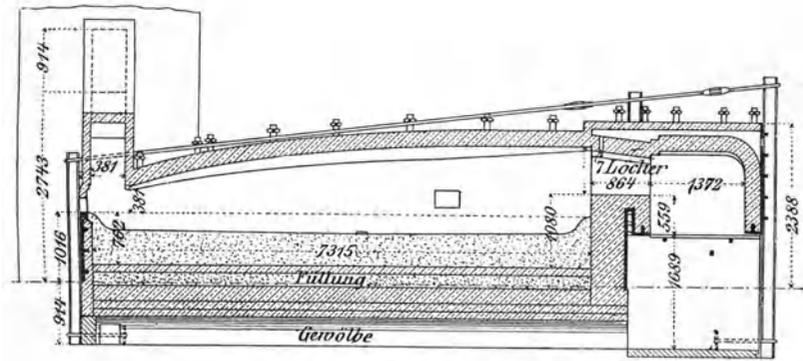


Fig. 152.

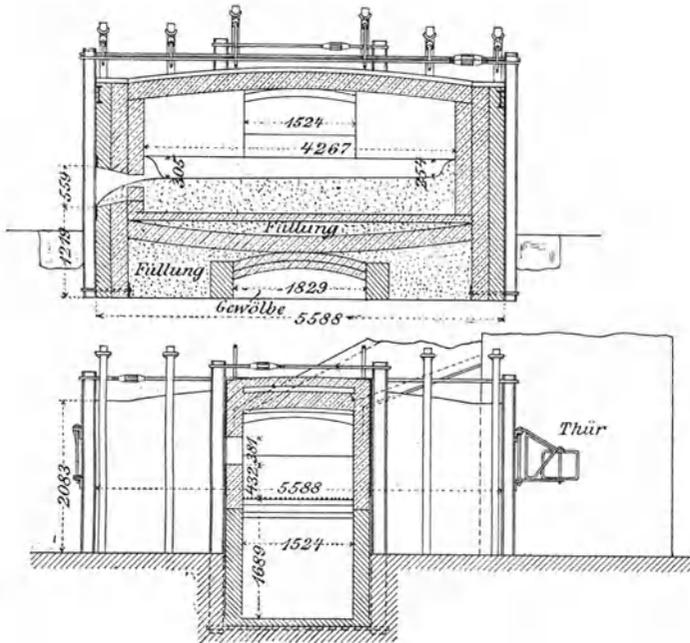


Fig. 153 und 154.

Ein neuer Ofen der Montana Ore Purchasing Company zu Butte, welcher täglich 70 t eines Gemenges von heissen gerösteten und kalten ungerösteten quarzigen Erzen verschmilzt, hat eine äussere Länge des

Heerdes von 7,72 m, eine innere Länge desselben von 6,705 m, eine äussere Breite des Heerdes von 5,23 m, eine innere Breite desselben von 4,41 m, eine Rostfläche von 1,828 m im Quadrat, eine Breite der Feuerbrücke von 0,863 m. Die Höhe des Gewölbes über der oberen Fläche der Feuerbrücke beträgt 0,558 m.

Die Ursache der grossen Leistungsfähigkeit dieser Oefen liegt theils in der Natur der Erze — dieselben enthalten 10 bis 22 % Kupfer, werden heiss in die Oefen eingesetzt, liefern 30 % ihres Gewichtes an Stein und eine leicht schmelzbare, stark eisenhaltige Schlacke — theils in dem Aufgeben heisser Einsätze, im schnellen Einsetzen der Erze und in dem Bedeckthalten des Heerdes mit 6 bis 15 t geschmolzenen Kupfersteins.

Was nun die nähere Einrichtung der neueren Flammöfen anbetrifft, so sind dieselben in der Mehrzahl der Fälle mit einem Kühlgewölbe unter dem Heerde versehen, wie aus den verschiedenen Figuren ersichtlich ist.

Nach neueren Erfahrungen ist dasselbe nicht nöthig, wenn stets ein Sumpf von geschmolzenem Stein im Ofen gehalten und unter dem Stichloche eine eiserne Platte angebracht wird. In diesem Falle müssen hinreichend starke Lagen von Thon und Gestübbe unter dem Heerde vorhanden sein.

Anstatt der ovalen Form des Heerdes wendet man bei Oefen mit grossem Durchsetzquantum vortheilhafter die mehr dem Rechteck sich nähernde Form des Heerdes mit starker Verjüngung nach der Feuerbrücke und dem Flammloche hin an, da die von dem Heerdgewölbe und den heissen Verbrennungsgasen ausgestrahlte Wärme zur Ausführung des Schmelzprozesses genügt.

Die Esse für grosse Oefen muss mindestens eine Höhe von 20 m besitzen. Das Fuchsloch macht man dann 0,6 m weit und 0,6 m hoch und beim Eintritt in die Esse 0,9 m hoch und 0,6 m weit.

Die Rostfläche macht man für Kohlen mit 8—10% Asche 1,29 m breit und 1,67 m lang. Das Flammloch macht man von der oberen Fläche der Feuerbrücke bis zum höchsten Punkte des Bogens 0,7 m hoch. Sehr vortheilhaft auf den Gang des Schmelzens wirkt nach Pearce<sup>1)</sup> eine derartige Einrichtung des Gewölbebogens über der Feuerbrücke, dass dadurch die Flamme beim Eintritt in das Flammloch zusammengedrückt wird, wie aus Figur 152 ersichtlich ist. Die Entfernung der Rostfläche von der Oberkante der Feuerbrücke hängt von der Natur der Kohlen ab. In England, wo backende Kohlen zur Verfügung stehen, liegt der Rost so tief, dass eine Art Generator entsteht. Auf dem Rost lässt man sich eine Lage von Klinkern bilden, durch deren Zwischenräume die Verbrennungsluft für die entwickelten Gase hindurchstreichen muss und dadurch vorgewärmt

<sup>1)</sup> Peters a. a. O. S. 460.

wird. Hierfür sind  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  backende Kohlen der aufgegebenen Kohlenmenge erforderlich.

In den Vereinigten Staaten, wo bituminöse oder halbbituminöse Kohlen verwendet werden, liegt die Kohle in dünner Schicht und wird bis zur Oberkante der Feuerbrücke aufgefüllt. Die Entfernung zwischen Rostfläche und Oberkante der Feuerbrücke beträgt hier 0,48 bis 0,61 m.

Das Gewölbe des Heerdes muss aus feuerfesten Steinen (in Amerika aus Dinas bricks) hergestellt werden.

Bei grossen Öfen bringt man vortheilhaft an jeder langen Seite des Ofens 2 Arbeitsthüren an. Da aus denselben in kürzester Zeit 5 bis 8 t Schlacken entfernt werden müssten, so bringt man zur Erreichung dieses Zweckes wohl noch eine besondere Schlackenabzugsöffnung an einer oder an beiden langen Seiten des Heerdes an.

Die Aufgabetrichter der Öfen bestehen aus Kesselblech. Bei grossen Öfen bringt man im Interesse des raschen Einführens der Beschickung in den Ofen und im Interesse einer gleichmässigen Ausbreitung derselben im Heerde 2 bis 3 dieser Trichter an. So sind in Argo, Colorado bei Einsätzen von  $12\frac{1}{2}$  t 3 Aufgabetrichter auf jedem Ofen vorhanden.

Der Heerd des Flammofens wird aus Sand, zerkleinertem Quarz, zerkleinertem Sandstein oder aus feuerfesten Steinen hergestellt. Bei Anwendung von zerkleinerten Materialien zur Herstellung derselben ruht er auf einem aus feuerfesten Steinen hergestellten umgekehrten Bogengewölbe, welches an seiner tiefsten Stelle ziemlich nahe an den aus feuerfesten Steinen hergestellten oberen Bogen des Kühlgewölbes heranreicht. Falls ein Kühlgewölbe nicht vorhanden ist, wird der gedachte umgekehrte Bogen am besten in eine Lage von Gestübbe (von 0,101 m Stärke im Centrum) eingebettet. Früher bestand der Heerd auf den meisten Werken aus 2 Lagen der gedachten Materialien. Gegenwärtig stellt man ihn auf vielen Werken aus einer einzigen Lage her, wodurch man gegenüber der raschen Abnutzung der oberen Lage des aus 2 Lagen bestehenden Heerdes eine grössere Haltbarkeit desselben erzielt.

In Wales wird der Heerd aus dem besten Kieselsand, welcher aufzufinden ist, hergestellt. Der zu diesem Zwecke in Swansea angewendete Meersand besteht nach Percy aus:

Kieselsäure	87,87%
Thonerde	2,13 -
Eisenoxyd	2,72 -
Kalk	3,79 -
Magnesia	0,21 -
Kohlensäure und Wasser	2,60 -

Nachdem derselbe zur Zerstörung von in ihm enthaltenen organischen Substanzen gebrannt ist, bringt man ihn in den Ofen und formt den Heerd mit Hülfe von Schaufeln in einer Stärke von 50 cm. Darauf

wird mehrere Stunden lang gefeuert, um die Oberfläche der Schicht zu einer dünnen Kruste zusammenzusintern.

Nachdem dieselbe zur Vermeidung des Berstens langsam abgekühlt ist, wird Schlacke auf den Heerd gebracht und eingeschmolzen. Ein Theil derselben wird von dem Heerdfutter aufgenommen. Der nicht aufgenommene Theil derselben wird abgestochen, worauf der Ofen wieder langsam abgekühlt wird. Der Ofen ist nun betriebsfertig. Soll der Heerd aus 2 Sandlagen bestehen, so wird die obere Lage nur 5 bis 8 cm stark gemacht, so dass bei etwaigem Reissen nur diese Lage erneuert zu werden braucht. Die durchschnittliche Haltbarkeit der oberen Lage beträgt 3 Monate. Das ganze Futter wird alle zwei Jahre erneuert.

Der in den Vereinigten Staaten angewendete zerkleinerte Sandstein enthält nach Peters<sup>1)</sup> 95,3 % hauptsächlich aus Kieselsäure bestehenden unlöslichen Rückstand, der für die Oefen in Butte angewendete zerkleinerte Quarz 97,2% von diesem Rückstand. Beide Materialien werden zuerst in Stücken gebrannt und dann mit Wasser abgelöscht, um sie für das Zerkleinern hinreichend spröde zu machen. Wenn das Material wegen mangelnden Basengehaltes nicht frittbar ist, so wird das Zusammenfritten desselben dadurch bewirkt, dass man nach dem Einbringen desselben in den Ofen und Erhitzen schmelzbare Körper an der Oberfläche desselben einschmilzt und hiermit so lange fortfährt, bis die Oberfläche eine harte undurchdringliche Masse bildet.

Die Heerde aus feuerfesten Ziegeln sind bei Weitem haltbarer und nehmen viel weniger metallische Massen auf als die Sandheerde. Dieselben stehen auf einigen Werken in Süd-Wales schon eine Reihe von Jahren hindurch mit Erfolg in Anwendung. Die Herstellung derselben geschieht wie folgt. Man breitet zuerst auf dem Mauerwerke des Ofens ein Material aus, welches die Wärme schlecht leitet und keine metallischen Massen absorbiert. Hierzu nimmt man ein Gemenge von 2 Th. Thon und 1 Th. Kokspulver (sogen. schweres Gestübbe) und giebt demselben die Gestalt des Heerdes. In der Mitte giebt man ihm eine Stärke von 0,152 m und lässt dieselbe nach den Seiten hin, der Gestalt des Heerdes entsprechend, zunehmen. In dieses Bett werden die feuerfesten Ziegel so eingelegt, dass der Heerdboden die Gestalt eines umgekehrten Bogens erhält. Die Ziegel werden so dicht als möglich aneinander gestossen. Die Fugen werden durch einen aus zerkleinerten Ziegelstücken hergestellten Mörtel ausgefüllt. Als Ziegel verwendet man entweder Dinas bricks oder noch besser Stourbridge bricks, welche letzteren sich in der Hitze ausdehnen. Die Stärke des Ziegelheerdes beträgt 0,228 m, manchmal sogar nur 0,114 m. Die Einrichtung eines Waleser Ofens mit Ziegelheerd ist aus den Figuren 155, 156, 157<sup>2)</sup> ersichtlich und erläutert sich von selbst.

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> Peters a. a. O. S. 468.

Diese Heerde stehen auf Messrs. Elliott's Metal Company's Works und auf den Burry Port Works in Anwendung. Auf den ersteren Werken wurden ein Ofen mit Sandheerd und ein Ofen mit Ziegelheerd gleichzeitig in Betrieb gesetzt. Der Sandheerd musste während des Betriebes 10 Male erneuert werden, während der Ziegelheerd in dieser Zeit einer Erneuerung nicht bedurfte<sup>1)</sup>. Auf einem anderen Werke hat ein derartiger Heerd 3 Jahre lang gehalten.

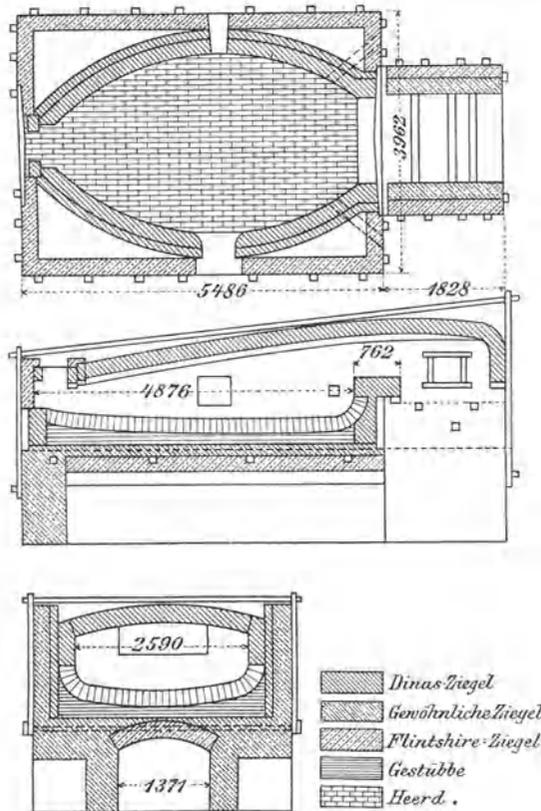


Fig. 155, 156 und 157.

Bei einem Ofen mit Ziegelheerd und für Erze, welche 15 bis 30% ihres Gewichtes an Stein ergeben, liegt der tiefste Punkt des Heerdes am besten 0,40 bis 0,45 m unter der Abzugsplatte für die Schlacken. Das Stichloch für den Stein liegt am besten 0,203 m über diesem tiefsten Punkt, so dass 6—15 t Stein nach dem Abstechen im Ofen verbleiben.

Um den Heerd bei etwaiger Reparaturbedürftigkeit desselben gänz-

<sup>1)</sup> The Engin. and Min. Journal v. 3. Decbr. 1898.

lich entleeren zu können, muss auch am tiefsten Punkte desselben ein Stichloch vorhanden sein.

Die Oefen müssen mit Vorrichtungen zum Auffangen des Flugstaubs versehen sein. Am besten eignen sich hierzu weite und lange Canäle mit stellenweise (bis zu  $\frac{2}{3}$  der Höhe derselben) eingesetzten Quermauern, welche ein Fortführen des niedergeschlagenen Flugstaubs verhindern.

Um ein Fortführen von pulverförmigem Erz beim Einsetzen desselben in den Ofen zu verhüten, wird während des Beschickens eine am Fusse der Esse angebrachte Schiebethür geöffnet. Es tritt dann ein Luftstrom in die Esse, welche den Zug im Ofen hemmt.

Ein Vorwärmen der Luft durch im Mauerwerk des Ofens angebrachte Canäle ist angebracht, wenn der Ofen durch die durch die letzteren durchgeführte Luft nicht zu stark abgekühlt wird.

Den Betrieb der Oefen betreffend, so wird die Beschickung durch die über den Oefen befindlichen Trichter auf den Heerd gestürzt und auf demselben ausgebreitet. (In England setzt man die grösseren Schlackenstücke auch wohl durch die Arbeitsthüre ein, welches Verfahren indess nicht zu befürworten ist.) Darauf wird bei geschlossenen Thüren des Ofens stark gefeuert. Sobald die Masse niedergeschmolzen ist, was je nach der Grösse des Einsatzes, der Natur der Erze, je nachdem die letzteren aus den Röstöfen in glühendem Zustande auf den Heerd kommen oder nicht, und je nach der Menge des im Ofen belassenen flüssigen Kupfersteins nach  $1\frac{1}{2}$  bis 5 Stunden der Fall ist, steigen in Folge der Reaction der Metalloxyde auf die Schwefelmetalle in grosser Menge Blasen von Schwefeliger Säure aus der ersteren auf. Man arbeitet die Masse jetzt durch, um noch ungeschmolzene Theile zum Schmelzen zu bringen. Sobald die Blasenbildung ihr Ende erreicht hat, wird die Masse nochmals durchgerührt und dann noch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang sehr starke Hitze gegeben, um Stein und Schlacke Gelegenheit zu geben, sich von einander zu trennen.

Man entfernt darauf die Schlacke aus dem Ofen. Die gewöhnliche Art der Entfernung ist das Abziehen derselben mit Hülfe von eisernen Haken durch die Arbeitsthüre bzw. bei grossen Oefen durch die Seitenthüren sowohl als durch die Thüre an der Vorderseite des Ofens. Peters bringt über der unteren Platte der Arbeitsthüren noch Lehmdämme an und hält den Heerd bis an die Oberkante dieser Dämme mit geschmolzenen Massen gefüllt. Zur Entfernung der Schlacke werden diese Dämme allmählich erniedrigt, so dass  $\frac{2}{3}$  der Schlacke ruhig ohne Zuhülfnahme des Hakens abfliessen können.

Eine andere Art der Entfernung der Schlacke aus den Oefen lässt sich durch Kippen derselben bewirken, wie es auf den Werken der Boston & Montana Company zu Great Falls, Montana, geschieht. Hier sind die Oefen mit Gas gefeuerte Kippöfen. Dieselben werden mit Hülfe eines hydraulischen Kolbens gekippt, wobei die Schlacke schnell und rein abfliesst und in einen Wasserstrom geleitet wird.

Die aus dem Ofen entfernte Schlacke lässt man in Wasser, in eiserne Töpfe, oder in Sand laufen.

Wo hinreichende Mengen von Wasser zur Verfügung stehen, ist es am vortheilhaftesten, die Schlacke zu granuliren und durch einen Wasserstrom fortführen zu lassen, wie es auf den eben gedachten Werken zu Great Falls und auf den Parrot Smelters zu Butte geschieht.

Die Schlackentöpfe werden am besten zu zweien kippbar auf Wagen angebracht. In den Schlackentöpfen lässt man sich den mitgerissenen Stein absetzen. Bei grossen Oefen entfernt man die Schlacke aus dem Hüttengebäude vermittelst gusseiserner Rinnen in der bereits angegebenen und durch Fig. 158 erläuterten Art.

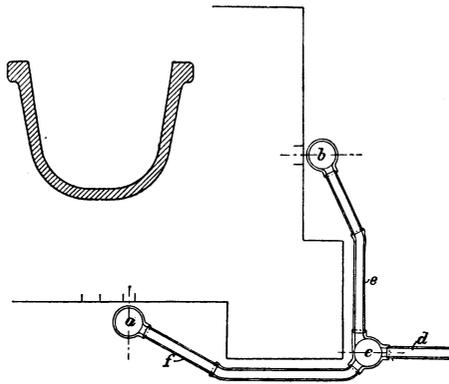


Fig. 158.

Den Stein sticht man ab, sobald sich eine hinreichende Menge von demselben im Heerde angesammelt hat. Man lässt grundsätzlich eine grössere Menge flüssigen Steins im Heerde zurück, um die nöthige Hitze für das Einschmelzen der nächsten Beschickung im Ofen zu behalten, um das Freilegen und dadurch das Reissen des Heerdbodens zu verhüten und um die Bildung von Ansätzen daselbst zu verhindern. Den abgestochenen Stein liess man früher allgemein in Sandformen fließen. Zur Zeit sticht man ihn auf den meisten Werken in gusseiserne Formen oder in Stahlformen ab.

Zu Great Falls wird der Stein aus den Kippöfen direct in 5 t davon fassende mit Thon ausgeschlagene eiserne Behälter (laddles) gegossen, welche durch einen elektrischen Krahn zu den Kupfer-Bessemer-Convertern transportirt werden, in welche letzteren sie den Stein entleeren.

Das Durchsetzquantum der Flammöfen hängt von der Grösse der Oefen bzw. Einsätze, der Natur der Erze und Brennstoffe und davon ab, ob die Erze glühend oder kalt in den Ofen kommen. Der Brennstoffverbrauch hängt von der Natur des Brennstoffs und der Erze sowie von der Temperatur der letzteren und der Grösse der Oefen ab.

In 24 Stunden verarbeitet man in einem kleinen englischen Ofen gegen 5 Einsätze zu 1,300 t. Der Brennstoffverbrauch beträgt auf 100 Th. Beschickung 40 G.-Th. bis 45 G.-Th. Kohle (Gemenge von Steinkohlen und Anthracitklein).

In den Vereinigten Staaten setzt man in den gedachten grösseren Ofen in 24 Stunden 28 bis 70 t Erz durch. Die Grösse der Einsätze beträgt 5 bis  $12\frac{1}{2}$  t. Mit 1 t Kohlen werden 2,5 bis 5 t Erz verschmolzen.

Die Betriebsergebnisse von Argo (Colorado) sind aus der Tabelle S. 181 ersichtlich. 1892 wurden in einen Ofen 6 bis 7 t Beschickung eingesetzt und in 24 Stunden 28 bis 30 t davon durchgesetzt bei einem Brennstoffaufwand von 33 % Kohle vom Erzgewicht.

Die Oefen der Butte & Boston Smelter und die der Montana Ore Purchasing Company zu Butte verarbeiten je 5 t Erzeinsatz in  $2\frac{1}{2}$  Stunden. Auf den Butte und Montana Works bei Butte wurden zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers daselbst (1892) in 24 Stunden 6 Einsätze geröstetes Erz zu je  $4\frac{1}{2}$  t = 27 t Erz verschmolzen bei einem Brennstoffaufwande von 10 t Kohlen = 37 % vom Gewichte der Erze.

Auf den Werken zu Anaconda in Montana sollen nach Peters<sup>1)</sup> bei Anwendung heissen Windes ( $371^{\circ}$  C) und heisser gerösteter Erze aus den Brückner-Oefen bei Heerden von 6,096 m Länge und 3,124 m Breite in 24 Stunden 46 t Erz durchgesetzt werden.

Auf den Wallaroo-Werken in Süd-Australien wurden zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers daselbst (1892) 3 t Beschickung, bestehend aus 3 Th. geröstetem und 1 Th. ungeröstetem Erz in 6 Stunden verarbeitet. In 24 Stunden wurden 12 t Beschickung bei einem Brennstoffaufwand von 49 % Kohle vom Gewicht des Erzes durchgesetzt.

Die kleineren Schmelzöfen sind in der Schicht meistens mit 2 Arbeitern, von welchen dem einen die Feuerung obliegt, belegt. Das Arbeitsverhältniss stellt sich um so günstiger, je grösser die Oefen sind. So sind an den grossen amerikanischen Oefen mit 50 t Schmelzkraft (in 24 Stunden) in der 12 stündigen Schicht durchschnittlich  $2\frac{1}{4}$  Arbeiter beschäftigt (wobei indess die Arbeit für den Transport der Beschickung und der Kohlen zu dem Ofen nicht eingerechnet ist). Die Arbeitskosten pro t Erz stellen sich hier nicht höher wie bei einem gut geleiteten Schachtofen.

Die Kosten der Arbeit an einem Ofen von 30 t Schmelzkraft in 24 Stunden für kaltes Erz und bei Entfernung der Schlacken durch einen Wasserstrom stellen sich für die 12 stündige Schicht zu Butte in Montana wie folgt<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 457.

<sup>2)</sup> Peters a. a. O. S. 491.

1 Heizer		3 Dollars	50 cents
$\frac{1}{2}$ für Schlackenabziehen	2	-	-
$\frac{1}{2}$ für sonstige Arbeiten	1	-	50 -
		7 Dollars — cents	

d. i. pro t Erz = 0,47 Dollar für Arbeit.

Der Kohlenverbrauch bei diesem Ofen beträgt 8 t in 24 Stunden. 1 t Kohle kostet 6 Dollars; mithin beträgt der Brennstoffverbrauch pro t Erz 1,60 Dollar.

Die Gesamt-Betriebskosten eines derartigen Ofens berechnen sich pro t Erz wie folgt:

Arbeit		0,47 Dollars	
Brennstoff	1,60	-	
Verschiedenes	0,17	-	
Reparaturen	0,16	-	
Amortisation	0,10	-	
		Summe 2,50 Dollars	

Die Kosten der Erbauung eines Ofens, wie er in den Figuren 151 bis 154 dargestellt ist, mit einer Heerdlänge von 7,315 m und einer Heerdbreite von 4,267 m berechnet Peters<sup>1)</sup> auf Grund mittlerer amerikanischer Preise zu 6380 Dollars.

Die Erzeugnisse vom Erzschnmelzen sind Rohstein und Schlacke.

Der Kupfergehalt des Rohsteins hängt neben dem Kupferreichthum der Erze von dem Grade der Abröstung ab.

Bei dem Waleser Prozess führt man die Röstung so, dass ein Stein von nicht über 35% Kupfer fällt. Dieser Stein, in England coarse metal oder regulus genannt, hatte nach Le Play nach einer Durchschnittsprobe von 58 verschiedenen Einzelproben die nachstehende Zusammensetzung:

Cu		33,7	
Fe		33,6	
Ni	}		
CO		1,0	
Mn			
Sn		0,7	
As		0,3	
S		29,2	
Schlacke		1,1	

Wie schon erwähnt, erzeugt man in Amerika und Australien Steine von bedeutend höheren Kupfergehalten (40 bis 55 %).

Die Schlacke ist meistens Singulosilicat oder liegt zwischen Singulo- und Bisilicat. Sie enthält stets grössere Mengen von Quarz mechanisch

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 492.

eingeschlossen. Der Kupfergehalt derselben beträgt bei der Erzeugung von Stein unter 35% Kupfer selten über  $\frac{1}{2}$ % Kupfer, bei höherem Kupfergehalte des Steins, wie schon erwähnt, mehr.

Eine Durchschnittsprobe der Waleser Schlacke aus 58 verschiedenen Einzelproben zeigte nach Le Play die nachstehende Zusammensetzung:

Mechanisch eingeschlossener Quarz	30,5%
Chemisch gebundene Kieselsäure	30 -
Eisenoxydul	28,5 -
Thonerde	2,9 -
Kalk	2,0 -
Magnesia	0,6 -
Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobalt- oxydul, Zinnoxyd	1,4 -
Calcium	1,1 -
Fluor	1,0 -
Kupfer	0,5 -
Eisen	0,9 -
Schwefel	0,6 -

oder

30,50 % Quarz
65,40 - Schlacke
0,55 - Schwefeleisen
2,10 - Fluorcalcium.

### Das Rösten des Rohsteins.

Durch die Röstung des Rohsteins soll ein gewisser Theil Schwefel aus demselben entfernt werden. Die Menge des zu entfernenden Schwefels richtet sich danach, ob man nur concentrirten Kupferstein oder auch schon Rohkupfer erhalten will. Will man nur concentrirten Kupferstein erhalten, so röstet man den Rohstein so weit ab, dass beim Schmelzen ein concentrirter Stein von 60 bis 75% Kupfergehalt fällt. Will man Rohkupfer erhalten, so röstet man entweder so weit ab, dass im gerösteten Steine Oxyde und unzersetzte Schwefelmetalle in dem Maasse vorhanden sind, dass bei der Reaction derselben auf einander Rohkupfer fällt, oder man setzt hochgeröstetem Rohstein beim Verschmelzen eine entsprechende Menge unge-rösteten Rohsteins zu.

Beim Waleser Prozess röstet man den Rohstein so weit ab, dass der Schwefel von 30 auf 13% herabgeht.

Die chemischen Vorgänge bei der Röstung sind die nämlichen wie bei der Röstung des Rohsteins für den deutschen Prozess.

Ebenso sind die Röstvorrichtungen die nämlichen.

Will man die Röstgase unschädlich bzw. nutzbar machen, so wendet man für Stückerze Kilns, für Pulver Gerstenhöfer-Oefen oder Hasenclever-

Oefen an. Andernfalls benutzt man Flammöfen mit Hand- oder maschinellen Betrieb, besonders Fortschaufelungsöfen und rotirende Cylinder (Brückner, Oxland).

Die alten Waleser Oefen für die Steinröstung sind ähnlich eingerichtet wie die oben beschriebenen Waleser Oefen für die Erzröstung. Man setzt in dieselben  $3\frac{1}{2}$  bis 5 t durch Granuliren, Walzen oder Pochen zerkleinerten Rohsteins ein und verstärkt unter häufigem Durchkrählen desselben das Feuer allmählich bis zu heller Rothglut. Die Temperatur darf aber nicht so hoch gesteigert werden, dass ein Sintern oder Schmelzen des Röstgutes eintritt. Zur Abröstung des Steins sind 24 Stunden erforderlich. Der Brennstoffverbrauch beträgt 40 bis 45 % vom Gewichte des Rohsteins.

Diese Oefen werden in Bezug auf Durchsetzquantum und geringen Brennstoffverbrauch durch die oben angeführten Oefen bei Weitem übertroffen. Dieselben sind daher gegenwärtig grundsätzlich nicht mehr anzuwenden.

Auf den Wallaroo-Kupferwerken in Süd-Australien röstet man in einem rotirenden Cylinder mit continuirlichem Betriebe in 24 Stunden 12 t Stein bei 15% Kohlenverbrauch ab.

In Omaha (Nebraska) röstet man in Brückner-Oefen in 24 Stunden 6 t Stein von 35 auf 3% Schwefel bei 25% Kohlenverbrauch ab.

In Fortschaufelungsöfen mit Handbetrieb kann man je nach der Grösse derselben in 24 Stunden 5 bis 12 t Stein mit 20 bis 35% Steinkohle abrösten.

In Kilns von 4 m Höhe, 1,20 m Breite und 2,30 m Länge werden in Oker in 24 Stunden 3 t Kupferstein mit 32 bis 39% Kupfer, darunter 20 bis 30% bereits angerösteter Stein, so weit (bis auf 10% Schwefel) abgeröstet, dass derselbe sofort auf concentrirten Stein von 60 bis 65% Kupfer verschmolzen werden kann.

Auf den Mansfelder Hütten röstet man in einem Kiln in 24 Stunden 1 bis 1,26 t Rohstein von 30 bis 40% Kupfer so weit ab, dass bei dem Verschmelzen desselben im Flammofen ein concentrirter Stein (Spurstein) von 74 bis 76% Kupfergehalt fällt. In Gerstenhöfer-Oefen röstete man früher in Mansfeld in 24 Stunden 10 bis 15 t Rohstein auf 14% Schwefel ab.

### **Das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins auf Concentrationsstein**

geschieht in Flammöfen von ähnlicher Einrichtung wie die Flammöfen zum Verschmelzen der gerösteten Erze. Auch sind die chemischen Reactionen beim Verschmelzen des Rohsteins die nämlichen wie beim Verschmelzen der Erze. Zur Verschlackung des Eisens setzt man quarzige Erze oder Quarz zu. Durch Zuschlag von oxydischen Kupfererzen hat man es in

der Hand, auch aus verhältnissmässig kupferarmen Rohsteinen (von ca. 30% Kupfer) reiche Concentrationssteine zu erzielen.

Man breitet die Beschickung zuerst auf dem Heerde aus und steigert die Hitze allmählich bis zur Weissglut. Nach Beendigung der Blasenbildung, welche durch die Reaction der Metalloxyde auf die Schwefelmetalle hervorgerufen wird, scheiden sich Stein und Schlacke von einander in zwei Schichten ab. Die Schlacke hält indess noch Kupferoxydul, welches letztere erst durch Steigerung der Temperatur und längere Berührung des Steins mit der Schlacke in den ersteren übergeführt wird, indem eine entsprechende Menge von Eisen aus dem Steine in die Schlacke (als Silicat) geht. Durch die Temperatur beim Schmelzen und die Dauer des letzteren hat man es daher in der Macht, die Schlacke möglichst arm an Kupfer zu machen. So enthielten nach Versuchen von Le Play beim Schmelzen des gerösteten englischen Rohsteins (coarse metal) auf hoch concentrirten Stein (white metal):

	der Stein Procent Kupfer	die Schlacken Procent Kupfer
nach 3 St. 10 Min.	54	9
- 5 -	65	5
- 5 - 50 Min.	74	3,5

Das Abstechen des Steins erfolgt je nach der Grösse des Einsatzes (1,25 bis 6 t) nach 5 bis 10 Stunden. Stein und Schlacke werden entweder gemeinschaftlich in gusseiserne Töpfe oder getrennt von einander abgestochen. Im letzteren Falle wird gewöhnlich zuerst der Stein abgestochen und dann die nachfliessende Schlacke in besondere Gefässe entleert.

In England stellt man in den oben beschriebenen Waleser Oefen aus dem gerösteten Rohstein mit 30 bis 35% Kupfer einen sehr reichen Stein mit 75% Kupfer, das sogen. white metal dar. Zu diesem Zwecke wird er mit einer entsprechenden Menge oxydischer Zuschläge (Kupfercarbonate, Rothkupfererz, kupferhaltige Schlacken) beschickt, welche auf die im Steine enthaltenen unzersetzten Schwefelmetalle einwirken. Die Grösse des Einsatzes beträgt nach Le Play 1,739 t. Nach 5 bis 6 Stunden ist der Prozess beendigt. Zuerst wird der Stein, dann die Schlacke in Sandformen abgestochen. In 24 Stunden werden 4 Einsätze = 6,95 t verarbeitet bei einem Brennstoffaufwand von 3,524 t eines Gemenges von Anthracit und Steinkohle, also etwas über 50% Brennstoff vom Gewichte der Beschickung. Aus 100 Th. Beschickung erhält man 40,2 Th. white metal, 28,1 Th. reiche Schlacke und 26,1 Th. arme Schlacke. Der durchschnittliche Kupfergehalt des Steins von den in 14 Tagen gefallenen Sorten desselben betrug 73,2%. Die Schlacken sind Gemenge von Singulo- und Bisilicaten, welche über 2% Kupfer und zwar den grösseren Theil desselben in der Gestalt von mechanisch beigemengtem Stein enthalten.

Die Zusammensetzung der reichen und der armen Schlacken von der Herstellung des weissen Steins ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich.

	Reiche Schlacke	Arme Schlacke
Kieselsäure	33	33,8
Eisenoxydul	55	56
Kupferoxydul	2,7	0,9
Sonstige Metalloxyde	2,0	2,1
Thonerde	1,6	1,5
Kalk	1,4	1,4
Magnesia	0,3	0,3
Kupfer	2,9	2,9
Eisen	0,3	0,3
Schwefel	0,8	0,8

Diese Schlacken werden beim Erz- und Steinschmelzen zugesetzt.

Die Herstellung von white metal aus concentrirten Kupfersteinen ohne vorgängige Röstung der letzteren durch das sogen. roasting (Röstschmelzen) ist weiter unten bei dem englischen Prozess mit Ausdehnung der Konzentrationsarbeiten (Waleser Prozess) dargelegt.

In Oker (Unterharz) verschmilzt man den in Kilns gerösteten Kupferstein von 30 bis 34% Kupfer auf concentrirten Stein, sogen. Spurstein von 60 bis 65% Kupfergehalt. Der Heerd des Flammofens ist 4,3 m lang und 3 m breit. Die Entfernung der Oberkante der Feuerbrücke vom Gewölbe beträgt 0,47 m, die Höhe derselben über dem Rost 0,66 m, über dem Heerd 0,39 m. Die Breite der Feuerbrücke beträgt 0,71 m. Der Feuerraum ist 1,1 m lang, 1 m breit und 1,25 m hoch. Die Heerdmasse besteht aus  $\frac{9}{10}$  Th. gepochtem Quarz und  $\frac{1}{10}$  Frischschlackenmehl. Die Höhe der zu jedem Ofen gehörigen Esse beträgt 13,1 m. Der Einsatz in den Ofen beträgt 3 t, nämlich 2,50 t gerösteten Kupferstein, 0,25 t ungerösteten Kupferstein und 0,25 t sogen. Kupferkniest (d. i. ein kupferkieshaltiger, an Kieselsäure reicher Thonschiefer). Die durch 2 Aufgebetrichter durch das Heerdgewölbe auf den Heerd gebrachte und dort ausgebreitete Beschickung ist nach 4 Stunden eingeschmolzen. Nach 5 bis 6 Stunden ist die Blasenbildung in der Hauptsache beendet. Es wird dann umgerührt, worauf Stein und Schlacke zusammen in 8 terrassenförmig unter einander gestellte gusseiserne Töpfe abgestochen werden. In den oberen Töpfen sammelt sich der Stein an, während in den unteren Töpfen Stein und Schlacke sich so trennen, dass der Stein einen König auf dem Boden der Töpfe bildet. Vor dem Erstarren des Inhalts der Töpfe wird ein Haken in die Masse eingesteckt. Vermittelt einer Laufkatze wird dieselbe nach dem Erstarren aus den Töpfen in Wagen gehoben und eine Zeit lang erkalten gelassen, worauf die Steinkönige von der Schlacke geschieden werden. Die Dauer des Prozesses beträgt 8 Stunden. In 24 Stunden werden 9 t Beschickung bei einem Brennstoffaufwand von 55%

Steinkohle verarbeitet. Man erhält Stein mit 60 bis 65 % Kupfer, 9 % Eisen und 14 % Schwefel sowie Schlacke (Singulosilicat mit 2 bis 3 % Kupfer).

Auf den Mansfelder Werken wird in Kilns gerösteter Rohstein von ca. 40 % Kupfergehalt auf Spurstein von 74 bis 75 % Kupfergehalt mit 0,43 bis 0,50 % Silber verschmolzen. Der Heerd ist 4,24 m lang, an der Feuerbrücke 1,15 m breit, in der Mitte 2,98 m und am Fuchse 0,47 m breit. Derselbe wird aus Quarz und Rohschlacke auf einer gegen 200 mm starken Lage von gesiebttem Quarze aufgeschmolzen. Die Feuerbrücke ist 0,94 m stark, das Flammloch 157 mm hoch. Der Rost ist quadratisch und hat 1,20 m Seite. Auf demselben wird ein Klinkerrost hergestellt. Die Esse ist 35 m hoch. Der Einsatz beträgt gegen 3 t gerösteten Rohsteins und 100 bis 120 kg Quarz oder kieselsäurereiche Kupfererze (Sangerhäuser Sanderze). Nach 5 bis 5 $\frac{1}{2}$  Stunden ist die Beschickung niedergeschmolzen. Das Niederschmelzen wird durch wiederholtes Umrühren befördert. Einige Zeit nachher ( $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde) erfolgt das Abstechen. Man lässt den Stein, welcher zuerst aus dem Stichloch ausfließt, durch eine eiserne, mit Lehm ausgeschlagene Rinne auf eine Eisenplatte fließen; sobald Schlacke mit demselben ausfließt, lässt man die flüssigen Massen in 5 bis 6 terrassenförmig untereinander gestellte Gusseisentöpfe fließen, in welchen sich der Stein zu Boden setzt. Die Entfernung der Massen aus den Töpfen geschieht in der nämlichen Weise wie in Oker. In 24 Stunden werden 9 bis 10 t gerösteten Steins durchgesetzt bei einem Steinkohlenverbrauch von 450 bis 500 kg per t Stein = 45 bis 50 % vom Gewichte des gerösteten Steins. Pro t gerösteten Kupferstein erhält man gegen 0,52 t Spurstein.

Durch stärkere Röstung des Steins in Kilns, d. i. durch Wiederholung der Röstung mit einem Theile des Steins, erzeugt man auch aus einem Theile des Steins Rohkupfer oder Bodenkupfer (sogen. bottoms) und Spurstein (Extrastein) mit 77 bis 79 % Cu und 0,37 bis 0,41 % Silber. Das gesammte Gold und ein Theil des Silbergehaltes gehen hierbei in das Bodenkupfer über. Dasselbe enthält 94 bis 95 % Kupfer und 0,78 bis 0,90 % Silber. Pro t gerösteten Kupfersteins erhält man gegen 0,387 t Spurstein (Extrastein) und 0,027 t Bodenkupfer.

### **Die Verarbeitung des Concentrationssteins in Flammöfen auf Rohkupfer.**

Die Verarbeitung des Concentrationssteins auf Rohkupfer kann auf zweierlei Weise erfolgen, nämlich mit oder ohne vorgängige Röstung des Concentrationssteins. Die Verarbeitung ohne vorgängige Röstung ist ein typisch englischer Prozess (roasting), bei welchem die für die Reaction erforderliche Oxydation eines Theiles der Schwefelmetalle im Schmelzflammen offen stattfindet.

### **Verarbeitung des Concentrationssteins auf Rohkupfer mit vorgängiger Röstung.**

Die Röstung des Steins wird in Flammöfen, Haufen oder Stadeln ausgeführt. Eine Röstung des Steins in Schachtöfen zum Zwecke der Gewinnung von Schwefelsäure aus den Röstgasen ist wegen des hohen Kupfergehaltes und der dadurch bedingten leichten Schmelzbarkeit sowie wegen des geringen Schwefelgehaltes desselben nicht mehr gut ausführbar.

Das Verschmelzen des gerösteten Steins geschieht in den nämlichen Öfen wie das Concentrations- bzw. das Erzschnmelzen.

In Oker wird der Spurstein mit 60 bis 65% Kupfer, 0,06% Silber, 9% Eisen und 14% Schwefel einer drei- bis viermaligen Haufenröstung unterworfen, wodurch der Schwefel auf 4 bis 5% heruntergebracht wird. Ein Haufen enthält 90 bis 100 t Stein und erfordert 10 Raummeter Scheitholz. Das erste Feuer dauert 3 Wochen, das zweite Feuer 14 Tage, das dritte Feuer 8 Tage.

Der Einsatz in den Ofen beträgt 4,5 t gerösteten Steins nebst einer gewissen Menge (bis  $\frac{1}{2}$  t) Schlacke vom Raffinieren des Kupfers. Nach Ablauf von 6 bis 7 Stunden ist der Einsatz eingeschmolzen. Es wird nun 2 Stunden lang stark gefeuert und dann die erste Schlacke gezogen. Dann wird wieder stark gefeuert und zum zweiten Male Schlacke gezogen, worauf das Abstechen des Rohkupfers erfolgt. Die Dauer des Prozesses beträgt 12 Stunden. Der Brennstoffaufwand beträgt 55 bis 57% Steinkohle vom Gewichte des gerösteten Steins. Man erhält Schwarzkupfer (43 bis 48%) mit 92 bis 95% Kupfer und 0,185% Silber, 2 bis 3% concentrirten Stein sowie Schlacke vom ersten Ziehen mit 5 bis 6% Kupfer und vom zweiten Ziehen mit 20 bis 25% Kupfer.

In Wallaroo (Süd-Australien), wo der Stein in rotirenden Cylindern mit continuirlichem Betriebe geröstet wird, setzt man dem gerösteten Stein eine gewisse Menge rohen Steins beim Verschmelzen zu und erhält ausser Rohkupfer auch noch eine gewisse Menge kupferreichen Steins.

In Briton Ferry und in Pembrey (Süd-Wales) röstet man Concentrationsstein für den directen Prozess in geneigt liegenden rotirenden Cylindern (mit continuirlichem Betriebe) von 18,2 m Länge und 2,13 m Durchmesser mit einer Neigung von 0,1397 m bis auf 1 bis 3% Schwefel ab. Der Stein enthält 76% Kupfer. Bei 8 Umdrehungen in der Stunde setzt der Cylinder in 24 Stunden 10 t Stein bei einem Kohlenverbrauch von 1 t = 10% vom Gewichte des Steins durch. Die Kohle für die Kraft zum Umdrehen des Cylinders ist nicht eingerechnet (Peters a. a. O. S. 195).

Auch in Bischofshofen (Salzburg) verschmolz man den in Fortschaufelungsöfen gerösteten concentrirten Stein mit ungeröstetem Stein in Flammöfen auf Rohkupfer.

### Die Verarbeitung des Concentrationssteins auf Rohkupfer ohne vorgängige Röstung (roasting).

Die Verarbeitung des Concentrationssteins im Flammofen ohne vorgängige Röstung, roasting genannt, ist eine dem Waleser Prozess eigenthümliche Arbeit und besteht in einer mehrmals wiederholten Folge von Oxydations- und Reductionsarbeiten im Flammofen. Man bildet zuerst durch ein sehr langsames Erweichenlassen und darauf folgendes tropfenweises Einschmelzen des Steins bei Luftzutritt eine gewisse Menge von Oxyden des Kupfers aus dem Stein und lässt dieselben bei gesteigerter Temperatur auf das unzersetzte Schwefelkupfer einwirken. Nach dem Abziehen der entstandenen Schlacke wiederholt man die Oxydation durch Erkaltenlassen der geschmolzenen Massen bei Luftzutritt und lässt dann wieder bei gesteigerter Temperatur und geschlossenen Luftzutrittsöffnungen die Reaction der Oxyde auf die Schwefelmetalle folgen. In manchen Fällen lässt man auch das Erkalten der Charge fortfallen und oxydirt die flüssigen Massen.

In England unterwirft man diesem Prozess ganz besonders das sogen. white metal, einen Stein mit 5 bis 10% Eisen und geringen Mengen von Zink, Zinn, Kobalt, Nickel, Antimon und Arsen.

Die Ausführung des Processes geschieht in England in ähnlich den Erzschmelzöfen eingerichteten Oefen, welche mit einer Sheffield'schen hohlen Feuerbrücke versehen sind. Die Einrichtung dieser Oefen sowie der Sheffield'schen Feuerbrücke ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 159 und 160. a ist das Schürloch für die Feuerung; z ist die Feuerbrücke. Die Luft tritt durch den Canal b in die Feuerbrücke, steigt in demselben empor und gelangt dann erwärmt durch die Canäle b' in den Ofen. Dem Stichloch c gegenüber befindet sich ein Seitenthor, durch welches der Stein in den Ofen eingesetzt wird.

In England setzt man  $2\frac{1}{2}$  bis 4 t Stein in den Ofen, während man in die grösseren Oefen in Amerika bis 8 t einbringt.

Der Heerd der Oefen muss mit Kupfer gesättigt sein, die unteren Lagen lässt man sich auch wohl mit kupferreichem Stein sättigen. Der Stein wird in England in Stücken von gegen 150 kg durch das gedachte Seitenthor in den Ofen eingesetzt und zwar so, dass zwischen den einzelnen Stücken die Luft circuliren kann. Zuschläge werden nicht gegeben. Zur Schlackenbildung dient theils der den einzelnen Stücken des Steins, welcher in Sandformen gegossen wird, anhängende Sand, theils der Quarz des Heerdes.

Der Stein wird bei Luftzutritt langsam bis zum Weichwerden erhitzt und längere Zeit in diesem Zustande belassen. Dann wird er ganz allmählich in einzelnen Tropfen eingeschmolzen. Hierdurch werden die Schwefelmetalle zum Theil in Oxyde verwandelt, welche letztere während des

teigigen Zustandes des Steins sowohl als beim Niederschmelzen desselben zersetzend auf die Schwefelmetalle einwirken. Nach 6 bis 8 Stunden ist der Stein eingeschmolzen. Die gedachte Reaction setzt sich nun auf dem Heerde unter Entweichen von Blasen von Schwefliger Säure aus der geschmolzenen Masse fort. Sobald die Blasenbildung nachlässt, zieht man die entstandene Schlacke ab und lässt durch Oeffnen des Schürlochs die Temperatur sinken. Die sich noch fortwährend entwickelnde Schweflige

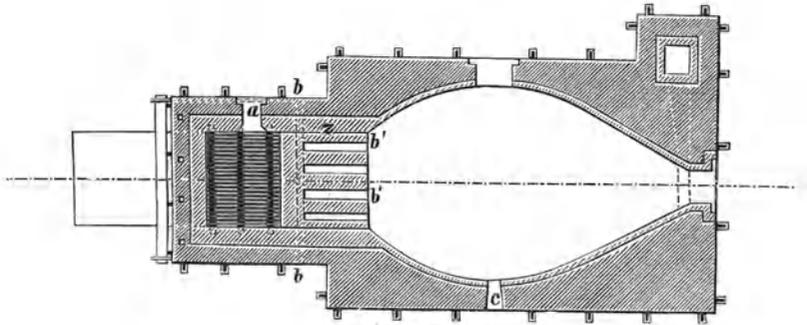


Fig. 159.

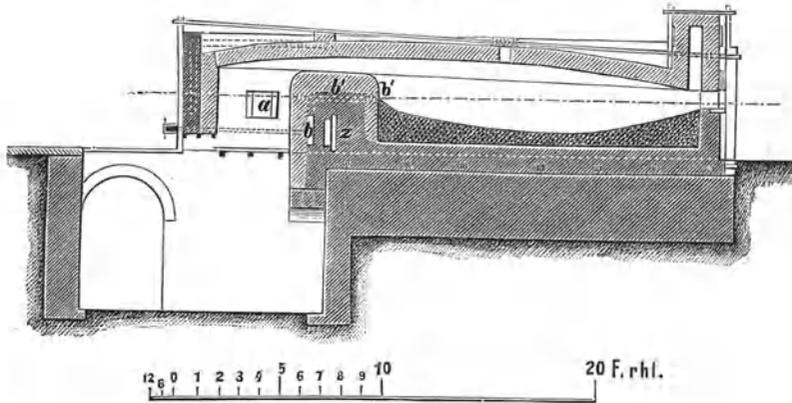


Fig. 160.

Säure sucht die erkaltende Oberfläche der geschmolzenen Massen zu durchbrechen und überzieht dieselbe mit Erhöhungen und kraterartigen Auswüchsen. Hierdurch wird die Oberfläche der im Heerde befindlichen Massen erheblich vergrössert und dadurch der Luft eine grosse Fläche für die Oxydation des Kupfers und der Schwefelmetalle geboten. Besonders wird Kupferoxydul gebildet. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit (4 bis 5 Stunden) wird durch Erhöhung der Temperatur zum Schmelzen die Reaction der Oxyde auf die Schwefelmetalle herbeigeführt. Das Kupferoxydul wird von dem bereits gebildeten Kupfer aufgelöst und in der ganzen Masse

vertheilt, wo es sich mit dem noch vorhandenen Schwefelkupfer in Kupfer und Schweflige Säure zerlegt. Nach 18 bis 20 Stunden (vom Einsetzen gerechnet) giebt man bei geschlossenen Thüren und geschlossenem Luftzuführungscanale der Feuerbrücke starkes Feuer, um die Reaction zu vollenden, eine vollständige Verschlackung der noch vorhandenen Oxyde herbeizuführen und um eine Trennung des Kupfers von der Schlacke zu bewirken. Darauf zieht man die Schlacke und sticht einen Theil des Rohkupfers in Sandformen ab. Es ist im Interesse der Schonung des Heerdes erforderlich, denselben mit Rohkupfer bedeckt zu halten. Man sticht daher vielfach erst dann ab, wenn der Heerd mit Rohkupfer (8 bis 20 t) gefüllt ist.

Die Dauer des Processes beträgt bei Mengen von 3 bis 4 t 24 Stunden. Bei grossen Einsätzen von 8 t white metal dürfte der Prozess die doppelte Zeit in Anspruch nehmen. Der Brennstoffverbrauch beträgt 60% Steinkohle vom Gewichte des Steins.

Aus dem englischen white metal erhält man im grossen Durchschnitte 60% Rohkupfer und 8,7% reiche Schlacke.

Das Rohkupfer ist vielfach mit Höhlungen durchsetzt und führt deshalb in England den Namen blister copper (Blasenkupfer). Die Zusammensetzung desselben ergibt sich aus den nachstehenden Analysen von Le Play:

	1.	2.	3.
Cu	97,5	98,0	98,5
Fe	0,7	0,5	0,8
S	0,2	0,3	0,1
Sn und Sb	1,0	0,7	—
O und Verlust	0,6	0,5	0,6

Die Schlacke ist blasig und enthält 20 bis 40% Kupfer. Sie hat nach Le Play die nachstehende Zusammensetzung

Kieselsäure	47,5 %
Eisenoxydul	28 -
Kupferoxydul	16,9 -
Thonerde	3 -
Nickel- Kobalt- Mangan- } Oxydul	0,9 -
Zinnoxid	0,3 -
Met. Kupfer	2 -

Auch enthält sie öfters Schwefeleisen.

Dieselbe wird bei den Steinarbeiten zugesetzt.

### Die Verarbeitung des Concentrationssteins auf raffiniertes Kupfer oder „der directe Prozess“.

Dieses Verfahren besteht darin, concentrirten Kupferstein, welcher nur noch geringe Mengen von Eisen enthält, mit einer solchen Menge von nahezu tot geröstetem Kupferstein zu verschmelzen, dass der in dem letzteren enthaltene Sauerstoff den gesammten Schwefel des ungerösteten Steins in Schweflige Säure verwandelt, während das Kupfer als Metall ausgeschieden wird, und das so ausgeschiedene Kupfer im unmittelbaren Anschluss an die gedachte Reaction zu raffiniren. Das Eisen wird durch die Kieselsäure des Heerdes verschlackt. Das Raffiniren des Kupfers findet in der weiter unten beschriebenen gewöhnlichen Art statt. In Folge der bei diesem Verfahren stattfindenden heftigen Einwirkung der Oxyde des Kupfers auf das Schwefelkupfer sollen Antimon und Arsen sehr schnell und vollständig entfernt werden.

Das gewöhnliche Verhältniss zwischen ungeröstetem und tot geröstetem Concentrationsstein ist wie  $\frac{1}{3}$  zu  $\frac{2}{3}$ . Der Unterschied zwischen dem Röstschnmelzen (roasting) und dem directen Prozess ist der, dass beim Röstschnmelzen der zur Oxydation des betreffenden Theiles des Schwefelkupfers erforderliche Sauerstoff allmählich aus der zugeführten Luft entnommen wird, während er beim directen Prozess im festen Zustande in den beim Totrösten des Concentrationssteins enthaltenen Oxyden enthalten ist. Die Reaction zwischen den letzteren und dem Schwefelkupfer tritt daher nach Erreichung der erforderlichen Temperatur sofort ein, während sie beim Röstschnmelzen eine verhältnissmässig lange Zeit in Anspruch nimmt. Der directe Prozess verläuft daher nicht nur schneller und ist deshalb billiger als das Röstschnmelzen, sondern, und das ist sein Hauptvorthail, ist auch mit erheblich weniger Metallverlusten als das Röstschnmelzen verbunden.

Durch einen 8jährigen Betrieb sind diese Vorthaile des directen Processes nachgewiesen worden.

Derselbe steht auf den Werken der Cape Copper Company Ltd. zu Briton Ferry in Süd-Wales in Anwendung. Der daselbst verarbeitete Concentrationsstein ist sogen. white metal mit 76% Kupfer.

Die Totröstung des betreffenden Theiles desselben ( $\frac{2}{3}$ ) geschieht in umlaufenden Cylindern von 2,13 m Durchmesser und 18,2 m Länge mit einer Neigung von 0,1397 m, welche innerlich zum Heben des zerkleinerten Steins je 4 Längsrippen besitzen. In 24 Stunden werden in einem Cylinder bei 8 Umdrehungen desselben in der Stunde 10 t Stein auf 2% Schwefel abgeröstet. Der Verbrauch an Steinkohle (abgesehen von der zum Maschinenbetrieb verwendeten Steinkohle) beträgt 10% vom Gewichte des ungerösteten Steins.

Das beste Mischungsverhältniss für jede Charge wird durch Schmelz-

versuche in einem Tiegel aus feuerfestem Thon ermittelt. Im Allgemeinen ist dasselbe  $\frac{2}{3}$  gerösteten auf  $\frac{1}{3}$  ungerösteten Steins.

Die Oefen besitzen die Einrichtung der weiter unten beschriebenen gewöhnlichen Raffinirflammöfen.

In 24 Stunden werden 15 t des Gemisches auf raffinirtes Kupfer verarbeitet. Nach dem Einsetzen dieser Menge in den Ofen wird 4 bis 5 Stunden lang stark gefeuert, worauf die Reaction zwischen Oxyden und Schwefelmetallen unter lebhafter Blasenentwicklung ( $\text{SO}_2$ ) eintritt. Hierbei wird eine solche Menge von Wärme entwickelt, dass nur noch ein schwaches Feuer nöthig ist. Sobald die Blasenbildung vorüber ist, giebt man starkes Feuer, zieht die Schlacke ab und behandelt nun das Kupfer in der nämlichen Weise wie beim Raffiniren nach Beendigung der Bratperiode. Nach Peters<sup>1)</sup> erhielt man während eines achtmonatlichen Betriebes aus 100 t white metal mit 76 % Kupfer (68 t geröstetes und 32 t rohes white metal) 68,4 t raffinirtes Kupfer und 19 t Schlacken. In einem anderen Falle erhielt man bei siebenwöchentlichem Betriebe aus 100 t white metal mit 76 % Kupfer (74 t geröstetes und 26 t rohes white metal) 71,5 t raffinirtes Kupfer und 15,6 t Schlacken. Beim Röstschmelzen (roasting) dagegen erhielt man aus 100 t white metal mit 73 % Kupfer 50,1 t Rohkupfer (blister copper) und 34 t Schlacken. Es ging hiernach bei diesem letzteren Prozesse ganz bedeutend mehr Kupfer in die Schlacke als beim directen Prozess.

Die Kosten der Verarbeitung von 1 t Erz mit 15 % Kupfer auf raffinirtes Kupfer betragen in Wales<sup>2)</sup> bei Anwendung des Röstschmelzens (Verarbeitung der Erze auf fine metal und Repetiren der Schlacken, Röstschmelzen des fine metal auf Rohkupfer und Repetiren der Schlacken, Raffiniren des Rohkupfers und Repetiren der Schlacken) 14 sh 2 d oder per t Kupfer 4 £ 14 sh 4 d.

Bei Anwendung des directen Processes für das fine metal stellen sich diese Kosten auf die t Erz zu 12 sh 7 d oder per t Kupfer auf 4 £ 3 sh 11 d.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass das beschriebene Verfahren auch für Steine mit geringerem Kupfergehalt als dem des white metal anwendbar ist.

### **Der englische Prozess mit Ausdehnung der Concentrationsarbeiten.**

(Waleser Prozess.)

Dieser Prozess, wie er früher in Wales ausgeführt wurde und auf einzelnen Werken, soweit die betreffenden Erze zur Verfügung stehen, auch noch ausgeführt wird, ist der nachstehende.

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 523.

<sup>2)</sup> The Engin. and Mining Journal v. 3. December 1898. Berg- und Hüttenm. Ztg. 1899, S. 30.

Die Erze werden zuerst geröstet und dann, wie bereits oben dargelegt, auf einen Rohstein von 30 bis 35 % Kupfer, sogen. coarse metal verschmolzen.

Die Art der Verarbeitung dieses Steins hängt von der Reinheit desselben, von der Qualität des Kupfers, welches der Schmelzer je nach den Anforderungen des Handels herzustellen wünscht, und von der Menge und Art des in Gestalt von oxydischen Kupfererzen (Kupfercarbonate, Rothkupfererz) und Hüttenerzeugnissen (geröstete Steine, kupferhaltige Schlacken) zur Verfügung stehenden Zuschlagsmaterials ab. Durch die Menge der oxydischen Zuschläge sowohl als auch durch den Grad der Röstung hat man es in der Hand, sowohl auf die Bildung von kupferreicheren und schwefelärmeren Steinen als auch auf die Ausscheidung eines gewissen Theiles Rohkupfer bei den Concentrationsarbeiten des Steins hinzuwirken. Da dieses Rohkupfer oder Bodenkupfer (die sogen. bottoms) den Zinn-, Arsen- und Antimongehalt des Steins aufnimmt, so sucht man bei der Herstellung reiner Kupfersorten aus unreinen Steinen unreines Rohkupfer und reine Steine zu erzeugen, welche letzteren dann das Material für die Gewinnung reiner Kupfersorten liefern, während aus den bottoms Kupfersorten geringerer Qualität hergestellt werden. Das Bodenkupfer nimmt einen Theil des Silbergehaltes und den ganzen Goldgehalt des Steins auf.

Aus reinen Rohsteinen stellt man Concentrationssteine her, welche direct auf Rohkupfer verarbeitet werden. Bei unreinen Rohsteinen dagegen werden die Concentrationsarbeiten, nöthigenfalls unter Ausscheidung eines Theiles der gedachten bottoms, ein oder mehrere Male wiederholt.

Die Concentration der Steine besteht entweder in einer Röstung derselben in den gedachten Röstapparaten und in einem darauf folgenden Verschmelzen derselben mit oder ohne oxydische Zuschläge in den oben beschriebenen Schmelzflämmöfen, oder in einem vereinigten Rösten und Schmelzen in den Schmelzflämmöfen, dem sogen. roasting oder Röstschmelzen. Dieser Prozess besteht in einem langsamen Erhitzen des in der Form von grösseren Stücken in den Ofen eingesetzten Steins bei Zutritt der Luft, und bei einer Temperatur, die bis zum Teigigwerden des Steins führt und einem darauf folgenden Zusammenschmelzen der Massen. In der ersten Periode, welche  $\frac{9}{10}$  der ganzen Dauer des Processes in Anspruch nimmt, erfolgt die theilweise Oxydation der Schwefelmetalle und die theilweise Entfernung von Antimon und Arsen, in der zweiten Periode die Reaction der Oxyde auf die unzersetzten Schwefelmetalle und die Bildung von concentrirtem Stein und von Schlacke. Dieser Prozess, „roasting“, deutsch „Röstschmelzen“ genannt, verläuft ausserordentlich langsam und wird deshalb ausser bei dem eigentlichen Waleser Prozess kaum angewendet.

Die Verarbeitung der concentrirten Steine auf Rohkupfer erfolgt gleichfalls durch eine vereinigte Röst- und Schmelzarbeit in Schmelzflämmöfen, welche ebenfalls in England „roasting“ genannt wird. Diese Arbeit ist

bereits bei dem englischen Prozess in seiner einfachen Gestalt beschrieben worden.

Die bei den Concentrationsarbeiten fallenden kupferreichen Schlacken werden mit kiesigen Kupfererzen in Flammöfen verschmolzen und liefern verschiedene Sorten kupferreicher Steine und gewisse Mengen von Rohkupfer (bottoms). Sind die zugeschlagenen Kupfererze zinnhaltig, so erhält man ausser Stein und bottoms noch eine zwischen bottoms und Stein sich absetzende Zinn-Kupferlegirung, das sogen. hard-metal, welche in den Gewerben Verwendung findet.

Die bottoms nehmen ausser Zinn, Antimon und Arsen auch den gesammten Goldgehalt neben einem Theile des Silbergehaltes des Steins auf und werden, falls sie Gold in gewinnungswürdiger Menge enthalten, auf Gold verarbeitet. Sie liefern bei der Verarbeitung auf Kupfer nur geringere Kupfersorten.

Die Hauptarten der Verarbeitung des Rohsteins sind nachstehend dargelegt:

1. a) Rösten des Rohsteins.
- b) Verschmelzen des Rohsteins auf gewöhnlichen weissen Stein (white metal).
- c) Röstschmelzen des gewöhnlichen weissen Steines auf Rohkupfer.

Diesen Prozess führt man aus, wenn Kupfer gewöhnlicher Qualität erzeugt werden soll. Der geröstete Rohstein wird mit einer so grossen Menge von oxydischen Zuschlägen verschmolzen, dass ein Stein von gegen 75% Kupfer erfolgt. Im Uebrigen stimmt dieser Prozess mit dem bereits dargelegten „englischen Prozess“ in seiner einfachen Gestalt überein. Soll ein Kupfer von besserer Qualität erzeugt werden, sogen. tough copper, so wirkt man wohl durch vermehrten Zuschlag von oxydischen Erzen auf die Bildung einer gewissen Menge von Rohkupfer (bottoms) hin.

2. a) Rösten des Rohsteins.
- b) Verschmelzen des Rohsteins auf Blasenstein (pimpled metal).
- c) Röstschmelzen des Blasensteins auf Rohkupfer.

Dieser Prozess wird ausgeführt, wenn man aus reinem Rohstein verhältnissmässig schnell Rohkupfer erhalten will. Man beschickt in diesem Falle den gerösteten Rohstein mit einer noch grösseren Menge oxydischer Zuschläge als bei der Verarbeitung desselben auf gewöhnlichen weissen Stein (white metal).

Der Blasenstein ist, wie sein Name besagt, mit Blasen durchsetzt und enthält immer metallisches Kupfer ausgeschieden. Sein Kupfergehalt beträgt 78%. Wird er in Folge vermehrter oxydischer Zuschläge oder stärkerer Röstung noch reicher an Kupfer, bzw. enthält er grössere Mengen ausgeschiedenen Kupfers, so führt er den Namen close regulus.

Der Blasenstein ist nach Napier durchschnittlich zusammengesetzt wie folgt:

Kupfer	78 %
Schwefel	18 -
Eisen	2 -
Schlacke	2 -

Die Schlacke von diesem Prozess enthält nach Napier im Durchschnitt:

Kieselsäure	60,4
Eisenoxydul	36,1
Kupfer	3,5.

3. a) Rösten des Rohsteins.
- b) Verschmelzen des Rohsteins auf „blauen Stein“ (blue metal).
- c) Röstschmelzen des blauen Steins auf weissen Extrastein.
- d) Röstschmelzen des weissen Extrasteins auf Rohkupfer.

Dieser Prozess wird ausgeführt, wenn man Kupfersorten von guter Qualität (best selected copper) herstellen will. Der blaue Stein (blue metal), auf welchen der Rohstein zuerst verarbeitet wird, enthält im Durchschnitt 55% Kupfer. Zur Herstellung desselben wird der Rohstein entweder schwächer geröstet oder er wird nur mit geringen Mengen von oxydischen Erzen oder Hüttenerzeugnissen beschickt.

Die durchschnittliche Zusammensetzung des blauen Steins (welcher Bronzefarbe besitzt, aber, wenn er in heissem Zustande zerschlagen wird, eine blaue Farbe auf den Bruchflächen zeigt) ist nach Le Play die nachstehende:

Kupfer	56,7
Eisen	16,3
Nickel und Spur Mangan	1,6
Zinn und Spur Arsen	1,2
Schwefel	23,0
Schlacke	0,5.

Der blaue Stein enthält metallisches Kupfer ausgeschieden, was beim weissen Stein nicht der Fall ist. Dasselbe ist meist in faserigen, haarförmigen oder drahtförmigen Gebilden oder in zusammenhängenden pulverförmigen Massen in Blasenräumen des Steins enthalten und führt den Namen Mooskupfer. Die Zusammensetzung desselben ist nach

	Le Play	Napier	Napier
Cu	98,2	98,5	99
Fe	0,4	Spur	Spur
Ni	0,6	—	—
S	—	0,4	0,4
Sn Sb	—	1,0	0,5
Sand und Kohle	Spur	—	—

Die Entstehung des Mooskupfers ist die nämliche, wie sie oben beim Dünstein Seite 156 dargelegt ist.

Die Schlacke ist die nämliche wie bei der Erzeugung des weissen Steins und dient als Zuschlag beim Erzschnmelzen und bei den verschiedenen Steinarbeiten.

Auf einigen Hüttenwerken wird der Rohstein nicht vor dem Verschmelzen geröstet, sondern direct durch Röstschmelzen auf blauen Stein verarbeitet (Hütte von Clom Avon). In diesem Falle wird der Rohstein in Broden von 150 kg in den Flammofen eingesetzt,  $4\frac{1}{2}$  Stunden lang bis zum Eintreten des teigartigen Zustandes erhitzt und dann  $\frac{3}{4}$  Stunden lang bei hoher Temperatur geschmolzen.

Der blaue Stein wird dem oben erwähnten Röstschmelzen unterworfen.

Er wird in Stücken von 150 kg Gewicht (Broden) in den Ofen eingesetzt. Die Menge des Einsatzes beträgt 1600 kg. Man röstet bei möglichst niedriger Temperatur bis zum Teigigwerden des Steins, erhitzt dann zum Schmelzen behufs Herbeiführung der Reaction, zieht Schlacke, wiederholt erforderlichen Falles die Röstung, indem man die Massen an der Oberfläche erkalten lässt, und führt dann wieder durch Erhöhung der Temperatur die Reaction herbei. Schliesslich zieht man wieder Schlacke und sticht den Stein in Sandformen ab.

In 24 Stunden werden 2 Einsätze verarbeitet.

Der erfolgte weisse Extrastein enthält 77% Kupfer. Die Schlacken sind kupferreich. Der grössere Theil derselben wird dem weiter unten besprochenen Schlackenschmelzen unterworfen.

Das Röstschmelzen des weissen Extrasteins auf Rohkupfer geschieht in der nämlichen Weise, wie es bereits oben beim englischen Prozess in seiner einfachen Gestalt dargelegt worden ist.

4. a) Rösten des Rohsteins.
- b) Verschmelzen des Rohsteins auf blauen Stein.
- c) Röstschmelzen des blauen Steins auf weissen Extrastein.
- d) Röstschmelzen des weissen Extrasteins auf Metallstein (fine metal).
- e) Röstschmelzen des Metallsteins auf Rohkupfer.

Dieser Prozess wird angewendet, wenn gute Kupfersorten hergestellt werden sollen. Er verläuft bis zur Herstellung des weissen Extrasteins wie der vorgenannte Prozess.

Der weisse Extrastein wird zusammen mit 2 Steinsorten, welche beim Verschmelzen der kupferreichen Schlacken mit Kupferkies erfolgen, dem sogen. rothen und weissen Schlackenstein, dem Röstschmelzen unterworfen.

Der rothe und weisse Schlackenstein machen nur  $\frac{1}{5}$  des ganzen Einsatzes aus. Der letztere beträgt 1,482 t. Die Dauer des Prozesses beträgt bei der geringen Menge Schwefel der Steine nur  $3\frac{3}{4}$  Stunden, wovon etwa  $2\frac{1}{4}$  Stunden auf das Rösten kommen. Man erhält bei diesem Prozesse in Folge des hohen Kupferoxydulgehaltes der Schlacke eine theil-

weise Ausscheidung von Rohkupfer (bottoms). 100 Theile Einsatz liefern 64 Th. Metallstein (fine metal) mit 81 % Kupfer, 10 Th. Kupferböden (bottoms) mit 92 bis 93 % Kupfer und 11 bis 12 Th. Schlacke mit 11 % Kupfer.

Der Metallstein wird dem Röstschnelzen auf Rohkupfer unterworfen.

5. a) Verschmelzen der kupferhaltigen Schlacken auf rothen und weissen Schlackenstein.
- b) Röstschnelzen des rothen und weissen Schlackensteins zusammen mit dem weissen Extrastein auf Metallstein.
- c) Röstschnelzen des Metallsteins auf Rohkupfer.

Die Schlacke von der Darstellung des weissen Steins, des weissen Extrasteins und des Metallsteins wird zusammen mit quarzigem Kupferkies unter Zuschlag von etwas Kohlenklein auf Stein und Kupferböden (bottoms) verschmolzen. Man erhält entweder einen sehr reinen weissen Stein oder bei schwefelreichen Beschickungen einen dem blauen Stein ähnlich zusammengesetzten Stein, den rothen Stein. Sind die Erze oder Steine zinnhaltig, so erhält man über den Kupferböden eine weisse, spröde Legirung von Kupfer und Zinn, das sogen. Hartmetall (hard metal). Die Grösse des Einsatzes beträgt gegen 2 t. Derselbe wird in  $5\frac{3}{4}$  Stunden verarbeitet. Der weisse Stein enthält 74 bis 75 % Kupfer, der rothe Stein etwa 62 %.

Das Hartmetall enthält 66 % Kupfer und 28 % Zinn. Dasselbe ist Handelsware. Die Schlacken von diesem Prozess sind absetzbar.

Der rothe und weisse Schlackenstein werden, wie schon erwähnt, zusammen mit dem weissen Extrastein dem Röstschnelzen auf Metallstein unterworfen. Der letztere wird dem Röstschnelzen auf Rohkupfer unterworfen.

Der dargelegte ursprüngliche Waleser Prozess hat in der neueren Zeit auf den meisten Werken durchgreifende Veränderungen erlitten<sup>1)</sup>.

Früher standen hauptsächlich arme geschwefelte Kupfererze zur Verfügung der Schmelzer, so dass dieselben zuerst geröstet und dann auf Rohstein verschmolzen werden mussten. Zur Zeit empfangen die meisten Schmelzer als kupferhaltiges Material hauptsächlich Kupfersteine, Kupferniederschläge (Cement- und Schwefelkupfer) und reiche Kupfererze. Diese Körper bedürfen bei ihrem hohen Kupfergehalte nicht mehr der Verarbeitung auf Rohstein, sondern werden entweder sofort oder erforderlichen Falles nach vorgängiger Röstung auf Concentrationsstein verarbeitet. Nun fallen bei dieser Verarbeitung an Kupfer reiche Schlacken, welche nicht abgesetzt werden können. Dieselben werden mit ungerösteten, kiesigen, kupferarmen Erzen in Schachtöfen oder in den coarse metal - Flammöfen

---

<sup>1)</sup> W. Terrill. The Engin. and Min. Journal vom 3. Decbr. 1898. — Bergu. Hüttenm. Ztg. 1899, S. 28.

auf Rohstein (coarse metal) und eine absetzbare kupferarme Schlacke verschmolzen, wobei der grösste Theil des Kupfergehaltes der Schlacke in den Rohstein geht.

Hiernach unterscheidet sich der Prozess, wie er gegenwärtig auf den meisten Werken in Wales ausgeführt wird, von dem ursprünglichen Waleser Prozess dadurch, dass das Verschmelzen auf coarse metal, welches früher eine Hauptoperation des Prozesses bildete, seine Wichtigkeit verloren hat und nur noch als Hilfsoperation zur Gewinnung des Kupfers aus den Schlacken vom Concentrationsschmelzen und aus kupferarmen, kiesigen Erzen in Betracht kommt. Eine dem Schmelzen auf coarse metal vorausgehende Röstung findet unter diesen Umständen nicht mehr statt. Nur wenn es sich um die Gewinnung von Schwefliger Säure für die Schwefelsäurefabrication handelt, werden arme kiesige Kupfererze einer Röstung unterworfen.

Dieselbe kann selbstredend nicht in den Waleser Röstflämmöfen bewirkt werden, sondern wird für Stückerze in Kiesbrennern bzw. Kilns, für das Erzklein in Oefen von Gerstenhöfer, Malétra etc. oder in Muffelöfen ausgeführt.

Die Schachtöfen, in welchen auf der Mehrzahl der Werke die Herstellung von coarse metal (Rohstein) aus Schlacken und armen kiesigen Erzen ausgeführt wird, sind nach amerikanischem Vorbilde als Water-jacket-Oefen eingerichtet. Sie haben bei continuirlichem Betriebe vor den Flämmöfen die Vortheile der Erzeugung einer kupferarmen, absetzbaren Schlacke und eines billigeren Betriebes. Bei continuirlichem Betriebe betragen die Kosten des Verschmelzens von 1 t Beschickung in denselben bei einem Durchsetzquantum von 400 t per Woche in Wales 3 bis 4 sh. (darunter an Löhnen 2 sh., an Koks und Kohlen 1 sh., an Unterhaltung 3 d.). Bei Anwendung von Waleser Flämmöfen betragen die Betriebskosten per t Beschickung 4 sh. 6 d., nämlich an Löhnen 2 sh., an Kohle 1 sh. 9 d., an Unterhaltung 6 d. Da, wo in Folge zu geringer Mengen von kupferreichen Schlacken und armen Erzen ein continuirlicher Betrieb der Schachtöfen nicht möglich ist, hat man zum coarse metal-Schmelzen die Flämmöfen beibehalten oder ist von den Schachtöfen wieder auf dieselben zurückgekommen.

Ausser den gedachten Aenderungen des Prozesses sind noch als Fortschritte desselben zu erwähnen:

Die Anwendung der bereits früher besprochenen mechanischen Röstöfen (die Betriebskosten der Röstung per t Erz mit Einschluss des Zerkleinerns der Erze sind bei dem Waleser Ofen mit Handbetrieb 7 sh. 6 d., bei dem rotirenden Cylinder 6 sh., bei dem Ofen von Ropp mit wanderndem Krähl 4 sh.<sup>1)</sup>), die oben dargelegte Anwendung von feuerfesten Ziegeln als Heerdfutter der Schmelzflämmöfen und die Anwendung

<sup>1)</sup> The Engin. and Min. Journal v. 3. Decbr. 1898.

des gleichfalls bereits ausführlich besprochenen directen Prozesses, d. i. die directe Verarbeitung des Concentrationssteins auf raffiniertes Kupfer.

### Verarbeitung des Bodenkupfers (bottoms).

Das Bodenkupfer, welches bei den verschiedenen Concentrationsarbeiten fällt, enthält die Verunreinigungen der Steine, welche bei der Nichterzeugung von bottoms in denselben zurückgeblieben sein würden, besonders Arsen, Antimon, Zinn, Nickel, Kobalt.

Man erzeugt das Bodenkupfer, wie erwähnt, absichtlich, um reine Steine für die Herstellung guter Kupfersorten zu erzielen und bei goldhaltigen Steinen den Goldgehalt derselben im Bodenkupfer zu concentriren. Diese reinen Steine nennt man spongy regulus.

Die Zusammensetzung des Bodenkupfers ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich:

	Napier	Le Play
Cu	74,6	86,5
Sn	13,8	3,2
Sb	4,5	0,7
Pb	0,8	1,8
Fe	2,5	6,9
S	3,9	—

Die Böden werden entweder beim Röstschmelzen auf Rohkupfer den betreffenden Steinen in einer gewissen Menge zugesetzt, oder sie werden für sich durch Röstschmelzen in Flammöfen auf Rohkupfer verarbeitet. Dieses letztere wird durch Raffiniren in Kupfersorten geringerer Qualität verwandelt, welche als cake copper (Kuchen-Kupfer) in Barrenform, oder als tile copper (Ziegel-Kupfer) in Plattenform in den Handel kommen.

In der neuesten Zeit hat Gilchrist, der Erfinder des basischen Futters für den Bessemer-Converter, versucht, dasselbe auch für das Röstschmelzen der bottoms anzuwenden. Die Erfolge des Ersatzes des Quarzheerdes durch einen basischen Heerd schienen befriedigend zu sein und veranlassten ein englisches Werk, seine sämtlichen Quarzheerde durch basische Heerde zu ersetzen. Die letzteren bestehen aus basischem Material (gebrannter Dolomit), welches mit Theer angemacht in einzelnen Lagen in den Flammofen gebracht und festgebrannt wird. Die Vorzüge des basischen Heerdes bestehen darin, dass beim Verarbeiten der bottoms ein viel geringerer Theil Kupfer verschlackt wird als beim Quarzheerd und dass sich der basische Heerd bei arsenhaltigen bottoms bei Weitem haltbarer erweist als der Quarzheerd. Das oxydirende Schmelzen der bottoms behufs Entfernung der Verunreinigungen derselben und besonders des Arsens nimmt eine sehr lange Zeit in Anspruch. Hierdurch wird einerseits eine grosse Menge von Kupfer oxydirt, andererseits der Heerd stark angegriffen. Bei Quarzheerden wird das oxydirte Kupfer verschlackt, was

bei basischen Heerden nach den Versuchen von Gilchrist nur in geringem Maasse der Fall ist. Es fällt bei den letzteren nicht nur eine geringere Menge Schlacke, sondern auch eine kupferärmere Schlacke. Auf basischen Heerden fiel nach Gilchrist's Versuchen bei der Verarbeitung der nämlichen Menge von bottoms nur halb so viel Schlacke als bei sauren Heerden und enthielt nur 25% Kupfer, während die Schlacke der sauren Heerde 55% Kupfer enthielt.

Ferner treten bei Anwendung von Quarzheerden, sobald arsenhaltige bottoms verarbeitet werden, in Folge der ausserordentlich langen Zeit, welche die Entfernung des Arsens erfordert, Beschädigungen des Heerdes ein, welche sehr häufig schon nach kurzer Zeit die Erneuerung des Heerdfeeders nöthig machen. Bei basischen Heerden tritt dieser Uebelstand nicht ein.

Sind die bottoms goldhaltig bzw. silberhaltig, so werden sie auf trockenem Wege, auf nassem Wege oder mit Hülfe der Elektrolyse auf Gold und Silber verarbeitet.

### **Beispiele für den englischen Prozess der Kupfergewinnung.**

Der englische Prozess in den dargestellten Modificationen steht auf den Hüttenwerken in Süd-Wales, besonders in der Umgebung von Swansea, sowie zu St. Helens bei Liverpool in Anwendung. Die grössten englischen Hüttenwerke sind die Vivian'schen Werke bei Swansea, die sogen. Haford works. Auf den englischen Werken werden hauptsächlich ausländische Erze und Kupfersteine aus Süd-Amerika (Chile), Cuba, Italien, Spanien, Afrika und Australien verarbeitet. Die Production der englischen Hütten ist, seit man in Chile selbst einen grossen Theil der dort gewonnenen Erze verarbeitet, erheblich zurückgegangen. Ausser in Chile steht der englische Prozess auch in Australien und in Nord-Amerika sowie in Lappland in Anwendung. (In Nord-Amerika ist die Concentration der Steine und das Schmelzen auf Rohkupfer auf den meisten Werken durch den Kupfer-Bessemer-Prozess verdrängt worden.) In Deutschland stand er früher auf dem Elbkupferwerk bei Hamburg, auf der Aggerthaler Kupferhütte bei Duisburg, in Dillenburg und auf der Hütte Tubalkain bei Remagen in Anwendung.

In Chile wird der englische Prozess zur Zeit auf den Werken von Chañarcitos, Guyacan und Totoralillo ausgeführt. Die Erze werden geröstet und auf einen Stein mit ca. 50% Kupfer verschmolzen. Der Stein wird fein zerkleinert und dann in Flammöfen geröstet. Das Röstgut wird mit kieseligen, oxydischen Erzen und reicher Schlacke in Flammöfen auf Rohkupfer mit 96% Kupfer und auf einen Stein mit 80% Kupfer verschmolzen.

Dieser Stein wird für sich durch Röstschmelzen auf Rohkupfer verarbeitet und liefert ein Kupfer von grosser Reinheit.

Ungefähr  $\frac{2}{3}$  des in Chile erzeugten Kupfers wird zur Zeit mit Hülfe des englischen Processes gewonnen.

Das übrige Kupfer wird mit Hülfe des Kupfer-Bessemer-Processes und des deutsch-englischen Processes gewonnen.

Auf dem Hüttenwerke von Wallaroo in Süd-Australien wurden zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers daselbst (1892) Erze mit 18% Kupfer in rotirenden Cylindern mit continuirlichem Betriebe auf ca. 5% Schwefel abgeröstet und dann mit in Stadeln gerösteten schwefelarmen Stückerzen auf einen Rohstein mit 50% Kupfer verschmolzen. (In 24 Stunden werden 12 t Beschickung verschmolzen.) Der letztere wurde zum Theile in rotirenden Cylindern geröstet und dann mit ungeröstetem Rohstein auf Rohkupfer verschmolzen, welches letztere raffinirt wurde.

Daselbst wurden auch Gold- und Silbererze zusammen mit Kupfererzen, welche letzteren vorher in rotirenden Cylindern geröstet waren, in den oben beschriebenen grossen Flammöfen (welche 25 t Beschickung in 24 Stunden verarbeiten) auf einen Stein verschmolzen. Der letztere wurde theilweise in rotirenden Cylindern geröstet und dann auf bottoms und einen kupferreichen Stein verschmolzen. Die bottoms sollten (zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers in Wallaroo war dieser Prozess noch nicht im Betriebe) mit Hülfe der Elektrolyse verarbeitet werden, während der kupferreiche Stein erst nach Ziervogel's Methode entsilbert (siehe Silber) und dann (durch Reduciren der Oxyde und Raffiniren) auf Kupfer verarbeitet werden sollte.

Auf den Argo-Werken in Colorado werden Kupfererze, Silbererze und Golderze verarbeitet.

Die Erze werden in einem Pearce - Ofen geröstet und dann in den oben angegebenen grossen Schmelzöfen bei einem Durchsetzquantum von bis 50 t täglich auf einen silberhaltigen Kupferstein von 40% bis 45% Kupfer und 300 Unzen Silber per t verschmolzen. Dieser Stein wird geröstet und dann auf einen Concentrationsstein von 60% Kupfergehalt verschmolzen. Der letztere wird nach Ziervogel's Methode entsilbert. (Zuerst wird er in gröberem Körnern einer Vorröstung im Flammofen unterworfen, dann gepulvert und der Gaarröstung unterzogen, worauf das gebildete Silbersulfat durch heisses Wasser ausgelaugt wird.) Der wesentlich aus Kupferoxyd und einer geringen Menge Eisenoxyd bestehende geröstete, von seinem Silbergehalte zum Theil befreite Stein wird mit kiesigen kupferhaltigen Golderzen auf Stein und bottoms verschmolzen. Der Stein wird gleichfalls der Ziervogel'schen Entsilberung unterworfen. Ist derselbe goldfrei, so wird er durch Reduction und Raffiniren auf Kupfer verarbeitet, falls er aber noch erhebliche Mengen von Gold und Silber zurückhält, wird er an Werke verkauft, welche durch Behandlung desselben mit Schwefelsäure Kupfervitriol herstellen und die verbliebenen Rückstände auf Gold und Silber verarbeiten.

Die bottoms werden auf trockenem Wege gereinigt und in ihrem Goldgehalte concentrirt und schliesslich auf nassem Wege geschieden.

Auf der Hütte Tubalkain bei Remagen (Rheinpreussen) wurden Erze von 8 — 10% Kupfer in Mengen von 1 — 1 $\frac{1}{2}$  t auf Rohstein verarbeitet; derselbe wurde im Flammofen geröstet und dann in Mengen von 1,2 t auf einen concentrirten Stein von 80% Kupfergehalt verschmolzen, welcher letztere in Mengen von 1,7 t dem Röstschmelzen auf Rohkupfer unterworfen wurde.

### **Der deutsch-englische Prozess der Kupfergewinnung.**

Der deutsche und der englische Prozess werden auf vielen Hüttenwerken in der Weise vereinigt, dass man das Verschmelzen der gerösteten Erze in Schachtöfen ausführt, das Concentriren des Steins aber in Flammöfen vornimmt, während die Rohkupferarbeit entweder gleichfalls in Flammöfen oder wieder in Schachtöfen ausgeführt wird. Nur ausnahmsweise (Kedabeg im Kaukasus) wird das Erzschnelzen in Flammöfen und die Herstellung des Rohkupfers in Schachtöfen vorgenommen.

So ist der englische Prozess in England wegen der billigeren Verarbeitung der Erze in Schachtöfen und der Erzeugung ärmerer, absetzbarer Schlacken in denselben auf einigen Hüttenwerken dahin abgeändert, dass das Erzschnelzen in Verbindung mit dem Schnelzen kupferreicher Schlacken in Schachtöfen geschieht.

In Deutschland und Oesterreich ist dagegen der deutsche Prozess dahin abgeändert worden, dass auf vielen Werken das Concentriren des Steins und auch wohl die Rohkupferarbeit in Flammöfen ausgeführt wird. Diese Aenderung ist für silberfreie unreine Erze sowohl als auch für silberhaltige Erze getroffen worden. Das Concentriren im Flammofen liefert (weil hier die Kohle nicht als reducirendes Agens wirkt) reinere Steine als die entsprechende Arbeit im Schachtöfen, wie sie sowohl für die Erzeugung von reinem Kupfer als auch für manche Methoden der Gewinnung des Silbers aus dem Kupferstein verlangt werden. Auch lässt sich viel leichter als durch den Schachtöfenprozess bei den Concentrationsarbeiten ein etwaiger Goldgehalt der Steine in den Kupferböden (bottoms) ansammeln.

Im Kaukasus (Kedabeg) hat man in Folge der Verwendung von Naphta-Rückständen als Brennstoff den deutschen Prozess dahin abgeändert, dass das Verschmelzen der Erze auf Kupferstein in durch Naphta-Rückstände geheizten Flammöfen, das Verschmelzen des gerösteten Kupfersteins auf Rohkupfer dagegen in Schachtöfen stattfindet. Man würde diesen Prozess daher als „englisch-deutschen“ bezeichnen können.

Der vereinigte deutsch-englische Prozess steht in Anwendung in Mansfeld, Oker, Brixlegg (Tyrol), Bischofshofen (Salzburg).

Auf den Hütten der Mansfelder Gewerkschaft werden die sogen. Kupferschiefer verarbeitet. Dieselben sind bituminöse Schiefer mit 1,8 bis 3,7% Kupfer in der Form von geschwefelten Kupfererzen (Buntkupfererz, Kupferkies, Kupferglanz) und einem geringen Gehalte an Silber, welcher 0,53 bis 0,72% von dem in den Schiefen enthaltenen metallischen Kupfer ausmacht. Nach Berthier enthalten dieselben noch 40% Kieselsäure, 10,7% Thonerde, 5% Eisenoxyd, 19,5% kohlensaures Calcium, 2% kohlensaures Kalium und 10,3% Wasser und Bitumen. Dieselben werden zur Entfernung von Bitumen (und Wasser) in Haufen gebrannt und dann in den oben beschriebenen hohen Schachtöfen auf einen Rohstein von 30 bis 40% Kupfer verschmolzen. Der Rohstein wird in Kilns geröstet und dann in Flammöfen auf einen Spurstein von 74—76% Kupfer und durchschnittlich 0,43—0,50% Silber verarbeitet. Der Spurstein wird nach Ziervogel's Methode in Flammöfen geröstet und von dem hierbei gebildeten Silbersulfat durch Auslaugen befreit. Der Rückstand vom Auslaugen, welcher aus Kupferoxyd und einem geringen Theile Eisenoxyd besteht, wird mit Kohle gemengt in Flammöfen reducirt und direct raffinirt.

Die Haufen zum Ausbrennen des Bitumens aus dem Schiefer sind bereits oben beim deutschen Prozess beschrieben (S. 41).

Beim Verschmelzen in den oben beschriebenen neuen Mansfelder Rundöfen setzt man auf 850 kg gebrannte Schiefer eine gewisse Menge Dachberge (bitumenfreie Kalksteine, welche einen geringen Kupfer- und Silbergehalt besitzen) sowie geringe Mengen von Kupferschlacken. Je nach der Windpressung, welche zwischen 73 und 110 mm Quecksilbersäule schwankt, und der Grösse der Formebene, setzt man in einem Ofen in 24 Stunden bis 165 t Kupferschiefer durch. Der Koksverbrauch beträgt 16 bis 19% vom Gewichte der Schiefer. Die Gichtgase werden auf einigen Hütten theils zur Erwärmung des Windes in eisernen Winderhitzern (auf 200°), theils zur Kesselfeuerung benutzt. Der Stein enthält 28 bis 40% Kupfer und 0,15 bis 0,20% Silber. Die Schlacke enthält 0,2—0,3% Kupfer. Sie wird getempert und dann als Baumaterial benutzt. Sie ist ein Gemenge von Bi- und Trisilicat und enthält 48% SiO<sub>2</sub>, 15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20% CaO, 5% MgO und 5% FeO. Die Ofencampagnen dauern  $\frac{3}{4}$  bis 2 Jahre. Aus 1 t Kupferschiefer (Minern) erhält man 69 bis 77 kg Rohstein. In Folge der Anwendung erhitzten Windes und der Gestalt des Ofens wird in den Tiegelöfen Eisen reducirt, welches zeitweise durch ein Loch im Tiegelboden abgestochen wird. Dieses Eisen wird wegen seines Nickelgehaltes an Nickelwerke verkauft. Der Flugstaub der Oefen enthält gegen 14% Blei. Derselbe wird mit pulverförmigem Schiefer (Schieferkläre) gemengt und zu Ziegeln gepresst, darauf mit den Schiefen gebrannt und schliesslich in Schachtöfen auf Blei mit 0,3 bis 0,4% Silbergehalt verschmolzen.

Der Rohstein wird in Kilns, welche in 24 Stunden 1 bis 1,26 t durchsetzen, geröstet. Die hierbei entweichenden Röstgase werden in

Bleikammern (Kupferkammerhütte, Eckarthütte) auf Schwefelsäure verarbeitet.

Der geröstete Stein wird in Mengen von 3—3 $\frac{1}{3}$  t mit 100 bis 120 kg Quarz oder kieselsäurereichen Kupfererzen, wie oben S. 198 beschrieben, in Flammöfen mit Klinkerrost-Feuerung auf Spurstein verschmolzen. Man setzt demselben bis 5% ungerösteten Stein zu. In 24 Stunden werden 9 bis 10 t gerösteten Steins bei 45 bis 50% Steinkohlenverbrauch durchgesetzt. Auf die Tonne gerösteten Kupfersteins fallen gegen 0,52 t Spurstein. Der Spurstein enthält 74 bis 75% Kupfer, 0,43 bis 0,50% Silber, 3 bis 4% Eisen, 1,8 bis 2,1% Blei, 1,3 bis 3,3% Zink, 0,6 bis 0,9% Nickel und Kobalt und 20 bis 22% Schwefel.

Die Schlacken enthalten 34,8 bis 35,7% Kieselsäure und werden wegen ihres Kupfergehaltes beim Schmelzen der Kupferschiefer zugesetzt.

Durch stärkere Röstung des Steins (indem man einen Theil desselben wiederholt die Kilns passiren lässt) arbeitet man auch auf die Bildung von Bodenkupfern beim Verschmelzen des letzteren hin. Dieselben enthalten das Gold des Steins, 0,78 bis 0,93% Silber und 94 bis 97% Kupfer. Dieselben werden der Elektrolyse unterworfen. Der erhaltene Spurstein (Extrastein) enthält gegen 77 bis 79% Kupfer und 0,37 bis 0,41% Silber. Er geht, wie der beim normalen Spuren gefallene Stein, zur Ziervogel'schen Entsilberung und wird dann reducirt und raffinirt. Man erhält pro t gerösteten Spursteins 0,387 t Extrastein und 0,027 t Bodenkupfer.

In Oker werden die Kupfererze des Rammelsbergs bei Goslar verarbeitet. Dieselben sind Gemenge von Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende, Bleiglanz, Schwerspath und sonstigen Gangarten. Man unterscheidet 4 Sorten von Kupfererzen, I., II., III. Sorte und sogen. melirte Erze, welche letzteren sich durch einen verhältnissmässig hohen Bleigehalt (8 bis 9%) auszeichnen.

Die durchschnittliche Zusammensetzung der Erze im Jahre 1893 ergibt sich aus der nachstehenden Zusammenstellung:

	I. Sorte	II.	III.	Melirte Erze
Ag	0,016	0,008	0,006	0,016
Cu	17,19	9—10	4,49	4,78
Pb	4,19	2,36	1,32	8,84
Zn	11,66	5,80	4,28	21,25
Fe	23,39	32,21	35,55	12,55
S	31,88	37,86	39,32	24,11
Rückstand	6,19	5,10	4,78	19,19.

An Gold enthalten die Erze  $\frac{1}{2}$  bis 1 g per t (0,00005 bis 0,0001%). Im Jahre 1899 enthielten durchschnittlich

die Erze I. Sorte	16,30 bis 17,43 % Cu
- - II. -	8,65 - 9,31 - -
- - III. -	3,77 - 4,77 - -
die melirten Erze	4,58 - 5,15 - -
	8,78 - 9,87 - Pb

Ausserdem unterschied man noch

kiesige Erze mit	0,81 bis 1,55 % Cu
und	6,97 - 7,45 - Pb,
Schwefelkies mit	1 % Cu
und	2,66 bis 3,44 % Pb.

Der Goldgehalt betrug bei den

Erzen I. Sorte	0,000175 %
- II. -	0,000156 -
- III. -	0,000078 -
melirten Erzen	0,000294 -
Schwefelkies	0,000070 -

Die reichen Stückerze (I. Sorte) werden roh verschmolzen, weil sie in der Hitze decrepitiren und sich in Schachtöfen, Haufen und Stadeln nicht abrösten lassen. Die übrigen Erzsorfen werden in Schachtöfen abgeröstet, um die Röstgase derselben auf Schwefelsäure zu verarbeiten. Die Erze II. und III. Sorte werden in Kiesbrennern und Kilns auf 5 bis 8 % Schwefel abgeröstet. Die melirten Erze werden in Kilns auf 10 bis 12 % Schwefel und dann durch eine zweimalige Haufenröstung auf 5 bis 6 % Schwefel abgeröstet. Die sämmtlichen Schliche werden gegenwärtig in Hasenclever-Muffelöfen, unter Verwendung ihrer Röstgase zur Schwefelsäurefabrikation, auf 3 bis 4 % Schwefel abgeröstet.

Die gerösteten Erze mit Ausnahme der melirten Erze, welche wegen ihres Bleigehaltes eine besondere Behandlung erfordern, werden in den oben (S. 134) beschriebenen 5förmigen Schachtöfen auf einen Kupferstein mit 30 bis 40 % Kupfer verschmolzen. (Hierbei fällt auch eine Speise mit 45 % Cu, welche im Spleissofen verblasen wird und Granalien liefert. Dieselben werden mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure auf Kupfervitriol und silberhaltige Rückstände verarbeitet.) Derselbe wird in Kilns (Schachtöfen) geröstet und dann in Flammöfen auf Spurstein mit 62 bis 65 % Kupfer und 0,06 % Silber verschmolzen. Der Spurstein wird 3 Male in Haufen geröstet und dann in Flammöfen auf Rohkupfer (Schwarzkupfer) verschmolzen. Das letztere wird grösstentheils nach vorgängigem Raffiniren der Elektrolyse unterworfen.

Die gerösteten melirten Erze werden in den nämlichen Schachtöfen wie die gerösteten Kupfererze auf Werkblei und einen Rohstein, in Oker Bleistein genannt, mit 16 bis 25 % Kupfer, 6 bis 7 % Blei und 0,02 % Silber verschmolzen. Dieser Bleistein wird in Kilns (Schachtöfen)

auf 6 bis 7 % Schwefel abgeröstet und dann in Schachtöfen auf Kupferstein mit 25 bis 30 % Kupfer und 0,06 % Silber, den sogen. „Bleistein-Rohstein“, eine Speise, das sogen. „Bleistein-Königskupfer“, mit 40 bis 50 % Kupfer und 0,2 bis 0,3 % Silber und auf kupferhaltiges Werkblei mit 0,16 bis 0,17 % Kupfer verschmolzen. Das Werkblei wird gesaigert. Die hierbei erhaltenen Schlicker mit 32 % Cu werden in Schachtöfen mit Pyrit auf Schlickerstein mit 25 % Cu, Speise mit 22 % Cu und Werkblei verschmolzen.

Der Schlickerstein wird in Haufen geröstet und dann in Schachtöfen mit Steinschlacke auf Schlickerkupferstein mit 35 % Cu, Schlickerkupfer und Werkblei verschmolzen. Das Schlickerkupfer wird im Spleissofen verblasen und granuliert. Die Granalien werden in der bereits dargelegten Weise verarbeitet. Der Schlickerkupferstein wird in Haufen geröstet und dann mit Steinschlacken in Schachtöfen auf zweiten Schlickerkupferstein mit 45 % Cu, Schlickerkupfer und Werkblei verschmolzen. Der zweite Schlickerkupferstein wird 4 Male in Haufen geröstet und dann im Flammofen auf Schwarzkupfer verschmolzen. Die Speise vom Schlickerschmelzen wird mit Pyrit, Spurschlacken und Steinschlacken in Schachtöfen auf Kupferstein mit 35 % Cu, Speise mit 30 bis 32 % Cu und Werkblei verschmolzen. Der Kupferstein wird geröstet und dann in Flammöfen auf concentrirten Stein verarbeitet. Die Speise wird in der bereits gedachten Weise verblasen.

Der Bleistein-Rohstein wird in der nämlichen Weise behandelt wie der Kupferstein vom Verschmelzen der Kupfererze. Er wird mit dem Kupferstein gemeinschaftlich in Kilns geröstet, in Flammöfen auf Spurstein verschmolzen u. s. f.

Das Bleistein-Königskupfer wird in einem Schmelz-Flammofen (Spleissofen) einem oxydirenden Schmelzen (Verblasen) auf Werkblei, Rohkupfer mit 97 % Kupfer und Verblaseschlacken unterworfen. Das Kupfer wird granuliert und mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure auf Kupfervitriol und silberhaltige Rückstände verarbeitet. Die Verblaseschlacke wird mit rohen Kupfererzen in Schachtöfen auf Werkblei, Kupferstein und Speise verschmolzen. Der Kupferstein geht in die Kupferarbeit zurück.

Die Kiesbrenner sind S. 51, die Kilns S. 55 und die Hasenclever-Oefen S. 110 beschrieben. In einem Kiesbrenner werden in 24 Stunden 500 kg, in einem Kiln 1 bis 2 t und in einem Hasenclever-Ofen 4 t Erz bei 27 % Kohlenverbrauch durchgesetzt.

Der Schachtofen zum Verschmelzen der Kupfererze und der melirten Erze ist oben S. 134 beschrieben und abgebildet.

Die Beschickung beim Verschmelzen der Kupfererze war 1899 zusammengesetzt wie folgt:

- 3,75 t geröstete Stückerze,
- 1 - Kupferschlich aus dem Hasenclever-Ofen,
- 0,25 - rohes Kupfererz,
- 0,75 - Kniest,
- 0,75 - Spurschlacke,
- 2,25 - Kupfererzschlacke (von der nämlichen Arbeit).

In 24 Stunden wurden bei 35 mm Quecksilbersäule Windpressung, 25 t Beschickung bzw. 11 t Erz durchgesetzt bei einem Koksverbrauch von 28 bis 30 % vom Erzgewichte.

Die Beschickung beim Verschmelzen der melirten Erze bestand z. B. aus:

- 3,25 t gerösteten melirten Erzen,
- 1 bis 1,25 t Schlichen,
- 0,75 t gerösteten kiesigen Erzen,
- 0,50 bis 0,75 t Kniest (kupferkieshaltiger Thonschiefer),
- 0,75 bis 1,25 t Spurschlacke,
- 2,75 bis 3 t Kupfererzschlacke.

In 24 Stunden wurden bei 35 mm Quecksilbersäule Windpressung 20 t Beschickung bzw. 11¼ t Erz bei 33 % Koksverbrauch vom Erzgewichte bzw. 20 % vom Gewichte der Beschickung durchgesetzt.

Der Bleistein vom Verschmelzen der melirten Erze wird in Kilns von 4 m Höhe, 2,30 m Länge und 1,20 m Breite (die älteren Kilns besitzen 4 m Höhe, 1,40 m Breite und 2,45 m Länge) auf 6 bis 7 % Schwefel abgeröstet und dann in 4 m hohen älteren Oefen mit trapezförmigem Querschnitt mit 5 % Kniest (kupferkieshaltiger Thonschiefer) und 10 % Erzschlacken auf den erwähnten Bleistein-Rohstein und auf Bleistein-Königs-kupfer verschmolzen.

Der Bleistein-Rohstein wird zusammen mit dem Kupferstein und mit Stein vom Verschmelzen der Verblaseschlacken (man gattirt 50 Th. Rohstein mit 25 Th. Bleistein-Rohstein und 25 Th. Verblaseschlackenstein) in den erwähnten Kilns geröstet. Auf 100 Th. rohen Stein setzt man 20 bis 30 Th. gerösteten Stein. In 12 Stunden werden 3 t Stein (geröstet und ungeröstet) auf 9 % Schwefel abgeröstet.

Der geröstete Stein wird in den oben S. 197 beschriebenen Flammöfen auf Spurstein verschmolzen.

Der Einsatz, welcher aus 2,50 t geröstetem Kupferstein, 0,25 t ungeröstetem Kupferstein und 0,25 t Kniest besteht, wird in 8 Stunden bei 55 % Steinkohlenverbrauch verarbeitet. In 24 Stunden werden 9 t Beschickung durchgesetzt. Die Schlacke enthält 2 bis 3 % Kupfer und wird beim Erzschnmelzen zugesetzt.

Der Spurstein wird durch eine 3- bis 4 malige Haufenröstung auf 4 bis 5 % Schwefel abgeröstet. 1 Haufen fasst 90 bis 100 t Stein und gebraucht 10 Raummeter Holz. Das erste Feuer dauert 3 Wochen, die folgenden Feuer je 1 bis 2 Wochen.

Der geröstete Spurstein wird in Einsätzen von 4,5 t in einem Flammofen von gleicher Beschaffenheit wie der Spurofen unter Zusatz von Kupferraffinierschlacken (bis  $\frac{1}{2}$  t) auf Schwarzkupfer verarbeitet (siehe S. 197). Der Prozess dauert 12 Stunden, der Brennstoffverbrauch beträgt 55 bis 57 % Steinkohle.

Das Rohkupfer enthält 92 bis 95 % Kupfer und 0,185 % Silber, die Schlacke vom ersten Ziehen 5 bis 6 % Kupfer, vom zweiten Ziehen 20 bis 25 % Kupfer. Dieselbe wird bei den Erzarbeiten zugesetzt.

In Brixlegg (Tyrol) werden Fahlerze und silberhaltige Kupferkiese in Haufen geröstet und dann in Schachtöfen auf Rohstein verschmolzen. Der Rohstein wird in Haufen geröstet und dann in Flammöfen auf concentrirten Stein verschmolzen. Der letztere wird zerkleinert, in Fortschaufelungsöfen tot geröstet und dann in Schachtöfen (Rundöfen) auf Schwarzkupfer verschmolzen.

In Bischofshofen (Salzburg) werden silberfreie arsenhaltige Kupferkiese mit 12,5 % Kupfer ungeröstet in Rund-Schachtöfen auf Rohstein mit 21 % Kupfer verschmolzen. Der letztere wird in Haufen geröstet und dann in Rund-Schachtöfen auf Spurstein mit 53 % Kupfer verschmolzen. Der Spurstein erhält 2 Feuer in Haufen und wird darauf in Flammöfen auf concentrirten Stein mit 76 bis 78 % Kupfer verschmolzen. Der concentrirte Stein wird zur Hälfte in Fortschaufelungsöfen geröstet und dann mit der anderen Hälfte ungerösteten Steins in Flammöfen auf Rohkupfer verarbeitet. Das Rohkupfer wird in Flammöfen raffinirt.

Zu Kedabeg im kaukasischen Russland<sup>1)</sup> (Gouvernement Elisabethopol) werden geschwefelte Kupfererze (Gemenge von Kupferkies, Covellin, Schwefelkies, Magnetkies, Zinkblende, Schwerspath und Quarz) mit durchschnittlich 7 % Kupfer (nach vorgängiger Röstung) in Flammöfen auf Stein verschmolzen, welcher letztere tot geröstet und dann in Schachtöfen auf Rohkupfer verarbeitet wird. Das Rohkupfer wird in Flammöfen raffinirt. Diese eigenthümliche Art der Ausführung des Processes ist durch die Preise der Brennstoffe, Naphta, bzw. Naphta-Rückstände, Anthracit, Holz und Holzkohlen gegeben. Als Brennstoff für den Flammofenbetrieb gebraucht man sowohl rohe Naphta als auch Naphta-Rückstände von Baku. Für den Betrieb der Schachtöfen benutzt man Anthracit vom Donetz und Holzkohle, welche in der Umgebung der Werke dargestellt wird. (Die Naphta kostet in Kedabeg per Pud 20 Kopeken, die Holzkohle 22 Kopeken, der Anthracit 35 Kopeken, das Holz 8 Kopeken.) Die Röstung der Erze geschieht für das feinere Klein in Gerstenhöfer-Oefen, für das gröbere Klein und die kleineren Stücke in mit den Schmelzflammöfen verbundenen Fortschaufelungsöfen mit geneigtem Heerde, für die gröbereren Stücke in Kilns. Der Schwefelgehalt der geröstesten Erze beträgt 6 bis 8 %.

<sup>1)</sup> G. Kölle, The Mineral Industry 1898, S. 246.

Fig. 163.

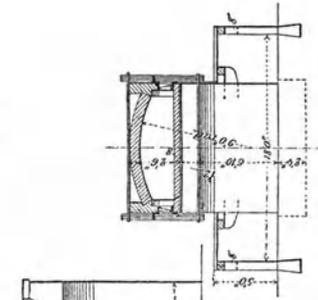


Fig. 162.

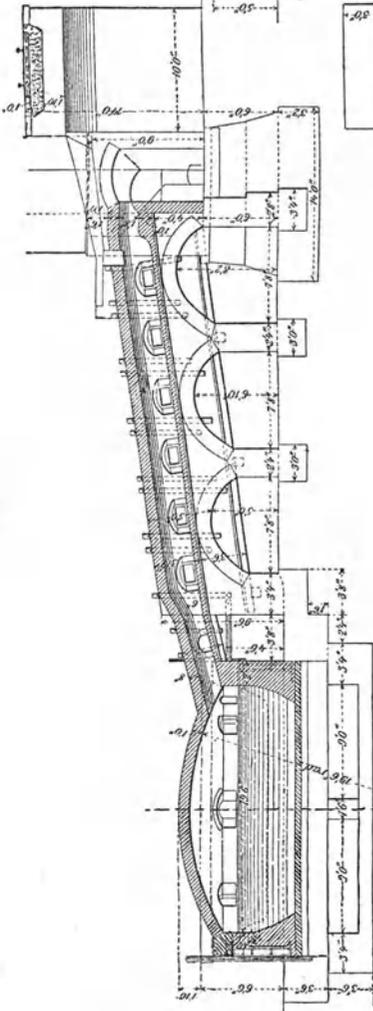


Fig. 164.

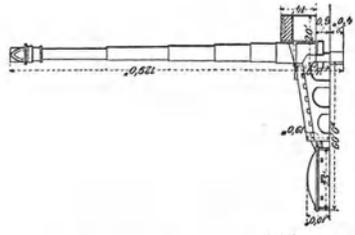
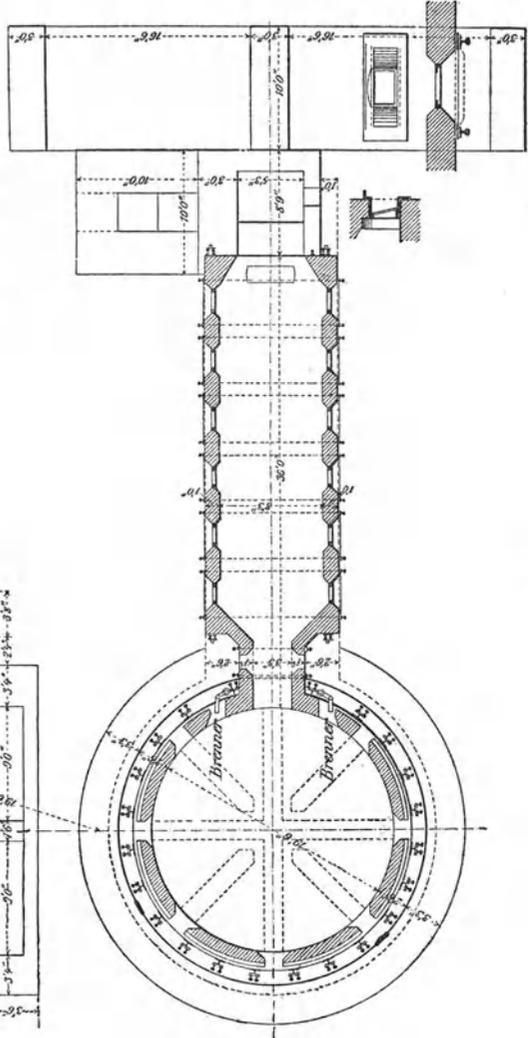


Fig. 161.



Der von Friedrich Siemens angegebene, durch Naphta geheizte Schmelzflamofen in Verbindung mit dem Fortschauflungs-Röstofen ist aus den Figuren 161 bis 164 ersichtlich. Fig. 161 stellt den Grundriss vom Schmelz- und Röstofen, Fig. 162 einen Vertical-Längsschnitt durch beide Ofen, Fig. 163 einen Vertical-Querschnitt durch den Röstofen und Fig. 164 eine Ansicht der Ofen-Anlage mit Schornstein dar. Die eingeschriebenen Zahlen bedeuten englisches Maass. Der Durchmesser der Schmelzflamöfen, deren 6 auf dem Werke vorhanden sind, beträgt 6 bis 6,7 m. Die Naphta gelangt zerstäubt durch die beiden in Fig. 161 ersichtlich gemachten Brenner in die Flamöfen und entzündet sich beim Austritt aus denselben. Die Flamme zieht an der inneren Seite des Ofens hin und gelangt dann durch den Röstofen, in welchem sie die Rösttemperatur aufrecht erhält, in den Schornstein.

Man erhält beim Verschmelzen der gerösteten Erze Kupferstein mit 23 bis 30% Kupfer, 38 bis 40% Eisen, 4 bis 5% Zink und 22% Schwefel sowie Schlacken mit 24 bis 30% Kieselsäure, 48 bis 50% Eisenoxydul, 3% Zinkoxyd, 12 bis 15% Baryumsulfat und 0,6 bis 0,8% Kupfer. In 24 Stunden werden in einem Ofen 1800 Pud (29 484 kg) geröstetes Erz bei einem Verbrauch von 280 bis 300 Pud (4586 bis 4914 kg) Naphta verschmolzen. Der Kupferstein wird zuerst in Kilns und dann in Haufen bis auf 3% Schwefel abgeröstet und dann in dreiförmigen Schachtöfen von 4,267 m Höhe auf Rohkupfer verschmolzen. Als Brennstoff bzw. Reductionsmittel gebraucht man sowohl Anthracit als auch Holzkohle. Auf 100 Pud gerösteten Stein verbraucht man 20 bis 22 Pud Anthracit oder 38 bis 42 Pud Holzkohle. Man erhält Rohkupfer (Schwarzkupfer) mit 88 bis 90% Kupfer, eine geringe Menge (4 bis 5% vom Gewichte des gerösteten Steins) Dünstein mit 50 bis 60% Kupfer und Schlacken mit 0,8 bis 0,9% Kupfer. Das Rohkupfer gelangt zum Raffiniren im Flamofen. Der Dünstein wird nach vorgängiger Haufenröstung beim Verschmelzen der gerösteten Erze zugesetzt. Die Schlacke wird theils beim Erz- und Rohkupferschmelzen zugeschlagen, theils abgesetzt.

### **Die Kupfergewinnung mit Hülfe des Converter-Prozesses oder des Kupfer-Bessemer-Prozesses.**

Der Kupfer-Bessemer-Prozess ist kein selbstständiger Kupfergewinnungsprozess, sondern bezweckt die Gewinnung von Rohkupfer aus Kupfersteinen, welche letztere mit Hülfe des deutschen, des englischen oder des deutsch-englischen Prozesses aus Erzen hergestellt worden sind. Erze eignen sich nicht für den Converter-Prozess, weil dieselben in Folge ihres hohen Eisengehaltes sowie in Folge der Beimengung von kieseligen und erdigen Gangarten so grosse Schlackenmengen liefern würden, dass dieselben durch die Wärme, welche durch die Oxydation der Schwefel-

metalle im Converter entwickelt wird, nicht flüssig erhalten werden könnten und ausserdem auch das Futter des Converters zu stark angreifen würden.

Der Kupfer-Bessemer- oder Verblaseprozess ist, wie schon oben erwähnt, ein abgekürzter englischer Prozess der Kupfergewinnung aus dem Stein. Derselbe beruht darauf, dass ein in flüssigen Kupferstein eingepresster Windstrom die Schwefelmetalle des Kupfers und Eisens unter Entbindung von Schwefliger Säure in Kupferoxydul und Eisenoxydul verwandelt. Das Kupferoxydul zerlegt sich mit noch unzersetztem Schwefelkupfer in Kupfer und Schweflige Säure, während das Eisenoxydul durch die Kieselsäure des Converter-Futters verschlackt wird. Die durch die Oxydation der Schwefelmetalle, besonders durch die Bildung von Schwefliger Säure und Eisenoxydul entwickelte Wärme reicht hin, die Massen während des Prozesses flüssig zu erhalten. Bläst man hinreichend lange, so erhält man Rohkupfer und Schlacke; unterbricht man den Prozess früher, so erhält man einen kupferreichen Kupferstein und Schlacke. Aus Kupfersteinen, welche nur geringe Mengen Kupfer enthalten, gewinnt man nicht direct Rohkupfer, weil sich hier eine zu grosse, nicht flüssig zu erhaltende Schlackenmenge bildet. In diesem Falle unterbricht man den Prozess, sobald eine gewisse Schlackenmenge entstanden ist, und erhält so einen kupferreichen Stein, welchen letzteren man dann entweder sofort in dem nämlichen Converter oder durch einen zweiten Converter-Prozess auf Rohkupfer verarbeitet. Da durch die Verarbeitung kupferarmen Steins auf kupferreichen Stein das theure Quarzfutter des Converters sehr stark angegriffen wird, auch eine verhältnissmässig grosse Menge von Kupfer in die Schlacke geht, so zieht man es gegenwärtig in der Mehrzahl der Fälle vor, Kupferstein von mindestens 45 % Kupfergehalt nach dem deutschen oder englischen oder deutsch-englischen Prozess zu erzeugen und denselben in einer Operation im Converter auf Rohkupfer zu verarbeiten. Bei Stein von niedrigem Kupfergehalte (15 bis 35 %) bläst man, bis er gegen 60 bis 70 % Kupfergehalt erreicht hat, entfernt dann die Schlacken, setzt eine neue Menge Stein zu und bläst nun auf Kupfer von 99 % Kupfergehalt.

Die Nachtheile des Prozesses sind die rasche Zerstörung des Converter-Futters und die Nothwendigkeit der Verarbeitung der bei demselben fallenden kupferreichen Schlacken.

Der dem Converterprozesse zu unterwerfende Stein wird entweder in Schachtöfen (Cupolöfen) umgeschmolzen und dann durch Eisenrinnen, welche mit einem Gemenge von Quarz und Thon ausgefüttert sind, in die Converter eingelassen, oder er wird ohne Umschmelzen aus den Schachtöfen oder Flammöfen, welche den Stein erzeugen (Röros), in die Converter gegossen.

Die Apparate, in welchen der Prozess ausgeführt wird, sind entweder nach Art der Bessemer-Converter construirt oder sie sind drehbare

Cylinder. In der neuesten Zeit ist auch ein kugelförmiger Converter vorgeschlagen worden.

Die nach Art der Bessemer-Converter construirten Apparate unterscheiden sich von den eigentlichen Bessemer-Convertern durch ihren geringeren Fassungsraum — sie nehmen zu Anfang des Betriebes 1 bis 5 t Kupferstein auf, während die Bessemer-Converter gegen 10 t Roheisen aufnehmen — und durch die Lage der Windeinströmungsöffnungen. Die letzteren liegen bei den eigentlichen Bessemer-Convertern im Boden, bei den Kupfer-Bessemer-Convertern seitlich in einem bestimmten Abstände vom Boden. Bei der Herstellung von Flusseisen aus Roheisen ist stets eine homogene Masse in den Convertern, welche durch die Oxydation von Silicium, Kohlenstoff und Eisen bzw. Phosphor in allen ihren Theilen

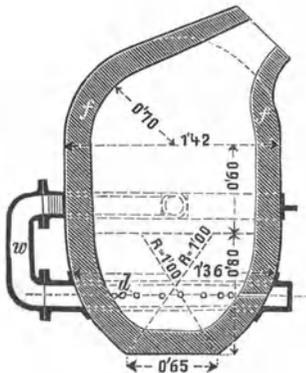


Fig. 165.

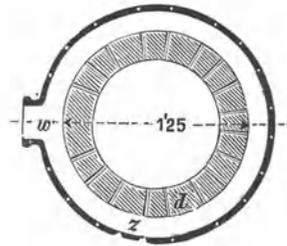


Fig. 166.

gleiche Mengen von Wärme entwickelt. Ein Erstarren gewisser Theile derselben ist daher ausgeschlossen. Bei der Verarbeitung des Kupfersteins im Converter dagegen wird die Wärme durch die Oxydation der Schwefelmetalle entwickelt und das durch die Reaction der Oxyde auf die unzersetzten Schwefelmetalle entstandene Kupfer sammelt sich auf dem Boden der Converter an. Wollte man nun den Wind durch den Boden des Converters einleiten, so müsste derselbe erst das dort befindliche flüssige Kupfer durchdringen, ehe er in den flüssigen Stein kommt. Das Kupfer würde theilweise zu Oxydul oxydirt werden. Hierbei werden aber so geringe Wärmemengen entwickelt, dass sehr bald ein Erstarren des Kupfers eintreten und dadurch der Prozess zum Stillstand kommen würde. Es ist dies der Grund, weshalb lange Zeit hindurch die Versuche der Verarbeitung des Kupfersteins im Bessemer-Converter gescheitert sind. Erst Manhès gelang es, den Prozess dadurch ausführbar zu machen, dass er die Formen seitlich über dem höchsten Niveau des sich bei dem Prozess ausscheidenden Kupfers anbrachte.

Die Einrichtung des ursprünglichen Converters von Manhès zu Eguilles ergibt sich aus den vorstehenden Figuren 165 und 166. Der

Converter ist 2 m hoch und hat an der weitesten Stelle 1,4 m Durchmesser. Die Formen d liegen 15 cm über dem Boden und sind 12 bis 15 mm weit. Die Zahl derselben beträgt 20. Dieselben werden dadurch hergestellt, dass man das aus feuerfestem Quarz, welcher durch Beimengung von Thon plastisch gemacht ist, hergestellte, noch nicht getrocknete feuerfeste Futter f des Converters mit einem spitzen Rundeisen durchsticht. Die Windeinströmungsöffnungen liegen in einer Ebene und sind central gerichtet. Das Futter f ist am Boden 30 cm stark, an dem unteren Theil der Seitenwände 25 cm stark und im oberen Theile des Converters nur 15 cm stark. w ist das mit dem Converter drehbare Windleitungsrohr; z ist der um den Converter herumlaufende Windkasten, aus welchem die Luft durch die Düsen d in den Ofen bzw. in die flüssigen Massen strömt. Jeder Düse entspricht eine Oeffnung im Windkasten, welche durch einen Eisenpfropfen verschlossen gehalten wird. Es lassen sich nach dem Herausziehen des Pfropfens Verstopfungen der Düsen beseitigen. Die Windpressung bei Convertern dieser Art beträgt 300 bis 500 mm Quecksilbersäule.

In Amerika hat man die Abmessungen der Converter und damit auch die Windpressung vergrößert, wie die nachstehende Tabelle darlegt:

Name des Werkes	Höhe m	Durch- messer in m	Zahl der Formen	Wind- pressung in mm Queck- silbersäule
Parrot works <sup>1)</sup> bei Butte (Montana)	2,590	1,524	16	575
Anaconda <sup>1)</sup> (Montana)	3,048	1,828	16	679
Great Falls <sup>1)</sup> (Montana)	3,962	2,133	16	836
Aguas calientes <sup>2)</sup> (Staat Pachuca, Mexico)	4,876	2,438	15	—

Die grösseren Converter wendet man für kupferarmen Stein, die kleineren für kupferreichen Stein an.

Der Converter auf den Parrot works (aus Schmiedeeisen) ist in der nachstehenden Fig. 167 dargestellt<sup>3)</sup>. Die Fassungskraft desselben beträgt zu Anfang des Betriebes 1134 kg Kupferstein, nach Ausweiten des Futters im Maximum 4082 kg.

Der Anaconda-Converter<sup>4)</sup> ist durch die Figuren 168 bis 171 erläutert. Die Vorrichtungen zur Drehung desselben durch hydraulischen Druck sind aus den Figuren 172 bis 175, die Ständer zum Tragen desselben aus den Figuren 176 bis 179 ersichtlich. Der Einsatz beträgt zu Anfang des Betriebes 3175 kg Kupferstein, nach Ausweitung des Futters im Maximum 7711 kg.

<sup>1)</sup> Peters S. 529.

<sup>2)</sup> Hixon S. 86.

<sup>3)</sup> Peters l. c. S. 531.

<sup>4)</sup> Hixon, Notes on Lead and Copper Smelting 1897.

Der oben angegebene Converter von Great Falls nimmt 4536 bzw. 9979 kg Kupferstein auf.

Der Converter zu Aguas calientes<sup>1)</sup> ist in den Figuren 180 und 181 dargestellt. Der Betrieb desselben beginnt mit 3,628 t armem Kupferstein. Der Einsatz wird durch weitere Zusätze von Stein bis auf 18 t gebracht.

Der Körper dieser sämtlichen Converter besteht aus Schmiedeeisen.

Ein Converter mit drei flachen Wänden und einer gewölbten Wand ist von Stalman angegeben worden und hat eine Zeit lang in Anaconda und Brooklyn in Anwendung gestanden, ist aber gegenwärtig durch die Converter mit gewölbten Seitenwänden verdrängt worden. Die äussere Ansicht desselben ist aus Fig. 182 ersichtlich.

Der Windkasten umfasst die flache Vorderseite und die beiden flachen Seitenwände des Converters. Durch diese Construction des Converters ist man in der Lage, sowohl den Wind an die verschiedensten Stellen desselben hinleiten als auch durch geeignete Drehung des Converters die Dicke des über den Formen befindlichen Theiles der flüssigen Massen verringern bzw. verstärken zu können. Gewöhnlich sind nur die an der Vorderseite des Converters befindlichen Formen in Gebrauch. Die an den beiden Seitenwänden befindlichen Formen wendet man nur an, wenn ein Theil des Futters des Converters durch das Aufwallen der flüssigen Massen ausgefressen ist. In diesem Falle entfernt man nicht die flüssigen Massen aus dem Converter, wie es andernfalls geschehen müsste, sondern man stellt nur die Windzufuhr an der dem weggefressenen Theile des Futters gegenüberliegenden Seite ein. In Folge dessen hört das Wallen daselbst auf und man kann mit dem Betriebe bis zum Fertigblasen des Kupfers fortfahren, bzw. nach beendigtem Blasen die verletzte Stelle ausbessern. Während des Einstellens der Windzufuhr an irgend einer Seite müssen dann die Formen an den andern Seiten aushelfen. Die Hinterseite des Converters ist so gekrümmt, dass sie der Aufwallungcurve entspricht, wodurch die Beschädigung des Futters durch Aufwallen an dieser Seite auf das geringste Maass beschränkt ist. Auch das Auswerfen von flüssigen Massen aus dem Halse des Converters ist durch die Construction desselben erheblich beschränkt, indem dieselben an die obere Wand des Converters anstossen und dann zum grösseren Theile in denselben zurückfallen.

Die Converter, welche die Gestalt von drehbaren Cylindern besitzen, sind durch Manhès und David construirt worden. In denselben können Kupfersteine von mittlerem Kupfergehalt (26 ‰), allerdings mit einem verhältnissmässig geringen Ausbringen, direct auf Kupfer verarbeitet werden. Die Einrichtung eines derartigen Cylinders ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 183 und 184. Die Formen liegen an der einen Seite des Cylinders. Der Windkasten w ist mit dem Cylinder drehbar. Hier-

<sup>1)</sup> Hixon l. c. S. 85.

Fig. 170.

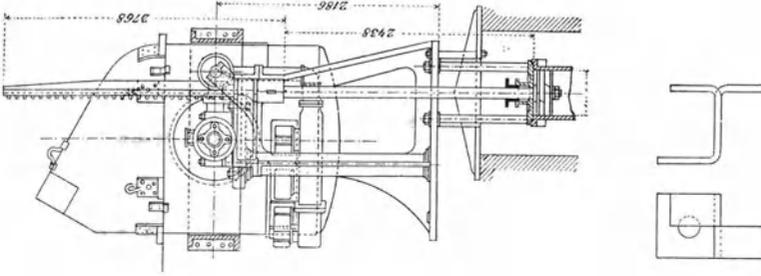


Fig. 169.

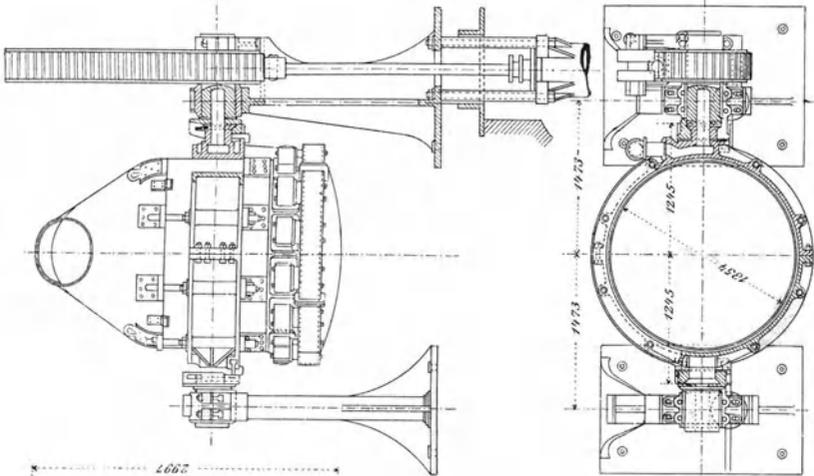


Fig. 171.

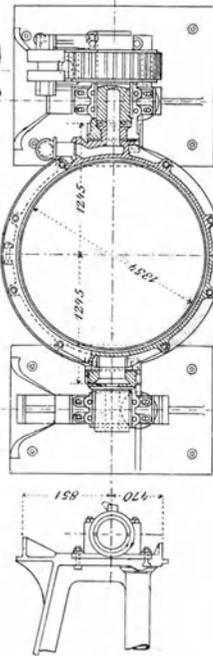


Fig. 167.

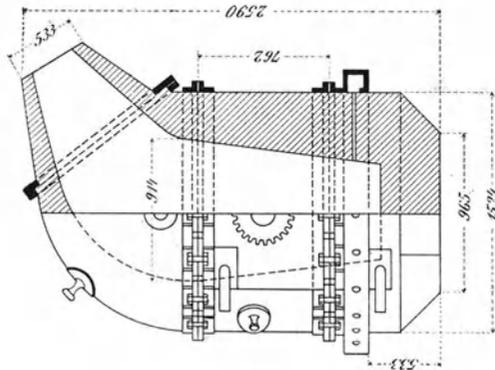
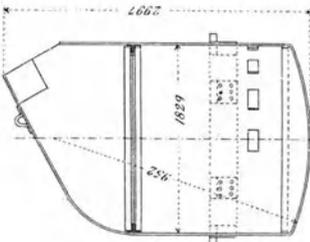


Fig. 168.



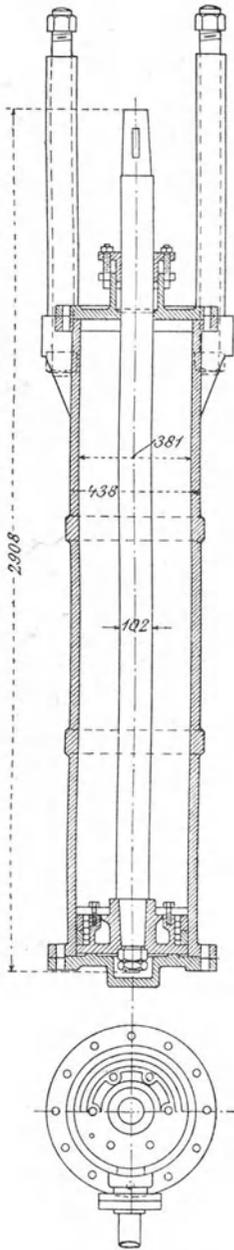


Fig. 172 und 173.

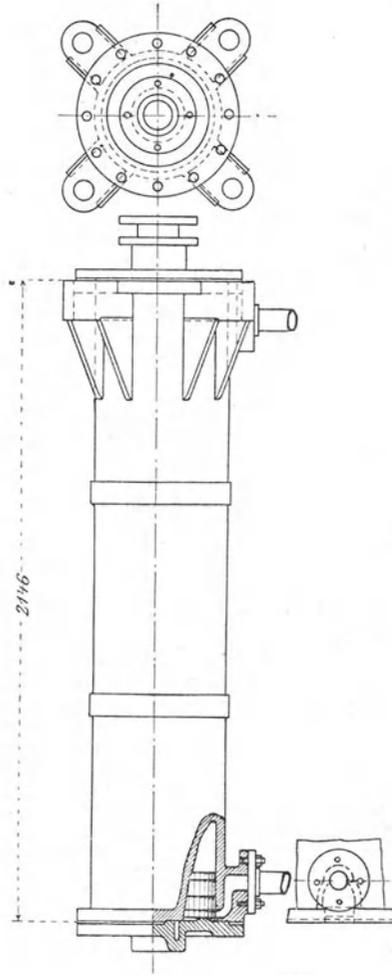


Fig. 174.

durch ist es ermöglicht, bei passender Drehung des Cylinders den Gebläsewind immer in den geschmolzenen Stein zu leiten, so dass kein Kupferstein der Oxydation entgeht. Bei Anwendung des Bessemer-Converters sammelt sich nämlich bei der Verarbeitung von kupferarmem Stein auf dem Boden des ersteren ein concentrirter Stein an, welcher bei

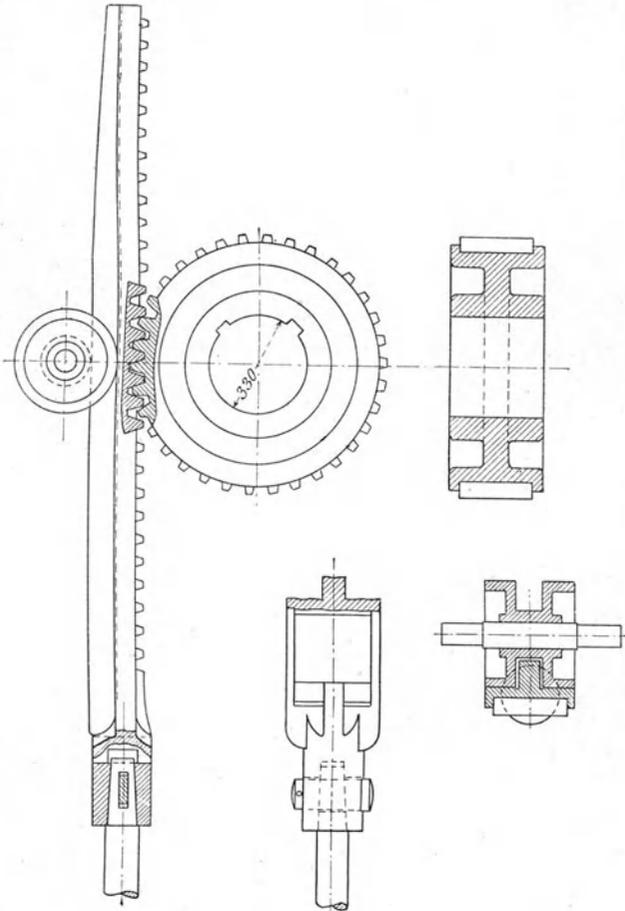


Fig. 175.

seiner geringen Menge nicht über das Niveau der Düsen emporsteigen kann und deshalb der oxydirenden Einwirkung des Gebläsewindes entgeht. Man erhält deshalb in einem solchen Falle nicht Rohkupfer, sondern Kupferstein. Durch Anwendung des gedachten Cylinders ist dieser Uebelstand beseitigt, da man durch Drehung des Cylinders den Wind an jede gewünschte Stelle hinleiten kann. Man arbeitet in diesen Cylindern mit 250 bis 380 mm Quecksilbersäule Windpressung.

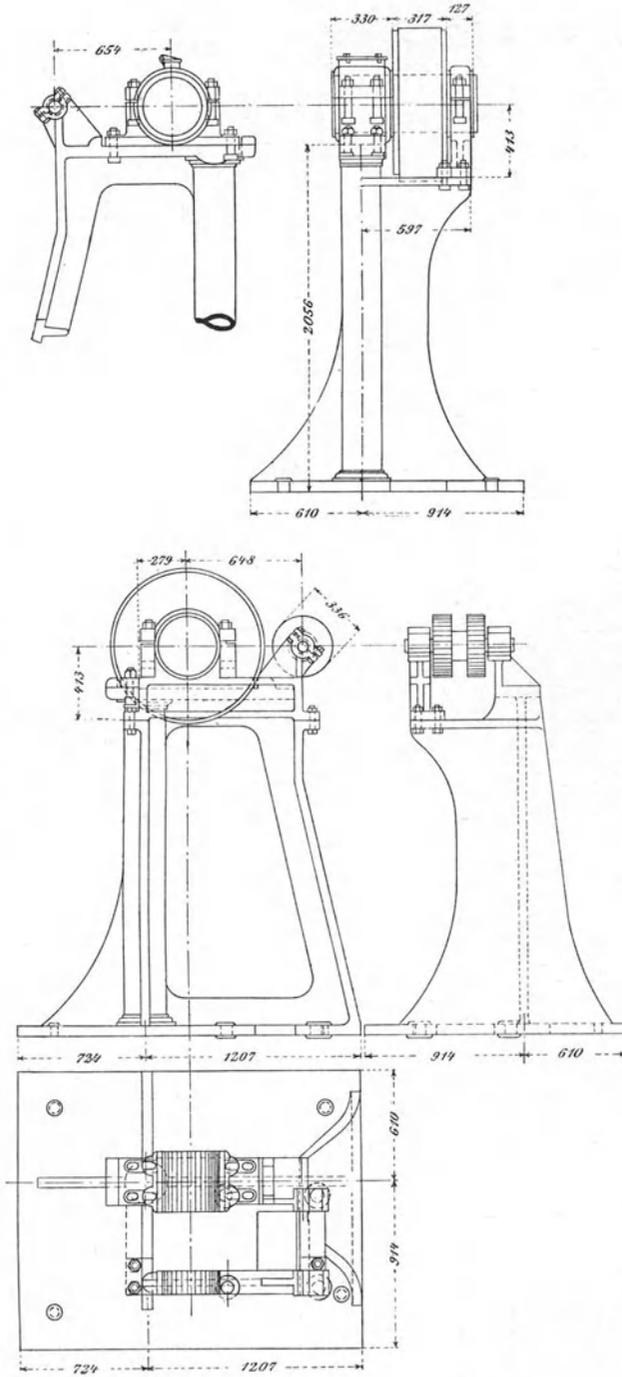


Fig. 176 bis 179.

Ein auf der Copper Queen Mine in Arizona in Anwendung stehender cylindrischer Converter ist aus den Figuren 185 und 186 ersichtlich<sup>1)</sup>. Der ursprüngliche Einsatz beträgt 1814 kg Stein mit 51 0/0 Kupfer, der Maximaleinsatz (nach dem Ausweiten des Futters) 4536 kg Stein. Die Zahl der Formen beträgt 11, die durchschnittliche Windpressung beträgt 287 mm Quecksilbersäule.

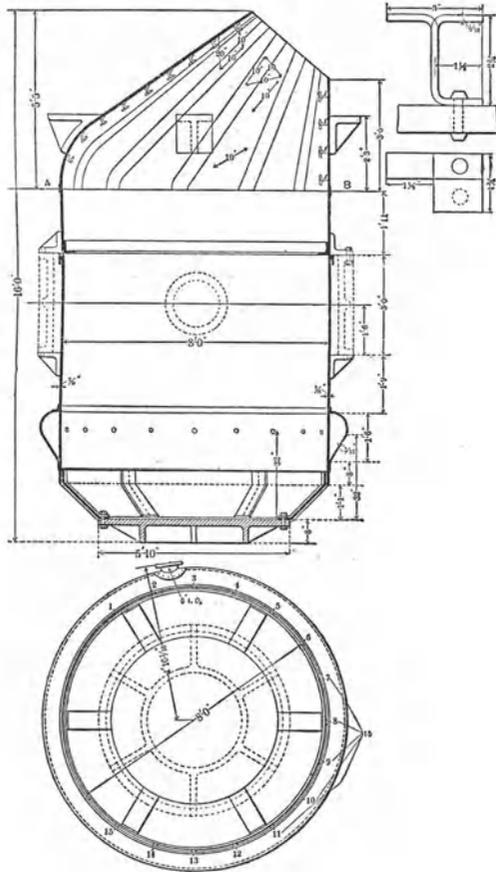


Fig. 180 und 181.

Ein kugelförmiger Converter, Séleeteur genannt, ist von M. Paul David angegeben und zu Eguilles in Frankreich in Betrieb gesetzt worden<sup>2)</sup>. Derselbe soll aus Kupferstein gleichzeitig einerseits Bottoms oder Bodenkupfer, welches Product beim englischen Prozess erhalten wird, und andererseits reines Kupfer herstellen. Die Einrichtung desselben ergibt

<sup>1)</sup> Peters, l. c. S. 533 u. 534.

<sup>2)</sup> Annales des Mines 1898, Tome XIII p. 621.

sich aus den Figuren 187, 188, 189. Derselbe ist dadurch charakterisirt, dass er die Gestalt einer Kugel besitzt, welche mit einer seitlichen Tasche versehen ist, dass er sich um eine geneigte Axe drehen lässt und dass der Wind nicht seitlich, sondern durch gegen die Verticale geneigte Formen im Boden des Converters eingeführt wird.

A ist der aus Eisenblech hergestellte mit einem sauren Futter versehene Converter, welcher 1500 kg Kupferstein zu fassen vermag. An

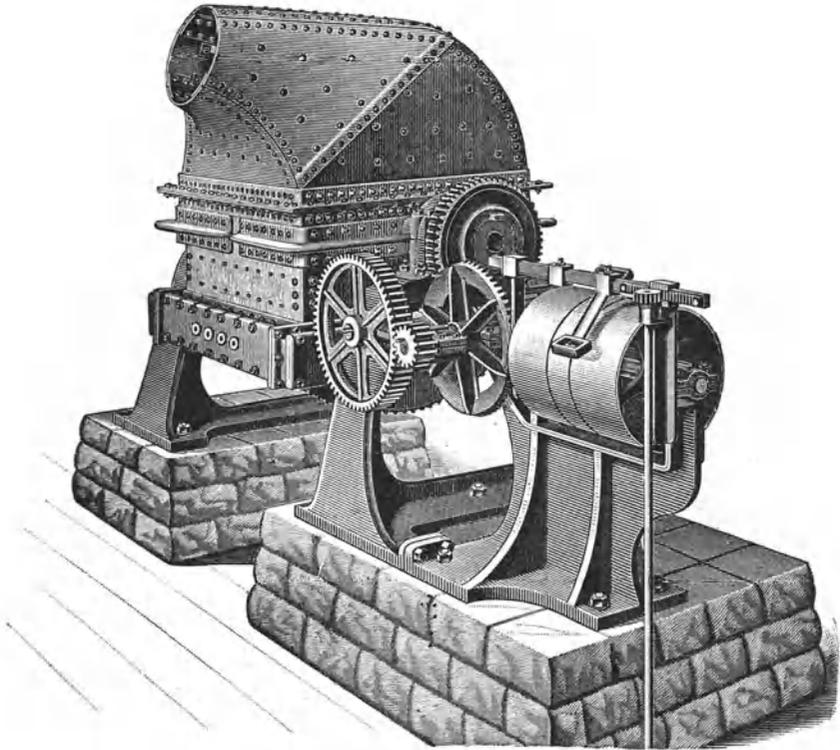


Fig. 182.

dem Boden desselben ist der aus Eisenblech hergestellte Windkasten befestigt, in welchen durch die hohle Axe d und die Leitung c (Fig. 189) Gebläsewind eingeführt wird. In dem Boden des Windkastens sind Oeffnungen w in solcher Anordnung und Neigung angebracht, dass man Eisenstangen durch dieselben einführen und mit Hülfe derselben in dem Bodenfutter des Converters die Windformen c herstellen kann. b ist die aus Eisenblech hergestellte seitlich an den Converter angeschraubte Tasche zur Aufnahme der Bottoms. Dieselbe ist durch einen Canal f mit dem Converter verbunden und besitzt zwei Oeffnungen g und h (Figur 188), welche mit Hülfe des Hebels r (Fig. 187 u. 188) verschlossen bzw. geöffnet

werden können. Die obere Oeffnung g dient zum Reinigen, Oeffnen und Verschliessen des Canals f, die untere zum Ausgiessen des in der Tasche angesammelten Metalles. Die Tasche, deren Grösse von der Menge des in derselben anzusammelnden Metalles (Bottoms) abhängt, hat eine derartige Stellung zum Converter, dass das in derselben angesammelte Metall in keiner Lage des Converters in denselben zurückfliessen kann. Der Apparat hat einen auf 2 Rollen m ruhenden Laufkranz l. Diese Rollen sowohl wie die hohle Welle d (Fig. 189) stützen sich auf das fahrbare Gestell i. Der Converter lässt sich mit Hülfe der Schnecke o und des an der hohlen Axe d befestigten Zahnrades n um die geneigte Axe d x (Figur 189) drehen und in die verschiedenen erforderlichen Stellungen bringen.

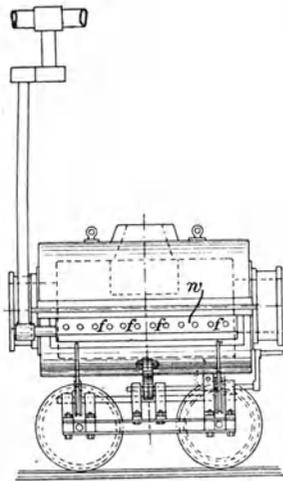


Fig. 183.

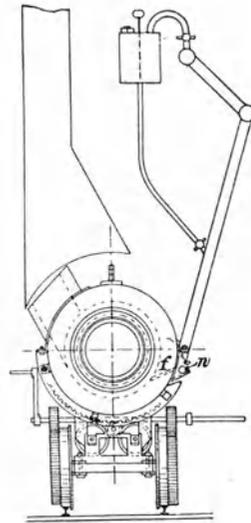


Fig. 184.

In Folge der Lage der Formen muss der Wind die ganze im Converter befindliche Masse durchstreichen, welche letztere in eine drehende Bewegung versetzt werden soll. Die in Berührung mit den Formen befindlichen Theile der geschmolzenen Masse werden durch die drehende Bewegung fortwährend erneuert, so dass die Bildung von Ansätzen an den Formen oder eine Verstopfung derselben ausgeschlossen werden soll.

Ein Urtheil über den Werth dieses neuen Converters lässt sich zur Zeit noch nicht fällen. Die Betriebsweise desselben ist weiter unten dargelegt.

Die sämtlichen Converter geben beim Betriebe die entbundenen Dämpfe in Hauben oder Rauchmäntel ab, welche mit einem System von Flugstaubcanälen zum Auffangen der metallischen Theile der Dämpfe und des Flugstaubs verbunden sind.

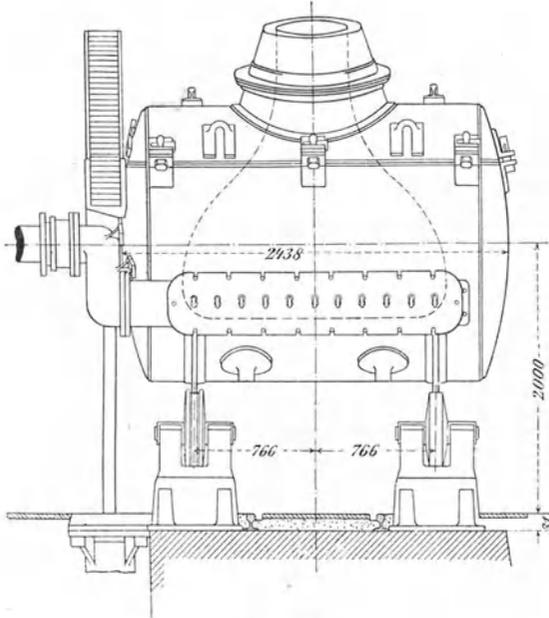


Fig. 185.

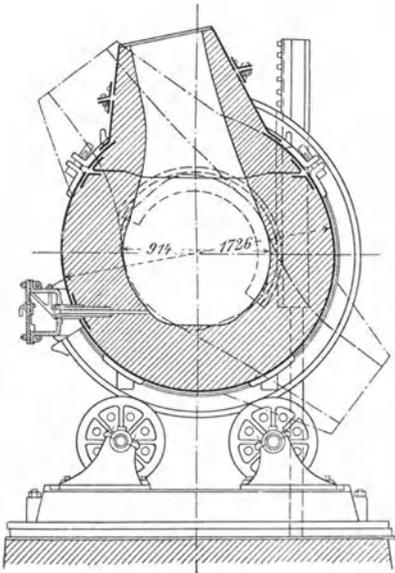


Fig. 186.

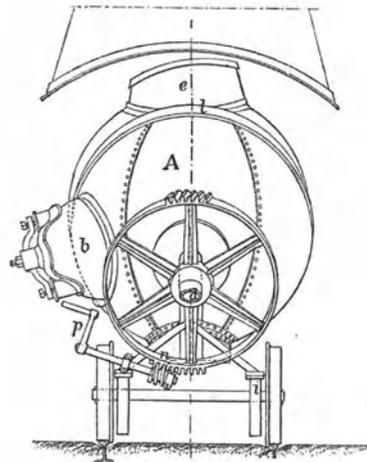


Fig. 187.

Die Converter von der Gestalt der Bessemer-Converter bestehen gegenwärtig aus 3 Theilen, dem Helm, dem mittleren Theil und dem Boden. An dem letzteren ist ein gusseiserner Ring befestigt, welcher den Windkasten bildet. Die gedachten einzelnen Theile des Converter sind durch Flantschen (aus Gusseisen) und Schraubenbolzen mit einander verbunden. Die Dichtung zwischen den Flantschen besteht aus Asbest. Die Stärke des Eisenblechs, aus welchem der Converter besteht, hängt von der Grösse desselben ab. Für die Converter mittlerer Grösse (Butte, Anaconda) beträgt die Blechstärke des Bodens und des mittleren Theiles derselben 0,0076 m, des Helms 0,0064 m.

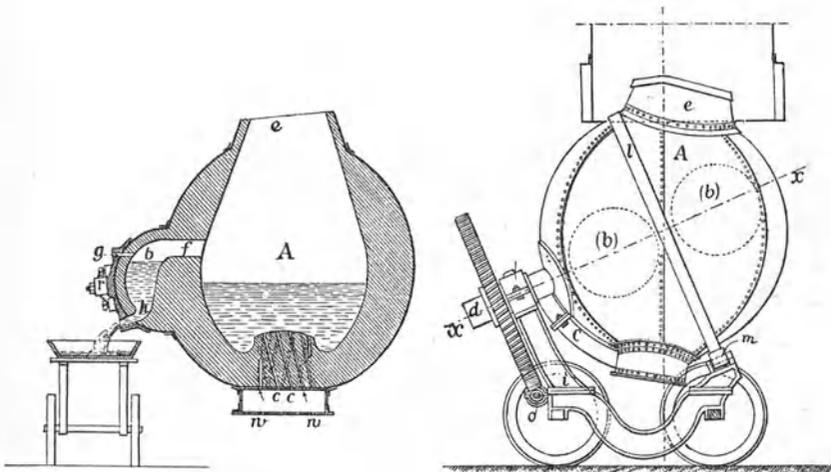


Fig. 188.

Fig. 189.

Das Futter des Converter wird aus möglichst reinem Quarz hergestellt, welcher mindestens bis Bohnengrösse zu zerkleinern und dann mit soviel Thon anzumengen ist, als das Zusammenhalten desselben erfordert. Alle Versuche, das Futter aus anderen Materialien herzustellen, sind gescheitert, wie ja auch aus dem Umstande erklärlich ist, dass der Quarz als Verschlackungsmittel für das Eisen unbedingt nothwendig und durch kein anderes Material ersetzbar ist. Die beim Zerkleinern des Quarzes fallenden Stücke sowohl als auch das hierbei erhaltene Pulver werden mit Thon gemischt. Auf den Parrot works besteht das Futter aus 83 Raumtheilen Quarz und 17 Raumtheilen Thon. Der in Anaconda verwendete Thon ist zusammengesetzt wie folgt:

Si O <sub>2</sub>	=	66 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	18,5
Fe	=	3,1
Ca O	=	2,9
H <sub>2</sub> O	=	8,4

Das Futter wird nach dem Abschrauben des Helms um um Schablonen eingestampft und durch ein Holz- oder Kohlenfeuer getrocknet. Dann wird der Converter auf die ihn beim Betriebe tragenden Ständer gesetzt. Ein Converter hält bis 12 Einsätze aus (im Durchschnitt 9). Das Kippen des Converters wird durch einen hydraulischen Kolben bewirkt, an dessen Stange eine Zahnstange angeschlossen ist. (Siehe Fig. 169, 170, 173, 175 auf S. 227 bzw. S. 229.) Der hydraulische Druck wird durch eine Plunsker-Pumpe hervorgerufen. Auf den Parrot works beträgt dieser Druck 180 Pfund auf den Quadratzoll = 941 mm Quecksilbersäule.

Der Winddruck für den Converter beträgt bei mittlerer Grösse desselben je nach der Natur des Steins und der Grösse des Einsatzes 550 bis 850 mm Quecksilbersäule.

Für continuirlichen Betrieb vereinigt man gewöhnlich 3 Converter. Von denselben sind 2 im Betriebe, während der dritte mit einem neuen Futter versehen wird.

Die zum Betriebe einer derartigen Converter-Gruppe (2 sind in fortwährendem Betriebe) erforderliche Kraft auf den Parrot works, wo man mit derselben in 24 Stunden gegen 29484 kg Rohkupfer aus Stein von 55 % Kupfergehalt gewinnt, berechnet sich nach Peters wie folgt:

Compressor	100 HP
Blower (zum Umschmelzen des Steins im Cupolofen)	15 -
Kollermühle zum Zerkleinern des Quarzes, Krahn zum Ausheben des Converters und hydraulischer Motor zum Kippen d. Converters	10 -
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	Summe 125 HP.

Die Kosten für die Anlage einer derartigen Converter-Gruppe nebst Umschmelzofen und Maschinen belaufen sich nach Peters (l. c.) in Montana auf 28475 Dollars.

Der Compressor auf den Parrot works für 3 Converter liegt horizontal und besteht aus einer Compoud-Corliss-Maschine mit Dampfcylindern von 0,457 bzw. 0,812 m Durchmesser und 1,066 m Kolbenhub, sowie einem Gebläsecylinder von 1,066 m Durchmesser und 1,066 m Hublänge des Kolbens. Bei einem durchschnittlichen Winddruck von 11 Pfund per Quadratzoll gleich 575 mm Quecksilbersäule sind 100 HP. erforderlich.

Das Einführen des flüssigen Einsatzes in den Converter geschieht am billigsten direct aus den Schachtöfen oder Flammöfen, welche den Stein erzeugen bzw. mit Hülfe von Giessschaalen, welche mit ihrem flüssigen Inhalt durch Krahne von den Oefen nach dem Converter transportirt werden. Wo eine derartige Art der Füllung nicht möglich ist, wird der

Stein in Schachtöfen, welche in passender Stellung zu den Convertern angebracht sind, umgeschmolzen. Derartige Oefen (Cupol-Oefen) sind cylindrisch und auch wohl mit einem Wassermantel versehen. Ihr Durchmesser beträgt in der Formebene gegen 1 m. Der Koksverbrauch beim Umschmelzen beträgt 7,5 bis 10 % vom Gewicht des Steins. Ein Cupol-Ofen, welcher in 24 Stunden gegen 60 t Stein durchsetzt, erfordert in der 12stündigen Schicht 3 Mann Bedienung. Beim Umschmelzen reichert sich der Stein, hauptsächlich in Folge des Verlustes an mechanisch eingeschlossener Schlacke, um einige Procente an Kupfer an. Der so umgeschmolzene Stein wird durch ein eisernes Gerinne, welches mit einem Gemenge von Quarz und Thon gefüttert ist, in den in horizontale Stellung gebrachten Converter eingelassen.

Die Grösse des Einsatzes zu Anfang des Betriebes schwankt je nach der Natur des Steins und der Grösse des Converters zwischen 1000 und 4500 kg Stein. Grundsätzlich wendet man für reichere Steine kleinere Converter an als für arme Steine. Bei der Verarbeitung reicher Steine in grossen Convertern bildet sich leicht eine körnige Schlacke, welche nicht abgossen werden kann.

Mit dem Wegfressen des Futters durch das Eisen vergrössert sich der Einsatz und steigt bei 50 bis 55 % Kupfergehalt des Steins bei 1000 kg Anfangssatz auf 4000 kg, bei 3000 kg auf über 7500 kg, bei 4500 kg auf 9900 kg.

Die Regel ist, den Stein in dem nämlichen Converter auf Kupfer zu verblasen. Enthält der Stein 50 bis 55 % Kupfer und mehr, wie es für die meisten amerikanischen Kupferwerke (Ausnahme Aguas calientes) zutrifft, so wird er direct auf Rohkupfer verblasen; ist er dagegen ärmer (Aguas calientes, Rööros, Italien, Frankreich mit 15 bis 35 %), so wird er zuerst durch das Verblasen (meist bis auf 70% Kupfergehalt) angereichert (wobei gewöhnlich mehrere Chargen nachgesetzt werden), und dann im unmittelbaren Anschluss hieran in dem nämlichen Converter auf Kupfer verblasen.

Beim Verblasen auf Kupfer aus reicherm Stein (von 45 % an) unterscheidet man 2 Perioden. Die erste ist mit der Entfernung des Eisens beendet. Die zweite beginnt nach der Entfernung des Eisens und ist mit der Bildung des Rohkupfers beendet. Die erste Periode dauert bei frischem Futter 30 Minuten, bei ausgefressenem Futter bzw. vergrösserten Einsätzen bis 50 Minuten. Die zweite Periode nimmt ebenfalls 30 bzw. 50 Minuten in Anspruch.

Sofort nach dem Blasen erscheint eine gelbe Flamme und ein weisser Rauch von Schwefelsäure-Anhydrid und Schwefliger Säure. Das Eisen ist oxydirt und verschlackt, sobald der grünliche Rand der Flamme in ein helles Blau übergeht<sup>1)</sup>. Man kehrt nun den Converter um und lässt die

<sup>1)</sup> Peters, l. c., S. 556.

entstandene Schlacke abfliessen. Man setzt, wenn der Einsatz kalt geworden sein sollte, etwas kupferarmen Stein zu. Durch die Oxydation des in demselben enthaltenen Eisens und Schwefels wird der Einsatz wieder auf die erforderliche Temperatur gebracht. Nachdem der Converter wieder in die aufrechte Lage gebracht ist, setzt man das Blasen bis zur Bildung von Rohkupfer fort. Die Flamme ist in der zweiten Periode bläulich weiss. Der Eintritt der Gaare giebt sich dadurch kund, dass kleine Kupferkugelchen emporgeworfen werden und in der Flamme erscheinen. Man kehrt nun den Converter um und lässt das Rohkupfer in gusseiserne oder kupferne, am Boden mit einer Eisenplatte versehene Formen laufen. In Anaconda lässt man das Rohkupfer in Giesspfannen laufen und transportirt es im flüssigen Zustande in kippbare Raffinir-Flammöfen, in welchen es raffinirt wird. Wird zu lange geblasen, so entsteht Kupferoxydul und veranlasst durch seine Einwirkung auf noch unzersetztes Schwefelkupfer ein starkes Aufschäumen der Massen im Converter. Durch Zusatz von rohem Stein lässt sich das überblasene Kupfer wieder in den normalen Zustand zurückführen. Der ganze Prozess dauert je nach der Aufnahmefähigkeit des Converters für Stein 60 bis 100 Minuten. Mit einem Satze von 3 Convertern werden täglich im Durchschnitte 32 Einsätze verarbeitet und aus Kupferstein von dem gedachten Kupfergehalt 32 bis 33 t Rohkupfer hergestellt.

Das Futter wird durchschnittlich nach dem neunten Einsatze erneuert.

Das Kupfer ist verhältnissmässig rein und wird bei einem gewinnbaren Silber- bzw. Goldgehalte auf vielen Werken in Anodenform gegossen und der Elektrolyse unterworfen. Auf den Anaconda works, wo derartiges Kupfer der Raffination bzw. Scheidung mit Hülfe der Elektrolyse unterworfen wird, schwankte nach Peters<sup>1)</sup> der Kupfergehalt desselben zwischen 99,05 und 99,18 %, der Silbergehalt zwischen 79,40 und 90,30 Unzen per t, der Goldgehalt zwischen 0,42 und 0,77 Unzen per t. Der dem Converter-Prozess unterworfenen Kupferstein enthielt 55 bis 59 % Kupfer, 51 bis 59 Unzen Silber und 0,30 bis 0,50 Unzen Gold per t.

Von Verunreinigungen enthält das Kupfer hauptsächlich noch geringe Mengen von Eisen und Schwefel. Arsen und Antimon werden bei dem Prozesse verflüchtigt; Zink wird theils verflüchtigt, theils verschlackt; Blei, Zinn und Kobalt werden verschlackt. Das Nickel bleibt zum Theil beim Kupfer, lässt sich aber durch Ueberblasen der Charge mit einem Theile Kupfer entfernen. Das Wismuth wird theils verschlackt und theils verflüchtigt.

Nach Keller (Transact. of the Americ. Institute of Min. Eng. Febr. 1898) ist die Reihenfolge, in welcher die Verunreinigungen entfernt werden, die nachstehende: Bi, Pb, As, Sb, Se, Fe. Hiernach ist Wismuth der flüch-

<sup>1)</sup> l. c. S. 566.

tigste Bestandtheil; von demselben geht nur ein geringer Theil in die Schlacken, und nur ein sehr geringer Theil verbleibt beim Kupfer. Nach Peters (Transact. of the Americ. Institute of Min. Engin.) ist der Silberverlust grösser als beim Flammofenprozess und wird durch die Gegenwart flüchtiger Metalle erhöht. Er wächst ferner mit der Windpressung und der Heftigkeit der oxydirenden Wirkung.

Die Schlacke enthält 1 bis  $2\frac{1}{2}\%$  Kupfer und wird beim Erzschnmelzen zugesetzt. Eine Analyse der Schlacke von den Parrot works (von 55% igem Kupferstein) ergab nach Peters

Si O <sub>2</sub>	=	36,80
Fe O	=	50,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	6,60
CaO	=	Spur
Zn O	=	4,43
S	=	0,47
Cu	=	1
Ag	=	0,002

Im Jahresdurchschnitte enthält diese Schlacke 1,16% Cu und 0,002% Ag (d. i. 0,6 Unzen per t).

Die Kosten der Verarbeitung von 1 t (2000 Pfund) Kupferstein von 55% Kupfergehalt in Butte, Montana (ohne Anwendung von Wasserkraft), giebt Peters an wie folgt:

Löhne	2,75 Dollars
Kraft	1,50 -
Brennstoff	1,40 -
(Koks zum Umschnmelzen des Kupfersteins im Cupol-Ofen)	
Materialien	1,10 -
Reparaturen	1,25 -
Summa	<u>8,00 Dollars.</u>

Bei Anwendung von Wasserkraft und Einführung des Steins in den Converter ohne Umschnmelzen direct aus den Flammöfen oder Schachtöfen ermässigen sich diese Kosten auf 6 Dollars per t.

Die Zahl der Arbeiter an einer Gruppe von 3 Convertern und den zugehörigen Cupolöfen zum Umschnmelzen des Steins ist für 24 Stunden bei einer Erzeugung von 38 t (76 000 Pfund) Kupfer nach Peters<sup>1)</sup> die nachstehende:

<sup>1)</sup> l. c. S. 564.

2 Aufseher	10 Dollars
2 Schlackenabzieher	7,50 -
2 Arbeiter zur Herstellung des Futters	7 -
2 Krahnarbeiter	7 -
10 Hilfsarbeiter	30 -
2 Aufgeber am Cupol-Ofen	7,50 -
2 Abstecher am Cupol-Ofen	7,50 -
2 Hilfsarbeiter am Cupol-Ofen	7 -
24 Arbeiter	Summa 83,50 Dollars.

Bei kupferarmem Stein reichert man denselben im Converter zuerst auf 70 % an und setzt nach dem Abgiessen der Schlacke den Prozess bis zur Bildung von Rohkupfer fort. Bei Anwendung grosser Converter (Aguas calientes) setzt man nach der Anreicherung des Einsatzes einen zweiten und nach dessen Anreicherung wohl noch einen dritten, manchmal auch noch einen vierten Satz nach, um schliesslich die ganze angereicherte Masse auf Rohkupfer zu verblasen. In Aguas calientes setzt man zuerst 3,628 t Stein (mit 33 % Kupfer) ein und verbläst denselben auf white metal (70 % Kupfer); nach dem Abgiessen der Schlacke setzt man 4,535 t Kupferstein nach und arbeitet wieder auf white metal; dann folgt ein dritter und manchmal auch noch ein vierter Zusatz von Kupferstein und die entsprechende Verarbeitung auf white metal, so dass die Gesamtmenge der Einsätze öfters 18 t übersteigt. Die auf white metal verblasenen Einsätze werden schliesslich auf Rohkupfer verblasen.

Das Verarbeiten des durch Verblasen angereicherten Steins in besonderen Convertern wird nur selten ausgeführt und ist auch erheblich theurer als die dargelegte Art der Verarbeitung. So wurde in Eguilles (Vaucluse) Stein von 30 % Kupfergehalt im Converter in 30 Minuten auf Stein von über 70 % Kupfer verblasen. Der letztere wurde in Formen gegossen, umgeschmolzen und dann im Converter auf Rohkupfer verblasen.

In vielen Fällen ist es am vortheilhaftesten, die Anreicherung des Steins in Schachtöfen oder Flammöfen vorzunehmen und ihn dann im Converter direct auf Rohkupfer zu verblasen.

Das Verblasen des Steins in drehbaren Cylindern steht in Arizona (Copper Queen Mine), in Italien (Livorno), Spanien (Jeres Lan-teira), Norwegen (Röros) in Anwendung.

Der oben abgebildete, durch Douglas auf der Copper Queen Mine bei Bisbee (Arizona) eingeführte Apparat erhält zu Anfang des Betriebes einen Einsatz von 1814 kg Stein mit 51 % Kupfer. Derselbe wächst mit dem Ausfressen des Futters bis auf 4536 kg. In 24 Stunden werden in demselben bei einer durchschnittlichen Windpressung von 87 mm Quecksilbersäule aus Stein von 51 % Kupfergehalt 18 t Rohkupfer mit 98,5 % Kupfergehalt hergestellt. Der durchschnittliche Einsatz beträgt 3175 kg Stein, welcher in 90 Minuten auf Rohkupfer verblasen wird (Peters l. c. S. 533).

Auf den Werken von Jeres-Lanteira (Provinz Granada in Spanien) stehen ebenfalls Converter von der Gestalt der gedachten drehbaren Cylinder in Anwendung. (Terraillon, Bulletin de la Société de l'industrie minérale. Tome V 1891 pag. 910. Saint Etienne.) Der Durchmesser derselben beträgt 0,55 m. Sie bestehen aus Eisenblech und erhalten ein Futter aus 75 % Quarz und 25 % Thon. Dasselbe hält nicht 24 Stunden. Zum continuirlichen Betriebe sind 3 Converter erforderlich. Von denselben wird einer betrieben, während bei zweien das Futter reparirt bzw. abgewärmt wird. Der Einsatz beträgt 1000 bis 1200 kg Kupferstein mit nur 26 % Kupfergehalt. Das Verblasen dauert bis 40 Minuten. In 24 Stunden werden mit 3 Convertern 5 bis 6 t Kupferstein verarbeitet. Die Windpressung beträgt bei Beginn des Blasens 260 mm Quecksilber und steigt am Ende der Operation auf 300 mm. Einen Theil der Schlacke muss man während der Operation ablaufen lassen. Bei dem verhältnissmässig geringen Kupfer- und hohen Eisengehalte des Steins entsteht eine sehr grosse Menge von kupferreicher Schlacke, so dass das directe Ausbringen an Kupfer verhältnissmässig gering (50%) ist. Das ausgebrachte Kupfer soll nur 0,5 Procent fremde Bestandtheile enthalten.

Zu Røros in Norwegen wird der Converter-Prozess gleichfalls in drehbaren Cylindern von der gedachten Einrichtung ausgeführt. Die Erze, welche 5 % Kupfer und 35 % Schwefel enthalten, werden einmal in Haufen geröstet, wodurch der Schwefel bis auf 3,5 % entfernt wird, und dann in Water-jacket-Schachtöfen auf einen Stein mit 30 % Kupfer verschmolzen. Der letztere wird direct aus den Schachtöfen in die Converter abgestochen, welche 0,8 bis 1 t Stein aufnehmen. Bei einem Winddruck von  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre wird der Einsatz unter zwei- bis dreimaliger Entfernung der Schlacken in einer Stunde auf Rohkupfer mit 99,20 % Kupfer verarbeitet, welches letztere in englischen Flammöfen raffinirt wird. Das aus einem Gemenge von Thon und Sand bestehende Futter des Converters hält 8 Einsätze aus. Als motorische Kraft dient Wasserkraft.

Ausser an den gedachten Orten steht der Converter-Prozess auch in Anwendung auf verschiedenen Werke in Arizona, auf den Vivian'schen Werken in Swansea, auf den Werken des Hauses Cousino in Lota (Chile), auf den Maitenes - Werken, den Volcan - Werken und den Werken von Enrique Conch in Chile, am Mount Lyell in Tasmania, in Livorno (Société métallurgique italienne), in Brastberg (Norwegen), auf den Nicholson Chemical works bei Brooklyn. Auf einer Reihe anderer Werke wird er eingerichtet.

Der oben erwähnte kugelförmige Converter von David (siehe Figur 187, 188, 189) zur Herstellung von reinem Kupfer und Bottoms wird betrieben wie folgt.

Man bringt den Converter in die Lage Figur 190 und lässt den Kupferstein in denselben einfliessen, dann führt man ihn unter den

Schornstein und bringt ihn unter gleichzeitigem Einlassen des Windes in die Stellung Fig. 191. Nachdem die Verschlackung des Eisens beendet ist, bringt man ihn in die Lage Fig. 192, in welcher die Schlacke abfließt. Dann bringt man ihn in die Stellung Fig. 193 und verbläst auf Bottoms. Man öffnet den bis dahin verschlossenen Canal f mit Hülfe einer durch die Oeffnung g hindurchgesteckten Stange. Sobald die erforderliche Reinigung des Steines bzw. die Bildung der Bottoms erfolgt

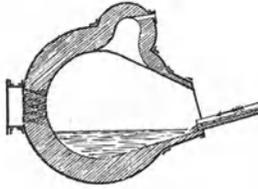


Fig. 190.



Fig. 191.

ist, verschliesst man die Oeffnungen g und h, verringert die Windzufuhr und bringt den Converter in die Lage Fig. 194. Es sammeln sich nun die Bottoms, welche spec. schwerer als der Stein sind, in der Tasche an, während der Stein über den Bottoms schwimmt. Dann bringt man den Converter in die Stellung Fig. 195 und verbläst den Kupferstein auf reines Kupfer. Während dieses Stadiums öffnet man den Canal h (siehe Fig. 188) und lässt die Bottoms aus der Tasche ausfließen. Ist das

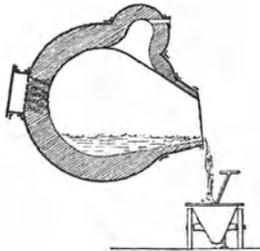


Fig. 192.



Fig. 193.

geschehen, so verschliesst man den Canal f. Sobald der Stein in Kupfer verwandelt ist, bringt man den Converter in die Lage Fig. 196 und giesst das Kupfer aus.

Wenn man es mit Steinen zu thun hat, deren Zusammensetzung stetig wechselt, so hat der Apparat eine andere, gleichfalls von David angegebene Einrichtung, welche aus Fig. 197 ersichtlich ist. Der Canal (Fig. 188) fällt fort, so dass die Tasche b nur noch eine Ausbauchung des Converters darstellt. Die Oeffnung g (Fig. 188) wird daher überflüssig und es bleibt nur noch der Abstichcanal h übrig. Sobald die

Bildung der Bottoms beendet ist, bringt man den Converter in die Lage Fig. 197, öffnet den Stichcanal h und lässt die Bottoms ausfließen. Der Stichcanal wird verschlossen, sobald Stein in demselben erscheint. Der Converter wird wieder in die aufrechte Stellung gebracht, der in der Tasche angesammelte Stein fließt wieder in den Converter zurück und das Blasen wird bis zur vollständigen Entschwefelung des Steins fortgesetzt.

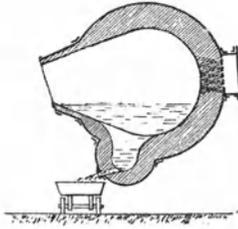


Fig. 194.

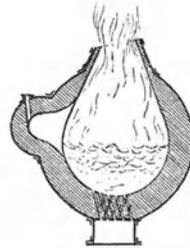


Fig. 195.

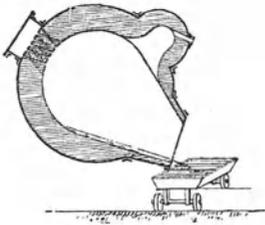


Fig. 196.

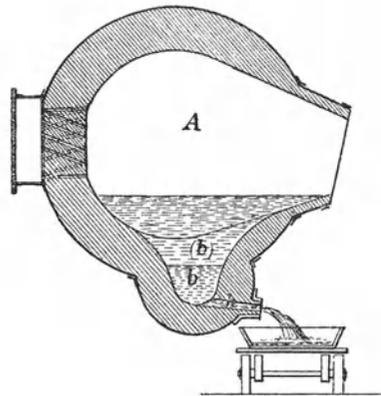


Fig. 197.

Die Dauer des Prozesses wird bei unreinem Stein mit 30 bis 50 % Kupfer und bei einem Gewichte des Einsatzes von 1500 kg auf 60 bis 80 Minuten angegeben. Bei diesem Einsatz sollen in 24 Stunden 10 bis 12 Operationen ausgeführt bzw. 15 bis 20 t Stein verarbeitet werden können.

Da die Ergebnisse einer längeren Betriebsperiode nicht vorliegen, so lässt sich ein Urtheil über den Werth dieses Prozesses zur Zeit noch nicht fällen.

## **Die Kupfergewinnung aus Oxyden und Salzen des Kupfers sowie aus Erzen, welche das Kupfer im gediegenen Zustande enthalten.**

Oxydische und gesäuerte Kupfererze mit geringem Kupfergehalte werden entweder beim Verschmelzen von geschwefelten Kupfererzen oder von Kupfersteinen zugeschlagen oder, wenn sie in grösseren Mengen vorhanden sind, auf nassem Wege zu Gute gemacht. Oxydische und gesäuerte Kupfererze mit grösserem Kupfergehalte werden bei gleichzeitigem Vorhandensein von geschwefelten Kupfererzen oder Kupfersteinen mit denselben zusammen nach der englischen Methode der Kupfergewinnung verarbeitet, andernfalls für sich mit Schlacken und geeigneten Zuschlägen auf Rohkupfer verschmolzen. Im letzteren Falle wendet man als Schmelzapparate gewöhnlich Schachtöfen an. Bei Anwendung von Flammöfen müssen die oxydischen und gesäuerten Erze mit Reductionskohlen gemengt werden.

Erze, welche gediegen Kupfer enthalten, bedürfen nur einer Verschlackung der Gangarten. Man wendet hierzu am besten Flammöfen an und schliesst unmittelbar an das Schmelzen das Raffiniren des Kupfers an. Die bei diesem Prozess fallenden kupferreichen Schlacken werden in Schachtöfen auf Rohkupfer verschmolzen.

Ein Verschmelzen von oxydischen und gesäuerten Kupfererzen fand früher zu Chessy bei Lyon statt und wird gegenwärtig noch im Ural und in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika (Arizona, Neu-Mexico) betrieben.

In Chessy bei Lyon wurden in den Jahren 1828 und 1829 Carbonato und Oxyde des Kupfers in quarzig-thoniger Gangmasse mit 27 % Kupfer in 1,80 m hohen Schachtöfen verschmolzen. Den Erzen setzte man 20 % Kalk, 5 bis 6 % Raffinirschlacken und 60 % Schlacken von der eigenen Arbeit zu. In 24 Stunden wurden  $2\frac{1}{2}$  t Erz bei 77 % Koks-aufwand durchgesetzt. Die Schlacke hielt im günstigsten Falle noch  $\frac{1}{2}$  % Kupfer. (Knab, métallurgie. S. 122. Paris 1891.)

Im westlichen Ural werden in Perm Sandsteine mit 3 % Kupfergehalt, welche das Kupfer als Malachit, Lasur, Silicat, als Kupferkies und im gediegenen Zustande enthalten, unter Zuschlag von Dolomit und von Schlacken der eigenen Arbeit, in 6 m hohen Schachtöfen mit elliptischem Querschnitt und Sumpfofenzustellung bei Anwendung von Holzkohlen als Brennstoff auf Rohstein, Rohkupfer und ein kupferhaltiges Roheisen verschmolzen.

Das Rohkupfer enthält 90,5 % Kupfer, 6,1 % Eisen und 1,2 % Vanadium. Das Roheisen enthält 75,9 % Eisen, 12,6 % Kupfer, 2,5 % Sili-

cium und 2 % Vanadium. Dasselbe wird auf einem Herde mit stark geneigter Form unter Zusatz von Sand und unter Anwendung von Holzkohlen als Brennstoff verblasen. Das Eisen wird hierbei oxydirt und verschlackt, während man das Kupfer als Rohkupfer erhält.

In den Staaten Arizona und Neu-Mexico werden Carbonate und Oxyde des Kupfers in den oben beschriebenen Water-jacket-Oefen verschmolzen. (Peters l. c.) Mit der Erreichung grösserer Tiefen und der damit verbundenen Förderung geschwefelter Erze ist der Betrieb in der letzten Zeit sehr beschränkt worden und findet im Staate Arizona für oxydische Erze zur Zeit nur noch im Globe-District statt. Nichtsdestoweniger dürften die nachstehenden Angaben auch jetzt noch von Werth sein. Die verschiedenen Erze besitzen so viel kieselige, eisenhaltige und kalkige Beimengungen, dass eine passende Gattirung derselben zur Schlackenbildung genügt und dass nur selten Zuschläge erforderlich sind. Die Carbonate von Arizona enthalten hinreichend Schwefel, um das Kupfer vor Verschlackung zu schützen und einen Stein von 60 bis 66 % Kupfergehalt zu bilden. Die Zustellung der Oefen ist als Tiegelöfen. Der Boden des Tiegels liegt 0,4 bis 0,6 m unter der Formebene. Bei grösserer Tiefe des Tiegels liegt die Gefahr des Erstarrens des Kupfers nahe. Die Höhe der Oefen über der Formebene übersteigt nicht 2,128 m. Der Horizontalquerschnitt der Oefen ist kreisrund oder rechteckig. Die Oefen mit kreisrundem Horizontalquerschnitt sind theils cylindrisch, theils verjüngen sie sich von der Gicht bis zur Formebene. Als rechteckiger Ofen wird der oben beschriebene Henrich-Ofen mit Rast verwendet. Die Rast soll die reducirende Wirkung der Gase vermehren und eine reinere Schlacke liefern.

Als Brenn- und Reductionsstoff dienen Koks mit 11,6 bis 14,6 % Asche. Als Gebläsmaschinen benutzt man Baker-blower. Der Winddruck beträgt 10 bis 12 Unzen pro Quadratzoll (amerikan.). Der Durchmesser der Windeinströmungsöffnungen beträgt gewöhnlich 0,0762 m, ausnahmsweise auch (Copper Queen) 0,127 m. 0,254 m unter der Formebene finden sich die Schlackenaugen, welche sich in gusseiserne Schlackenrinnen fortsetzen. Die letzteren werden häufig durch Wasser gekühlt. Die Abstichöffnung für das Kupfer befindet sich im unteren Theile des Tiegels. Die Schlacken lässt man nicht continuirlich aus dem Ofen fliessen, sondern sticht dieselben in Zwischenräumen von je 6 Minuten in vor die Oefen gestellte Schlackentöpfe ab. Das Rohkupfer wird periodisch in eiserne Formen, welche sich auf Rädern befinden, abgestochen.

Das Durchsetzquantum der Oefen in 24 St. beträgt bis 70 t. Das Rohkupfer enthält 97 bis 98 % Kupfer, die Schlacke im Durchschnitt 1,75 % Kupfer.

Der Ofen auf Copper Queen (Arizona) ist rund, hat 0,914 m Durchmesser, besitzt 6 Formen von 0,127 m Durchmesser des Rüssels und setzt täglich 40 bis 50 t Erz (ohne Zuschlag) durch. Der ähnlich einge-

richtete Ofen der Old Globe mine (Arizona) setzt 55 t in dem gleichen Zeitraume (24 St.) durch.

Die ökonomischen Ergebnisse des Verschmelzens oxydischer und gesäuerter Erze auf den grösseren Werken von Arizona sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich. (Peters l. c.)

Name des Werkes	Flächeninhalt der Formebene in Quadratfuss	Zahl der Formen	Gesamtfläche der Formöffnungen in Quadrat Zoll	Windpressung in Unzen per Quadrat Zoll	Gewichtstheile Erz auf 1 Gew. Theil Koks	Ver schwolzene Erzmeng e (i. 24 Stunden)
Copper Queen	7	6	75	10	5,90	47
Detroit Copper Co.						
Grosse Oefen	11,8	14	83	12	6,55	79,15
Kleine Oefen	7	6	58	10	5,55	45
Arizona Copper Co.						
Grosse Oefen	12,5	6	64	10	—	—
Kleine Oefen	7	6	58	10	—	—
United Verde	7	6	58	10	—	52

Die Zusammensetzung der Schlacken von Copper Queen, Arizona ist die nachstehende:

Kieselsäure	26,64
Eisenoxydul	42,60
Mangan	0,30
Zink	0,50
Kalk	9,51
Magnesia	0,20
Thonerde	15,40
Alkalien und Verlust	4,85

Der Kupfergehalt beträgt im Durchschnitte 1,75 %.

Die in einem Henrich-Ofen zu Clifton in Arizona erhaltene Schlacke hat nach S. James jr. die nachstehende Zusammensetzung:

Kieselsäure	34,34
Eisenoxydul	32,27
Mangan	6,24
Kalk	10,13
Magnesia	2,30
Thonerde	11,80
Alkalien, Verlust u. s. w.	3,64

Das Verschmelzen von Erzen, welche gediegen Kupfer enthalten, findet am Lake superior, in Detroit und in Pittsburgh statt. Dasselbe geschieht in Raffinirflammöfen und besteht in einem einfachen Einschmelzen der Erze, woran sich nach der Entfernung der Schlacke das Raffiniren des Kupfers anschliesst. Die Schlacke wird in Schachtöfen zusammen mit den Raffinirkrätzen auf Rohkupfer verschmolzen. Die Zuzugemachung der Erze des Lake superior ist beim Raffiniren des Kupfers dargelegt.

## 2. Die Reinigung des Rohkupfers (auf trockenem Wege).

Das auf trockenem Wege erhaltene Rohkupfer enthält noch eine Reihe von fremden Körpern, welche dasselbe zur technischen Verwendung untauglich machen. Diese Körper müssen daher aus dem Rohkupfer nach Möglichkeit entfernt werden. Dieselben sind hauptsächlich; Eisen, Blei, Zink, Kobalt, Nickel, Wismuth, Arsen, Antimon, Schwefel, Selen und Tellur. Die Scheidung dieser Elemente vom Kupfer kann sowohl durch ein oxydirendes Schmelzen des Rohkupfers als auch mit Hilfe des elektrischen Stromes bei Verwendung des bis zu einem bestimmten Grade auf trockenem Wege gereinigten Kupfers als Anode des Stromes geschehen.

Durch ein oxydirendes Schmelzen des Rohkupfers lassen sich die fremden Elemente (mit Ausnahme der Edelmetalle), da dieselben sämmtlich eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen als das Kupfer, in Oxyde überführen und theils verflüchtigen, theils verschlacken. Die flüchtigen Elemente lassen sich direct verflüchtigen.

Durch die Elektrolyse lässt sich bei Verwendung des Rohkupfers als Anode des Stromes und bei Verwendung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfersulfatlösung als Elektrolyt das Kupfer in reinem Zustande an die aus Kupferblech bestehende Kathode überführen, während die gedachten Verunreinigungen theils in Lösung gebracht werden, theils an der Anode zurückbleiben oder zu Boden fallen. Die Reinigung des Kupfers durch Elektrolyse wendet man indessen nur dann an, wenn das Kupfer von Gold, Silber und Nickel geschieden werden soll. Zur blossen Reinigung ohne die Gewinnung der gedachten Metalle bzw. von Verbindungen derselben (Nickel) stellt sich dieselbe zu theuer. Das Nähere über die Elektrolyse des Rohkupfers ist bei der Gewinnung des Kupfers mit Hilfe des elektrischen Stromes dargelegt.

Eine vollständige Entfernung aller Verunreinigungen des Kupfers ist nach keinem Verfahren zu erreichen. Indess gelingt die Entfernung derselben bis zu einem solchen Grade, dass sie nicht mehr nachtheilig auf die guten Eigenschaften des Kupfers einwirken können.

Die grundsätzliche Art der Reinigung des von Edelmetallen freien Kupfers ist die durch oxydirendes Schmelzen desselben.

Bei diesem oxydirenden Schmelzen wird stets ein Theil des Kupfers in Kupferoxydul verwandelt, welcher Körper die Eigenschaft hat, mit dem Kupfer zu einer homogenen Masse zusammenzuschmelzen. Ein erheblicher Gehalt an Kupferoxydul beeinträchtigt aber, wie oben dargelegt ist, die Weichheit und Festigkeit des Kupfers. Das Kupferoxydul muss daher

nach beendigter Oxydation durch ein reducirendes Schmelzen grösstentheils wieder in Kupfer verwandelt werden.

Man führt nun die Reinigung des Rohkupfers entweder so aus, dass man zuerst in einem besonderen Ofen kupferoxydulhaltiges Kupfer herstellt und dasselbe alsdann in einem zweiten Ofen vom Kupferoxydul befreit, oder so, dass man die Oxydation der fremden Elemente und die Reduction des Kupferoxyduls in einem und demselben Ofen unmittelbar hintereinander vornimmt.

Die Herstellung des kupferoxydulhaltigen Kupfers in einem besonderen Ofen nennt man „Gaarmachen“ und das betreffende Kupfer „Gaarkupfer“. Die Verwandlung des Gaarkupfers in oxydulfreies Kupfer in einem besonderen Ofen nennt man „Hammergaarmachen“ und das betreffende Kupfer „Hammergaares Kupfer“.

Die Verwandlung des Kupfers in gereinigtes Kupfer in einem und demselben Ofen ohne Unterbrechung nennt man bei Ausführung des Prozesses in einem Heerdofen „vereinigttes Gaarmachen und Hammergaarmachen“ und das betreffende Kupfer „hammergaares Kupfer“, bei Ausführung des Prozesses in einem Flammofen „Raffiniren“ und das betreffende Kupfer „raffinirtes Kupfer“ oder „Raffinad“.

Wir haben daher zu unterscheiden:

1. Die Reinigung des Kupfers durch getrenntes Gaarmachen und Hammergaarmachen.
2. Die Reinigung des Kupfers durch vereinigttes Gaarmachen und Hammergaarmachen im Heerde.
3. Das Raffiniren des Kupfers.

Die beiden ersten Arten der Reinigung, welche früher in Deutschland, Schweden, Norwegen und Russland verbreitet waren, werden gegenwärtig nur noch ausnahmsweise ausgeführt, da sie nur mit verhältnissmässig kleinen Mengen bewirkt werden können und einen hohen Verbrauch an Brennstoff und Arbeitslöhnen bedingen. Die dritte Art der Reinigung, welche zuerst in England ausgeführt wurde, ist gegenwärtig allgemein verbreitet und als die bei Weitem vortheilhaftere grundsätzlich anzuwenden.

Bei der grossen Rolle, welche die beiden ersten Arten der Reinigung früher in der Metallurgie des Kupfers spielten, bedürfen dieselben gleichfalls einer näheren Betrachtung.

### **1. Die Reinigung des Kupfers durch getrenntes Gaarmachen und Hammergaarmachen**

zerfällt in die Herstellung des Gaarkupfers und in das Hammergaarmachen des Gaarkupfers.

a) Die Herstellung des Gaarkupfers oder das Gaarmachen geschieht entweder in Heerdöfen oder in Flammöfen. Die Heerdöfen wendet man bei Verarbeitung kleinerer Mengen reiner Rohkupfersorten an, während

bei Verarbeitung grösserer Mengen unreiner Kupfersorten wegen der erforderlichen stärkeren Oxydation Flammöfen angewendet werden müssen. Der in Anwendung stehende Heerd ist der sogen. „kleine Gaarheerd“ oder „Kupfergaarheerd“. Die Flammöfen sind entweder Gebläse-Flammöfen, sogen. „Spleissöfen“ oder in seltenen Fällen Zugflammöfen.

Das Gaarmachen im kleinen Gaarheerde ist ein mit einem grossen Brennstoffaufwand verbundener, nur eine geringe Production gestattender Prozess, welcher in Culturländern nur noch ausnahmsweise angewendet wird (wenn in Folge einer veralteten Gewohnheit reines Gaarkupfer für die Messingfabrikation verlangt wird).

Der Gaarheerd (s. Fig. 198) ist eine in schweres Gestübbe (d. i. ein Gemenge von 1 Vol. Th. Kohlenpulver und 7—8 Vol. Th. Thon) oder in ein Gemenge von schwerem Gestübbe und Sand oder in Thon eingeschnittene, der Gestalt der Halbkugel sich nähernde Vertiefung, über welcher sich ein Rauchfang befindet. Der Heerd fasst je nach seiner Grösse 150—1500 kg Rohkupfer. Ein Heerd von mittlerer Grösse hat 60 cm Durchmesser und 30 cm Tiefe. In der Rückwand w befindet sich eine Form, welche 40 bis 45 mm über den Heerdrand vorragt und so stark geneigt ist (bis 45°), dass das im Heerde befindliche flüssige Kupfer von dem Windstrom getroffen wird. An der Vorderseite des Heerdes befindet sich eine aus Gusseisen bestehende Arbeitsplatte. In seltenen Fällen befindet sich vor dem Heerde noch ein besonderer, in einem freistehenden Holzblocke hergestellter Heerd, der sogen. „Reissheerd“, in welchen das Kupfer nach der Gaare ausgeschöpft und dann in Scheiben gerissen wird.

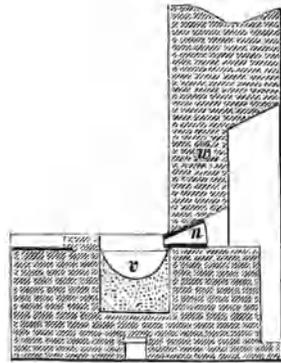


Fig. 198.

Das Einschmelzen des Rohkupfers erfolgt entweder in kleinen Schachtöfen (Krummöfen) oder auf dem Heerde selbst auf einer Lage von Brennstoff (Holzkohlen oder Koks). Im letzteren Falle wird dasselbe nach und nach auf den Heerd gebracht und so gelegt, dass nur die Ränder, nicht aber die Flächen der Rohkupferscheiben dem Winde zugekehrt sind. Das eingeschmolzene Kupfer ist mit Kohlen (Holzkohlen oder leichten Koks) bedeckt. Sobald sich eine gewisse Menge Schlacken gebildet hat, wird der Brennstoff weggeräumt und die Schlacke entfernt. Darauf wird der Brennstoff wieder aufgegeben und vor dem jedesmaligen Schlackenziehen wieder entfernt. In dieser Weise arbeitet man fort, bis das Kupfer gaar ist.

Durch die Einwirkung des Gebläsewindes auf das niederschmelzende Rohkupfer sowohl als auf das flüssige Metallbad findet eine Oxydation der fremden Beimengung und eines Theiles des Kupfers statt. Das im letzteren

Falle gebildete Kupferoxydul wirkt gleichfalls oxydirend auf die fremden Bestandtheile ein, indem es mit dem Kupfer zusammenschmilzt und sich gleichmässig in dem Metallbade vertheilt, wo es unter Abgabe seines Sauerstoffs an die fremden Elemente wieder zu Kupfer reducirt wird.

Da das Metallbad stets mit Kohlen bedeckt gehalten wird, so ist es nicht zu vermeiden, dass die letzteren auch in einem gewissen Maasse eine reducirende Wirkung auf die gebildeten Oxyde ausüben und dadurch den Prozess verzögern. Bei der hohen Temperatur, welche das Metallbad durch die Verbrennung der Kohlen erhält, tritt auch eine Verflüchtigung eines Theiles der leichtflüchtigen Metalle (ohne vorgängige Oxydation derselben) ein.

Von den verschiedenen fremden Elementen werden Antimon, Arsen, Zink und Blei theils verflüchtigt, theils oxydirt und, soweit die Oxyde nicht flüchtig sind, von der Schlacke aufgenommen. Der Schwefel wird als Schweflige Säure verflüchtigt. Der grösste Theil desselben wird durch das Kupferoxydul oxydirt. Die nicht flüchtigen Oxyde, besonders Eisenoxydul, bilden mit der Kieselsäure des Heerdes eine Schlacke. Die letztere ist beim Vorhandensein grösserer Mengen von Bleioxyd dünnflüssig, beim Vorwalten von Oxyden des Eisens und Nickels dagegen zähflüssig. Im Anfange des Gaarmachens ist die Farbe der Schlacke in Folge des vorwaltenden Eisengehaltes braunschwarz; dieselbe geht indess später mit zunehmendem Kupferoxydulgehalte in das Rothe über. Eisen, Zink und Blei sind leicht aus dem Rohkupfer zu entfernen, Nickel, Kobalt, Wismuth, Arsen und Antimon sowie die letzten Theile von Schwefel dagegen viel schwieriger.

Das Nickel wird theils verschlackt, theils bleibt es beim Kupfer und concentrirt sich in den obersten Scheiben des Gaarkupfers. Ist mit dem Nickel gleichzeitig Antimon im Rohkupfer vorhanden, so bildet sich ein eigenthümlicher, goldglänzende Blättchen darstellender Körper, welcher sich mit dem Gaarkupfer mengt, der sogen. „Kupferglimmer“. Derselbe hat nach Hampe die Zusammensetzung:  $6 \text{Cu}_2 \text{O}, \text{Sb}_2 \text{O}_5 + 8 \text{Ni O}, \text{Sb}_2 \text{O}_5$ .

Arsen und Antimon besitzen die Eigenschaft, die Oxydation der fremden Körper zu verzögern, indem sie in Gestalt eines dichten Rauches aus dem Metallbade emporsteigen und dadurch die Wirkung des Gebläsewindes beeinträchtigen.

Beim Gaarmachen wird stets mehr Kupferoxydul gebildet als zur Entfernung der fremden Bestandtheile erforderlich ist. Unter normalen Verhältnissen beträgt der Gehalt des Gaarkupfers an Kupferoxydul 6 bis 8%. Sind indess grössere Mengen von Arsen, Antimon und Nickel im Rohkupfer, so werden in Folge der zur Entfernung dieser Körper nöthigen Verlängerung des Oxydationsprozesses grössere Mengen von Kupferoxydul — bis zu 50% — gebildet. Man nennt das Kupfer, welches über 8% Kupferoxydul enthält, übergaa. Das übergaae Kupfer führt man wohl dadurch in den Zustand der Gaare zurück, dass man demselben eine

kleine Menge Blei oder Rohkupfer zusetzt oder dass man in das Metallbad grüne Holzstangen (Polstangen) einführt. Die aus den letzteren entwickelten reducirenden Gase reduciren das Kupferoxydul zu Kupfer. Das Blei wirkt gleichfalls reducirend auf das Kupferoxydul, indem es sich in Bleioxyd verwandelt. Es wirkt auch auflösend auf den oben erwähnten Kupferglimmer, sowie als Oxyd oxydierend auf fremde Elemente, wie Nickel, Arsen und Antimon.

Kurz vor der Gaare tritt das sogen. „Sprühen“ des Kupfers ein, welches in dem Auswerfen eines Regens von kleinen Kupferkügelchen aus dem Metallbade besteht. Diese Erscheinung beruht auf der Entbindung grosser Mengen von Schwefliger Säure aus dem Metallbade in Folge der Einwirkung von Kupferoxydul auf Schwefelkupfer bei der Abkühlung des Metallbades bis zu einem gewissen Grade.

Die eintretende Gaare des Kupfers erkennt man an der rothen Farbe der Schlacke, der meergrünen Farbe des Metallbades, dem Aufhören des Rauchens desselben und an dem Wallen des Metallbades. Das eigentliche Kennzeichen für die Gaare ist die Beschaffenheit des sogen. „Gaarspahns“. Hierunter versteht man den Ueberzug von Kupfer, welcher sich auf einem durch die Form in das Metallbad gesteckten und sofort wieder aus demselben herausgezogenen, conisch zugespitzten Eisenstabe, dem sogen. „Gaareisen“, bildet. Ist das Kupfer gaar, so bildet der Gaarspahn einen dünnen, netzartigen, äusserlich krausen krystallinischen Ueberzug auf dem Gaareisen. Derselbe lässt sich leicht beim Eintauchen des Eisens in Wasser ablösen, ist biegsam, zeigt an der Innenseite eine kupferrothe Farbe und metallischen Glanz und beim Zerbrechen dichten Bruch und kirschrothe Farbe.

Ist das Kupfer noch nicht gaar, welchen Zustand man als „zu jung“ bezeichnet, so lässt sich der Gaarspahn schwer ablösen, ist dick, äusserlich glatt, zeigt auf der Innenseite eine gelbliche Farbe und ist sehr brüchig. Wenn die Gaare bereits überschritten ist, welchen Zustand man als „übergaar“ bezeichnet, so ist der Gaarspahn dick, sehr spröde und zeigt äusserlich eine matte rothbraune Farbe.

Ist das Kupfer gaar, so stellt man das Gebläse ab und schöpft es entweder nach hinreichender Abkühlung unter einer Decke von Kohlenlöschlöcher in Formen oder man reisst es in Scheiben. In manchen Fällen schöpft man das Kupfer vor dem Scheibenreißen noch in besondere freistehende Heerde. Das Scheibenreißen oder Rosettiren des Kupfers erfordert eine bestimmte, nicht zu hohe Temperatur. Ist diese Temperatur erreicht, so wird das Kupfer mit Wasser besprennt, wodurch sich eine vom Heerdrand abgelöste, nach oben gewölbte Scheibe bildet. Dieselbe wird mit der Furkel abgehoben und in Wasser geworfen, worauf in der nämlichen Weise eine zweite Scheibe gebildet und abgehoben wird u. s. f.

Je nach der Grösse des Heerdes können 80 bis 100 Rosetten ab-

gehoben werden. Die zuerst abgehobenen Scheiben sind gewöhnlich unrein und übergaar und werden daher beim Gaarmachen des Rohkupfers wieder zugesetzt.

Das Nickel sammelt sich (abgesehen von dem in die Gaarkrätze übergegangenen Nickel) in der obersten Scheibe an. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Antimon sammelt sich in dieser Scheibe der Kupferglimmer an.

Die Dauer des Gaarmachens hängt von der Grösse des Heerdes bzw. des Einsatzes ab und beträgt  $1\frac{1}{2}$  bis  $4\frac{1}{2}$  Stunden. In Mansfeld waren zum Gaarmachen von 300 bis 350 kg Schwarzkupfer  $2\frac{1}{2}$  Stunden erforderlich. In Atvidaberg (Schweden) wurden Einsätze von 952 bis 1224 kg bei 65 bis 68 mm Quecksilbersäule Windpressung in 4 bis  $4\frac{1}{2}$  Stunden gaar gemacht. Der Brennstoffverbrauch beim Gaarmachen beträgt im Mittel 50% Holzkohle vom Gewichte des Gaarkupfers.

Das Gaarmachen im Flammofen. Diese Art des Gaarmachens, welche bei unreinem Rohkupfer und bei beabsichtigter grösserer Production von Gaarkupfer Anwendung findet, hat den Vortheil eines rascheren Verlaufes des Prozesses, da die Berührung des Kupfers mit dem reducirenden Brennstoffe ausgeschlossen ist. Bei diesem Prozesse wird ein grösserer Theil Kupfer verschlackt als im kleinen Gaarheerde, da dasselbe nicht, wie im letzteren, wieder reducirt werden kann.

Der mit Gebläse versehene Flammofen, der sogen. Spleissofen, ist ähnlich eingerichtet wie der deutsche Treibofen. Die Heerdsohle besteht aus Lehm, Quarz oder Gestübbe. Je nachdem das Gaarkupfer granulirt oder in Scheiben gerissen werden soll, ist vor dem Ofen ein Granulirbehälter oder eine Anzahl von Rosettirheerden angebracht.

Die Einrichtung des alten Harzer Spleissofens ist aus den vorstehenden Figuren 199 und 200 ersichtlich. f ist das Fundament des Ofens; k sind Canäle zur Entfernung der Feuchtigkeit (288 mm im Quadrat). r ist die Rostfeuerung (0,77 m breit und 1,57 m lang), s das Schürloch, v die Feuerbrücke (0,392 m dick und 1,57 m lang), z das Flammloch, t eine Kühlöffnung im Gewölbe des Ofens, dessen höchster Punkt 1,831 m über dem Heerde liegt. x ist eine Schlackenlage (262 mm dick), y eine Ziegelsteinlage (144 mm stark), w der aus Gestübbe und Mergel hergestellte Heerd, dessen Durchmesser 2,667 m beträgt. i ist das Raugemäuer des Ofens, u die Arbeitsöffnung (392 mm weit und 706 mm hoch), g das Stichloch. m m sind die Windeinströmungsöffnungen. Zum Granuliren des Kupfers, wie es für die Verarbeitung des silberhaltigen Kupfers auf nassem Wege erfordert wird, lässt man das Gaarkupfer durch eine eiserne, mit Gestübbe ausgekleidete Rinne in den Granulirbehälter p fliessen und hier mit einem Strahle kalten Wassers, welcher aus der Rinne q läuft, zusammentreffen.

Die Einrichtung des ungarischen Spleissofens, wie er zu Schmöllnitz in Anwendung stand, ist aus den Figuren 201, 202 und 203 ersichtlich.

c ist die für Holz eingerichtete Treppenrostfeuerung, welcher durch die Rohre d sowohl unter als auch über dem Roste Luft zugeführt wird. Der Heerd a, welcher gegen 5 qm Fläche besitzt, wird aus einem Gemenge von 50 Th. quarzigem Thonschiefer, 33 Th. Talkschiefer und 17 Th. Ziegelmehl hergestellt. Derselbe wird auf eine Gestübbelage b aufgestampft. f ist die Arbeitsöffnung; g g sind die Winddüsen, von welchen die eine

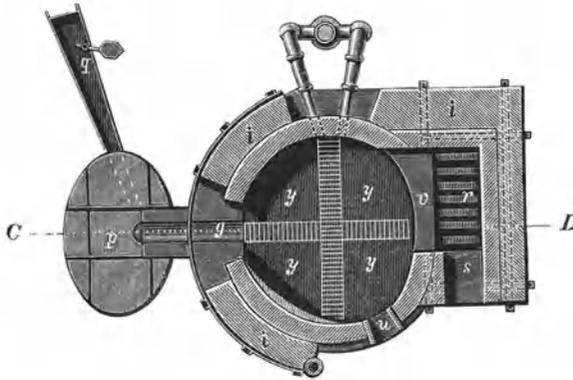


Fig. 199.

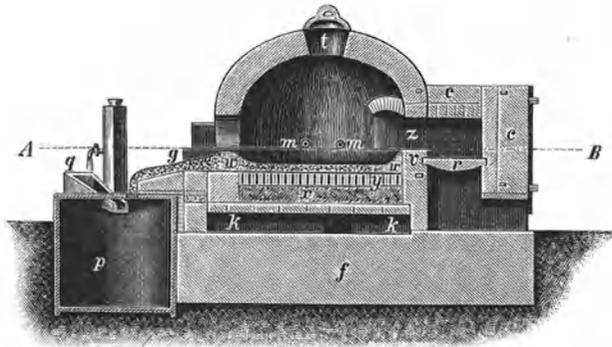


Fig. 200.

12,5 cm, die andere 15 cm über dem Heerde liegt und welche jede 1<sup>o</sup> Stechen besitzen; i sind die Füchse, durch welche die Gase in die Canäle k und aus diesen in die Flugstaubkammern l gelangen. Aus den Flugstaubkammern entweichen die Gase durch den Canal m in die Esse. o o sind Reissheerde oder Rosettirgruben, in welche das Gaarkupfer zum Zwecke des Rosettirens eingeführt wird. Dasselbe fließt durch das Stichloch n über die Trift p in die gedachten Rosettirgruben.

Die Menge des Rohkupfers, welche in den Spleissofen eingesetzt

wird, beträgt bis  $3\frac{1}{2}$  t. Das Einsetzen erfolgt durch die Arbeitsöffnung des Ofens und zwar so, dass zwischen den einzelnen Stücken Zwischenräume zum Durchstreichen der Flamme frei bleiben. Das reine Rohkupfer schmilzt rascher ein als das arsen-, antimon- und schwefelhaltige Rohkupfer. Das Gebläse lässt man gewöhnlich erst nach dem Einschmelzen

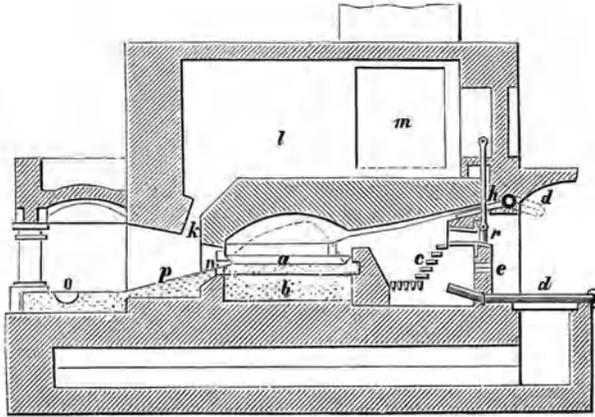


Fig. 201.

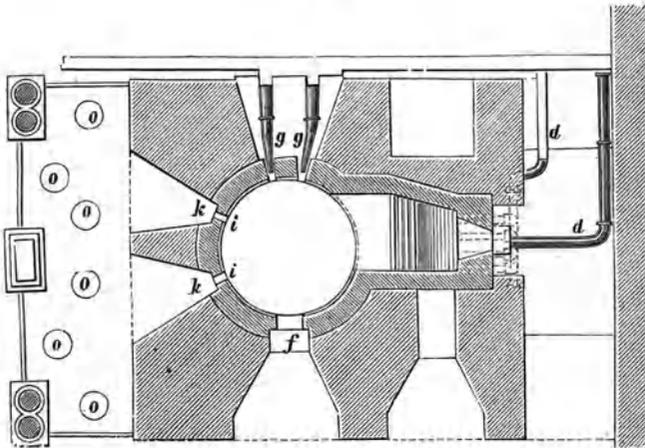


Fig. 202.

an und verstärkt mit zunehmender Hitze allmählich die Windführung. Die sich bildende Schlacke wird von Zeit zu Zeit abgezogen. Ist durch den Gaarspahn die Gaare des Kupfers nachgewiesen, so wird dasselbe entweder in die vor dem Ofen befindlichen kleinen Spleissheerde abgestochen und in Scheiben gerissen oder bei nachfolgender Behandlung mit Schwefelsäure behufs Gewinnung des in ihm enthaltenen Silbers zum Zwecke des Granulirens in einen Granulirbehälter entleert. Im letzteren Falle

muss das Kupfer zur Vermeidung von Explosionen in einem möglichst dünnen Strahle mit einem starken Strahle kalten Wassers zusammengebracht werden.

Die chemischen Vorgänge beim Gaarmachen im Spleissofen sind die nämlichen wie beim Gaarmachen im kleinen Heerd. Beim Gaarmachen unreiner Kupfer wird in Folge der Verlängerung des Processes eine verhältnissmässig grosse Menge von Kupferoxydul gebildet. Man sucht dasselbe soweit als erforderlich durch Aufstreuen von Kohlen auf das Metallbad oder durch Polen oder durch Zusatz von Blei zu dem Kupfer zu reduciren. In Ungarn verhinderte man eine zu starke Oxydation des

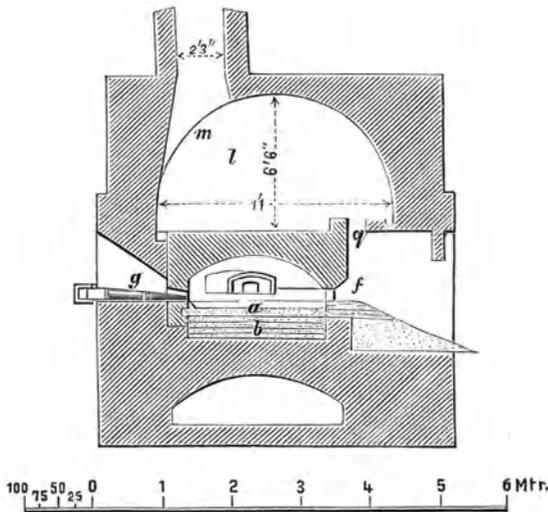


Fig. 203.

Kupfers dadurch, dass man, sobald das Rauchen des Metallbades aufhörte und nur noch geringe Mengen rother Schlacken gebildet wurden, das Gebläse abstellte und die weitere Oxydation nur noch durch die vom Roste aus zutretende atmosphärische Luft bewirkte.

Den Kupferglimmer löst man, wie beim Gaarmachen im kleinen Heerde, durch Zusatz von Blei auf.

In Ungarn liess man bei starkem Arsen- und Antimongehalte die Reduction durch Kohle mit der Oxydation durch das Gebläse so lange abwechseln, bis die gedachten Stoffe zum grössten Theil aus dem Kupfer entfernt waren.

Die Dauer des Processes hängt von der Grösse des Einsatzes und dem Antimon- und Arsengehalte des Rohkupfers ab. Im Durchschnitte beträgt sie bei Einsätzen von 3 t 10 bis 15 Stunden. Der Brennstoffverbrauch hängt gleichfalls von der Grösse der Einsätze und der Reinheit des

Kupfers sowie von der Natur des Brennmaterials ab. Im Durchschnitte beträgt er 30 bis 40% Steinkohlen vom Gewichte des Rohkupfers.

Zu Altenau im Oberharz besteht der Heerd aus  $\frac{1}{3}$  Holzkohlenpulver und  $\frac{2}{3}$  Thonschiefermehl mit etwas Mergelzusatz und hält 3 bis 4 Einsätze aus. Der erste Einsatz beträgt 3,5 t, der zweite 3 t, der dritte 2,5 t und der vierte, falls der Heerd noch einen Einsatz verträgt, 2 t. Die Dauer des Prozesses beträgt beim ersten Einsatz (mit Einschluss des Heerdschlagens) 18 bis 20 Stunden, bei den folgenden Einsätzen 12 bis 15 Stunden. Nach dem dritten oder vierten Einsatz erfolgt die Erneuerung des Heerdes. Im Laufe eines Jahres wurden daselbst verarbeitet: 340 t Rohkupfer. Man erhielt: 201 t Granalien, 104 t gewöhnliche Verblaseschlacke, 33 t nickelhaltige Verblaseschlacke. Verbraucht wurden: 84 t Steinkohle, 1475 Stück Wasen (Reisigholz), sowie zur Herstellung und Reparatur des Heerdes 31,5 hl Lehm und 2 hl Mergel. In Oker beträgt der Brennstoffverbrauch bei der Herstellung der Granalien aus Schwarzkupfer 55% Steinkohle vom Gewichte des letzteren.

Auf Stefanshütte in Ungarn setzte man 1680 bis 2800 kg Schwarzkupfer ein, wärmte den Ofen 48 Stunden lang ab, feuerte dann 10 bis 12 Stunden bis zur Rothglut des Kupfers und dann weitere 3 Stunden bis zum Einschmelzen desselben, liess dann 8 bis 10 Stunden lang unter öfterer Erniedrigung der Temperatur die Schlackenbildung vor sich gehen und polte schliesslich das übergaar gewordene Kupfer zur Gaare zurück.

Das Gaarmachen im Zugflammofen, wie es beispielsweise zu Oker im Unterharz ausgeführt wird, geschieht in Oefen englischer Construction und unterscheidet sich nicht von der ersten Periode des Raffinirens des Rohkupfers nach englischer Methode, wie es weiter unten beschrieben ist.

Die Producte des Gaarmachens sind Gaarkupfer und Schlacke, welche letztere man Gaarkrätze, Gaarschlacke oder Rosettenkrätze nennt.

Das Gaarkupfer enthält ausser mehr oder weniger grossen Mengen von Kupferoxydul noch geringe Mengen fremder Elemente und Metallsalze. Die Zusammensetzung einiger Gaarkupfersorten ergibt sich aus den nachstehenden Analysen:

	Mansfeld	Atvidaberg	Lend (Salzburg) (mit 1% Kupferglimmer)
Cu	98,40	99,46	97
Fe	0,07	0,01	—
Pb	0,57	Spur	0,70
Sb + As	—	—	1,10
Ni	0,45	0,11	0,46
Ag	0,02	0,06	—
Au	—	0,001	—
S	0,01	0,02	—

Sonstige Bestandtheile nicht bestimmt.

Die Verunreinigungen verschiedener Gaarkupfersorten sind aus den nachstehenden Analysen ersichtlich:

	Stefanshütte	Agordo	Klausen
As	0,13	0,64	0,059
Sb	0,08	0,04	0,057
Pb	Spur	0,20	0,390
Fe	Spur	—	—
Ni	0,29	—	—
Ag	0,011	0,10	0,077
Au	Spur	—	—
S	—	0,04	—

Das Gaarkupfer wird entweder zur Messingfabrication verwendet oder dem Hammergaarmachen unterworfen.

Die Gaarschlacken sind Gemenge von Silicaten des Kupfers und Eisens mit Oxyden der verschiedenen, im Rohkupfer enthalten gewesenen Metalle, sowie mit Antimoniaten, Arseniaten und Sulfaten (Blei). Sie stellen theils geflossene Schlacken, theils zusammengesinterte Massen dar. Wenn dieselben Nickel und Kobalt in gewinnbarer Menge enthalten, werden sie für sich verarbeitet; andernfalls werden sie zur Ausgewinnung ihres Kupfergehaltes beim Erz- oder Steinschmelzen zugeschlagen. Die nickelhaltigen Krätzen verarbeitet man wohl wieder auf Rohkupfer, indem man sie in Schachtöfen verschmilzt, oder, falls sie grössere Mengen von Arsen und Antimon enthalten, auf Speisen. Das aus den Krätzen erhaltene Rohkupfer, das sogen. „Krätzkupfer“, giebt beim Verblasen bzw. Gaarmachen wieder Krätzen, in welchen sich der Nickel- und Kobaltgehalt concentrirt. Beim Verschmelzen dieser Krätzen erhält man ein an Nickel noch weiter angereichertes Kupfer. Durch Wiederholung dieser Schmelz- und Verblaseprozesse lässt sich schliesslich ein nickelreiches Kupfer gewinnen, welches gewöhnlich an Nickelwerke abgegeben wird. — Auch werden nickelhaltige Gaarkrätzen unter Zuschlag von Schwefelkies auf einen nickelhaltigen Stein verschmolzen. — Manche Werke geben die nickelhaltigen Krätzen direct an Nickelwerke ab.

### b) Die Herstellung des hammergaaren Kupfers.

Das Hammergaarmachen des Gaarkupfers im kleinen Heerde besteht in einem reducirenden Schmelzen desselben oder, falls es noch durch fremde Elemente, besonders durch Antimon und Arsen verunreinigt ist, in einem an das reducirende Schmelzen angeschlossenen oxydirenden Schmelzen und darauf wieder folgenden reducirenden Schmelzen. Der Gaarheerd ist ebenso eingerichtet wie der Heerd zum Gaarmachen des Rohkupfers, nur hat die Form eine geringere Neigung (6 bis 10°) und ragt weiter über den Rand des Heerdes hinaus. Als Brennstoff dient Holzkohle. Der Einsatz beträgt 400 bis 600 kg Gaarkupfer. Das Einschmelzen des Gaar-

kupfers im kleinen Heerde macht man dadurch reducirend, dass man den Wind nicht auf das Metallbad, sondern bei dem gedachten geringen Stechen der Form in die Kohlen leitet. Zu diesem Zwecke werden die Kohlen an der Form angehäuft, während die Kupferstücke so gelegt werden, dass sie nicht vom Winde getroffen werden können. Sie schmelzen daher in einer hauptsächlich Kohlenoxyd enthaltenden Atmosphäre ein, in welcher das Kupferoxydul durch die Berührung mit den glühenden Kohlen und mit dem Kohlenoxyd zu Kupfer reducirt wird. Nach dem Einschmelzen wird die Schlacke abgezogen und eine Spahn- oder Schöpfprobe aus dem Heerde genommen. Ergiebt dieselbe auf dem Bruche die Rosafarbe, den Seidenglanz, das sehnige Gefüge des hammergaaren Kupfers und zeigt das Kupfer beim Ausschmieden sowohl wie beim Zerbrechen im Schraubstock die erforderliche Weichheit und Festigkeit, so wird dasselbe ausgeschöpft. Ist dasselbe dagegen noch kupferoxydulhaltig, was sich durch leichtes Zerbrechen der Probe sowie durch eine würfelige oder stängelige Structur des Bruches und durch eine dunkelrothe Farbe der Bruchfläche zu erkennen giebt, so wird das Metallbad wieder mit Kohlen bedeckt und das reducirende Schmelzen fortgesetzt. — Enthält das Kupfer noch fremde Elemente, so muss bis zur Entfernung derselben oxydirend geschmolzen werden und dann die Reduction des Kupferoxyduls durch reducirendes Schmelzen erfolgen. Oxydation und Reduction werden erforderlichen Falles so lange wiederholt, bis das Kupfer die Eigenschaften der Hammergaare zeigt. Das hammergaare Kupfer wird in Formen geschöpft. Nach dem Erstarren desselben bringt man die noch glühenden Barren, die sogen. „Hartstücke“ unter einen Hammer, um die auf denselben entstandene spröde Kruste von Oxyden des Kupfers (Glühspahn oder Kupferhammerschlag genannt) zu entfernen. Man nennt diese Operation das Abpochen der Hartstücke.

In Schmöllnitz wurden 402 kg Gaarkupfer in nahezu 3 Stunden bei 1,28 % Abgang und 59,34 % Kohlenverbrauch hammergaar gemacht.

Im Unterharz wurden früher 250 kg Gaarkupfer in  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Stunden bei 2 bis 3 % Abgang und 60 % Holzkohlenverbrauch hammergaar gemacht.

## **2. Die Reinigung des Kupfers durch vereinigt Gaarmachen und Hammergaarmachen im Gaarheerde.**

Dieser Prozess wird im kleinen Gaarheerde ausgeführt und verläuft in seinem ersten Theil wie das Gaarmachen des Rohkupfers in der oben beschriebenen Weise. Nach dem Eintritt der Gaare lässt man die Oxydationsluft noch so lange auf das Metallbad einwirken, bis das Kupfer in den Zustand der Uebergaare kommt. Dieser Zustand wird durch die Schöpfprobe angezeigt. Uebergaares Kupfer zeigt auf dem Bruche der Schöpfprobe eine würfelige oder stängelige Structur und eine dunkelrothe,

in das Violette spielende Farbe. Durch diese weit getriebene Oxydation werden die fremden Bestandtheile entfernt. Das kupferoxydulhaltige Kupfer wird nun mit Kohlen bedeckt und gepolt, wodurch das Oxydul zu Kupfer reducirt wird. Ergiebt die Schöpfprobe die bereits dargelegten charakteristischen Zeichen der Hammergaare, so wird das Kupfer ausgeschöpft. Andernfalls wird das Gebläse wieder angelassen und bis zum Eintritt der Uebergaare oxydirt, worauf wieder das Polen unter einer Kohlendecke folgt. Mit Oxydation und Reduction wird so lange fortgefahren, bis das Kupfer hammergaar ist.

Bei diesem Prozess, welcher gegenwärtig kaum noch ausgeführt werden dürfte, erhält man ausser hammergaarem Kupfer Gaarschlacken und Glühspahn, welche Körper beim Erz-, Stein- oder Rohkupferschmelzen zugesetzt werden.

### 3. Das Raffiniren des Kupfers.

Das Raffiniren, die gegenwärtig grundsätzlich angewendete Methode der Reinigung des Kupfers auf trockenem Wege, besteht in einem oxydirenden Schmelzen des Rohkupfers und in einer sich unmittelbar daran schliessenden Reduction des gebildeten Kupferoxyduls. Beide Operationen werden so oft wiederholt, bis man ein raffinirtes Kupfer von hinreichender Weichheit, Zähigkeit und Dichte erhält.

Die Oefen, in welchen das Raffiniren des Kupfers ausgeführt wird, sind englische Flammöfen mit einem Heerde aus Quarz oder Sand, oder wie in Wallaroo (Süd-Australien) aus ausgehöhltem festem Sandstein, welche 1 bis 15 t Rohkupfer fassen. In der neuesten Zeit sind in den Vereinigten Staaten Oefen von 68 t Fassungskraft in Betrieb gesetzt worden und man beabsichtigt, Oefen von 120 t Fassungskraft zu bauen. (The Mineral Industry 1899, S. 251.) Die Oxydationsluft wird sowohl durch die Arbeitsöffnungen des Ofens als auch durch besondere Oeffnungen zu beiden Seiten der Feuerbrücke eingeführt und mit den Verbrennungsgasen durch eine mindestens 20 m hohe Esse abgesaugt. Auf manchen russischen Hüttenwerken wird die Oxydationsluft durch ein Gebläse eingeführt, welcher Fall bei sehr unreinen Rohkupfersorten angebracht ist. Das Einsetzen des Rohkupfers in den Ofen geschieht meistens von der Hüttensohle aus und dann gewöhnlich durch ein besonderes, an der Seite des Ofens befindliches Arbeitsthor. Sehr grosse Klumpen von natürlich vorkommendem Kupfer (Lake superior) bringt man durch das in diesem Falle theilweise abhebbare Gewölbe des Ofens auf den Heerd. Da, wo nicht Stücke eingesetzt werden, sondern pulverförmiges Material, wie z. B. die aus Kupferoxyd bestehenden Rückstände von der Ziervogel'schen Silberextraction in Mansfeld (Gottesbelohnungshütte), wird dasselbe gleichfalls durch Oeffnungen im Gewölbe in den Ofen eingelassen. Das durch den Converter-Prozess hergestellte Rohkupfer wird wohl auch in Giesspfannen ein-

gelassen und aus den letzteren im flüssigen Zustande in den Raffiniröfen eingegossen.

Die Entfernung des raffinirten Kupfers aus dem Ofen erfolgt zur Zeit noch fast allgemein durch Ausschöpfen mit Löffeln und Eingiessen in Formen. Das Abstechen, welches erst in der allerneuesten Zeit bei sehr grossen Einsätzen auf einem Werke in den Vereingten Staaten von Nord-Amerika mit Hülfe neu erfundener Vorrichtungen zur Anwendung gekommen ist, liess sich bei den bisherigen Einsätzen nicht anwenden, weil das Kupfer theilweise im Stiche erstarrte und sich bei Verstopfungen des Stichcanals nur schwierig aus demselben entfernen liess. Der Heerd vertieft sich bei Oefen mit Ausschöpfen von allen Seiten nach der Ausschöpföffnung hin. Die letztere, welche gleichzeitig als Arbeitsöffnung dient, liegt in der Nähe des Fuchses, damit die kalte Luft, welche durch diese Oeffnung eintritt, direct in die Esse zieht und nicht oxydirend und abkühlend auf das Metallbad einwirken kann. Das Ausschöpfen ist in den Vereinigten Staaten auch dadurch ersetzt worden (Anaconda), dass man den Ofen zum Kippen eingerichtet hat und ihn dadurch in eine solche Lage bringen konnte, dass das Kupfer ausfliessen musste. Durch das Abstechen bzw. Umkippen wird gegenüber dem Ausschöpfen die Hälfte des Arbeitslohns erspart. Die Feuerung kann sowohl Rostfeuerung als auch Gasfeuerung sein. Ausnahmsweise wird auch Feuerung mit flüssigen Brennstoffen (Naphtarückständen oder Naphta) angewendet. Die Gasfeuerung wird bei schlechtem Brennstoffe, welcher sich zur Rostfeuerung nicht eignet (Holzabfälle in Schweden) mit Vortheil angewendet. Am meisten geeignet als Brennstoff ist Holz, da dasselbe keine Schwefel enthaltenden Gase entwickelt, welche nachtheilig auf das Metallbad einwirken können. Da dasselbe indess nur noch selten in grösserer Menge zu erhalten ist, so wendet man meistens eine mit russfreier Flamme brennende Steinkohle an.

Die Heerdsohle wird bei kleinen Oefen auf einmal, sonst in mehreren, gewöhnlich zwei Lagen festgebrannt. Dem Quarz wird gewöhnlich eine gewisse Menge ( $\frac{1}{5}$ ) feuerfesten Thons oder etwas Schlacke zugesetzt. Da der Quarzheerd grosse Mengen von Kupfer einsaugt, so wird er häufig vor der definitiven Inbetriebsetzung des Ofens nach Möglichkeit mit in denselben eingeschmolzenem Kupfer gesättigt.

Heerde aus basischem Material bieten beim Raffiniren des Kupfers keinerlei Vortheile. Kupfer, Antimon und Arsen werden bei Anwendung eines basischen Heerdfutters nicht schneller entfernt, als bei Anwendung eines Quarzfutters.

Die Grösse der Oefen darf für den Fall des Ausschöpfens des Kupfers eine bestimmte Grenze nicht überschreiten, weil es zu schwierig ist, grössere Mengen von raffinirtem Kupfer während des Ausschöpfens des letzteren, welches stets längere Zeit erfordert, in der nämlichen Beschaffenheit zu erhalten.

Die kleinsten Einsätze erhalten wohl die mit Gebläsewind arbeitenden sibirischen Raffiniröfen, nämlich 1 bis 2 t Rohkupfer. Die Einsätze der Oefen von mittlerer Grösse betragen 3 bis 7 t, der grösseren Oefen 8 bis 15 t und der grössten Oefen 20 bis 70 t und darüber. Oefen mit 10 t Einsatz sind zu Wallaroo in Süd-Australien, mit 15 t Einsatz auf den

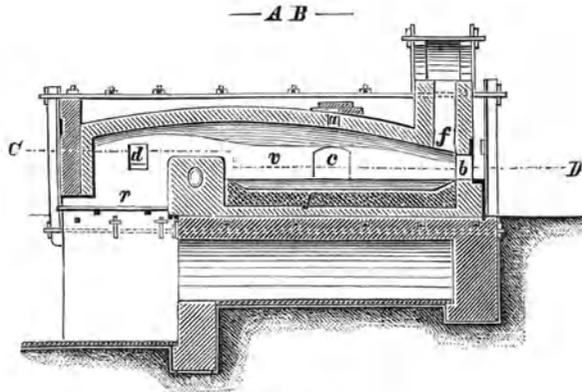


Fig. 204.

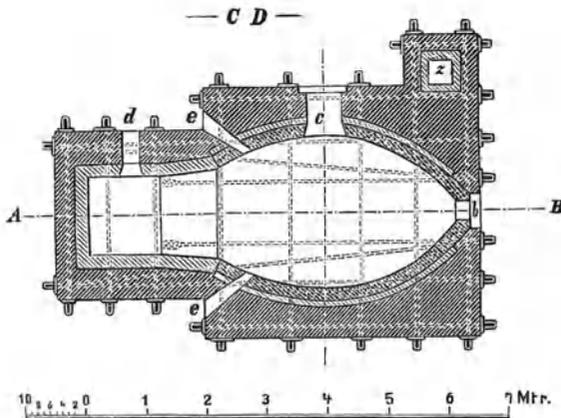


Fig. 205.

Orford-Werken bei New York, mit 36 und 68 t Einsatz auf den Werken der Baltimore Smelting and Rolling Company in Baltimore im Betrieb.

Die Einrichtung der Kupferraffiniröfen ist nachstehend durch verschiedene Beispiele (Mansfeld, Lake superior, Pittsburgh) erläutert.

In Fig. 204 und 205 ist der Mansfelder Ofen dargestellt. In denselben setzt man nicht Rohkupfer, sondern die aus Kupferoxyd neben etwas Eisenoxyd bestehenden pulverförmigen Rückstände von der Ziervogel'schen Silberextraction, gemengt mit der erforderlichen Menge von

Reductionskohle ein (Einsatz 5 bis  $7\frac{1}{2}$  t). Dieselben werden im ersten Theile des Processes zu Kupfer reducirt, welches sofort raffinirt wird.

v ist die Arbeitskammer, a eine Oeffnung im Gewölbe zum Einführen des Gemenges von Kupferoxyd und Kohle; f ist der aus Quarz hergestellte Heerd (dem Quarz ist etwas Schlacke zugesetzt); r ist der Rost (Klinkerrostfeuerung), d die Schüröffnung, f der Fuchscanal, c ein Thor zum eventuellen Einbringen grösserer Stücke in den Ofen, b die Arbeitsöffnung, durch welche auch das raffinirte Kupfer ausgeschöpft wird;

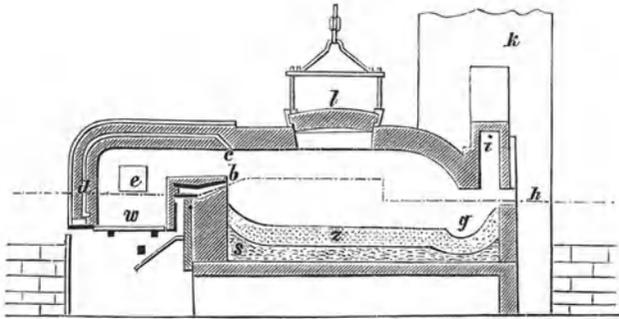


Fig. 206.

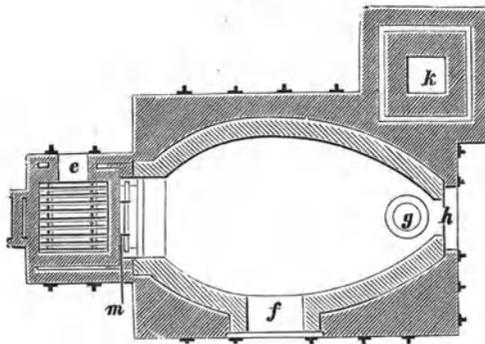


Fig. 207.

e e sind 2 Canäle zur Einführung der Oxydationsluft in den Ofen. Die Zufuhr derselben wird durch in die Oeffnungen eingesetzte Steine geregelt.

In Fig. 206 und 207 ist ein Raffinirofen, wie er für die Verarbeitung des gediegenen Kupfers vom Lake superior auf den Lake Superior Refining works in Anwendung steht, dargestellt. Wie man aus der Figur 206 ersieht, behält das Gewölbe nahe bis zum Fuchs die gleiche Entfernung vom Heerde und neigt sich dann plötzlich zu dem letzteren hin. Hierdurch ist es ermöglicht, grosse Stücke von Kupfer, welche durch das Einsatzthor f eingebracht werden, bequem im Ofen aufzustellen. Die grössten Stücke werden durch das Gewölbe vermittelst eines Krahns (nach vor-

gängiger Entfernung des Gewölbetheils l) eingeführt. Der Einsatz beträgt 5 bis 10 t. (In der neuesten Zeit ist er noch vergrößert worden.) Der 4,3 m lange Heerd besteht aus einer 20 cm starken Lage von eisenschüssigem Sand s und aus einer Lage von Quarzsand z, welche vor Inbetriebsetzung des Ofens mit Kupfer gesättigt wird. Die Breite des Heerdes beträgt in der Mitte 3 m, an der Schöpföffnung 0,4 m. Die ganze Dicke des Heerdes beträgt an der Feuerbrücke 1 m. g ist der Sumpf, i der Fuchs, k die Esse. e ist die Schüröffnung, w der Rost. Die Oxydationsluft tritt durch Canäle im Mauerwerk des Ofens, welche durch Ventile verschlossen werden können, bei b und c in den Ofen.

In Fig. 208, 209 und 210 ist ein Kupferraffinirofen von Pittsburgh (Pennsylvania) dargestellt. a ist der Rost, b die Schüröffnung, m die Feuerbrücke, c der Heerd, d das Einsatzthor, e die Arbeits- und Schöpföffnung, f der Fuchs.

Ein Ofen mit Gasfeuerung ist zu Stadtberge in Westfalen im Betrieb, ein Ofen mit Siemens'scher Regenerativ-Gasfeuerung zu Atvidaberg in Schweden. Der Ofen der letzteren Art unterscheidet sich nur wenig von dem (Allgem. Hüttenkunde S. 241 und 452) Stahlschmelzofen mit Siemens-Feuerung. Nur wird das Kupfer nicht abgestochen, sondern ausgeschöpft. Ein solcher Ofen, welcher in Peters, Modern American Methods of Copper Smelting abgebildet ist, fasst nur 2½ t Rohkupfer. Das Gas wird aus Holzabfällen erzeugt. Die allgemeine Einrichtung des Ofens ergibt sich aus den Figuren 211 und 212. G G' sind die mit feuerfesten Steinen ausgesetzten Wärmespeicher, durch welche das Gas abwechselnd in den Ofen tritt, L L' die Wärmespeicher, durch welche die Verbrennungsluft abwechselnd in den Ofen tritt. V<sup>3</sup> ist die Umschaltungsvorrichtung für den Gasstrom, V<sup>2</sup> für die Luft. H ist der Arbeitsraum, Q der Quarzheerd, E das Einsatzthor, S das Arbeits- und Schöpftthor. Die Oxydationsluft wird theils durch die Vorrichtung zum Einströmenlassen der Verbrennungsluft, theils durch besondere Oeffnungen im Ofen zugeführt. Im Allgemeinen ist beim Kupferraffiniren die Rostfeuerung der Gasfeuerung und besonders der Regenerativgasfeuerung wegen leichten Versetzens der Regeneratoren und wegen der Schwierigkeit der Einführung hinreichender Luftmengen für die Oxydation vorzuziehen.

Ein mit Naphta und Naphtarückständen geheizter Raffinirofen ist zu Kedabeg im Kaukasus im Betriebe. Die Naphta wird durch comprimirte Luft zerstäubt. (G. Kölle, The Mineral Industry 1898, S. 246.)

Die Art des Raffinirens hängt nun lediglich von der Zusammensetzung des Rohkupfers ab und wird hauptsächlich durch den Schwefel-, Arsen- und Antimongehalt des Rohkupfers bedingt. So handelt es sich bei Kupfer, welches diese Körper nicht enthält (Kupfer vom Lake superior), lediglich um die Entfernung der Gangarten, geringer Mengen fremder Metalle (Eisen) und um die Herstellung dichter Güsse in besonderen Formen. Bei schwefelfreien Kupfersorten wird der Raffinirprozess durch Wegfall des sogen.

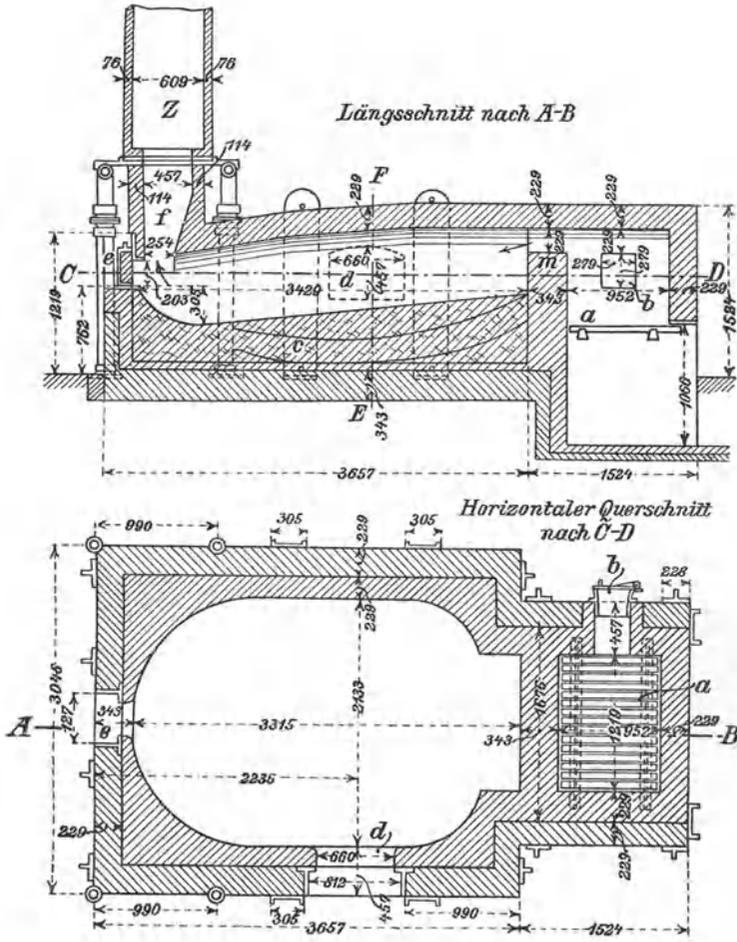


Fig. 208 und 209.

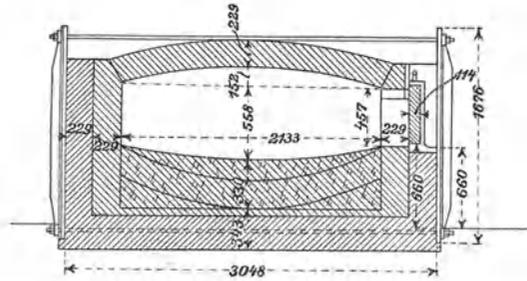


Fig. 210.

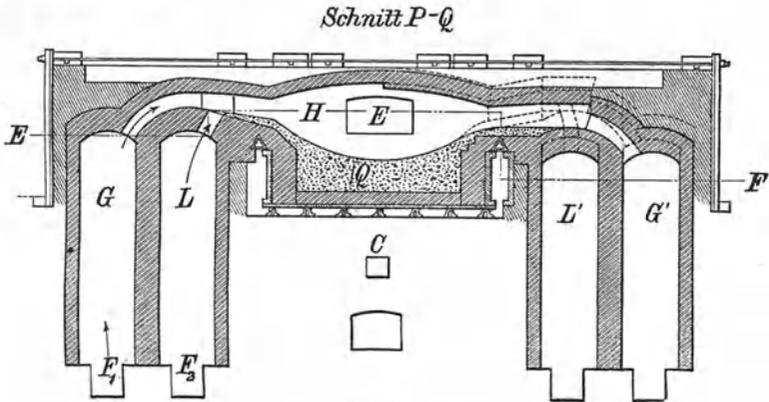


Fig. 211.

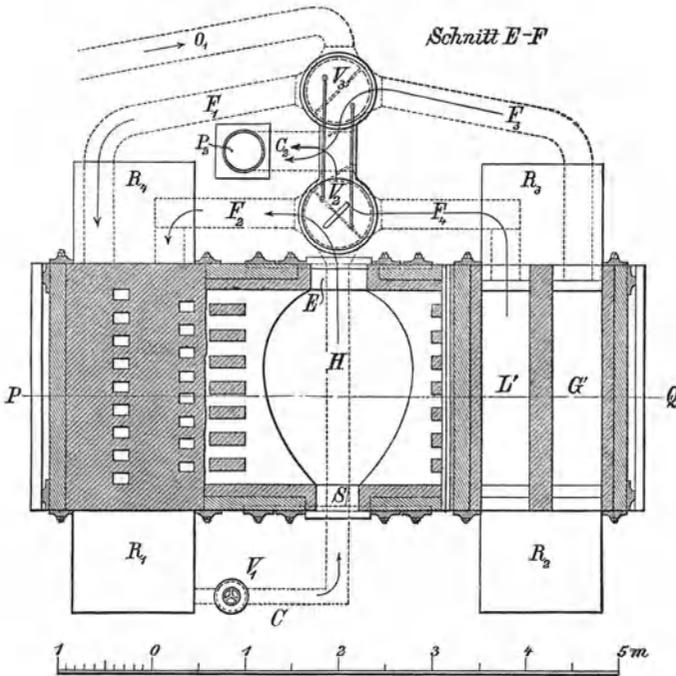


Fig. 212.

Bratens und Dichtpolens erheblich abgekürzt, während er bei schwefelreichen und durch grössere Mengen fremder Metalle (Ni, Co, Bi, As, Sb) verunreinigten Rohkupfern sehr in die Länge gezogen wird.

Nehmen wir als Ausgangspunkt unserer Betrachtungen für das Raffinieren ein Rohkupfer, wie es auf deutschen, österreichischen, englischen

und schwedischen Hüttenwerken hergestellt wird, mit einem gewissen Schwefel- und einem geringen Arsengehalte. Dasselbe erfordert bei Einsätzen von 5 bis 10 t und bei Anwendung von Rostfeuerung und langflammigen Steinkohlen einen Zeitraum von 18 bis 24 Stunden (je nach dem Grade der Reinheit) zum Raffiniren.

Das Einsetzen des Rohkupfers hat so zu geschehen, dass die Flamme zwischen den einzelnen Stücken desselben gut durchschlagen kann. Dasselbe nimmt bei 5 bis 8 t Rohkupfer gegen 1 Stunde in Anspruch. Man unterscheidet nun bei hinreichend reinem Kupfer unter normalen Verhältnissen die nachstehenden hintereinander folgenden Stadien des Prozesses. 1. Das Einschmelzen. 2. Das Verblasen. 3. Das Braten. 4. Das Dichtpolen. 5. Das Zähpolen.

Das Einschmelzen geschieht bei reineren Kupfersorten bei geschlossenen, mit Lehm lutirten Thüren ohne Luftzuführung. Bei unreineren Kupfersorten empfiehlt es sich indess, Luft zuzuführen (durch Oeffnung der Luftzuführungsöffnungen oder durch theilweise Oeffnung der Arbeitsthüren), um die fremden Elemente schon theilweise zu oxydiren. Es bildet sich dann eine kupferoxydulhaltige Schlacke, welche in Folge ihres Gehaltes an Kupferoxydul auch ihrerseits oxydirend auf die fremden Elemente einwirkt. Das Einschmelzen nimmt (bei 6 bis 8 t) 6 bis 7 Stunden in Anspruch.

Ist das Rohkupfer eingeschmolzen, so öffnet man die Luftzuführungsöffnungen oder lässt beim Vorhandensein eines Gebläses das letztere in Thätigkeit treten. Es beginnt nun die Periode des „Verblasens“. Zink, Blei, Arsen und Antimon werden theilweise verflüchtigt, theilweise oxydirt. Der Schwefel wird in entweichende Schweflige Säure verwandelt. Eisen, Nickel, ein Theil Zink sowie ein Theil Kupfer werden oxydirt und verschlackt. Die zur Schlackenbildung erforderliche Kieselsäure wird aus dem Heerdfutter entnommen. Die Schlacke nimmt auch alle sonstigen, an die Oberfläche des Metallbades tretenden Körper auf. Ausser dem Sauerstoff der Luft wirkt das Kupferoxydul als Oxydationsmittel, indem es in dem Metallbad untersinkt und im Innern desselben seinen Sauerstoff an die fremden Elemente abgiebt. Die Schlacke wird wiederholt von dem Metallbade entfernt, um die oxydirende Wirkung der Luft nicht zu verhindern.

Nach Ablauf von 2 bis 2½ Stunden (bei 6 bis 8 t) bilden sich nur noch sehr geringe Mengen von Schlacken, dagegen macht sich ein Aufsteigen von Blasen aus dem Metallbade bemerkbar. Hiermit tritt die sogen. „Bratperiode“ ein. Es wirkt nämlich jetzt das Kupferoxydul heftig auf das noch unzersetzte Schwefelkupfer ein, indem Kupfer und Schweflige Säure gebildet werden. Die letztere entweicht in Blasen und ruft zuerst in vielen Fällen ein Sprühen des Kupfers, dann aber bei allen Kupfersorten ein lebhaftes Aufwallen des Metallbades, welches sich bis zum Kochen desselben steigert, hervor. Wegen der Aehnlichkeit dieser Erscheinung mit

dem Brodeln des Fettes beim Braten nennt man sie „Braten“. Das beim Gaarmachen des Kupfers erwähnte „Sprühen“ tritt nicht bei allen Kupfersorten ein. Man beobachtet dasselbe gewöhnlich bei den reineren, noch stark schwefelhaltigen Rohkupfersorten, besonders wenn nach der Entfernung der Schlacke vom Metallbade die Temperatur erniedrigt wird. Die während des Bratens aus dem Metallbade mit einem eisernen Löffel genommenen Schöpfproben zeigen zuerst eine schaumige Kupfermasse. Mit dem Fortschreiten des Prozesses und dem Nachlassen der Blasenbildung werden die Proben dichter. Beim Erkalten entstehen auf der Oberfläche derselben kraterartige Erhebungen, durch welche die Schweflige Säure durchbricht. Bei weiterem Nachlassen der Blasenbildung verschwinden diese Erhebungen. Die Schweflige Säure kann nicht mehr durch die Decke der erstarrenden Proben durchdringen, sondern ruft nur noch ein Steigen der Oberfläche der Proben hervor. Ist das Kochen vorüber, so hält das Kupfer noch immer gewisse Mengen von Schwefliger Säure zurück (welche es erst beim Polen abgiebt). Eine jetzt genommene Probe ergiebt noch ein Steigen der Oberfläche derselben und beim Zerbrechen im Schraubstock eine Menge kleiner Blasenräume auf den Bruchflächen. Das Kupfer befindet sich am Ende der Bratperiode, welche 3 bis 4 Stunden dauert, im Zustande der Rohgaare. Ausser Schwefliger Säure enthält es dann noch grössere Mengen von Kupferoxydul.

Zur Austreibung der Schwefligen Säure wird es nun dem sogen. Dichtpolen unterworfen. Zu diesem Zwecke führt man eine ausserhalb des Ofens festgehaltene Stange von frischem Holz so in das Metallbad, dass das dickere Ende derselben im Kupfer steckt und bis auf die Heerdsohle reicht. Der in der heissen flüssigen Masse befindliche Theil des Holzes unterliegt daselbst einer trockenen Destillation. Es entwickeln sich aus demselben Wasserdampf, Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Kohlenoxyd mit grosser Heftigkeit und versetzen das Metallbad in eine aufwallende und aufsprudelnde Bewegung. Hierdurch wird die absorbirte Schweflige Säure aus dem Kupfer ausgetrieben, ähnlich wie die Kohlensäure aus einem Glase Bier durch Schütteln desselben entfernt wird. Durch die Berührung des Kupferoxyduls mit den reducirenden Gasen, welche aus dem Holze aufsteigen, wird ein Theil des Kupferoxyduls zu Kupfer reducirt, während andererseits durch die Berührung der umhergeschleuderten Massen mit der Luft auch eine Oxydation stattfindet. Die Entfernung der Schwefligen Säure ergiebt sich aus der ebenen Oberfläche der genommenen Löffelprobe. Man schreitet in diesem Falle, welcher nach 2 bis 3 Stunden eintritt, entweder zur Reduction des Kupferoxyduls oder man lässt, falls das Kupfer noch fremde Bestandtheile enthält, die Luft noch eine Zeit lang oxydirend auf das Metallbad einwirken. Die Löffelprobe, welche mit der convexen Fläche nach oben in einen Schraubstock eingespannt wird, zeigt auf dem Bruche eine ziegelrothe Farbe und erst eine stängelige, dann mit zunehmender Oxydation des Kupfers eine

würfelige Structur. Bei weiter gehender Oxydation erhält die ziegelrothe Farbe einen starken Stich in das Violette. Der Grad, bis zu welchem man das Metallbad oxydirt, hängt von der Reinheit des Kupfers ab.

Die Reduction des Kupferoxyduls findet gewöhnlich unter einer Decke von Holzkohle oder Anthracit durch Polen, das sogen. Zähpolen, statt. Man führt in das in der gedachten Weise bedeckte Metallbad wieder eine Stange frischen Holzes in der nämlichen Weise wie beim Dichtpolen ein. Durch die reducirenden Gase, welche bei der trockenen Destillation des Holzes entstehen sowohl als durch die Berührung des Kupfers mit der Kohle, welche durch das Aufwallen des Metallbades befördert wird, tritt eine Reduction des Kupferoxyduls zu Kupfer ein. Dass auch die Polgase allein reducirend wirken, hat der Verfasser vielfach erfahren, indem während seines Aufenthaltes im Kaukasus das Zähpolen lange Zeit hindurch ohne Kohlendecke erfolgte.

In dem Maasse, wie die Reduction des Kupferoxyduls fortschreitet, wird das Kupfer weicher und zäher. Zur Beurtheilung der Veränderung des Metallbades müssen während des Zähpolens häufig Proben genommen werden. Dieselben werden mit einem kleinen Löffel von Eisenblech aus dem Metallbade herausgeschöpft, in Wasser abgekühlt, in einen Schraubstock gespannt und zerbrochen.

Die würfelförmige Structur des Bruches geht mit zunehmender Reduction des Kupferoxyduls zuerst in eine grobstängelige, dann in eine feinstängelige, dann in eine grobfaserige und schliesslich in eine feinfaserige über. Mit diesen Aenderungen der Structur geht die Farbe der Proben auf dem Bruche aus dem Violetten in das Ziegelrothe, dann in das Gelbrothe und schliesslich in ein schönes Rosa über. Der Glanz, welcher anfangs fehlt, erscheint mit zunehmender Dichtigkeit und geht schliesslich in einen lebhaften Seidenglanz über. Gleichzeitig wird das Kupfer dicht und so weich, dass es sich nur mit vieler Mühe im Schraubstocke zerbrechen lässt. In der letzten Periode des Processes macht man auch Proben auf die Festigkeit des Kupfers, indem man eine Probe zu einem quadratischen Stabe ausschmiedet und denselben spiralförmig dreht. Derselbe darf hierbei keine Kantenrisse erhalten. Eine andere Probe wird zu dünnem Blech ausgeschmiedet, welches erst bei wiederholtem Umbiegen zerbrechen darf. Fehlen dem Kupfer diese Eigenschaften nach dem ersten Zähpolen, so enthält es noch Verunreinigungen. Lassen sich dieselben durch eine weitere Oxydation entfernen, z. B. Nickel (schwieriger Antimon, Arsen, Wismuth, Tellur), so wird wieder oxydirt und dann zum zweiten Male dicht gepolt. Ueberhaupt wechselt man in diesem Falle mit Oxydation und Reduction so lange ab, bis das Kupfer die erforderlichen Eigenschaften, grosse Weichheit und Zähigkeit, hakig-körnigen Bruch, rosaroth Farbe und Atlasglanz zeigt.

Arsen und Antimon sind durch die Oxydation allein nicht vollständig zu entfernen. Zur möglichsten Entfernung dieser Körper setzt man dem

Metallbade Blei oder auch wohl im Anfange des Processes reinen Kupferstein (white metal) zu. Durch diese Mittel wird indess eine vollständige Entfernung des Arsens ebenfalls nicht erreicht. Es ist daher am besten, das Arsen durch die der Herstellung des Rohkupfers vorausgehenden Röst- und Schmelzprozesse zu entfernen.

Das Zähpolen dauert gewöhnlich 1 Stunde; bei Wiederholung des Oxydirens und des Zähpolens können auch einige Stunden erforderlich werden.

Viele Kupfersorten haben, wie bereits oben bei den physikalischen Eigenschaften des Kupfers dargelegt ist, die Eigenschaft, gewisse, beim Polen entwickelte Gase (Wasserstoff und Kohlenoxyd) zu absorbiren und dadurch porös zu werden. Kohlenwasserstoffe werden nach den Untersuchungen von Hampe<sup>1)</sup> vom Kupfer nicht aufgenommen, wohl aber dissociiren sich dieselben bei der Schmelzhitze des Kupfers. Der Kohlenstoff wird hierbei ausgeschieden, während der Wasserstoff vom Kupfer absorbirt wird. Methan verhält sich in dieser Hinsicht ebenso wie Aethan. Auch Schweflige Säure kann die Ursache der Porosität des Kupfers sein. Die letztere entsteht in Folge der Einwirkung von Kupferoxydul, welches letztere durch Oxydation von Kupfer beim Giessen gebildet worden ist, auf unzersetzt gebliebenes Schwefelkupfer. Poröses Kupfer eignet sich nicht zum Walzen und Hämmern, wohl aber lässt es sich zur Messingfabrication verwenden. Aus dem zum Walzen bestimmten Kupfer müssen die gedachten Gase daher vor dem Giessen oder während desselben entfernt werden. Das am häufigsten angewandte Mittel ist ein kleiner Zusatz von Blei vor dem Giessen. Wahrscheinlich verdrängt das Blei, welches sich gleichmässig im Metallbade vertheilt, die gedachten Gase dadurch, dass es selbst grösstentheils verdampft. Nach anderer Ansicht soll es sich oxydiren und mit dem Kupferoxydul verbinden, so dass etwa vorhandenes Schwefelkupfer durch das letztere nicht zerlegt werden kann. Geringe Mengen von Blei, welche im Kupfer zurückbleiben, schaden, wie oben dargelegt ist, der Walzfähigkeit des Kupfers nicht. Kupfer dagegen, welches zur Messingfabrication verwendet werden soll — sogen. Guss-Raffinad — darf kein Blei enthalten, wohl aber schadet ihm, wie schon gesagt, die Porosität nicht.

Ebenso wie Blei haben auch Wasserdampf und Kohlensäure die Eigenschaft, die absorbirten Gase aus dem Kupfer auszutreiben. Hesse leitet Kohlensäure in die geschlossenen Giessformen, welche die absorbirten Gase austreibt. Nach Stahl (Inaugural-Dissertation Tübingen 1886) nimmt Kupfer, welches geringe Mengen Arsen enthält, keine Polgase auf. Da Arsen bis 0,4 % im Kupfer enthalten sein kann, ohne einen nachtheiligen Einfluss auf die Eigenschaften desselben auszuüben, so bildet nach Stahl auch Arsen ein Mittel zur Verhütung des Undichtwerdens des Kupfers.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. B. H. u. S. im Preuss. Staate 1873. 21. 275. Chem.-Ztg. 1893. 17. No. 92.

Das Poröswerden des Kupfers wird auch dadurch vermieden, dass man die Reduction des Kupferoxyduls nicht durch Polen, sondern durch Körper bewirkt, welche keinerlei Gase bei der Reduction entwickeln. Hierhin gehören Phosphor, Phosphorkupfer und Mangankupfer. Der Phosphor wirkt so, dass er Kupferoxydul unter Bildung von Phosphorsäure zu Kupfer reducirt, welche sich mit einem anderen Theile Kupferoxydul zu einem Kupfer-Phosphate verbindet. Dasselbe tritt auf die Oberfläche des Metallbades und kann hier durch aufgestreute Kohle wieder zu Phosphorkupfer reducirt werden. Anstatt des freien Phosphors wendet man besser Phosphorkupfer an. Bei Anwendung von Mangankupfer ist Mangan das reducirende Agens für das Kupferoxydul.

Sobald das Kupfer die erforderlichen Eigenschaften erreicht hat, muss ohne Verzug zum Ausschöpfen bzw. bei grossen Oefen zum Abstechen oder Ausgiessen desselben geschritten werden. Durch zu lange fortgesetztes Polen verlieren manche Kupfersorten ihre guten Eigenschaften wieder, während andere Kupfersorten porös werden. Manche Kupfersorten bleiben indess, wie sich der Verfasser durch lange Erfahrung überzeugt hat, unverändert. Sie verlieren weder ihre guten Eigenschaften, noch werden sie porös. Man nennt das Kupfer, welches seine guten Eigenschaften durch zu lange fortgesetztes Polen verloren hat, „überpoltes Kupfer“.

Den Verlust der guten Eigenschaften des Kupfers durch zu lange fortgesetztes Polen schrieb man nach der Annahme von Karsten bis zum Jahre 1874 der Aufnahme von Kohlenstoff durch das flüssige Metall zu. Durch Hampe wurde indess der Nachweis erbracht, dass das Kupfer überhaupt keinen Kohlenstoff aufnimmt. Durch die bereits oben (S. 6) angeführten Untersuchungen desselben wurde dargelegt, dass durch zu langes Polen solche Kupfersorten ihrer guten Eigenschaften beraubt werden, welche gewisse Salze und Oxyde aufgelöst enthalten. Diese Körper beeinträchtigen als solche die Eigenschaften des Kupfers nicht; wohl aber tritt eine nachtheilige Wirkung auf die Eigenschaften des Kupfers ein, wenn sie durch die Berührung mit den Polgasen zu Metallen reducirt werden. Derartige Salze sind nach Hampe, wie bereits oben angeführt, besonders Wismuthsalze (antimonsaures und wahrscheinlich auch arsensaures Wismuth), ferner (in geringerem Maasse nach der Reduction nachtheilig wirkend) arsensaures und wahrscheinlich auch antimonsaures Blei sowie antimonsaures Kupfer. Von Oxyden ist besonders das Wismuthoxyd zu nennen; in geringerem Maasse wirkt das Kupferoxydul-Bleioxyd ( $2\text{Cu}_2\text{O}, \text{PbO}$ ) nach der Reduction nachtheilig auf die Eigenschaften des Kupfers ein (siehe oben S. 4).

Wie oben erwähnt, giebt es indess auch Salze, welche als solche nachtheiliger auf die Eigenschaften des Kupfers wirken, als die aus ihnen reducirten Metalle. Es sind dies nach Hampe arsensaures Kupfer und der schon erwähnte Kupferglimmer, ein Kupfer-Nickel-Antimoniat ( $6\text{Cu}_2\text{O}, \text{Sb}_2\text{O}_5 + 8\text{NiO}, \text{Sb}_2\text{O}_5$ ).

Von den Elementen, welche nicht vollständig aus dem Kupfer entfernt werden können, sind Antimon, Arsen und Wismuth zu nennen. Auch Selen und Tellur bleiben in geringem Maasse beim Kupfer. Zur Herstellung von Leitungskupfer ist daher eine elektrolytische Raffination erforderlich. Die besten physikalischen Eigenschaften (Leitfähigkeit für den elektrischen Strom, Ziehbarkeit) zeigt nach Keller (l. c. S. 248) ein Kupfer mit 0,6 bis 0,8% Kupferoxydul.

Ueberpoltes Kupfer, welches die oben erwähnten schädlichen Bestandtheile enthält, muss von Neuem oxydirt und dann zu dem richtigen Grade zurückgepolzt werden.

Kupfer, welches durch zu langes Polen porös geworden ist (nach Stahl solches Kupfer, welches frei von Arsen und Blei ist), muss in der oben angegebenen Weise behandelt werden.

Das Ausschöpfen des Kupfers geschieht mit Kellen aus Schmiedeeisen, welche mit Kalk oder Lehm überzogen sind. Die Formen, in welche das Kupfer gegossen wird, bestehen aus Gusseisen oder aus Kupfer.

Die gusseisernen Formen stellen Rahmen dar, welche auf einer gusseisernen Platte stehen und von derselben abgehoben werden können. Das in diese Formen gegossene Kupfer wird aus noch nicht hinreichend erklärten Gründen an den Berührungsfächen mit dem Boden undicht. Man nimmt wohl an, dass die Bodenplatte sich mit einer dünnen Oxydschicht überzieht, welche letztere durch ihre Einwirkung auf noch im Kupfer in geringen Mengen vorhandenes Schwefelkupfer eine Entwicklung von Schwefliger Säure und dadurch das Undichtwerden des Kupfers am Boden hervorruft. Man gießt deshalb zuerst eine dünne Schicht Kupfer auf den Boden der Form und lässt dieselbe bis unter Rothglut erkalten. Dann gießt man das übrige Kupfer bis zu einer Schicht von der gewünschten Dicke über die so gebildete kupferne Bodenplatte. Die poröse Bodenplatte wird beim Raffiniren wieder zugesetzt.

Bei Anwendung kupferner Formen fällt das Undichtwerden des Kupfers an den Berührungsfächen mit den Formwänden fort. Man wendet dieselben daher grundsätzlich beim Giessen an. Vielfach werden dieselben im Innern mit einer dünnen Lage von Knochenasche überzogen. — Diese Formen sind über einem Gefässe mit Wasser angebracht und so um eine parallel der kurzen Seite angebrachte Axe drehbar, dass das in ihnen enthaltene, bis zu einem gewissen Grade erkaltete Kupfer in das Wasser entleert werden kann.

Um die Kupferblöcke leicht zertheilen zu können, erhalten sie Einkerbungen, zu deren Erzeugung die Formen mit Querrippen versehen werden. Die Figuren 213 bis 215 ergeben die Einrichtung der Formen, die Figuren 216 und 217 die Gestalt der Kupferblöcke. (Fig. 217 ist ein englischer Kupferblock.) Die Formen werden mit Hülfe besonderer Pressen, Fig. 218, hergestellt. Das flüssige Kupfer wird in den Eisenkasten f ge-

gossen. Ehe dasselbe erstarrt, wird der Stempel *c* in dasselbe eingepresst, wodurch eine Kupferform von der gewünschten Gestalt erhalten wird.

Während des Ausschöpfens des Kupfers müssen von Zeit zu Zeit Proben genommen werden. Ergeben dieselben eine Oxydation des Kupfers, so muss das Metallbad durch Polen auf den normalen Stand zurückgebracht werden.

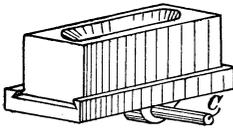


Fig. 213.

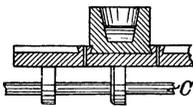


Fig. 214.

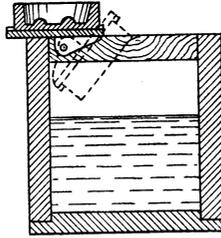


Fig. 215.

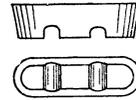


Fig. 216.

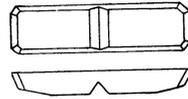


Fig. 217.

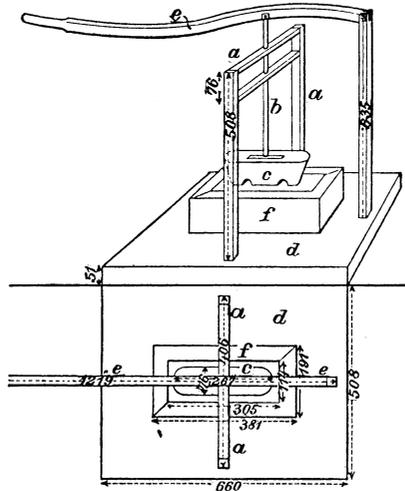


Fig. 218.

Das Ausschöpfen nimmt je nach der Grösse des Einsatzes eine bis mehrere Stunden in Anspruch.

Zum Abstechen des Kupfers sind besondere Einrichtungen erforderlich.

Das aus dem Stichloch abfliessende Kupfer gelangt durch eine Rinne in einen unter derselben befindlichen mit einer Ausgusschnauze versehenen Löffel, welcher entweder durch Handarbeit oder mit Hilfe von mechanischen Vorrichtungen so gekippt wird, dass das in demselben enthaltene Kupfer in Formen fließen kann. Bei dem Apparate von Peirce wird der

Löffel mit Hülfe eines Laufkrahns zu den einzelnen Formen transportirt und durch Handarbeit gedreht und gekippt<sup>1)</sup>. Das Stichloch wird durch Thon und davor gelegte Eisenbarren geschlossen, welche in dem Maasse wie der Metallspiegel im Ofen sinkt, fortgenommen werden. Beim Wechsel der Löffel wird der Metallstrom durch ein mit Thon bekleidetes Brett zurückgehalten. Die zwei vorhandenen Löffel nehmen gegen 340 kg Kupfer auf.

Bei dem Giessapparat von Walker wird der Löffel nicht zu den Formen geführt, sondern die letzteren sind durch gusseiserne Arme an einer Drehscheibe befestigt und werden durch die Drehung der ersteren vor die Löffel gebracht. Das Kippen, Vor- und Zurückschieben des in Zapfen aufgehängten Löffels geschieht mit Hülfe maschineller Vorrichtungen. Auch das Entleeren des Kupfers aus den Formen und das Emporheben des Kupfers aus dem Wasser geschieht auf mechanischem Wege. Der Walker'sche Apparat eignet sich für alle Kupfersorten auch zum Giessen von neugeschmolzenem Elektrolytkupfer in die verschiedensten Formen, wozu der Peirce'sche Apparat wegen des Spritzens des Kupfers nicht anwendbar ist. Keller hat diesen Apparat in der Mineral Industry (New-York 1899) S. 252 abgebildet und beschrieben. Die allgemeine Einrichtung desselben ist aus den dieser Quelle entnommenen Figuren 219, 220 und 221 ersichtlich.

Das Kupfer (Fig. 219) wird bei x aus dem Ofen Z abgestochen und fliesst durch eine Rinne in den Löffel C. Der letztere ist in Zapfen w (in der Nähe der Ausgusschnauze) an 2 Stützen o (Fig. 221) aufgehängt, welche ihrerseits an der durch einen Hebel q drehbaren horizontalen Welle p befestigt sind (Fig. 221). Durch Drehung dieser Welle lässt sich der Löffel in horizontaler Richtung vor- und rückwärts bewegen, so dass das Kupfer beim Vorwärtsschieben in die Mitte der Formen fließen und dass bei der Bewegung der Drehscheibe zum Heranbringen einer neuen Form der Löffel zurückgezogen werden kann. Das Kippen des Löffels geschieht durch Emporziehen des hinteren Endes desselben mit Hülfe von 2 Stangen r (Fig. 221), welche an einem über eine Rolle s gleitenden Seil befestigt sind, welches mit Hülfe eines hydraulischen Cylinders t auf- bzw. abwärts bewegt werden kann. Die Bewegung wird durch den Hebel u regulirt. Die Handhabung beider Hebel erfolgt durch einen auf der Platte e (Fig. 220) stehenden Arbeiter.

In Fällen, in welchen das Kupfer nicht zu rasch erstarrt und keinen Anlass zur Bildung von Ansätzen giebt, lässt man dasselbe direct in die Formen laufen. Andernfalls bedient man sich zur gleichmässigen Vertheilung desselben in die Formen des sogen. „Deflectors“ Derselbe ist ein an einer langen Stange i (Fig. 219) befestigtes, an der Stange Y hängendes Gefäss k, welches das Kupfer auffängt bzw. vertheilt. Um Kupfer

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, S. 251.

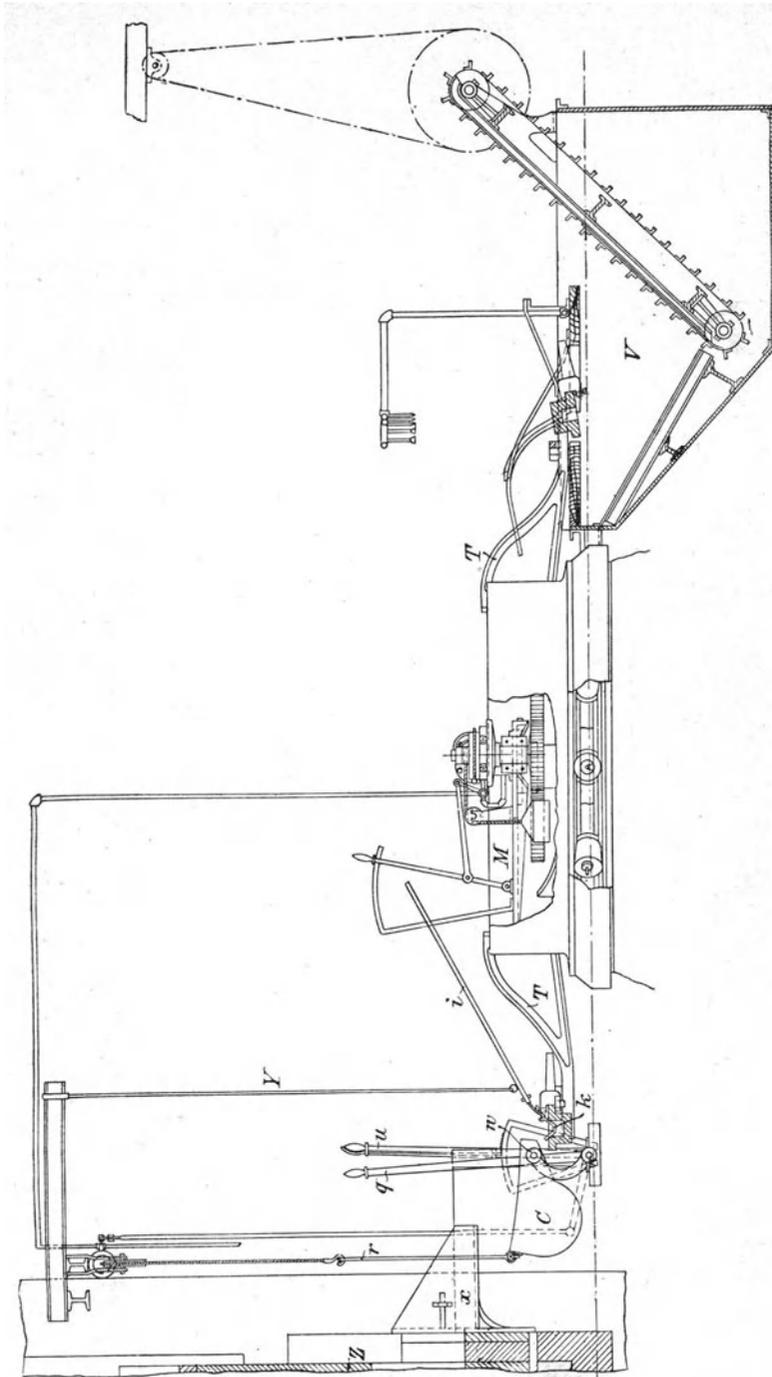


Fig. 219.

in Kuchenform zu bringen, giebt man diesem Gefässe die Gestalt einer flachen Schüssel, welche beim Giessen von kleinen Blöcken mit Guss-schnauzen versehen ist. Andere Arten der Befestigung des Deflectors sind aus den Figuren 222 und 223 ersichtlich.

Die Formen H und J (Fig. 220) sind durch Zapfen in entsprechenden Vertiefungen der an der Drehscheibe hängenden gusseisernen Arme T eingelassen. Die letzteren lassen sich auf dem Rande der Drehscheibe verschieben und dadurch sowohl an lange als auch an kürzere Formen anschliessen. Kleine Formen (H in Fig. 220) werden nebeneinander gereiht auf in die Arme eingelassene Eisenstangen gestellt.

Sobald eine Form gefüllt ist, wird der Deflector zur Seite geschoben, der hintere Theil des Löffels wird gesenkt und die Drehscheibe wird soweit fortbewegt, dass eine neue Form an die Stelle der alten tritt. Alsdann wird der Deflector eingesetzt, und der Löffel wird an dem Hintertheile wieder so hoch gehoben, dass das Kupfer wieder in die Form fliesst u. s. f. Die Bewegung der Drehscheibe wird durch einen hydraulischen Cylinder N bewirkt (Fig. 221). Die Kolbenstange desselben wirkt durch ein Drahtseil auf eine lose Trommel L, deren Welle durch ein an derselben angebrachtes Treibrad in ein an der Drehscheibe befestigtes Rad eingreift und dieselbe dreht (Fig. 219). Sobald die Drehscheibe die gewünschte Drehung gemacht hat, wird das Wasser aus dem Cylinder abgelassen. Durch ein Gegengewicht, welches an einem um den oberen schmaleren Theil der losen Trommel gewundenen Seile befestigt ist, wird unter Abwicklung dieses Seiles die Trommel so gedreht, dass sich das Seil, an welchem die Kolbenstange befestigt ist, aufwickelt und die Kolbenstange aus dem Kolben soweit ausgezogen wird, dass sie in der Auslage für eine weitere Drehung ist. Zur Sicherung des Abschlusses der Bewegung ist an der Welle der Trommel ein Sperrrad befestigt, in welches an der Trommel angebrachte Klauen eingreifen. Auf der Platte M (Fig. 219) steht ein Arbeiter, welcher mit Hülfe eines Hebels den hydraulischen Cylinder sowohl wie den Deflector controlirt.

Kleine Gussstücke, welche schnell erstarren, werden nach der Drehung der Scheibe um  $90^{\circ}$  in eine trockene Vertiefung H i (Fig. 220) entleert, während grössere Gussstücke erst nach der Drehung der Scheibe um  $180^{\circ}$  in die mit Wasser gefüllte Vertiefung V entleert werden. Die Gussformen werden durch besondere Vorrichtungen gekippt, ihres Inhaltes entleert und wieder in ihre ursprüngliche Lage gebracht. Die beim Umkippen der Formen in das Wasser gleitenden Gussstücke werden, wie aus Fig. 219 ersichtlich, durch ein Transportband oder eine Kette ohne Ende aufgefangen, und aus der Vertiefung herausgehoben.

Der Brennstoffverbrauch hängt von der Reinheit des Kupfers, der Grösse des Einsatzes und der Qualität der Kohle ab. Derselbe schwankt bei kleinen und mittleren Einsätzen zwischen 33 und 65 % vom Gewichte des Rohkupfers. Bei grossen Einsätzen von 12 t nimmt man den-

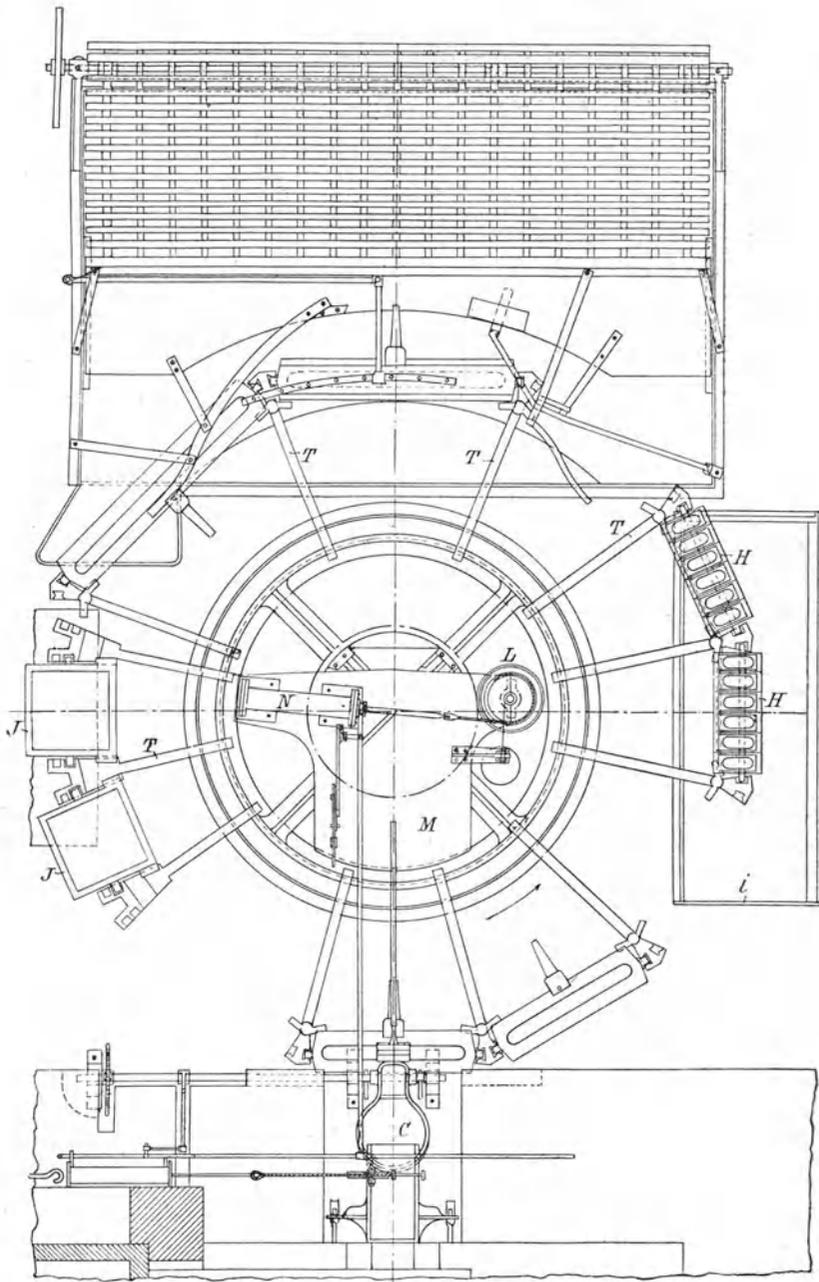


Fig. 220.

selben in den Vereinigten Staaten zu 30 bis 33 % vom Gewichte des ausgebrachten Kupfers an (bei 94 bis 95 % Kupfergehalt des Rohkupfers).

Bei den neuen sehr grossen Oefen ist nach Keller<sup>1)</sup> der Kohlenverbrauch pro 1000 Pfund (1 Pfund = 453,6 g) raffinirtes Kupfer für Einsätze, welche 20 000 Pfund Raffinad liefern = 300 Pfund, für Einsätze, welche 40 000 Pfund Raffinad liefern = 200 Pfund, für solche mit 60 000 Pfund Raffinad = 170 Pfund, für solche mit 80 000 Pfund Raffinad = 140 Pfund und für solche mit 100 000 Pfund Raffinad = 120 Pfund.

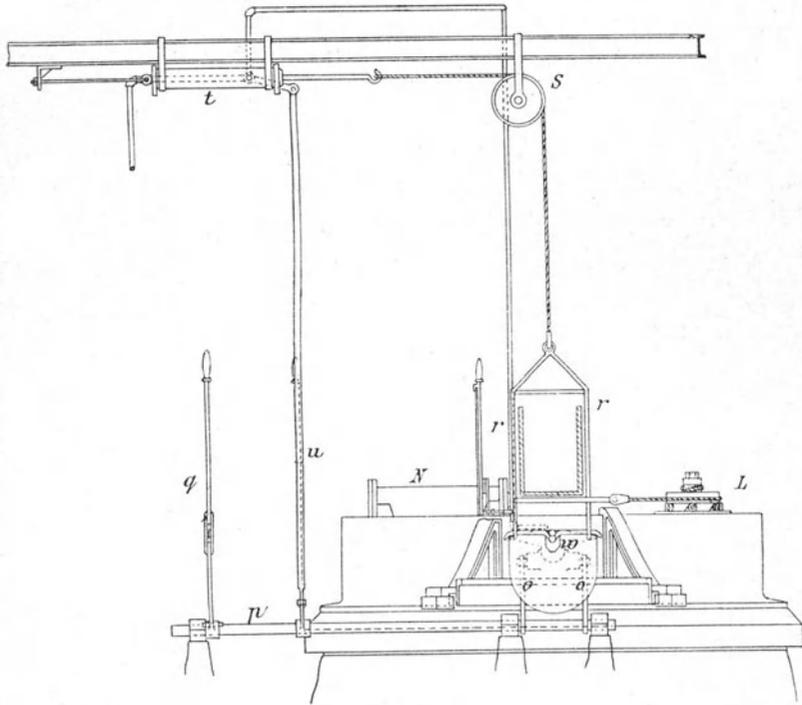


Fig. 221.

Ein Raffinirofen mit Quarzfutter kann 3 Wochen bis eine Reihe von Monaten (im Kaukasus 4 Monate) im Betriebe sein, ehe eine Erneuerung des Heerdfutters erforderlich wird. In Süd-Australien (Wallaroo), wo der Heerd in festem Sandstein ausgehöhlt und mit Thon ausgebessert wird, hält derselbe eine Reihe von Jahren.

Die Producte des Raffinirprozesses sind raffinirtes Kupfer oder Raffinad (Guss-Raffinad oder Walz-Raffinad genannt, je nachdem es zur Herstellung von Messing dienen oder gewalzt werden soll) und Schlacken, welche Raffinirkrätze oder Raffinirschlacken genannt werden.

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, S. 250.

Das zur Messingfabrication zu verwendende Raffinad darf wohl undicht, aber nicht bleihaltig sein, während das zum Walzen und Hämmern bestimmte Kupfer nicht undicht sein darf, wohl aber eine geringe Menge Blei verträgt. Nach den Untersuchungen von Erwin S. Sperry (The Mineral Industry 1899, S. 260) dürfen Antimon und Wismuth bis 0,01 % im Messing enthalten sein, ehe die schädliche Einwirkung dieser Elemente verspürt wird.

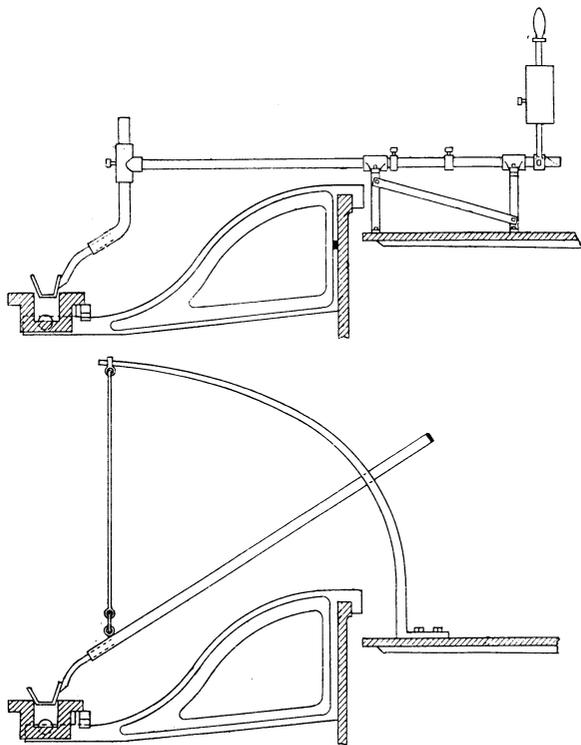


Fig. 222 und 223.

Das zur Leitung des elektrischen Stromes benutzte Kupfer darf nur Spuren von Verunreinigungen enthalten, weil dieselben die Leitungsfähigkeit desselben vermindern. Am besten eignet sich hierzu das Kupfer vom Lake superior (sogen. Lake-Kupfer) sowie das mit Hülfe der Elektrolyse hergestellte Kupfer, welches weiter unten betrachtet wird.

Die in verschiedenen Arten von raffinirtem Kupfer enthaltenen fremden Bestandtheile ergeben sich aus den nachstehenden Analysen:

	Chile	Spanien
Fe	0,08—1,64	0,35
Ni	—	—
Co	—	—

	Chile	Spanien	
Ag	—	—	
As	Spur—0,5	0,25—3,31	
Sb	Spur—0,5	Spur—0,70	
Bi	Spur	Spur—0,04	
	Australien (Burra-Burra)	Lake su- perior	Kaukasus (Kedabeg)
Fe	—	0,0077	0,0080
Pb	—	—	—
Ni	}	0,0146	—
Co			
Ag	—	0,0289	0,1613
As	0,02	—	0,0151
Sb	—	Spur	0,0087
Bi	—	—	—
	best selected copper	best selected copper	Ural (Nischni- Tagilsk)
Fe	0,10—0,15	0,1	0,0034
Pb	—	—	—
Ni	—	—	—
Sn	—	—	0,0036
Ag	—	—	0,0032
As	—	—	0,0002
Sb	—	0,01	0,0042
Bi	—	—	—

Die Zusammensetzung des Mansfelder raffinierten Kupfers ergeben die nachstehenden Analysen. I und II beziehen sich auf Guss-Raffinad für die Messingfabrication, III und IV auf Walz-Raffinad.

	I.	II.	III.	IV.
Cu	99,442	99,512	99,340	99,198
Ag	0,026	0,028	0,023	0,014
Pb	0,006	0,042	0,204	0,206
Ni	}	0,279	0,298	0,467
Co				
As	0,025	nicht best.	0,030	0,061
Fe	0,024	0,037	Spur	Spur
S	—	—	nicht bestimmt	

Ein raffiniertes Converter-Kupfer enthielt nach Keller<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, S. 247.

## Kupfer.

Cu	99,25	%
Pb	0,0103	-
Bi	0,0044	-
Sb	0,0630	-
As	0,0211	-
Se	} 0,0082	-
Te		-
O	0,284	-
Ag	0,36	-

Enthält das Kupfer zu viel Oxydul, so sinkt die Oberfläche der Gussstücke ein (low pitch). Enthält es zu wenig Oxydul, so erhebt sich die Oberfläche (high pitch).

Die Raffinirschlacke ist je nach der Reinheit des Rohkupfers und je nach dem Stadium des Raffinirprozesses, in welchem sie gefallen ist, sehr verschieden in ihrer Zusammensetzung. Sie stellt ein Gemenge von Silicaten und metallischem Kupfer dar.

Beispielsweise hatte eine in Wales gefallene Raffinirschlacke die nachstehende Zusammensetzung:

Kieselsäure	47,4
Kupferoxydul	36,2
Eisenoxydul	3,1
Nickeloxydul	0,4
Zinnoxyd	0,2
Thonerde	2,0
Kalkerde	1,0
Magnesia	0,2
Metallisches Kupfer	9,0

Die beim Raffiniren des oben angegebenen Converter-Kupfers erhaltene Schlacke enthielt nach Keller<sup>1)</sup> im Durchschnitt:

Cu	44,47
Pb	0,5936
Bi	0,0020
Sb	0,2044
As	0,0490
Se	} 0,0026
Te	
Ag	0,079

Sie bestand aus Metallkörnern und eigentlicher Schlacke. Die Metallkörner enthielten:

<sup>1)</sup> l. c. S. 247.

Cu	98,95
Pb	0,0293
Bi	0,0044
Sb	0,0680
As	0,0490
Se	} 0,0101
Te	
Ag	0,375

Die eigentliche Schlacke enthielt:

Si O <sub>2</sub>	39,02
Cu	35,66
Fe	8,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,19
Ca O	5,04
Pb	0,6500
Bi	0,0018
Sb	0,2180
As	0,0490
Se	} 0,0018
Te	
S	0,61
O	6,01
Ag	0,05

Dieselbe wird zur Ausgewinnung ihres Kupfergehaltes bei den Erz- oder Steinarbeiten zugesetzt oder, wenn sie gewinnbare Mengen von Nickel enthält, für sich auf nickelhaltiges Kupfer verarbeitet.

Muss die Schlacke beim Mangel von Erzen und Steinen für sich verarbeitet werden, so geschieht das in Schachtöfen. Man erhält ein Schwarzkupfer, welches gegen 60% des Silbergehaltes der Schlacke aufnimmt. Das Schwarzkupfer, selbst das aus der Schlacke vom Raffinieren des besten Electrolytkupfers erhaltene, liefert auch beim sorgfältigsten Raffinieren eine schlechtere Kupfersorte als das ursprüngliche Raffinadkupfer. Dasselbe eignet sich weder als Leitungskupfer noch als Walzkupfer.

Der Flugstaub vom Raffinieren des oben angegebenen Converter-Kupfers zeigte nach Keller<sup>1)</sup> die nachstehende Zusammensetzung:

Cu	92,60
Pb	0,0040
Bi	0,0114
Sb	0,0650
As	0,0470
Se	} 0,0064
Te	

<sup>1)</sup> l. c. S. 247.

Nachstehend folgen einige Beispiele des Kupferraffinirens.

Zu Kedabeg im Kaukasus wurden früher in kleinen, mit Gebläse versehenen Raffiniröfen (sogen. sibirischen Oefen) 80 bis 90 Pud Rohkupfer bei Holzfeuerung in 8 Stunden raffinirt. In 24 Stunden wurden 3 Einsätze verarbeitet. Von den 8 Stunden zur Verarbeitung eines Einsatzes kamen  $\frac{1}{2}$  Stunde auf die Reparaturen des Ofens und auf das Einsetzen des Rohkupfers,  $2\frac{1}{2}$  Stunden auf das Einschmelzen,  $3\frac{1}{2}$  Stunden auf das Verblasen und Braten und  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf das Polen. Der Brennmaterialverbrauch in 24 Stunden betrug  $1\frac{1}{4}$  Cubikfaden Holz. Aus 100 Pud Rohkupfer erhielt man 82 Pud Raffinad und 25 Pud Gaarkrätze von 30 bis 50% Kupfergehalt. Die Zusammensetzung des Kupfers ergibt sich aus den nachstehenden Analysen:

	1.	2.
Cu	99,6900	99,6700
Au	0,0067	0,0066
Ag	0,0877	0,0958
Pb	0,0110	0,0092
Fe	0,0350	0,0273
Zn	0,0731	0,1043
Ni	0,0057	0,0083

Das für die Asiaten bestimmte Kupfer musste nach dem Willen derselben äusserlich eine schöne rosaroth Farbe zeigen. Zur Erzeugung derselben wurde dem Wasser, in welches das Kupfer nach dem Erstarren in den Formen gestürzt wurde, Fichtentheer zugesetzt. Die Schmelz-Campagnen eines Raffiniröfens dauerten 4 bis 5 Monate.

Gegenwärtig wird das Kupfer daselbst in mit Naphta geheizten Oefen raffinirt. Der Verlauf des Raffinirens ist der gewöhnliche. Zum Raffiniren von 200 Pud Schwarzkupfer sind 33 Pud Naphta erforderlich, welche durch Druckluft zerstäubt wird. Das raffinirte Kupfer enthält 0,08% Silber und Gold. Ein Theil desselben wird der Electrolyse unterworfen. Die Raffinirschlacke wird bei der Schwarzkupferarbeit zugesetzt<sup>1)</sup>.

Die aus gediegenem Kupfer und geringen Mengen von Rothkupfererz bestehenden Erze des Lake superior werden in Raffiniröfen geschmolzen und unmittelbar darauf raffinirt. Sie werden am Lake superior, in Detroit, in Hancock und in Pittsburgh verarbeitet. (Egleston, Engin. and Min. Journ. 33, p. 167, 183, 196 und 209.) Die Erze enthalten im Durchschnitt 70 bis 80% Kupfer. Man unterscheidet: grosse Stücke von gediegenem Kupfer mit 96 bis 97% Kupfer, sandige Erze von der Aufbereitung mit 80 bis 85% Kupfer und Schlämme mit 30 bis 40% Kupfer. Die Raffiniröfen sind bereits oben beschrieben worden. Der Einsatz beträgt 5 bis 12 t.

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1898, S. 246.

Zuerst werden die grössten Stücke eingesetzt, worauf die Stücke von geringerer Korngrösse und schliesslich die feinsten Erze folgen. Man beschickt die Erze mit etwas Schlacke von 25 bis 30% Kupfergehalt und 6 bis 8% Kalkstein. Da die Erze frei von Schwefel und sonstigen schädlichen Bestandtheilen sind, so nimmt das eigentliche Raffiniren nur verhältnissmässig kurze Zeit in Anspruch und besteht im Verblasen und einem darauf folgenden Polen. Das Einschmelzen der Erze dauert 12 Stunden, worauf 4 bis 5 Stunden lang Schlacke gezogen wird. Das nun folgende Verblasen, welches bis zur Uebergaare des Kupfers ausgedehnt wird, dauert  $\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden und das Zurückpolen des Kupfers 2 Stunden. Das Ausschöpfen des Raffinads dauert 2 Stunden. Zur Herstellung von 6630 kg Kupfer verbraucht man 3620 kg Steinkohle.

Die Kupferschlacken werden in einem 3,3 m hohen Schacht-Ofen unter Zuschlag von 8 bis 9 t Kalk auf 20 t Schlacke auf Kupfer verschmolzen.

Egleston (l. c.) giebt die nachstehenden Analysen der fremden Bestandtheile des Lakekupfers, welches sich durch seine hohe Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom auszeichnet und in dieser Hinsicht nur durch das mit Hilfe der Elektrolyse hergestellte Kupfer erreicht wird.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Fe	—	—	0,005	—	0,03	0,05
Ni	—	0,002	0,003	0,003	—	—
Co	—	—	—	—	—	—
Ag	0,030	0,030	0,030	0,030	0,070	0,04
O	0,280	0,280	0,190	0,220	0,370	0,20

In Mansfeld (Gottesbelohnungshütte) werden die Rückstände von der Ziervogel'schen Silber-Extraction, welche hauptsächlich aus Kupferoxyd bestehen und gegen 75% Kupfer enthalten, mit Kohle gemengt in Raffiniröfen reducirt und dann raffinirt. Die gedachten Oxyde werden nass mit 10% Steinkohle gemengt und dann getrocknet. Der Einsatz in den oben beschriebenen Ofen beträgt 5 bis  $5\frac{1}{2}$  t Extractionsrückstände. Der Prozess des eigentlichen Raffinirens verläuft hier rasch, weil schon während der Reduction bzw. des Einschmelzens eine Verschlackung und Verflüchtigung der fremden Bestandtheile stattfindet. Das Verblasen und Braten fallen daher hier weg. Nach 8 Stunden sind die Reduction, das Einschmelzen und die Schlackenbildung beendet und es folgen nun nach der Entfernung der Schlacke das Dichtpolen, welches  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Stunden dauert, und das Zähpolen, welches 1 Stunde dauert. Das Ausschöpfen des Kupfers nimmt 2 Stunden in Anspruch. Nach 2 bis 4 stündigem Leerstehen des Heerdes, während welcher Zeit die Reparaturen desselben vorgenommen werden, wird ein neuer Einsatz in denselben eingebracht. Das Guss-Raffinad (für die Messingfabrication) darf porös sein und gewisse Mengen von Kupferoxydul enthalten. Das Dichtpolen nimmt daher hier

kürzere Zeit in Anspruch als bei der Herstellung von Walz-Raffinad, welches kein Kupferoxydul enthalten und auch nicht porös sein darf. Dasselbe erhält zur Entfernung der Poren einen kleinen Bleizusatz.

Der Brennstoffverbrauch dürfte 45 bis 50% vom Gewichte der Extractionsrückstände betragen. Die Campagnen beim Raffinieren betragen 3 bis 4 Wochen.

Die Raffinirkrätzen werden in Schachtöfen auf Rohkupfer verschmolzen, welches in Spleissöfen auf sogen. Blasenkupfer und dann im Raffinirofen auf Raffinad verarbeitet wird. Die Spleisskrätzen enthalten den Nickelgehalt des Kupfers und werden deshalb in Schachtöfen mit Schwefelkies auf einen nickelhaltigen Stein verschmolzen. Das Gesamt-Ausbringen an Kupfer nach Verarbeitung der Krätzen beträgt 99,4%.

Früher wurde in Mansfeld aus den Rückständen von der Ziervogelschen Entsilberung durch Verschmelzen derselben in Schachtöfen Rohkupfer hergestellt, welches letztere der Raffination unterworfen wurde. Es wurden 5 bis 5,7 t Rohkupfer eingesetzt. Die Zeit des Einsetzens betrug 1 Stunde, des Einschmelzens 6 bis 7 Stunden, des Verblasens 2 bis 2½ Stunden, des Bratens 3 bis 4 Stunden, des Dichtpolens 2½ bis 3 Stunden, des Zählpolens 1 Stunde, des Auskellens 2 Stunden. Man brachte 80% Raffinad und 20% Krätzen aus.

Mansfelder Raffinadkupfer von der directen Verarbeitung der Extractionsrückstände aus dem Jahre 1880 zeigte die nachstehenden fremden Elemente:

	1.	2.
Ag	0,028 bis 0,030	0,016 bis 0,020
Pb	0,043 - 0,103	0,134 - 0,259
Fe	0,025 - 0,132	0,019 - 0,024
Ni	0,239 - 0,275	0,101 - 0,144

In Oker wird silberhaltiges Rohkupfer zum Zwecke der Herstellung von Anodenplatten für die elektrolytische Scheidung von Kupfer und Silber raffiniert. Der Raffinirofen ist ähnlich eingerichtet wie der Mansfelder Raffinirofen. Der Einsatz beträgt 6 bis 7 t (gewöhnlich 4½ t Rohkupfer und 1½ bis 2 t Anodenrückstände von der Elektrolyse oder fremdes Kupfer). Das Einschmelzen dauert 6 bis 7 Stunden, das Verblasen 4 Stunden, das Braten 2 bis 3 Stunden, das Dichtpolen 1 Stunde, das Zurückpolen 1 Stunde, das Feinpolen 1 Stunde, das Ausschöpfen 1 Stunde. Mit Einsetzen und Reparatur des Ofens dauert der ganze Prozess 24 Stunden. Der Brennstoffverbrauch beträgt 50 bis 54% vom Gewichte des Einsatzes. Das Ausbringen beträgt 89 bis 90% Anodenplatten mit 98,5% Kupfergehalt.

## II. Die Gewinnung des Kupfers unter Zuhilfenahme des nassen Weges.

Den nassen Weg der Kupfergewinnung wendet man bei Erzen an, welche so arm an Kupfer sind, dass die Gewinnung desselben auf trockenem Wege nicht lohnt. Er kann unter günstigen Umständen noch für Erze mit  $\frac{1}{2}$  bis 1% Kupfergehalt eingeschlagen werden. Ferner findet er Anwendung zum Ausziehen des Kupfers aus gold- und silberhaltigen Hüttenerzeugnissen.

Derselbe besteht darin, dass man das in einem für die Lösung geeigneten Verbindungszustande befindliche Kupfer mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel in die Form wässriger Lösungen bringt und aus diesen Lösungen das Kupfer durch geeignete Fällungsmittel niederschlägt. Der kupferhaltige Niederschlag wird auf trockenem Wege auf raffiniertes Kupfer verarbeitet. Ist das Kupfer in den Erzen bzw. Hüttenproducten nicht in einem für die Lösung geeigneten Verbindungszustande enthalten, so muss es vor der Lösung in denselben übergeführt werden.

Die Erze, aus welchen das Kupfer auf nassem Wege gewonnen wird, enthalten dasselbe im Zustande des Oxyds, des Carbonats, Sulfats oder des Schwefelmetalles. (Phosphate und Arseniate werden wegen ihres seltenen Vorkommens nur ausnahmsweise auf nassem Wege behandelt.)

Aus diesen Erzen mit Ausnahme der das Kupfer als Schwefelmetall enthaltenden Erze lässt sich das Kupfer hinreichend schnell mit Hilfe billiger Lösungsmittel auslaugen.

Aus Erzen dagegen, welche das Kupfer als Schwefelverbindung enthalten, lässt es sich mit Hilfe billiger Lösungsmittel (schwefelsaures Eisenoxyd) nur sehr langsam und unvollkommen ausziehen. Die energischen Lösungsmittel für Schwefelkupfer, nämlich Königswasser, Salpetersäure, Chlor, concentrirte heisse Salzsäure sind zu theuer, als dass sie als solche in grossem Maassstabe Anwendung finden könnten. Man ist daher gezwungen, das Kupfer des Schwefelkupfers erst in einen für die Lösung mit Hilfe billiger Lösungsmittel (Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure, Lösungen von Chlormetallen) geeigneten Verbindungszustand überzuführen, ehe es ausgelaugt werden kann.

Wir haben nun zu unterscheiden:

1. Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen, welche es als Oxyd oder Carbonat enthalten.
2. Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen, welche dasselbe als Sulfat enthalten.
3. Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen, welche es als Schwefelmetall enthalten.

In allen diesen Fällen wird das Kupfer als Sulfat oder Chlorverbindung in Lösung gebracht und aus der Lösung durch Eisen als Metall, nur ausnahmsweise durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall oder durch Kalk als Hydroxyd oder Oxydul ausgefällt.

### 1. Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen, welche dasselbe als Oxyd oder Carbonat enthalten.

Kupferoxyd kommt nur ausnahmsweise in solcher Menge vor, dass es den Gegenstand der Kupfergewinnung auf nassem Wege bilden könnte.

Viel häufiger dagegen finden sich Kupferlasur und Malachit. Auch Kupferphosphat hat eine Zeit lang (im Verein mit Malachit) zu Linz am Rhein den Gegenstand der Kupfergewinnung auf nassem Wege gebildet.

**a) Die Lösung des Kupfers.** Aus den gedachten Verbindungen lässt sich das Kupfer mit Hilfe von Schwefelsäure, Salzsäure, Eisenchlorür, Ammoniakverbindungen, unterschwefligsaurem Natrium und schwefelsaurem Eisenoxyd in Lösung bringen. Von diesen Lösungsmitteln haben indess nur Schwefelsäure, Salzsäure und Eisenchlorür Anwendung gefunden.

Die übrigen Lösungsmittel sind bis jetzt nur versuchsweise in Anwendung gebracht worden und wirkten theils zu langsam und unvollkommen, theils sind sie zu theuer.

Schwefelsäure und Salzsäure wirken sehr energisch. Die Anwendbarkeit dieser Körper hängt lediglich vom Preise derselben ab. Ist derselbe niedrig, so wird man sie grundsätzlich anwenden und dem viel langsamer wirkenden Eisenchlorür vorziehen. Wo Leblanc-Sodafabriken in der Nähe der Hüttenwerke vorhanden sind, empfiehlt sich die Anwendung von Salzsäure. Eisenchlorür hat noch wenig und mit wechselndem Erfolge Anwendung gefunden. In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika und in Siebenbürgen hat man eine Mischung von Eisenvitriol- und Kochsalzlösung, in welcher Eisenchlorür das Lösungsmittel bildet, angewendet (Hunt-Douglas-Prozess). An die Stelle des Eisenchlorürs ist in den Vereinigten Staaten in der neuesten Zeit Schwefelsäure, welcher nach der Laugung Eisenchlorür zugesetzt wird, getreten. (Neuer Hunt-Douglas-Prozess.)

Bedingung für die Anwendung von Säuren ist, dass die Erze nicht andere in Säuren lösliche Körper, besonders Carbonate, in grösserer Menge enthalten. Auch für die Anwendung des Eisenchlorürs sind fremde Carbonate schädlich.

#### Laugung mit Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wendet man entweder fertig gebildet an oder man lässt Schweflige Säure, Salpetergase und Wasserdampf auf die auszulaugenden Erze einwirken.

Bei Anwendung flüssiger Schwefelsäure (welche letztere wohl benutzt wird, wenn sich Schwefelsäurefabriken in der Nähe der Hüttenwerke befinden) wendet man Gefässe aus Bleiblech (welches mit Holz umgeben ist) oder aus säurefesten Steinen an. Bei kleinem Betriebe lassen sich auch Gefässe aus Steingut anwenden. Kupferoxyd, Lasur, Malachit und auch arsensaures Kupfer lösen sich leicht in der Säure auf, etwas schwieriger phosphorsaures Kupfer. Kupferoxydul (Rothkupfererz) lässt man am besten mit Säure angefeuchtet längere Zeit an der Luft liegen, wodurch dasselbe in Oxyd übergeführt wird.

In Stadtberge in Westfalen und in Linz am Rhein wurden früher Erze (welche 1 bis 2% Kupfer enthielten) mit Hülfe von Schwefliger Säure, Salpetergasen und Wasserdampf sulfatisirt und dann ausgelaugt. In Stadtberge waren die Erze Lasur und Malachit, welche in Kieselschiefer eingesprengt waren, in Linz (Sternner Hütte) Carbonate und Phosphate des Kupfers. Die Auslaugegefässe waren aus Mauerwerk hergestellte 0,94 m tiefe Kasten. Dieselben enthielten über dem eigentlichen Boden einen falschen Boden oder Rost aus säurefesten Steinen (in Stadtberge feuerfeste Steine, in Linz Basaltsäulen), welche ihrerseits auf hochkantig gestellten Steinen ruhten. Auf diesem Rost wurden die auszulaugenden Erze aufgeschichtet. Unter denselben wurden die gedachten Gase geleitet. Die Schweflige Säure wurde durch Rösten von Schwefelkies in Schachtöfen und von Blende in Muffelöfen erzeugt, die Salpetergase durch Erhitzen von Chilisalpeter mit Schwefelsäure. Aus der Schwefligen Säure, den Salpetergasen und dem Wasserdampf bildete sich Schwefelsäure, welche die Carbonate und Phosphate des Kupfers in Sulfate verwandelte. Nach 8 bis 10 Tagen wurde das Kupfersulfat mit Hülfe von Wasser beziehungsweise sauren Mutterlaugen von der Fällung des Kupfers ausgelaugt. Das Auslaugen geschah, wie es überhaupt bei allen Arten des Laugens erforderlich ist, so, dass man das frische Wasser bzw. die kupferfreie Mutterlauge auf das am meisten erschöpfte Erz wirken liess, während man die nahezu gesättigte Lauge zu ihrer vollständigen Sättigung (22 bis 26° B.) mit frischem Erz in Berührung brachte. Die ablaufende Lauge leitete man in Sammelbehälter und brachte sie von dort mittelst Pumpen wieder auf die Erze. Dieses Verfahren, durch welches der Kupfergehalt bis auf  $\frac{1}{4}$ % extrahirt wurde, ist schon seit langer Zeit eingestellt worden. In Stadtberge wurde die Schwefelsäure, so lange daselbst gesäuerte Erze vorhanden waren, durch die billigere Salzsäure ersetzt.

Gegenwärtig werden bei Clifton (Arizona) oxydische Kupfererze mit Schwefelsäure ausgelaugt<sup>1)</sup>.

#### Laugung mit Salzsäure.

Die Salzsäure hat den Vorzug vor der Schwefelsäure, dass sie nicht so viele basische Salze bildet wie die letztere (Eisensulfat in Lösung zer-

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1898, S. 227.

fällt bei Luftzutritt in basisches Eisensulfat und freie Schwefelsäure) und daher Laugen giebt, welche nur wenig freie Säure enthalten und in Folge dessen bei der Ausfällung des Kupfers weniger Eisen erfordern als Eisensulfat enthaltende Laugen. Dagegen greift sie Eisenoxyd stärker an als Schwefelsäure und ist daher bei grössere Mengen von Eisenoxyd enthaltenden Erzen weniger zu empfehlen als Schwefelsäure.

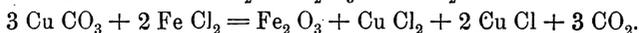
Sie wurde früher mit Vortheil zu Stadtberge in Westfalen angewendet, um aus Kieselschiefern mit  $\frac{1}{2}$  bis 2% Kupfergehalt das in der Form von Malachit und Lasur in denselben enthaltene Kupfer auszuziehen (siehe Zeitschr. des Vereins deutscher Ing. 16, 305).

Die Laugegefässe waren 1,26 m hohe hölzerne, mit einer 0,33 m starken Lage von Thon umgebene Kästen von prismatischer Gestalt mit einem Rost aus Holzstäben, auf welchem die Erzstücke aufgeschichtet wurden. Die zuerst aufgestellten Kästen fassten 29 t Erz. Später wurden Kästen mit 90 t Fassungsraum eingerichtet. Sämmtliche Kästen befanden sich in einer Ebene. Die Auslaugung geschah methodisch, indem man die frische Salzsäure (12 bis 13° B., von Sodafabriken bezogen) mit nahezu kupferfreiem Erz, die nahezu gesättigte Lauge zu ihrer vollständigen Sättigung (welche bei 19 bis 20° B. erreicht war) mit frischem Erz in Berührung brachte. Die verschiedenen Laugen liess man 12 Stunden auf jedem Erzkasten stehen. Nach 10 bis 12 Tagen war die Sättigung der Lauge erreicht. Die Circulation der Lauge bewirkte man mit Hülfe von Schöpfrädern und Pumpen. Man liess die Lauge, nachdem sie die Erze durchdrungen hatte, auf dem geneigten Boden der Kästen durch Spundlöcher ausfliessen und in Sammelbehälter treten, aus welchen sie mit Hülfe der gedachten Vorrichtungen auf die verschiedenen Kästen gehoben wurde. Das erschöpfte Erz wurde noch 12 bis 15 Stunden mit Wasser stehen gelassen und dann noch 12 Stunden lang ausgewaschen. — Die frische Salzsäure wurde mit einem Theile saurer Mutterlaugen verdünnt. Auf 100 G.-Th. Kupfer wurden 550 bis 700 G.-Th. Salzsäure von 12 bis 13° B. verbraucht. Diese Art der Laugerei musste eingestellt werden, weil an die Stelle der Carbonate des Kupfers Schwefelkupfer trat.

Zu Twiste in Waldeck wurde früher das Auslaugen von im bunten Sandstein vorkommenden Kupfererzen (Malachit und Lasur) von  $\frac{3}{4}$  bis 1% Kupfergehalt mit Hülfe von Salzsäure versucht. Das Verfahren musste indess aufgegeben werden, weil die Erze kalkhaltig waren ( $\frac{1}{2}$  bis 1% Kalk). Die Salzsäure löste aus denselben zuerst den Kalk und dann erst das Kupfer auf.

#### Laugung mit Eisenchlorür enthaltenden Flüssigkeiten.

Kupferoxyd und Kupfercarbonat werden durch Eisenchlorürlösung zersetzt, indem Kupferchlorid, Kupferchlorür und Eisenoxyd, bei Carbonaten auch noch freie Kohlensäure gebildet werden nach den Gleichungen:



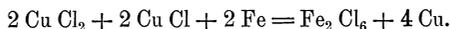
Hierbei wird das Eisenoxyd als Niederschlag ausgeschieden, während Kupferchlorid und Kupferchlorür gelöst werden. (Kupferchlorür, welches in Wasser nicht löslich ist, wird durch den Ueberschuss der Chlormetalle in Lösung erhalten.)

Die Einwirkung der Eisenchlorürlösung auf Kupfercarbonat ist schon 1862 durch Versuche von Schaffner und Unger dargelegt worden (s. Berg- und Hüttenm. Zeitung 1862, S. 173), während die Verwendung des Eisenchlorürs zum Auflösen von Kupferoxyd einige Jahre später von den Amerikanern Hunt und Douglas vorgeschlagen worden ist. Die letzteren haben auf das Verhalten des Eisenchlorürs gegen Kupferoxyd das unter dem Namen „Hunt- und Douglas-Prozess“ bekannte Verfahren gegründet, welches an einigen Orten in den Vereinigten Staaten von Amerika eingeführt, aber in der letzten Zeit erheblich modificirt worden ist.

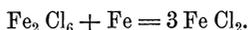
Da sich nur Kupferoxyd bzw. Kupfercarbonate für den Prozess eignen, so wird vorgeschlagen, Kupferoxydul vorher durch Glühen bei Luftzutritt in Kupferoxyd überzuführen.

Nach dem ursprünglichen Verfahren wurde die Löseflüssigkeit — Eisenchlorürlösung — aus Kochsalz und Eisenvitriol hergestellt, welche Körper sich in Eisenchlorür und Natriumsulfat umsetzen. Es wurden 120 G.-Th. Kochsalz in 1000 Th. Wasser gelöst und dann 280 Th. Eisenvitriol zugefügt. Alsdann wurden noch 200 Th. Kochsalz zugesetzt. Nachdem man die Flüssigkeit von dem auskrystallisirten Natriumsulfat getrennt hatte, war sie zur Verwendung fertig. Das gepulverte Erz wurde mit der Flüssigkeit, welche auf 70° erhitzt war, in hölzernen, mit Rührvorrichtung versehenen Fässern so lange umgerührt, bis das Kupfer aus demselben ausgezogen war. Alsdann erfolgte die Trennung von dem niedergeschlagenen Eisenoxyd und den Rückständen durch Filtriren.

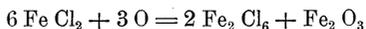
Die Lauge wurde nun mit Eisen behandelt, wodurch einerseits das Kupfer ausgefällt, andererseits die ursprüngliche Löseflüssigkeit wiederhergestellt wurde. Aus Kupferchlorür und Eisen wird Eisenchlorür und Kupfer gebildet, während bei Anwesenheit von Kupferchlorid neben dem Kupferchlorür, wie es hier der Fall ist, zuerst Eisenchlorid gebildet wird nach der Gleichung:



Das Eisenchlorid geht aber in Berührung mit Eisen in Eisenchlorür über nach der Gleichung:



In Folge der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft auf die Flüssigkeit ist die Bildung eines Niederschlages von basischem Eisenchlorid (Eisenoxychlorid) aus dem Eisenchlorür nach der Gleichung:



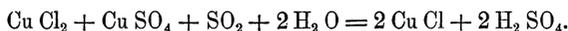
nicht zu vermeiden, wodurch stets ein Theil Chlor verloren geht und auch Kupfer (als Oxyd oder Chlorid) mechanisch zurückgehalten wird. Es ist daher erforderlich, den Verlust an Chlor stets durch neues Kochsalz zu ersetzen. Etwa vorhandenes Silber wird durch das Kupferchlorid der Lösung in Chlorsilber übergeführt und durch die überschüssige Kochsalzlauge in Lösung gebracht.

Der Vortheil des Verfahrens besteht in der Verwendung verhältnissmässig geringer Mengen von Eisen zum Niederschlagen des Kupfers, da ein Theil des Kupfers als Chlorür vorhanden ist und die Ausfällung des Kupfers aus Kupferchlorürlösungen nur halb so viel Eisen erfordert als aus Kupferchloridlösungen. Dagegen hat es den Nachtheil einer im Vergleiche mit Säuren wenig energischen Einwirkung des Lösungsmittels, der Bildung basischer Salze und der Erschwerung der Trennung der Flüssigkeit von den Rückständen durch das niedergeschlagene Eisenhydroxyd, welches letztere die Filter verstopft. Auch das Mitführen von Silber wird bei Erzen, welche nach der Extraction des Kupfers noch einer besonderen Verarbeitung auf Silber unterworfen werden sollen, als ein Nachtheil empfunden.

Das Verfahren stand auf der Ore Knob Mine in Asche County, Nord-Carolina, in Anwendung<sup>1)</sup>.

Das Erz, welches 11,90 % Kupfer enthielt, wurde zerkleinert (1 bis 4 mm) und dann in 3heerdigen Flammöfen geröstet. Das Röstgut enthielt 7,75 % Kupfer als Oxyd und Oxydul, 0,39 % als Sulfat und 3,76 % als Schwefelmetall. Dasselbe wurde in mit Rührwerken versehenen, an ihrem oberen Ende durch Deckel verschlossenen Holzbottichen von 8 Fuss Weite und 8 Fuss Tiefe mit durch Wasserdampf auf 82° C. erhitzter Lauge behandelt, wodurch das Kupfer zum grössten Theil in Lösung gebracht wurde. Die kupferhaltige Lauge liess man in Klärgefässen von 10 Fuss Weite und 5 Fuss Tiefe 4 Stunden lang sich klären und behandelte sie dann in Füllbottichen von 12 Fuss Weite und 5 Fuss Tiefe mit Eisen. Das erhaltene Cementkupfer soll 75 bis 80% Kupfer enthalten haben. Der Eisenverbrauch soll 70% von dem Gewichte des Kupfers betragen haben.

Zur Vermeidung der angeführten Nachtheile ist das Verfahren von Sterry Hunt abgeändert worden, wie folgt. Man laugt das Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure aus und setzt zu der Lauge Eisenchlorür oder Chlorcalcium. Es bildet sich Kupferchlorid. Bei Anwendung von Chlorcalcium entsteht ein Niederschlag von Calciumsulfat, welcher von der das Kupferchlorid enthaltenden Flüssigkeit zu trennen ist. In die Kupferchloridlösung wird Schweflige Säure eingepumpt, wodurch das Kupfer als Kupferchlorür ausgefällt wird nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1873, S. 362; 1876, S. 257.

Das Kupferchlorür wird von der Flüssigkeit getrennt und mit Eisen oder Kalkmilch behandelt, wodurch man metallisches Kupfer bzw. Kupferoxydul und Lösungen von Eisenchlorür bzw. Chlorcalcium erhält. In die vom Kupferchlorürniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Hülfe eines Körting'schen Injectors heisse Luft eingeblasen, wodurch die in derselben noch enthaltene freie Schweflige Säure ausgetrieben wird. Die so behandelte, hauptsächlich aus Schwefelsäure bestehende Flüssigkeit dient wieder als Löseflüssigkeit für das Kupfer, während die aus Eisenchlorür oder Chlorcalcium bestehende Flüssigkeit von dem Niederschlagen des Kupfers durch Eisen bzw. Kalkmilch wieder zum Chloriren des Kupfers in der Kupfersulfatlösung benutzt wird. Das bei der Behandlung des Kupferchlorürs mit Kalkmilch erhaltene Kupferoxydul soll mit Kohle auf Kupfer verschmolzen werden.

Dieses Verfahren hat die Vortheile, dass eine Bildung von Eisenhydroxyd, wie bei dem ursprünglichen Hunt-Douglas-Verfahren nicht eintritt, dass Silber durch die verdünnte Schwefelsäure nicht gelöst wird und dass die Ausfällung des Kupfers, da die Gesamtmenge desselben als Chlorür vorhanden ist, eine vergleichsweise geringe Menge Eisen erfordert. Auch soll das niedergeschlagene Kupfer sehr rein sein.

Dieses Verfahren steht für Erze nicht in Anwendung, dagegen ist es zu Kansas City, Staat Missouri, in den Vereinigten Staaten von Nordamerika zur Gewinnung des Kupfers aus gerösteten silberhaltigen Kupferblesteinen eingeführt worden. Nach Hixon (Notes on Lead and Copper Smelting S. 15, 1897) wird der blei-, gold- und silberhaltige Kupferstein der Arkansas Valley Smelting Works zu Argentine, Kansas, bei einer so niedrigen Temperatur geröstet, dass man Kupferoxyd und Kupfersulfat erhält, ohne dass Silbersulfat entsteht. Das Röstgut wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wodurch das Kupfer in Lösung übergeführt wird, während Gold, Silber und Blei im Rückstande verbleiben. Die Kupferlösung wird mit Chlorcalcium behandelt, wodurch ein Niederschlag von Calciumsulfat entsteht und das Kupfer in Kupferchlorid übergeführt wird. Durch Einleiten von Schwefliger Säure in die Kupferchloridlösung wird das Kupfer als Kupferchlorür ausgefällt. Das letztere wird durch Zusatz von Kalkmilch in Kupferoxydul verwandelt, wobei Chlorcalcium gebildet wird. Das Kupferoxydul wird durch Kohle zu Kupfer reducirt, das Chlorcalcium wird wieder zur Verwandlung des Kupfersulfats in Kupferchlorid verwendet. Nähere Mittheilungen über die ökonomischen Ergebnisse des Verfahrens liegen nicht vor.

Zu Deva in Siebenbürgen (Oesterr. Zeitschr. 1876, S. 489; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1877, S. 308) ist nach Hauch ein Verfahren mit Eisenchlorür als Lösungsmittel, welches vom Hunt-Douglas-Prozess abweicht, auf Malachit führende Erze mit 2% Kupfergehalt angewendet worden. Die Erze wurden fein gepocht in Mengen von je 600 kg in Laugebottiche mit doppeltem Boden (der obere Boden war durchlöchert)

eingetragen und auf dem oberen Boden ausgebreitet. Darauf wurde soviel kalte Eisenchlorürlösung in die Bottiche eingelassen, dass dieselbe 20 cm über der Oberfläche der Erzsicht stand. Unter öfterem Umwenden der Erze wurde die Lauge drei Stunden hindurch von dem eigentlichen Boden der Kästen abgelassen und stets von Neuem auf die Erze gehoben. Dann wurden der Lauge 12 kg Salzsäure von 20° B. zugesetzt, worauf man die Flüssigkeit 24 Stunden lang (unter stetigem Zurückheben derselben) die Erzsicht, welche öfters umgewendet wurde, durchdringen liess. Das Kupfer wurde auf diese Weise bis auf 0,12% aus den Erzen ausgelaugt. Die Ausfällung desselben aus der Lauge geschah durch Eisen. — Jedenfalls ist auch dieses Verfahren nicht frei von den oben angegebenen Nachtheilen.

Erfolglose Versuche der Extraction des Kupfers aus Lasur und Malachit führendem Sandstein mit Hülfe von Eisenchlorür sind schon in den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts zu Rochlitz im Riesengebirge gemacht worden.

Beim Auslaugen kalkhaltiger Kupfererze kommt noch der nachtheilige Umstand hinzu, dass Eisenchlorür und Calciumcarbonat sich bei Luftzutritt in Chlorcalcium und Eisenhydroxyd umsetzen.

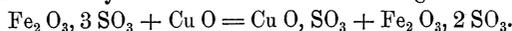
#### Laugung mit sonstigen Lösungsmitteln.

Ammoniumcarbonat lässt sich bei Erzen anwenden, deren Gangarten und Beimengungen durch Säuren angegriffen werden, z. B. bei kalkhaltigen Erzen, welche Carbonate des Kupfers enthalten. Es dürfen in diesem Falle aber keine Sulfate vorhanden sein, weil sich dieselben mit Ammoniumcarbonat in Ammoniumsulfat und Calciumcarbonat umsetzen. Die bisher in dieser Richtung angestellten Versuche sind missglückt, weil man keine ammoniakdichten Apparate angewendet und die Ausfällung des Kupfers, welche nicht durch Eisen geschehen kann, mit Schwefelwasserstoff, Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum bewirkt hatte. Es lassen sich indess bei Anwendung von Gefässen aus Eisen die Verluste an Ammoniak vermeiden. Das Kupfer lässt sich durch Abdestilliren des Ammoniaks als Oxyd gewinnen, bei welchem Prozesse gleichzeitig das verflüchtigte Ammoniak wieder aufgefangen werden kann.

Unterschwefligsaures Natrium ist von Strohmeier für die Auflösung von Kupfercarbonat vorgeschlagen worden. Aus der Lösung soll das Kupfer durch Schwefelnatrium ausgefällt werden. Dieses Verfahren hat jedoch wegen der leichten Zersetzbarkeit der Lösung und wegen der Verzögerung der Auflösung bei Gegenwart von Kalk keine Anwendung erlangt.

Schwefelsaures Eisenoxyd findet nicht selbstständig, sondern nur in Verbindung mit dem Auslaugen durch Schwefelsäure Anwendung. Dasselbe ist in den Mutterlauge von der Ausfällung des Kupfers aus Sulfatlösungen durch Eisen enthalten. Diese Mutterlauge werden, nachdem vorher Eisenvitriol aus denselben auskrystallisirt worden ist, gemeinsam

mit frischer Schwefelsäure zum Laugen benutzt. Sie wirken sowohl durch ihren Gehalt an freier Schwefelsäure, als durch das in ihnen enthaltene schwefelsaure Eisenoxyd. Auch schwefelsaures Eisenoxydul löst Kupferoxyd unter Ausscheidung von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd auf. Schwefelsaures Eisenoxyd wirkt nach der Gleichung:



**b) Ausfällen des Kupfers.** Das Kupfer befindet sich in den Laugen als Sulfat, als Chlorid oder als Chlorür. Das grundsätzlich angewendete Fällungsmittel für diese Laugen ist Eisen. Auch für festes Kupferchlorür, welches mit Hilfe von Schwefliger Säure aus Chloridlaugen niedergeschlagen worden ist, wendet man Eisen als Fällungsmittel an.

Andere, nur ausnahmsweise (beim Mangel an Eisen oder sehr hohen Preise desselben) in Betracht kommende Fällungsmittel sind Schwefelwasserstoff oder wässrige Lösungen von Schwefelmetallen, durch welche das Kupfer als Schwefelkupfer ausgefällt wird, sowie Kalkmilch für Kupferchlorid- und Kupferchlorürlösungen bzw. für festes Kupferchlorür. Aus dem Kupferchlorid wird durch Kalkmilch das Kupfer als Hydroxyd, aus dem Kupferchlorür als Kupferoxydul gefällt. Aus Sulfatlösungen wird das Kupfer durch Kalkmilch gleichfalls als Hydroxyd ausgefällt, ist aber mit gleichzeitig niedergefallenem Gyps gemengt. Die durch Kalkmilch erzeugten Hydroxydniederschläge sind sehr voluminös und nur schwierig zu verschmelzen. Bis jetzt hat weder das Ausfällen des Kupfers als Schwefelkupfer (siehe S. 297) noch als Hydroxyd oder Oxydul eine dauernde Anwendung erlangt.

Die Ausfällung des Kupfers durch Eisen macht es wünschenswerth, dass die Laugen möglichst geringe Mengen von freier Säure und von Eisenoxydsalzen enthalten, weil andernfalls eine grosse Menge von Eisen aufgelöst wird, ohne zur Fällung des Kupfers beigetragen zu haben.

Der Theorie nach sind zur Ausfällung von 100 Gewichtstheilen Kupfer aus Kupfersulfat- und Kupferchloridlösungen 88,8 Gewichtstheile Eisen erforderlich, aus Kupferchlorürlösungen oder aus festem Kupferchlorür dagegen nur 44,4 Gew.-Theile Eisen.

In Wirklichkeit ist der Eisenverbrauch aber ein erheblich grösserer, weil die Laugen nicht frei von Säuren und Eisenoxydsalzen zu erhalten sind. Beim Vorhandensein grösserer Mengen dieser Körper steigt der Eisenverbrauch für 100 Th. Kupfer, besonders bei eisenhaltigen Sulfatlaugen auf 200 bis 300 G.-Th. Eisen. Das Ferrosulfat in den Laugen zersetzt sich nämlich bei längerer Berührung mit dem Sauerstoff der Luft in freie Schwefelsäure und in Ferrisulfat. Die freie Schwefelsäure löst Eisen auf. Die Ferrisulfate verwandeln sich unter Aufnahme von Eisen in Ferrosulfate.

In den salzsauren Laugen enthaltenes Eisenchlorid verwandelt sich unter Aufnahme von Eisen in Eisenchlorür.

Ein besonderer Nachtheil der Bildung basischer Salze ist der, dass dieselben das niedergeschlagene Kupfer (Cementkupfer) verunreinigen.

Es ist daher erforderlich, vor der Fällung die Säuren und Eisenoxyd-

salze nach Möglichkeit zu beseitigen und die Fällung selbst möglichst rasch vorzunehmen.

Das beste Mittel zur Beseitigung der Säuren, bzw. der Verhinderung der Bildung von basischen Salzen ist das, die Laugen so lange auf die Erze wirken zu lassen, bis sie vollständig neutral sind, und dann sofort die Ausfällung des Kupfers vorzunehmen. Man hat ferner die Neutralisation der Laugen durch Kalk, die vorgängige Ausscheidung basischer Eisensalze durch Erwärmen der Laugen, die Reduction des Ferrisulfats zu Ferrosulfat durch Schweflige Säure vorgeschlagen. Diese Mittel haben aber nur eine sehr beschränkte Anwendung gefunden. Auf den Tharsis-Werken in Spanien lässt man die Laugen zur Reduction des Ferrisulfats durch ungeröstetes Erzklein filtriren (Courtney, Proceedings of the Institution of Civil Engin. Vol. CXXV, Session 1895—1896, Part 111).

Trübe Laugen bedürfen vor der Fällung der Klärung in besonderen Klärkästen. Einen etwaigen Silbergehalt der Laugen schlägt man vor dem Ausfällen des Kupfers durch Kupfer, Jodkalium, Schwefelwasserstoff oder durch Einblasen von fein zertheiltem Eisenstaub in die Lauge nieder.

Auch zur Beseitigung von Arsen und Antimon (welche Körper gleichzeitig mit dem Kupfer durch Eisen niedergeschlagen werden) aus den Laugen sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, welche indess wegen ihrer Unvollkommenheit nur selten Anwendung gefunden haben. Nach Down (Dingler's Journal 224. 195) werden Antimon und Arsen nur aus stark sauren Laugen durch Eisen ausgefällt, nicht aber aus schwach sauren Laugen. Nach Kinzgett und Lunge (Dingl. 219. 330) sowie nach Gibb werden sie dagegen mit dem Eisen vollständig niedergeschlagen. Der Niederschlag soll eine dem Scheel'schen Grün ähnliche Zusammensetzung haben.

Man wendet das Eisen in der Gestalt von Schmiedeeisen, Roheisen, Eisenschwamm und Eisensauen an. Am schnellsten wirkt das pulverförmige Eisen in der Gestalt von gemahlenem Eisenschwamm, dann folgen Eisendrehspähne, dann Eisenblech (Abfälle von Blechwalzwerken und Knopffabriken). Das Stabeisen liefert ein grobkörniges Cementkupfer, welches nur wenig anhaftet. Das graue Roheisen, welches rascher wirkt als das weisse Roheisen, fällt das Kupfer mehr in Pulverform, während das weisse Roheisen das Kupfer in zusammenhängenden Massen fällt. Der Gehalt des Eisens an Graphit scheidet sich bei der Fällung aus und verunreinigt das Cementkupfer.

Auch lassen sich Abfälle von verzinnem Eisenblech zur Kupferfällung verwenden. Wenn das Kupfer als Chlorid in Lösung ist, lässt sich das Zinn als Oxyd ausscheiden <sup>1)</sup>.

Die Fällung des Kupfers lässt sich durch Erwärmung der Lauge, durch Bewegung derselben und durch eine möglichst grosse Oberfläche des Eisens (daher die Pulverform des Eisens die beste) befördern.

---

<sup>1)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1877. S. 365.

Das Erhitzen der Lauge geschieht sowohl direct, indem man die Flamme der Feuerung mit der Lauge in unmittelbare Berührung bringt, oder Wasserdampf in dieselbe einleitet, als auch indirect, indem man Feuergase oder Wasserdampf durch in den Fällgefässen angebrachte Röhren streichen lässt.

Die Bewegung der Lauge lässt sich bewirken durch besondere, in den Fällgefässen angebrachte Rührvorrichtungen, durch Rotirenlassen der geschlossenen Fällgefässe, durch Einblasen von Luft in die Lauge, ferner dadurch, dass man die Lauge eine Reihe von terrassenförmig untereinander gestellten Fällgefässen durchlaufen lässt. Die Fällgefässe sind Kasten, Gerinne oder Bottiche aus Holz, welche in manchen Fällen auch mit Blei ausgeschlagen sind. Die Ausfällung des Kupfers ist beendet, wenn sich die blanke Oberfläche eines Eisenstückes, welches in die Lauge getaucht wird, nicht mehr mit Kupfer überzieht.

In Stadtberge geschieht die Ausfällung des Kupfers aus der salzsauren Lösung in einem cylindrischen, mit Thon umstempelten Holzbottich. In demselben befindet sich ein zweiter, aus Holzlatten hergestellter Cylinder ohne Boden, welcher an seinem unteren Ende durch einen aus radial gelegten Holzlatten bestehenden Rost mit dem äusseren Cylinder verbunden ist. In dem inneren Cylinder ist an einer stehenden Welle ein Rührflügel aus Holz angebracht.

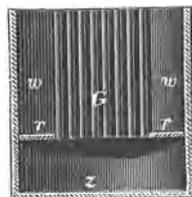


Fig. 224.

Das zur Fällung dienende Eisen wird auf dem gedachten Holzroste zwischen dem Bottich und dem Lattencylinder aufgeschichtet.

Durch die Bewegung des Rührflügels, welcher mit der stehenden Welle rotirt (die ihrerseits durch ein Getriebe bewegt wird), wird die Lauge auf das Fällereisen getrieben und schwemmt das auf demselben niedergeschlagene Kupfer auf den Boden des Bottichs, von wo es zeitweise entfernt wird.

Die Einrichtung dieses sehr gut arbeitenden Apparates ergibt sich aus der vorstehenden Figur 224. G ist der gitterförmige innere Cylinder, r der horizontale Holzrost, auf welchem das Fällereisen aufgeschichtet wird; z ist der Boden des Bottichs, auf welchem sich das Fällkupfer ansammelt.

In Stadtberge gebrauchte man beim Ausfällen des Kupfers aus der salzsauren Lösung auf 100 Gew.-Th. Kupfer 127 Gew.-Th. Eisen. Beim Hunt-Douglasprozess (älteres Verfahren) gebrauchte man auf 100 Th. Kupfer 60 bis 70 Gew.-Th. Eisen; bei dem neueren Verfahren, bei welchem das Kupfer aus dem Chlorür ausgefällt wird, noch viel weniger (50 Gew.-Th.). Am grössten ist der Eisenverbrauch beim Ausfällen des Kupfers aus Sulfatlösungen (bis 300 Gew.-Th. auf 100 Gew.-Th. Kupfer).

Beispiele über die Ausfällung des Kupfers aus Sulfatlaugen sind weiter unten aufgeführt.

Als Producte der Fällung mit Eisen erhält man Cementkupfer und Mutterlaugen. Das Cementkupfer ist ein Gemenge von metallischem Kupfer mit basischen Eisensalzen, Eisentheilchen, Graphit, auch wohl Kieselsäure, Antimon, Arsen und arsensaurem Eisen. Dasselbe wird durch Waschen nach Möglichkeit von diesen Verunreinigungen befreit und, wenn es unrein ist, erst auf Rohkupfer verschmolzen, sonst aber direct raffinirt. (Siehe Verarbeitung des Cementkupfers.)

Die Mutterlaugen enthalten im Wesentlichen Sulfate bzw. Chloride des Eisens.

Die sulfathaltigen Mutterlaugen verarbeitet man theils auf Eisenvitriol, indem man dieselben eindampft und den Eisenvitriol auskrystallisiren lässt, theils verwendet man sie wieder als Lösungsmittel. Die Chloride verwendet man zum Theil wieder bei der Lösung des Kupfers. Beim Hunt-Douglasprozess reducirt man sie zu Chlorür, welches von Neuem als Lösungsmittel dient.

## **2. Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen, welche dasselbe als Sulfat enthalten.**

Das im Zustande des Sulfats befindliche Kupfer wird durch Wasser in Lösung gebracht. Aus der Lösung wird das Kupfer durch Eisen gefällt. Sehr häufig findet sich das Kupfer auch als Sulfat in Grubenwässern, den sogen. Cementwässern gelöst und braucht aus denselben nur ausgefällt zu werden.

Das Auslaugen des Sulfats aus den Erzen geschieht in Bottichen aus Holz oder in Kästen aus Holz oder Mauerwerk oder in freien Haufen auf einer aus Thon oder Lehm gestampften Unterlage. Die Holzkästen sind entweder mit Thon umgeben oder die Fugen derselben sind mit getheertem Hanf oder Mennigkitt gedichtet. Die gemauerten Kästen sind wohl an der Innenseite mit Asphalt oder Cement gedichtet. Ueber dem Boden der Laugegefäße befindet sich ein zweiter Boden. Derselbe besteht aus Latten oder durchlöcherten Bohlen oder aus säurefesten Steinplatten, welche Fugen zwischen sich lassen. Auf diesen Boden, den sogen. Losboden, bringt man ein Filter aus Stroh, Reisig, Haidekraut oder Koks und stürzt darauf die auszulaugenden Erze. Man übergießt dieselben mit Wasser, welches beim Durchdringen der Erzlage das Kupfersulfat auflöst und durch Filter und Losboden auf den Boden des Laugebehälters gelangt. Der wirkliche Boden der Kästen hat eine geringe Neigung, so dass die Flüssigkeit auf demselben durch eine offene Rinne oder durch ein Holz- oder Bleirohr abfließen kann. Auch wendet man wohl Kautschukrohre, welche durch Quetschhähne verschlossen werden, an.

Die Laugekästen stehen am besten in einer Ebene. Die Laugung erfolgt in der Weise, dass man die Flüssigkeit circuliren lässt und, wie schon erwähnt, das frische Wasser auf nahezu ausgelaugtes Erz, die

nahezu gesättigte Lauge auf frisches Erz wirken lässt. Das beim Auslaugen der Rohsoda angewendete Verfahren von Buff-Dunlop, die Flüssigkeit selbstthätig circuliren zu lassen, indem eine höhere Säule dünner Lauge eine niedrigere Säule concentrirter Lauge aus einem Gefäss in das andere drückt, ist hier nicht anwendbar, weil die auszulaugenden Massen nicht porös sind, wie es bei der Rohsoda der Fall ist. Man lässt vielmehr die Flüssigkeit aus den Laugegefässen in Sammelbehälter laufen und bringt sie dann mit Hülfe von Injectoren, Montejus, Pumpen, Schöpfrädern entweder direct auf weiter auszulaugende Massen oder erst in Hochreservoir, aus welchen sie durch Gerinne den auszulaugenden Massen zugeführt werden.

Das Ausfällen des Kupfers geschieht durch Eisen in der schon dargelegten Weise.

Schwefelwasserstoff wird nur selten an solchen Orten zur Ausfällung benutzt, wo Eisen nicht zur Verfügung steht. Man stellt denselben am besten durch Einleiten von Schwefeliger Säure und Wasserdämpfen in glühende Koks oder Holzkohlen dar. Zu diesem Zwecke saugt man die Röstgase von Schwefelmetallen aus Kiesbrennern, Kilns oder Röstöfen für pulverförmige Schwefelmetalle mit Hülfe eines Körting'schen Injectors auf und bläst dieselben nebst dem Wasserdampf des Injectors durch einen Schachtofen, in welchem sich glühende Koks und Holzkohlen befinden. Die Schweflige Säure wird hierbei durch den Kohlenstoff zu Schwefel reducirt, der Wasserdampf setzt sich mit den glühenden Kohlen in Kohlenoxyd und Wasserstoff um und der letztere verbindet sich mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff.

Koks und Holzkohlen erhält man dadurch glühend, dass man von Zeit zu Zeit, wie bei der Erzeugung des Wassergases, einen Luftstrom durch dieselben hindurchbläst.

Eine von Sinding angegebene Methode beruht auf der Einwirkung von dampfförmigem Schwefel auf Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff, eine weitere Methode auf der Zerlegung von Schwefelnatrium durch Kohlensäure.

Sinding erzeugt in einem Generator aus rohen Brennstoffen Generatorgas und führt dasselbe über glühenden Schwefelkies. Es tritt hierbei durch die Einwirkung der in dem Generatorgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe und des Wasserstoffs auf den sich aus dem Pyrit abscheidenden Schwefel die Bildung von Schwefelwasserstoff ein. Derselbe durchzieht eine Kammer, in welcher die kupferhaltigen Laugen in Gestalt eines feinen Regens herabtröpfeln.

Die Erzeugung von Schwefelwasserstoff durch Behandlung von Schwefelnatrium mit Kohlensäure ist von Gibb und Gelstharp in England angewendet worden.

Man erhält in der neueren Zeit Schwefelwasserstoff nach dem Verfahren von Chance durch Behandlung der Rückstände von der Fabrikation der Leblanc-Soda mit Kohlensäure.

Das gefällte Schwefelkupfer (Cu S) wird in Filterpressen von der Lauge getrennt und entweder dem sogen. Röstschmelzen des englischen Flammofenprozesses unterworfen oder durch Einblasen eines warmen Luftstromes in Kupferoxyd verwandelt und dann auf Rohkupfer oder Raffinad verarbeitet.

Soweit dem Verfasser bekannt, ist die gedachte Methode der Fällung in Foldal (Norwegen) und Rio tinto (Spanien), wo sie früher zeitweise in Anwendung stand, abgeworfen worden. In England stand sie in Swansea und auf den Bede metal works in Anwendung.

Kalkmilch ist, wie schon erwähnt, für Sulfatlösungen nicht anwendbar, weil durch dieselben der Kalk als Sulfat ausgefällt wird.

Die Kupfersulfat enthaltenden Grubenwasser, die sogen. Cementwasser, lässt man durch ein oder mehrere Systeme terrassenförmig unter einander gelegter, bis 10° geneigter, mit Eisen gefüllter Gerinne laufen. Aus dem untersten Gerinne treten dieselben entkupert aus.

In Schmöllnitz (Ungarn) wird Kupfer aus Grubenwässern gewonnen. Das Eisen wird daselbst in den Gerinnen in der Gestalt von Stäben gitterförmig aufgeschichtet. Zur Ausfällung der letzten Theile von Kupfer lässt man die Grubenwasser aus den letzten Gerinnen noch in senkrechte Lutten treten, durch welche das Grubenwasser auf Eisen fällt. Durch das Aufstossen der Flüssigkeit auf das Eisen wird das Ausfällen des Kupfers befördert. Das Cementkupfer mit mehr als 55% Kupfer wird auf Gaarkupfer verarbeitet, während das Cementkupfer von niedrigerem Kupfergehalte beim Verschmelzen gerösteter Kupfersteine auf Schwarzkupfer in Schachtöfen zugesetzt wird. Das unreinste Cementkupfer (mit weniger als 15% Kupfer) wird beim Verschmelzen gerösteter Kupferkiese auf Kupferstein zugesetzt. (Weiteres über die Gewinnung des Kupfers aus Sulfatlaugen siehe bei der Gewinnung des Kupfers aus Schwefelkupfer.)

### 3. Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen, welche dasselbe als Schwefelmetall enthalten.

Wie schon oben erwähnt, muss das Kupfer, welches in den Erzen (und Hütten-Erzeugnissen) als Schwefelkupfer vorhanden ist, erst in einen für die Lösung geeigneten Verbindungszustand übergeführt werden, ehe es mit billigen Lösungsmitteln behandelt werden kann.

Wir haben daher zu unterscheiden:

- a) die Ueberführung des Kupfers in den für die Lösung geeigneten Verbindungszustand,
- b) die Lösung des Kupfers aus Erzen und Hüttenproducten,
- c) die Ausfällung des Kupfers aus den Lösungen,
- d) die Verarbeitung des kupferhaltigen Niederschlages auf Handelskupfer.

### a) Die Ueberführung des Kupfers in den für die Lösung geeigneten Verbindungszustand.

Man führt das Schwefelkupfer behufs Auflösung des Kupfers in den Zustand des Sulfats, des Oxyds oder des Chlorkupfers über. Das Sulfat löst sich in Wasser, das Oxyd in Salzsäure, Schwefelsäure, Chlormetallen, das Kupferchlorid in Wasser, das Kupferchlorür in Salzsäure und Lösungen von Chlormetallen.

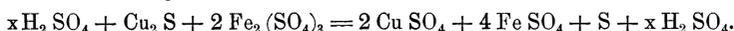
#### Die Ueberführung des Schwefelkupfers in Sulfat

kann bewirkt werden:

1. durch Verwitternlassen der Erze,
2. durch langsames Rösten der Erze mit nachfolgendem Verwitternlassen der ausgelaugten Rückstände,
3. durch Rösten der Erze mit Eisensulfat oder sonstigen leicht zersetzbaren Sulfaten,
4. durch Erhitzen der Erze mit Eisennitrat,
5. durch Behandlung der Erze mit Ferrisulfatlösung.

#### Das Verwitternlassen der Erze

lässt sich ohne vorgängige Röstung nur bei solchen Erzen anwenden, welche eine besondere Neigung zu schneller Zersetzung zeigen, wie es beispielsweise bei kupferhaltigen Markasiten der Fall ist. Man vereinigt derartige Erze auf einer Thonunterlage zu Haufen und überlässt sie längere Zeit hindurch der Einwirkung der Atmosphärien. Es bilden sich Kupfersulfat und Sulfate des Eisens, welche ausgelaugt werden. Durch öfteres Auslaugen der Erze und durch Uebergiessen derselben mit sauren, Ferrisulfat enthaltenden Mutterlaugen, welche man bei der Ausfällung des Kupfers aus den Laugen erhält, lässt sich die Verwitterung befördern, indem die gedachten Laugen zersetzend auf Schwefelkupfer einwirken nach der Gleichung:



Es ist indess schwierig, in vielen Fällen sogar unmöglich, den gesammten Kupfergehalt der Erze in absehbarer Zeit in den Zustand des Sulfates überzuführen. Ueberhaupt gehören schon mehrere Jahre dazu, um den grösseren Theil des Kupfers in Sulfat zu verwandeln.

Obwohl diese Art der Verwandlung des Kupfers in Sulfat billig ist, so wird sie doch nur in solchen Fällen angewendet, in welchen keine andere Wahl bleibt, weil das in den Erzen angelegte Capital zu lange Zeit brach liegen muss. Wohl aber benutzt man, wie schon erwähnt, das durch die Verwitterung der Erze in der Grube entstandene und durch die Grubenwasser ausgelaugte Kupfersulfat zur Herstellung von Kupfer.

Auch wendet man das Verwitternlassen als Hilfsmittel bei der Sulfatisation der Erze durch Röstung an.

Das Verwitternlassen kupferhaltiger Pyrite mit 1 bis 1,50 % Kupfer findet zur Zeit mit Vortheil zu Tharsis in Spanien Anwendung, wo es an die Stelle des Röstens der Erze mit nachfolgendem Verwitternlassen derselben getreten ist, um die Entbindung der schädlichen Röstgase zu beseitigen<sup>1)</sup>. Die Erze werden soweit zerkleinert, dass 45 % derselben durch ein 1zölliges Sieb hindurchgehen (wobei nur 10 % Stücke zurückbleiben, welche stärker als 2 Zoll sind), und dann zu möglichst grossen Haufen von 33 Fuss Tiefe vereinigt, welche auf einem Netzwerk von in trockener Mauerung aufgeführten Canälen stehen. Dieselben dienen zur Luftzuführung und zum Abführen der Laugen. Beim Aufbau der Haufen werden hier und da kleine Schächte zum Messen der Temperatur ausgespart, von welcher hauptsächlich der Erfolg der Verwitterung abhängt. Erfahrungsmässig darf die Temperatur 49° C nicht übersteigen, während unter 22° C die Verwitterung zu langsam vor sich geht.

Durch sorgfältiges zeitweises Bewässern der Haufen wird die Verwitterung befördert. 3 Monate nach Beginn der Bewässerung tritt eine erhebliche Temperaturerhöhung in den Haufen auf und nach 6 Monaten ist die höchste zulässige Temperatur erreicht. Eine Steigerung derselben ist zu verhindern. Die Temperatur sinkt mit der Auslaugung des Kupfers. Aus den Erzen mit 1 — 1,5 % Kupfer lassen sich im ersten Jahre 45 % des Gesamt-Kupfergehaltes auslaugen, im zweiten Jahre 20 % und im dritten Jahre 10 % desselben. Der Rest lässt sich im Verlaufe weiterer Jahre, deren Zahl nicht feststeht, auslaugen. Die Gewichtsabnahme des Haufens beträgt in Folge des Verlustes an Kupfer, Eisen, Schwefel etc. durch das Auslaugen in 3 Jahren 23 %. Die Laugenrückstände sind durch ihren Schwefelgehalt werthvoll. Die Oberfläche des Haufens erhält behufs des Laugens eine Reihe von schmalen Rinnen, welche in Erzklein hergestellt sind. Die Laugen werden in einem Sammelcanal aufgefangen, welcher sie auf in einem tieferen Niveau angehäuften Erzklein (erhalten durch Aussieben der Export-Erze) führt, durch welches sie hindurchfiltriren und dann in die Fäll-Apparate gelangen. Bei der Filtration durch das Erzklein wird ein grosser Theil des Ferrisulfats in Furrosulfat verwandelt. Vor dem Durchdringen des Erzkleins enthält die Lauge per Gallon durchschnittlich 210,3 grains Kupfer, 1225,3 g Eisen als Oxydul, 173 g Eisen als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1296,9 g Schwefelsäure, 11,22 g Arsen, während sie nach dem Passiren des Erzkleins durchschnittlich 273,4 grains Kupfer bzw. 1421 g Eisen als Oxydul, 36,5 g Eisenoxyd, 1366,9 g Schwefelsäure und 11,22 g Arsen enthält. Die zum Auslaugen erforderliche Wassermenge beträgt für das erste Jahr 440 Gallons per ton Erz, im zweiten Jahre 220 Gallons und im dritten Jahre 110 Gallons per ton.

<sup>1)</sup> Courtney, Proceedings of the Institution of Civil Engineers Vol. CXXV. Session 1895—96 Part 111.

Ausser den gedachten Erzen werden auch noch kupferhaltige Schiefer der Verwitterung überlassen und ohne vorgängige Zerkleinerung, so wie sie aus der Grube kommen, zu Haufen vereinigt. Man befeuchtet dieselben zuerst mit saurem Grubenwasser oder mit Mutterlauge vom Ausfällen des Kupfers und beginnt 3 Monate darauf das Laugen mit frischem Wasser, welches bis zur Erschöpfung des Kupfers auf 0,10 % fortgesetzt wird. Die Lauge ist nicht so reich an Ferrisulfat wie die oben erwähnte Lauge und bedarf daher auch nur einer kurze Zeit dauernden Berührung mit rohem Erzklein. Obwohl der Kupfergehalt der Laugen nur selten über 140 grains per Gallon steigt, so liefern sie doch bei der Fällung eine von Arsen freies Cementkupfer mit 87 % reinem Kupfer.

#### Die Sulfatisation des Kupfers durch langsames Rösten der Erze.

Die Bildung von Kupfersulfat durch eine langsame Röstung ist nur anwendbar bei Erzen, welche verhältnissmässig grosse Mengen von Schwefelkies und verhältnissmässig geringe Mengen von Kupferkies enthalten. Ohne Beimengung von Sulfaten lässt sich eine nur einigermaassen genügende Sulfatisation nur durch Röstung in Haufen oder Stadeln erreichen. Bei der verhältnissmässig rasch verlaufenden Röstung in Schachtöfen, Flammöfen und Müffelöfen werden zu grosse Mengen von Kupferoxyd im Vergleich zu der Menge des Kupfersulfats gebildet. Aber auch durch die langsame Röstung in Haufen oder Stadeln ist es nicht möglich, das gesammte Schwefelkupfer in Kupfersulfat überzuführen. Ein Theil des Schwefelkupfers bleibt stets unzersetzt, während andere Theile desselben in Oxyde des Kupfers verwandelt werden. Um nun möglichst viel Kupfer aus den Erzen auszubringen, überlässt man dieselben nach beendigter Röstung und nach dem Auslaugen des durch die Röstung gebildeten Kupfersulfates aus denselben der Verwitterung, wodurch im Laufe längerer Zeit das Kupfer in Sulfat übergeführt wird, oder man führt die Röstung (vorausgesetzt, dass der erforderliche Kupfergehalt in den Erzen vorhanden ist) so aus, dass sich das unzersetzte Schwefelkupfer inmitten der Erzstücke als Kern concentrirt, während das Sulfat in der den Kern umgebenden, hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehenden porösen Rinde enthalten ist. Die bei dieser letzteren Art der Röstung, der bereits oben Seite 38 besprochenen Kernröstung, erhaltenen Kerne, welche durch Handscheidung von den Rinden getrennt werden, macht man auf trockenem Wege zu Gute, während die Rinden von dem Kupfersulfat durch Auslaugen befreit werden.

Die Sulfatbildung durch Röstung (ohne Kernbildung) und darauf folgendes Verwitternlassen der ausgelaugten gerösteten Erze steht zu Rio tinto in der Provinz Huelva in Spanien in Anwendung. Man unterwirft derselben kupferhaltige Schwefelkiese von 1 $\frac{1}{2}$

bis 2% Kupfergehalt. Dieselben werden, zu Haufen von 200 bis 1500 t vereinigt, auf einer Reisig-, Holz- oder Steinkohlenunterlage langsam geröstet.

Die Haufen von 200 t sind halbkugelförmig, besitzen 8 m Durchmesser an der Basis und 3,50 m Höhe. Die grossen Haufen von 1500 t besitzen elliptische Grundfläche. Die grosse Axe der Ellipse ist 17 m, die kleine Axe 10 m lang. Die Höhe des Haufens beträgt 3,50 m. Die Luftzuführung geschieht durch ein in den Haufen ausgespartes System von Canälen. Die kleinen Haufen brennen 2 Monate, die grossen Haufen 6 Monate. Zur Röstung von 100 t Erz gebraucht man bei den kleinen Haufen 0,76 cbm Holz, bei den grossen Haufen 0,26 cbm. Das Ausbringen an Kupfer ist bei den kleinen Haufen grösser als bei den grossen Haufen. Die gerösteten Erze werden 50 Stunden lang einer Auslaugung unterworfen, durch welche das Kupfer in Gestalt des Sulfats aus denselben entfernt wird. Die ausgelaugten Rückstände enthalten noch 0,4 bis 0,5% Kupfer (bei einem Gehalte der frischen Erze von 1½ bis 2% Kupfer). Zur Ausgewinnung dieses Kupfergehaltes, welcher sich zum grössten Theile in dem Verbindungszustande des Schwefelkupfers befindet, werden die Erze der Verwitterung überlassen. Zu diesem Zwecke werden dieselben auf ein System von in trockener Mauerung hergestellten horizontalen Luftcanälen, welche mit einem System von verticalen Luftcanälen von 0,20 m Durchmesser, ebenfalls in trockener Mauerung, verbunden sind, so aufgestürzt, dass die Luft durch die Erzmassen circuliren kann. Die verticalen Canäle werden in dem Maasse, wie der Haufen sich durch Aufstürzen neuer Erzmassen erhöht, weiter geführt. Sobald der feuchte Haufen eine gewisse Höhe erreicht hat, beginnt die Zersetzung der Schwefelmetalle, was sich durch eine Erhöhung der Temperatur zu erkennen giebt. Das Steigen derselben bis zur Entzündung des Haufens sucht man durch Beschränkung des Luftzutrittes zu verhindern. Von Zeit zu Zeit wird der Haufen (oder Theile desselben bei grossen Haufen) ausgelaugt und die Lauge in die Fällgefässe geführt. Die volle Erschöpfung der Haufen, welche sich fortwährend vergrössern und bis auf 500000 t kommen können, wird sich aber in absehbarer Zeit nicht bewirken lassen, da die Verwitterung trotz des öfteren Auslaugens nur sehr langsam fortschreitet. Man ist sogar der Ansicht, dass diese grossen Haufen noch Kupfersulfat liefern werden, wenn die Erze längst abgebaut sind.

Am Fusse der grossen Haufen errichtet man auch kleinere Haufen aus rohen Erzen, welche man, sobald sie in vollem Brand sind, mit geröstetem und rohem Erze bedeckt. Durch Anfeuchten derselben sucht man die Verwitterung zu befördern.

Zur Vereinfachung der vollkommenen Sulfatisation der Erze ist vorgeschlagen worden, die weiter unten besprochene Auslaugung in besonderen Bassins zu umgehen und die Röstung der Erze in kleineren Haufen auf dem gedachten System von Canälen vorzunehmen, dann die gerösteten Erze auszubreiten, auf dieser Lage einen zweiten Haufen zu errichten, zu

rösten, nach der Röstung wieder auszubreiten und so fortzufahren. Die ausgebreiteten Erzlagen werden von Zeit zu Zeit ausgelaugt. Es ist indess hierbei zu fürchten, dass das Auslaugen in Haufen nicht so rasch und vollständig verlaufen wird wie das Auslaugen in Reservoirren, und dass die vollständige Erschöpfung der Massen an Kupfer hierdurch noch mehr verzögert wird. (Knab, *Traité de métallurgie*, pag. 146.)

Zu Kedabeg im Kaukasus<sup>1)</sup> werden sulfidische Erze mit durchschnittlich 3% Kupfer in Kilns und Gerstenhöfer-Oefen geröstet, wodurch ein grosser Theil des Kupfers in Sulfat übergeführt wird. Die Sulfatisation des Restes des Kupfers erfolgt im Laufe längerer Zeit durch Verwitternlassen der Rückstände und Auslaugen mit Eisensulfat enthaltenden Laugen (Abfall-Laugen von der Kupferelektrolyse, Laugen vom Ausfällen des Kupfers durch Eisen). Das Laugen geschieht auf einer geneigten, für die Laugeflüssigkeit undurchdringlichen Bodenfläche. Im ersten Jahre zieht man 50 bis 70% des Kupfergehaltes der Erze durch das Laugen aus. Zum Ausziehen des verbliebenen Kupfergehaltes bis auf 0,5 bis 0,7% herab sind mehrere Jahre erforderlich.

Die Sulfatbildung unter gleichzeitiger Bildung von Kernen oder die sogen. Kernröstung ist nur ausführbar bei Erzen, welche frei von Gangarten sind und nicht decrepitiren. Sie ist auf S. 38 ausführlich beschrieben worden. Sie stand zu Agordo (Venetien), Foldal (Norwegen), Kedabeg (Kaukasus) und Wicklow (Irland) in Anwendung, wird aber gegenwärtig wegen der erheblichen mit derselben verbundenen Kupferverluste durch Zurückbleiben von Schwefelkupfer in den Rinden und der hohen Kosten der Scheidung der Rinden von den Kernen nicht mehr ausgeführt.

Die Sulfatisation des Kupfers durch Rösten der Erze mit Eisensulfat oder sonstigen leicht zersetzbaren Sulfaten.

Durch eine Röstung von gepulverten schwefelkieshaltigen Kupferkiesen mit geringem Kupfergehalte, welche mit Eisensulfat innig gemengt werden, ist es möglich, den grössten Theil des Kupfers in Kupfersulfat überzuführen. Aehnlich wie Eisensulfat wirkt Aluminiumsulfat. Auch ein Zusatz von Natriumsulfat befördert nach Monnier die Sulfatbildung.

Die Sulfatbildung mit Hülfe von Eisenvitriol oder Mutterlaugen von der Fällung des Kupfers aus Sulfatlösungen durch Eisen findet am besten durch eine Haufenröstung statt. Flammöfen werden selten angewendet, weil die Sulfatbildung in Folge der rasch verlaufenden Röstung eine geringere ist. Wohl hat man Flammöfen angewendet, um aus Kupfersteinen (unter Zusatz von Natriumsulfat) Kupfersulfat zu bilden oder aus Kupfer speisen unter Zusatz von Schwefelkies Kupfersulfat zu erhalten; zur unmittelbaren Gewinnung von Kupfersulfat aus Erzen dürften sie indess nur

<sup>1)</sup> G. Kölle, *The Mineral Industry* 1898, S. 246.

ausnahmsweise in Anwendung gewesen sein. In Verbindung mit der Stadelröstung dagegen ist die Flammofenröstung zu Balan in Siebenbürgen in Anwendung gewesen.

Die reine Haufenröstung, die sogen. Stöckelröstung, wurde mit gutem Erfolge zu Agordo in Venetien und zu Majdanpec in Serbien angewendet.

Zu Agordo in den Venetianischen Alpen wurden die von der Grube kommenden Schliche (Schwefelkies mit 1 bis 2% Kupfer) fein zerkleinert, mit Eisenvitriolmutterlaugen von der Fällung des Kupfers, welche eine Dichte von 26 bis 30° B. besaßen, zu einem steifen Teig angemengt und dann mit Hilfe von Messingformen in die Gestalt der sogen. Stöckel gebracht, das sind abgestumpfte Kegel von 75 mm Höhe und 100 mm Breite an der Basis. Diese Stöckel wurden 3 Wochen lang an der Luft getrocknet und dann zu Rösthaufen vereinigt. Die Haufen erhielten eine Decke von Grubenklein und darüber eine Decke von ausgelaugten Rinden der Kernröstung. Beim Vorhandensein trockener Kernrinden wurden dieselben bei kleinen Haufen direct als Decke verwendet (ohne die gedachte Lage von Grubenklein). Bei Anwendung nasser Kernrinden anstatt des Grubenkleins zogen die obersten Schichten der Stöckel die Feuchtigkeit derselben an, wodurch ein Zusammenbacken derselben und eine unvollständige Sulfatisation veranlasst wurde. Die Röstung dauerte bei kleinen Haufen 4 bis 5 Monate, bei grossen Haufen 10 bis 12 Monate. Der grösste Theil des Kupfers wurde durch dieselbe (bzw. durch die Zerlegung des Eisensulfats, welches in der Hitze in Schwefelsäure und Eisenoxyd verwandelt wird) in Kupfersulfat übergeführt.

Zu Majdanpec in Serbien (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1885, S. 58) wurden Erze mit einem Kupfergehalt von weniger als 2%, welche theils Kupferglanz, theils geringe Mengen von Malachit und Rothkupfererz führten, in dem Verhältnisse von 12,5 Gew.-Th. oxydischen zu 9,5 Gew.-Th. kiesigen Erzen in zerkleinertem Zustande zusammengemengt und zu Ziegeln von 5 kg Gewicht gepresst. Die Erze enthielten, wie die nachstehende Zusammensetzung des Erzgemenges ergibt, so viel Sulfate und Feuchtigkeit, dass es eines Sulfat- oder Wasserzusatzes nicht bedurfte.

$\text{Cu}_2\text{S}$	1,05	$\text{SiO}_2$	18,32
$\text{CuCO}_3$	0,30	$\text{MgSO}_4$	4,56
$\text{Cu}_2\text{O}$	0,95	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3,51
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	9,51	$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,81
$\text{FeS}_2$	34,39	$\text{H}_2\text{O}$	16,00
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,02	As } Spur	
$\text{CaCO}_3$	5,74	Ag }	

Die Erze wurden, zu Haufen aufgeschichtet, 1 Monat lang getrocknet und dann in Haufen von 300 t bei einem Brennstoffaufwand von 7 t Buchenscheitholz geröstet. Sie erhielten eine Decke von Grubenklein. Die Röstung, durch welche Schwefelkupfer, Kupferoxydul und Kupfercarbonat,

auf Kosten der bei der Zersetzung der Sulfate von Eisen und Thonerde sowie bei der Röstung des Pyrits entbundenen Schwefelsäure, in Sulfat verwandelt wurden, dauerte 3 Monate. In dem inneren Theile des Rösthaufens wurde das Kupfer bis auf  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{4}$  ‰, in dem äusseren Theile desselben bis auf  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  ‰ in Kupfersulfat umgewandelt.

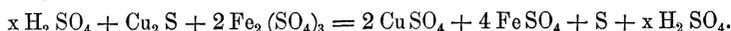
Zu Balan in Siebenbürgen wurde nach Flechner (Oesterreich. Zeitschrift 1882, S. 355; 1883, S. 455 u. 463) die sulfatisirende Flammofenröstung in Verbindung mit der vorgängigen Röstung der Erze in Stadeln ausgeführt. Die dortigen Erze enthielten 1,5 bis 2,3 ‰ Kupfer, etwas Schwefelkies und 78 bis 84 ‰ Gangart. Die letztere bestand aus 52 bis 54 ‰ Kieselsäure, 20 bis 22 ‰ Eisenoxydul und 5 bis 8 ‰ Thonerde. Die Erze wurden in Mengen von 30 bis 40 t in Stadeln vorgeröstet, wobei  $\frac{1}{4}$  des Schwefels entfernt wurde, dann zerkleinert, mit Eisenvitriolmutterlauge von 4 bis 6° Bé. zu einem Teig angemengt, zu Haufen von 15 bis 20 t vereinigt und in denselben einige Tage sich selbst überlassen, worauf sie in Flammöfen mit Gasfeuerung geröstet wurden. Das Kupfer soll bis auf 0,4 bis 0,7 ‰ in Sulfat verwandelt worden sein. Die Auslaugung erfolgte gleichfalls mit Mutterlauge von der Fällung des Kupfers. Die ausgelaugten Erze wurden der Verwitterung überlassen, um später nochmals ausgelaugt zu werden. Die Sulfatbildung soll am günstigsten gewesen sein, wenn die Röstpost 25 ‰ Schwefelmetalle enthielt.

#### Die Sulfatisation des Kupfers durch Erhitzen der Erze mit Eisennitrat.

Perrino schlägt vor, Kupferkiese mit Eisennitrat bei einer Temperatur zwischen 50 und 150° zu erhitzen. Hierdurch soll das Kupfer in Kupfersulfat übergeführt werden, während das Schwefeleisen nicht oxydirt wird. Die hierbei entstehenden nitrosen Dämpfe sollen durch Luft zu Salpetersäure oxydirt werden, welche letztere in Wasser aufgefangen und zur Regeneration des Eisennitrats angewendet werden soll. Dieser Prozess, welcher die Röstung vermeidet, hat bis jetzt noch keine Anwendung im Grossen gefunden. (Siehe Berg- und Hüttenm. Ztg. 1888, No. 20.)

#### Die Sulfatisation des Kupfers mit Hülfe von Ferrisulfat.

Wie schon oben erwähnt, wird Schwefelkupfer durch schwefelsaures Eisenoxyd in Sulfat verwandelt nach der Gleichung:



Dieser Prozess findet als Hilfsprozess beim Auslaugen der sulfatisirend gerösteten und verwitterten Erze Anwendung, indem in den Laugen stets grössere Mengen von schwefelsaurem Eisenoxyd enthalten sind und die Sulfatisation des Schwefelkupfers bzw. die Auflösung des Kupferoxyds befördern.

Eine selbstständige Anwendung hat das Ferrisulfat wegen seiner verhältnismässig langsamen Wirkung für den eigentlichen nassen Weg noch nicht gefunden, dagegen ist es zur Zerlegung von Schwefelkupfer für den elektrometallurgischen Weg der Kupfergewinnung vorgeschlagen worden.

### **Die Ueberführung des Schwefelkupfers in Oxyd.**

Die Ueberführung des Schwefelkupfers in den Zustand des Oxyds ist grundsätzlich auszuführen, wenn das geröstete Erz dem oben beschriebenen Hunt-Douglas-Prozess unterworfen werden soll. Sie kann ferner vorgenommen werden, wenn Salzsäure oder Schwefelsäure zur Auflösung des Kupferoxyds zu sehr billigen Preisen zu haben sind. Aus ökonomischen Gründen zieht man indess die Ueberführung des Schwefelkupfers in Chlorkupfer durch Rösten der Erze mit Chlornatrium oder die sulfatisirende Röstung bzw. das Verwitternlassen der Erze der Verwandlung des Schwefelkupfers derselben in Kupferoxyd vor. Die letztere wird daher bei Erzen nur ausnahmsweise vorgenommen. Bei Hüttenproducten dagegen, d. i. bei silberhaltigen Kupfersteinen, wird häufiger eine Ueberführung des Schwefelkupfers in Kupferoxyd zum Zwecke der Auflösung des Kupfers in Schwefelsäure vorgenommen (Freiberg). Auch für den neueren Hunt-Douglas-Prozess werden silberhaltige Kupfersteine in dieser Weise vorbereitet.

Die Ueberführung des Schwefelkupfers in Kupferoxyd findet durch eine Röstung der zerkleinerten Erze in Flammöfen oder, wenn man Schwefelsäure aus den Röstgasen gewinnen will, in Muffelöfen statt. Diese Oefen sind ebenso eingerichtet, wie die oben bei der Kupfergewinnung auf trockenem Wege beschriebenen Oefen. Durch die Röstung der Erze in Haufen, Stadeln und Schachtöfen wird der Zweck nur unvollständig erreicht, indem nicht alles Schwefelkupfer in Kupferoxyd übergeführt wird.

Zu Ore Knop in den Vereinigten Staaten von Nordamerika wurden kupferkieshaltige Schwefelkiese in dreiheerdigen Flammöfen für die Auslaugung nach dem Hunt-Douglas-Verfahren abgeröstet. Auf jedem Heerde blieb das Erz, welches in Zeiträumen von je  $\frac{3}{4}$  Stunden gewendet wurde, 12 Stunden liegen. Die gerösteten Erze enthielten 7,75% Kupferoxyd und 4,15% Kupfersulfat.

### **Die Ueberführung des Schwefelkupfers in Chlorkupfer. (Kupferchlorid bzw. Kupferchlorür.)**

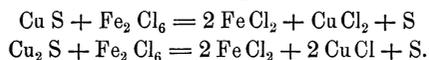
Die Verwandlung des Schwefelkupfers in Chlorkupfer kann sowohl auf nassem als auch auf trockenem Wege bewirkt werden.

Auf nassem Wege wird sie durch Behandlung der Erze mit Eisenchlorid oder mit Eisenchlorür und Salzsäure, auf trockenem Wege durch

Rösten der Erze mit Kochsalz oder sogen. Abraumsalzen herbeigeführt. Der nasse Weg nimmt verhältnissmässig lange Zeit in Anspruch, während die Chloration auf trockenem Wege sehr rasch verläuft und ein verhältnissmässig hohes Ausbringen an Kupfer ergibt. Man wird daher grundsätzlich den trockenen Weg der Chloration anwenden und den nassen Weg nur dann einschlagen, wenn die Kosten der Chloration auf trockenem Wege wegen theuren Brennmaterials sich zu hoch stellen oder wenn keinerlei Röstgase (trotz vorgängiger möglicher Condensation der Salzsäure) in die Atmosphäre entbunden werden dürfen.

#### Die Bildung des Chlorkupfers auf nassem Wege.

Die Verwandlung des Schwefelkupfers in Chlorkupfer mit Hülfe von Eisenchlorid stand in Rio tinto (Spanien) für kupferhaltige Schwefelkiese mit durchschnittlich 2,68 % Kupfer in Anwendung und ist nach dem Namen des Erfinders dort als Dötsch-Prozess bekannt. Die Verwandlung des Schwefelkupfers in Kupferchlorid bzw. Kupferchlorür geht nach den nachstehenden Gleichungen vor sich:



Man erhält eine Lösung, in welcher sich Kupferchlorid, Kupferchlorür (in Eisenchlorür gelöst) und Eisenchlorür befinden. Nach dem Ausfällen des Kupfers aus der Lauge durch Eisen lässt sich die verbleibende Eisenchlorürlösung durch Einleiten von Chlor in dieselbe wieder in Eisenchloridlösung überführen.

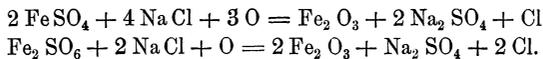
Das Erz wurde in Steinbrechern zu Stücken von 1 ccm Grösse zerleinert und dann zu 4 m hohen, 15 m langen und 15 m breiten Haufen vereinigt. Die Haufen erhielten ein System von in trockener Mauerung aufgeführten horizontalen (Sohlen-) und verticalen Canälen, gerade so wie die oben betrachteten, für die Sulfatisirung des Kupfers bestimmten Haufen in Rio tinto. In die Haufen wurde bei der Errichtung derselben ein Gemenge von Ferrisulfat und Seesalz in dem Verhältnisse eingestreut, dass sich beide Körper in Eisenchlorid und Natriumsulfat umsetzten. (Das Ferrisulfat findet sich in Rio tinto als Zersetzungsproduct von Schwefelkiesen und Eisenvitriollaugen.) Die Haufen wurden nun mit Eisenchlorid enthaltenden Mutterlaugen benetzt, worauf die Einwirkung des Eisenchlorids auf das Schwefelkupfer in der dargelegten Weise erfolgte. Um eine möglichst gleichmässige Vertheilung der Flüssigkeit in den Haufen zu bewirken, waren auf denselben Holzreservoirs von 10 m im Quadrat aufgestellt. Die mit Hülfe von Kautschukpumpen auf die Haufen gebrachten Laugen durchdrangen dieselben und flossen am Fusse der Haufen ab, um in die Fällgefässe zu gelangen, in welchen die Ausfällung des Kupfers durch Eisen erfolgte. Nachdem das Eisenchlorür der Mutterlaugen durch Einleiten von Chlor in dieselben in Eisenchlorid verwandelt war, wurden diese Laugen wieder auf die Erzhaufen gebracht und von Neuem zum Aus-

laugen verwendet. Die von den Haufen in die Fällgefäße geleiteten Laugen hielten 5—7 kg Kupfer im Cubikmeter Lauge. In einem Zeitraum von 4 Monaten wurde auf diese Weise die Hälfte des Kupfergehaltes der Erze in Chlorkupfer übergeführt und ausgelaugt (1,34% vom Gewichte der Erze). Von dem weiteren Kupfergehalte der Erze wurden im Laufe von 2 Jahren noch 0,86% vom Gewichte derselben ausgezogen. Es blieben im Rückstande noch 0,48% Kupfer, welche man verloren gab.

Die Rückbildung des Eisenchlorürs der Mutterlaugen in Eisenchlorid geschah dadurch, dass man dieselben in feiner Vertheilung in einem mit Holzstücken, Quarz oder Koks gefüllten Thurme herabfallen liess, in welchem chlorhaltige Gase in die Höhe stiegen.

Das Chlor erzeugte man durch Erhitzen von Kochsalz mit Eisensulfat in einem Flammofen. Das Eisensulfat war zur Hälfte als Ferrosulfat, zur Hälfte als Ferrisulfat vorhanden. Das erstere wurde bei Luftzutritt im Flammofen in Ferrisulfat verwandelt. Die Grösse des Einsatzes betrug 200 kg. Die Arbeitskammer des Ofens hatte 3 Thüren, durch welche Luft in denselben eintrat. Ebenso trat durch die hohle Feuerbrücke Luft in denselben ein.

Die Umsetzung der Sulfate des Eisens mit dem Chlornatrium erfolgte nach den nachstehenden Gleichungen:



Bei diesen Reactionen entstand stets auch eine gewisse Menge von Salzsäure. Um dieselbe nach Möglichkeit in Chlor zu verwandeln, wurde an der Fuchseite des Heerdes eine gewisse Menge Braunstein eingesetzt.

Die Flammofengase wurden durch die gedachten Thürme geführt, in welchen das in ihnen enthaltene Chlor die Rückbildung des Eisenchlorids bewirkte.

Man hat auch in Rio tinto versucht, den Prozess der Chloration des Kupfers dadurch abzukürzen, dass man die Erze zuerst in besonderen Gefässen mit Eisenchloridlauge digerirte und sie dann zu Haufen vereinigte, welche man in der gedachten Weise behandelte. Durch das Digeriren mit Eisenchloridlauge gelang es, in 10 Tagen  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{5}$  des Kupfergehaltes zu chloriren bzw. in Lösung zu bringen.

Bei dem Dötsch-Prozess wird der Schwefel des Schwefelkieses nicht oder nur sehr wenig angegriffen, so dass sich das ausgelaugte Erz noch zur Schwefelsäurefabrication benutzen lassen würde.

Eine weitere Anwendung hat der Dötsch-Prozess nicht gefunden.

Die Verwandlung des Schwefelkupfers in Chlorkupfer mit Hülfe von Eisenchlorür und Salzsäure steht in Stadtberge (Westfalen) in Anwendung.

Der Prozess beruht darauf, dass Salzsäure enthaltendes Eisenchlorür bei langem Verweilen an der Luft theilweise in Eisenchlorid und Eisenhydroxyd verwandelt wird, welches letztere durch die Salzsäure gleichfalls

in Eisenchlorid übergeführt wird. Das Eisenchlorid wirkt in der oben dargelegten Weise chlorirend auf das Schwefelkupfer ein, indem hierbei Eisenchlorür entsteht. Aus dem Erz wird das Chlorkupfer durch mit Salzsäure angesäuerte Laugen ausgelaugt. Aus der so erhaltenen kupferhaltigen Eisenchlorürlauge wird das Kupfer durch Eisen ausgefällt. Die Mutterlauge wird theils zusammen mit Salzsäure von Neuem zur Chloration des Kupfers der Erze verwendet, theils zum Auslaugen des Chlorkupfers aus den Erzen benutzt.

Die Chloration des Kupfers geschieht durch Verwitternlassen der mit salzsäurehaltiger Eisenchlorürlösung durchtränkten und zu Haufen vereinigten Erze.

Die Stadtberger Erze stellen einen Kieselschiefer mit 2 bis  $2\frac{1}{2}\%$  Kupfer dar, welcher das Kupfer grösstentheils als Kupferglanz, theilweise aber auch als Sulfat ( $\frac{1}{3}$ ) und zum geringeren Theile in oxydischem Zustande enthält. Eine Durchschnittsanalyse der Erze ergab die nachstehende Zusammensetzung:

Si O <sub>2</sub>	74,28	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,88	S	1,53
Fe	2,17	SO <sub>3</sub>	0,155
Cu	2,328 (1,03 % davon löslich in HCl)	CO <sub>2</sub>	0,710
Ag	0,0025	H <sub>2</sub> O	0,585
CaO	0,61	Glühverlust	6,510

Die Erze werden auf Steinbrechern vorgebrochen und dann durch Walzen auf  $1\frac{1}{2}$  bis 2 cm Grösse gebracht. Dann werden sie behufs des Durchtränkens mit der Chlorationsflüssigkeit in mit Losböden aus Holz versehene, mit Thon umstampfte hölzerne Kästen, welche bis 100 t Erz fassen, gebracht. Sie ruhen auf dem 15 cm über dem eigentlichen Boden befindlichen Losboden, welchen sie  $\frac{9}{10}$  m bis 1 m hoch bedecken. Die Chlorationsflüssigkeit wird mit Hülfe eines Schöpfrades auf die Erze gebracht und erhält eine solche Höhe, dass sie dieselben bedeckt. Man lässt die Flüssigkeit 3 Tage lang auf den Erzen stehen und verstärkt ihre Wirkung dadurch, dass man sie zeitweise abfliessen lässt und von Neuem auf die Erze hebt. Die Flüssigkeit besteht aus den Endlaugen von der Kupferfällung (durch Eisen) und enthält im Liter:

Eisenchlorür	177,97 g
Eisenchlorid	2,64 -
Kupferchlorid	1,12 -
Chlornatrium	1,33 -
Chloraluminium	9,77 -
Calciumsulfat	7,88 -

Auf je 50 kg Erz setzt man zu dieser Flüssigkeit 2 kg Salzsäure von 20° B. Zur Lösung der im Erze enthaltenen geringen Menge von Silber,

welches durch die Laugen in Clorsilber verwandelt wird, setzt man pro Liter Lauge 200 g Kochsalz zu. Durch die Lauge werden Kupfersulfat und Kupferoxyd (bzw. Carbonat) aufgelöst, wodurch das Erz poröser und besser geeignet für die dem Durchtränken folgende Verwitterung wird. Nach der gedachten 3 tägigen Einwirkung der Lauge ist der Kupfergehalt der Erze auf 1,2 bis 1,5 % heruntergegangen. Die Lauge wird nun abgelassen und dient zum Auslaugen des Chlorkupfers aus den verwitterten Erzen.

Die mit der Chlorationsflüssigkeit durchtränkten Erze werden ausgeschlagen, zu 3 m hohen Haufen vereinigt und dann 3 Monate lang der Verwitterung überlassen, wobei eine Austrocknung der Haufen erfolgt. Nach Ablauf dieser Zeit ist der grösste Theil des Kupfers (bis auf 0,4 %) in Kupferchlorid, Kupferchlorür, Kupferoxychlorid und Kupfersulfat übergegangen. Das Silber ist in Chlorsilber verwandelt. Die Erze werden nun mit salzsäurehaltigen Laugen (welche theilweise die abfliessenden Laugen von der Durchtränkung sind) bis auf 0,4 % Kupfer ausgelaugt und dann auf einer Thonunterlage noch einer weiteren Verwitterung überlassen, wobei noch ein Theil Kupfer gewonnen wird.

Dieser Prozess gewährt ein gutes Ausbringen an Kupfer und veranlasst einen verhältnissmässig geringen Eisenverbrauch bei der Fällung (105 kg Eisen auf 100 kg Kupfer).

#### Die Bildung des Chlorkupfers auf trockenem Wege.

Diese Methode findet gegenwärtig in Europa vielfach Anwendung zur Gewinnung des Kupfers aus kupferhaltigen Pyriten von einem nicht zu hohen Kupfergehalt (3 bis 8 %). Sie besteht in einer oxydirenden Röstung der Erze, welche in Schachtöfen ausgeführt wird, wenn die entwickelte Schweflige Säure auf Schwefelsäure verarbeitet werden soll, und in einer darauf folgenden chlorirenden Röstung derselben in Flammöfen oder Muffelöfen mit Chlornatrium oder sogen. Abraumsalzen, wodurch das Kupfer zum grössten Theile in Kupferchlorid und nur zu einem geringen Theile in Kupferchlorür verwandelt wird. Das Chlorkupfer wird ausgelaugt. Aus der Lauge wird das Kupfer durch Eisen gefällt.

Dieses Verfahren ist schon früher von Longmaid, Schaffner, Becchi und Haupt vorgeschlagen worden, hat aber erst durch die im Grossen ausgeführten Versuche von Henderson, Phillips, Tennant und Anderen Verbreitung in England erlangt, wo es auf die kupferhaltigen Kiese aus Portugal und Spanien angewendet wurde, und ist dann erst nach Deutschland, Oesterreich, Belgien und Schweden verpflanzt worden. Es steht gegenwärtig in England (Tyne-District und Süd-Lancashire), Belgien (Hemixem bei Antwerpen), Schweden (Atvidaberg und Fahlun), Deutschland (Duisburg, Königshütte O.-S., bis vor einigen Jahren auch Oker), Oesterreich-Ungarn (Aussig in Böhmen, Wittkowitz bei Mährisch-Ostrau) in Anwendung. Besonders wichtig ist es für spanische, portugiesische, norwegische und ungarische Pyrite mit einem durchschnittlichen Kupfergehalte

von 3 bis 4 %. Dieselben werden zuerst von den Schwefelsäurefabriken auf 3 bis 4 % Schwefel abgeröstet, wobei die entwickelte Schweflige Säure zur Herstellung von Schwefelsäure dient, und dann an die Kupferwerke oder an Eisenwerke abgegeben. Dieselben gewinnen aus den Abbränden das Kupfer in der gedachten Art. Die hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehenden Rückstände werden von den Eisenwerken zur Herstellung von Eisen benutzt.

Ueber das Verfahren in England sind Mittheilungen gemacht von Clapham (Chem. News XXIII, 26; Wagner's Jahresberichte f. 1871, 134); Wedding und Ulrich (Preuss. Minist. Zeitschr. XIX, 298); Lunge (Dingl. Journal CCIV, 288; CCXIV, 466; CCXV 54 und 229; CCXIX 323; Wagner's Jahresberichte f. 1872, 170; 1875, 188 und 307; 1876, 175; Handbuch der Soda-Industrie, Band I S. 544. Braunschweig 1879); Gibb (Chem. News XXXI, 165). Ueber das Verfahren in Oker hat Bräuning in der Preuss. Minist. Zeitschr. 1877 S. 156 Mittheilungen gemacht. Ueber Versuche der chlorirenden Röstung Kupferkies führender Spatheisensteine mit 12,52 % Kupferkies und 9,37 % Pyrit hat Stahl erfolgreiche Versuche gemacht (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1897, No. 23, 29 u. 38).

Das Verfahren beruht darauf, dass sich bei der Röstung der kupferhaltigen Abbrände, welche noch einen Theil Schwefel (4 %) hauptsächlich in der Form von Schwefeleisen enthalten, mit Chlornatrium oder Abraumsalzen (Chlornatrium, Chlormagnesium, Chlorkalium, Chlorcalcium) Kupfersulfat bildet, welches sich mit einem Theile des Chlornatriums in Kupferchlorid bzw. Kupferchlorür und Natriumsulfat umsetzt. Die Bildung des Kupfersulfats wird hauptsächlich durch die Schwefelsäure des Eisensulfats bewirkt, welches letztere theils als solches in den Abbränden enthalten ist, theils aus dem Schwefeleisen gebildet wird und sich theils in freie Schwefelsäure und Eisenoxyd zerlegt, theils mit dem Chlornatrium in Natriumsulfat und Eisenchlorid bzw. Eisenchlorür umsetzt. Die Chlorverbindungen des Eisens wirken chlorirend auf das Kupfer ein. Ein Theil der bei der Zerlegung des Eisensulfats durch die Hitze entstandenen Schwefelsäure entwickelt aus dem Chlornatrium Chlor (wenn sie als Anhydrid vorhanden ist) beziehungsweise Salzsäure (wenn die Schwefelsäure als Hydrat vorhanden ist).

Chlor wirkt chlorirend auf das Schwefelkupfer, Salzsäure wirkt chlorirend auf Metalloxyde ein.

Als Product der Röstung erhält man ein Gemenge von Kupferchlorid, Kupferoxyd, Kupfersulfat, Kupferchlorür, Natriumsulfat, Eisenchlorür, Eisenoxyd und von Sulfaten und Chlorverbindungen der übrigen in den Erzen enthaltenen Metalle. Die Röstung ist so zu führen, dass möglichst wenig in Wasser unlösliche Verbindungen des Kupfers, Kupferoxyd und Kupferchlorür entstehen, weil diese Körper Säuren oder Auflösungen von Chlorverbindungen zur Auflösung erfordern. Auch das Zurückbleiben von löslichem Ferrisulfat in dem Röstgut ist zu vermeiden, weil dasselbe in die

Laugen übergeht und bei der Ausfällung des Kupfers einen vermehrten Eisenverbrauch veranlasst.

Bedingung für die Ausführung des Prozesses ist ein nicht zu hoher Kupfergehalt der Erze, ein nicht zu hoher Schwefelgehalt, die Abwesenheit grösserer Mengen von Kalk, Magnesia, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt, Blei, und die Innehaltung einer passenden Temperatur bei der Röstung. In diesem Falle lässt sich das Kupfer bis auf 0,1 bis 0,3 % aus den Erzen auslaugen, besonders wenn am Ende des Prozesses eine Nachchlorirung durch Einführung eines Gemenges von Pyrit und Kochsalz in das Röstgut herbeigeführt wird.

Sind Kalk, Magnesia, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt, Blei in beträchtlichen Mengen vorhanden, so beanspruchen sie im Sinne des Gesetzes der Affinität und Massenwirkungen Reagens und entziehen dasselbe dem Kupfer. Beim Vorhandensein grosser Mengen derselben ist daher der Prozess nicht mehr ausführbar (Stahl, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1897, S. 321).

Eine zu starke Zerkleinerung der Erze (unter 1 bis 1,5 mm) verlangsamt den Chlorirungsprozess und erschwert das Auslaugen des Kupfers. Ein zu grobes Erzkorn wirkt durch die Umhüllung von Kupfer nachtheilig.

Bei einem zu hohen Kupfergehalt der Erze ist die Zerlegung des Schwefelkupfers durch die erste Röstung unvollkommen. Ein Theil des Kupfers wird daher bei der zweiten (chlorirenden) Röstung, bei welcher die Temperatur zur vollständigen Zerlegung des Schwefelkupfers nicht hoch genug ist, nicht chlorirt und entzieht sich der später vorzunehmenden Auslaugung. In Oker hat man 8 % Kupfergehalt als die obere Grenze für eine gute Chloration des Kupfers ermittelt, in England 6%.

Der Schwefelgehalt darf nicht über das 1½fache des äquivalenten Kupfergehaltes hinausgehen, weil andernfalls ein zu hoher Verbrauch an Salz eintritt und die Röstung zu lange dauert. Ist der Schwefelgehalt zu gering, so setzt man dem Erze die erforderliche Menge von frischem Pyrit zu.

Die Temperatur darf nicht über schwache Rothglut hinausgehen, weil andernfalls zu grosse Mengen von Kupferchlorid sowohl verflüchtigt, als auch in Kupferchlorür und Chlor zerlegt werden. Trotz aller Vorichtsmaassregeln ist aber weder die Bildung von Kupferchlorür und Kupferoxyd noch die Verflüchtigung geringer Mengen von Kupferchlorid zu vermeiden.

Die Röstgase von der chlorirenden Röstung enthalten Schweflige Säure, Salzsäure und Chlor und müssen deshalb unschädlich gemacht werden. Man leitet dieselben in mit säurefesten Steinen oder bei Muffelöfen auch in mit Koks gefüllte Thürme, in welchen Wasser herabrieselt. Dasselbe fängt sowohl die schädlichen Gase als auch das verflüchtigte Kupferchlorid auf. Die Thürme bestehen am besten aus Mauerwerk, welches aus mit Theer getränkten Sandsteinplatten aufgeführt wird, und

sind durch Thonrohre oder Bleirohre, welche vom oberen Theile derselben ausgehen, mit gut ziehenden Essen verbunden.

Die Oefen, in welchen die Röstung mit Kochsalz resp. Abraumsalzen ausgeführt wird, sind entweder Flammöfen oder Gefässöfen. Die Flammöfen erfordern weniger Brennstoff als die Gefässöfen, liefern aber die aus den abziehenden Gasen zu condensirenden Säuren in stark verdünntem Zustande. Sie besitzen entweder eine feststehende oder eine theilweise bewegliche Arbeitskammer und werden entweder durch gewöhnliche Rostfeuerung oder durch Gasfeuerung geheizt. Die Röstöfen fassen 2 bis 3 t Beschickung, welche 13 bis 15 cm hoch liegt. Die Röstzeit beträgt 8 bis 12 Stunden.

Ein Flammofen mit feststehender Arbeitskammer und Rostfeuerung, wie sie auf den Werken der Bede Metal Company zu Hebburn-on-Tyne in England in Anwendung stehen, ist in den nachstehenden Figuren 225 bis 228 abgebildet.

Diese Oefen sind dadurch charakterisirt, dass sich von der Feuerbrücke aus ein Schutzgewölbe bis fast in die Mitte des Ofens erstreckt, welches eine zu starke Erhitzung der zunächst der Feuerung liegenden Erztheile verhindert. *r* ist die Rostfeuerung. Die Flamme tritt von derselben zunächst in den Raum zwischen dem Schutzgewölbe *s* und dem Hauptgewölbe *h* und von dort in den Arbeitsraum *A*. Am Ende desselben gelangen die Feuergase in den absteigenden Fuchs *f* und aus diesem in 8 sich unter der Ofensohle hinziehende Canäle *k*. Nachdem sie auf dem Wege durch dieselben die Ofensohle geheizt haben, treten sie in einen unterirdischen Canal *u*, welcher sie zum Säurecondensator führt. *t t* sind die Arbeitsthüren; *p* ist eine Eisenpfanne zur Vorwärmung der Beschickung und *ll* sind Lutten zum Einführen des Gemenges von Erz und Salz in den Ofen. Diese Oefen fassen 2,8 t Beschickung. Die Röstung in denselben dauert 8 Stunden.

Ein Flammofen mit feststehender Arbeitskammer und Gasfeuerung ist in den nachstehenden Figuren 229 und 230 dargestellt.

Derartige Oefen stehen in Lancashire (Widnes) in Anwendung und wurden früher auch in Oker benutzt. Die Gasfeuerung wurde an dem letzteren Orte später in Rostfeuerung umgeändert. (Gegenwärtig ist der nasse Weg in Oker abgeworfen, weil nicht mehr hinreichende Mengen von armen Kupfererzen zur Durchführung desselben angeliefert werden.)

Aus dem Gasgenerator, welcher auf den Abbildungen nicht sichtbar ist, strömt das Gas durch einen sich über die ganze Breite des Ofens erstreckenden Canal *k* in fünf unter der Heerdsohle hinlaufende Canäle *g*. Hier wird es durch atmosphärische Luft, welche durch die mit Hülfe von Schiebern verschliessbaren Oeffnungen *h* eintritt, verbrannt. Die Flamme zieht zuerst in den Canälen *g* unter der Heerdsohle hin und gelangt dann in den Arbeitsraum. Am Ende desselben treten die Feuergase durch den Fuchs *i* in einen Canal, welcher sie in einen mit Koks gefüllten Thurm

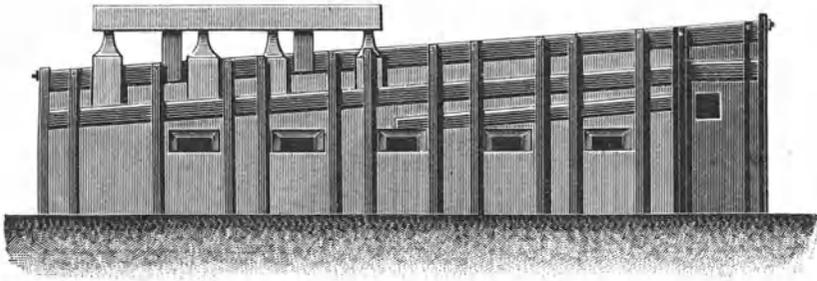


Fig. 225.

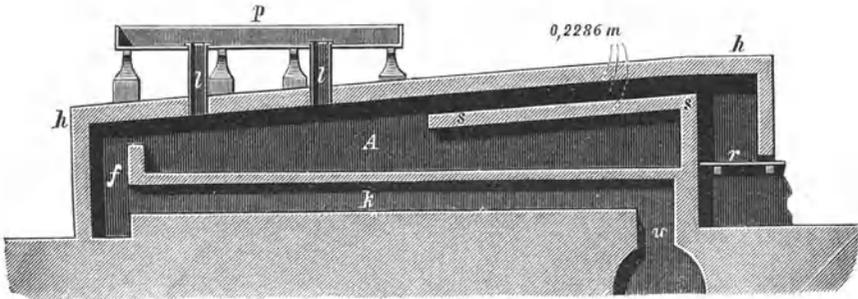


Fig. 226.

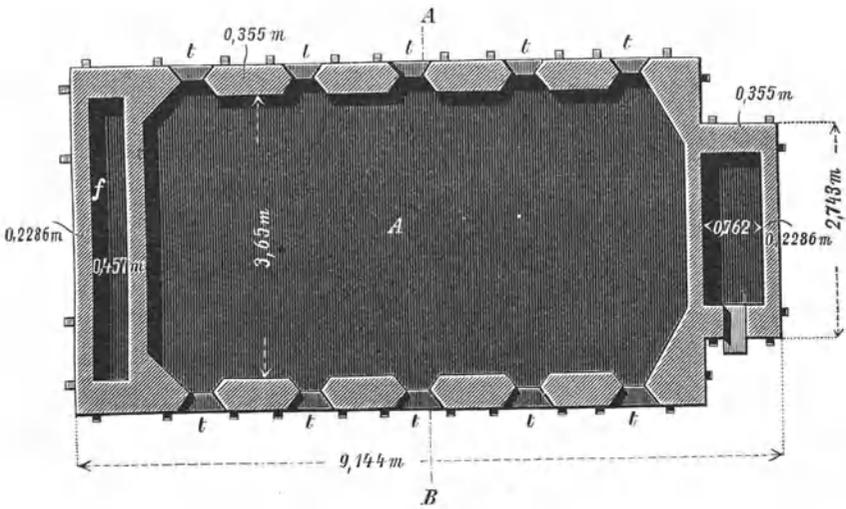


Fig. 227.

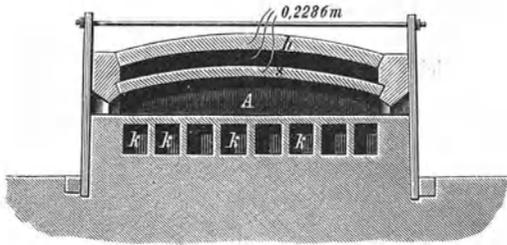


Fig. 228.

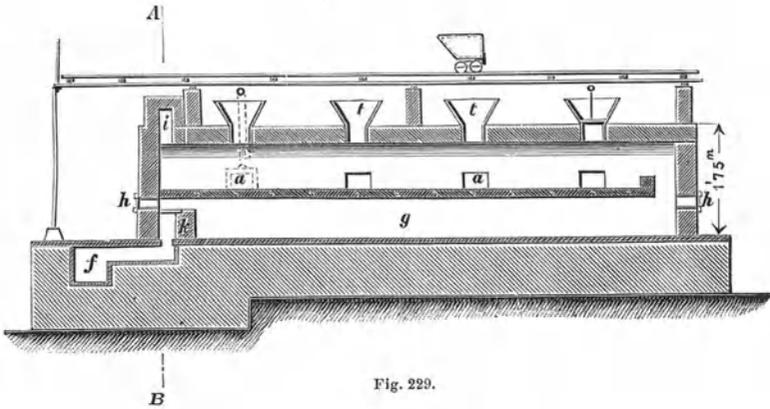


Fig. 229.

*Schnitt AB*

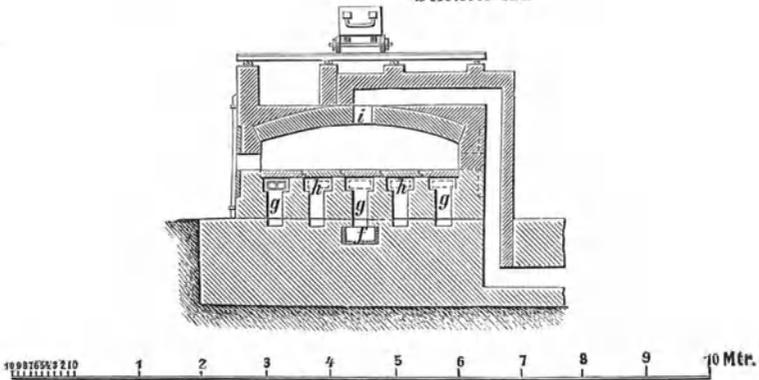


Fig. 230.

führt, wo sie von den schädlichen Gasen und dem verflüchtigten Kupferchlorid befreit werden, und gelangen dann in die Esse. Die Oefen besitzen 4 Arbeitsöffnungen *a* an jeder langen Seite des Ofens und 4 Aufgabetrichter *t*.

Der Einsatz in den Ofen beträgt 2,5 t. In 24 Stunden werden 2 Einsätze verarbeitet.

Die Erze, welche in Oker mit Hülfe des nassen Weges verarbeitet wurden, hatten die nachstehende Zusammensetzung (Bräuning, Preuss. Minist. Zeitschrift Bd. 25 S. 156):

Pyrit	60 %
Kupferkies	23 -
Zinkblende	6 -
Bleiglanz	2 -
Gangart	9 -

Dieselben wurden zuerst in Kiesbrennern abgeröstet, welche die Schweflige Säure an die Schwefelsäurefabrik abgaben. Die erhaltenen gerösteten Erze (Abbrände) enthielten 6 bis 9 % Kupfer und 5 bis 8 % Schwefel. Die chemische Zusammensetzung der Abbrände nach dem Durchschnitte einer einmonatlichen Betriebsperiode war die nachstehende:

Kupfer (hauptsächlich in der Form des Oxyds)	7,83 %
Eisen (hauptsächlich als Eisenoxyd)	40,53 -
Blei (als Oxyd)	2,09 -
Silber	0,008 -
Zink (hauptsächlich als Oxyd)	1,95 -
Mangan (als Oxyduloxyd)	0,40 -
Schwefel	3,80 -
Schwefelsäure	9,51 -
Thonerde	4,43 -
Sonstige Gangarten	11,65 -

Nimmt man an, dass der Schwefel grösstentheils an Eisen, die Schwefelsäure an Metalloxyde (Cu O, Zn O, Ca O, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gebunden ist, so dürfte die nähere Zusammensetzung der Abbrände die folgende sein:

Kupferoxyd	9,80 %
Eisenoxyd	53,14 -
Schwefelkies	7,13 -
Bleioxyd	2,25 -
Silber	0,008 -
Zinkoxyd	2,43 -
Manganoxyd	0,57 -
Schwefelsäure	9,51 -
Thonerde	4,43 -
Sonstige Gangarten	11,65 -
	<hr/>
	100,918 %

Die Abbrände wurden, mit 15 % Stassfurter Abraumsalz gemengt, auf Kollermühlen zu 2 mm Korngrösse gemahlen. Die tägliche Leistung eines

Kollerganges betrug 15 t Erz und die entsprechende Menge von Abraumsalz. In einen Ofen wurden 2,5 t des gemahlten Gemenges eingesetzt. Dasselbe wurde innerhalb 4 Stunden auf schwache Rothglut erhitzt. Als dann wurde die Masse 5 Stunden lang bei abgestelltem oder gedämpftem Feuer durchgekrählt, während welcher Zeit die Luftcanäle der Gasfeuerung offengehalten wurden, um die Luft auf die Massen einwirken zu lassen. Darauf wurde das Erz aus dem Ofen gezogen, welcher nach der Entleerung von Neuem besetzt wurde. (In 24 Stunden wurden 5 t Abbrände verarbeitet.) Der Brennstoffverbrauch betrug 10 bis 12 % an Steinkohlen vom Gewichte der chlorirend gerösteten Erze.

Die Zusammensetzung der chlorirend gerösteten Erze (bei 20% Zuschlag von Abraumsalzen) war nach den Ermittlungen im Laboratorium zu Oker die nachstehende:

Cu Cl <sub>2</sub>	8,17	} in Wasser löslich
Ag Cl	0,006	
Fe Cl <sub>2</sub>	1,38	
Zn Cl <sub>2</sub>	3,42	
Mn Cl <sub>2</sub>	1,71	
Ni Cl <sub>2</sub>	0,15	
Ca Cl <sub>2</sub>	3,17	
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,56	
Mg SO <sub>4</sub>	} 20,50	
Cu SO <sub>4</sub>		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Cu O	3,18	} in Wasser unlöslich
Cu <sub>2</sub> S	0,03	
Pb SO <sub>4</sub>	1,26	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,91	
Fe <sub>2</sub> SO <sub>6</sub>	1,02	
Fe S <sub>2</sub>	1,18	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	
Zn O	0,46	
Ca SO <sub>4</sub>	1,19	
Unlöslich in Säuren	3,19	

Als Durchschnittsergebniss hat sich herausgestellt, dass von dem in den Erzen enthaltenen Kupfer nach der chlorirenden Röstung 75 % in Wasser löslich waren (Kupferchlorid und neutrales Kupfersulfat), 20 % in verdünnten Säuren (Kupferchlorür, Kupferoxychlorid, Kupferoxyd, basisches Kupfersulfat) und 5 % in Königswasser (Halbschwefelkupfer).

Die Anstalt zu Oker war im Interesse des bequemen Transportes der festen Massen und Flüssigkeiten terrassenförmig angelegt. Die Disposition derselben ist aus den nachstehenden Figuren 231 bis 235 (Bräuning, Preuss. Minist. Zeitschr. Band 14 Tafel 7) zu ersehen. Im obersten Niveau lag

der Beschickungsboden a, auf welchem die Abbrände und das Salz gelagert wurden, welche auf den beiden Kollermühlen b gemahlen wurden. Der Betrieb der letzteren erfolgte durch eine Maschine c von 12 Pferdekräften. Die gemahlene Beschickung wurde auf Schienenbahnen (sogen. Hundsläufen) in die Aufgebetrichter der Röstöfen (3) d gebracht. Das für die Heizung derselben erforderliche Gas wurde in den Generatoren e erzeugt. Die Verbrennungs- und Röstgase gelangten aus den Oefen durch die Füchse i in den Säurecondensator (Koksthurm) k und dann in die Esse y, in welche gleichzeitig die Feuergase der Dampfkessel r zum Betriebe der gedachten Dampfmaschine, zum Erwärmen der Laugen und zum Heben derselben vermittelt Injectoren eintraten.

Die gerösteten Erze wurden in den mit Blei ausgeschlagenen Kästen n ausgelaugt. Die erhaltenen Laugen wurden in den Fällkästen o, welche gleichfalls mit Blei ausgeschlagen waren, durch Eisen entkupfert. Zur Beschleunigung der Fällung wurden die Laugen durch directen Wasserdampf erwärmt. Die entkupferten Laugen wurden in Behälter pp eingelassen, aus welchen sie durch Injectoren wieder auf die Auslaugegefäße gehoben werden konnten. Die in dem Koksthurm durch Wasser aufgefangene verdünnte Säure wurde in besonderen Behältern erwärmt und diente zum Nachlaugen (Auflösen von Kupferchlorür und Kupferoxyd) der Erze.

Ein Flammofen mit beweglichem (rotirendem) Heerd und Rostfeuerung, der Ofen von Gibbs und Gelstharpe, von welchem 12 Exemplare auf den Bede metal works neben dem vorgedachten Flammofen mit Rostfeuerung in Anwendung stehen, ist in den Figuren 236 bis 239 dargestellt (Lunge, Sodaindustrie I S. 555).

Der bewegliche Heerd wird durch eine kreisrunde Pfanne z z aus Kesselblech gebildet, welche ein Futter y aus feuerfesten Steinen besitzt. Diese Pfanne ruht auf einer stehenden Welle w, welche in einem im Boden angebrachten Zapfenlager steht und ausserdem noch durch eine Büchse geführt wird, welche ihrerseits durch die beiden gebogenen Eisenrohre x gestützt wird. Das Zapfenlager, in welchem sich die in einen Spurzapfen endigende Welle bewegt, wird durch eine kleine, von der Hauptmaschine betriebene Pumpe fortwährend mit Oel gespeist. (Das überfließende Oel läuft zurück.) Die Bewegung des Heerdes wird durch eine in eine Nuth der gedachten Pfanne eingreifende Kette ohne Ende bewirkt. Die letztere wird durch die Betriebswelle v mit Hilfe der Leitrollen u und T bewegt. Der bewegliche Heerd bildet den Boden der Arbeitskammer, welche als Decke das Gewölbe s und als Seitenwandung das Mauerwerk r hat. R ist die Rostfeuerung und M der Fuchs, durch welchen die Röst- und Feuergase in den Säurecondensationsthurm geführt werden. Zwischen der Peripherie der Pfanne und dem Seitenmauerwerk des Ofens ist ein Zwischenraum von 25 mm Weite gelassen. Derselbe gestattet eine freie Bewegung des Heerdes und lässt der für die Röstung erforderlichen Luft freien Zutritt zum Heerde. Die Beschickung wird durch die verschliessbare, mit einem

Rumpfe versehene Oeffnung O im Gewölbe auf den Heerd gebracht. Das Durchkrählen der Beschickung geschieht durch den an einer Stange befestigten Pflug P, welcher sich in radialer Richtung langsam vorwärts und

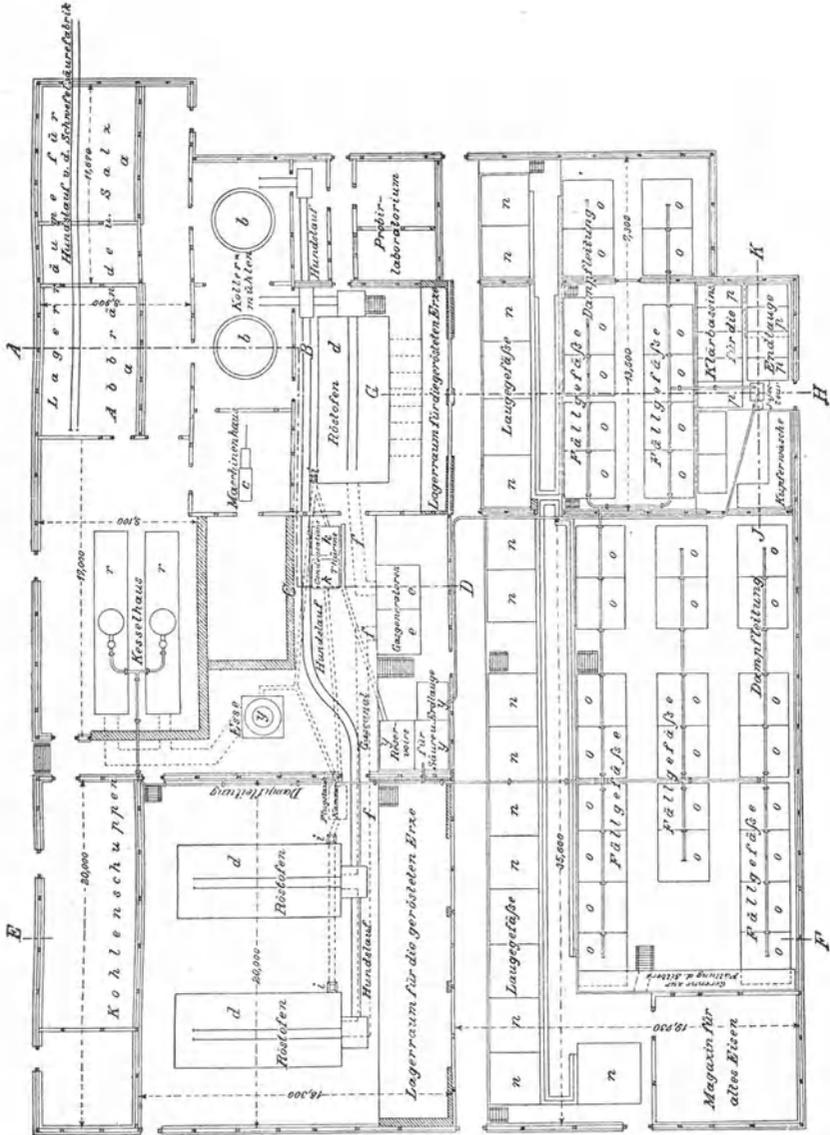


Fig. 231.

rückwärts bewegt. Durch die gleichzeitige Drehung des Heerdes und die Bewegung des Pfluges, welcher während einer einmaligen Umdrehung des Heerdes nur einmal vom Mittelpunkte des Heerdes nach der Peripherie

Schnitt nach ABCD

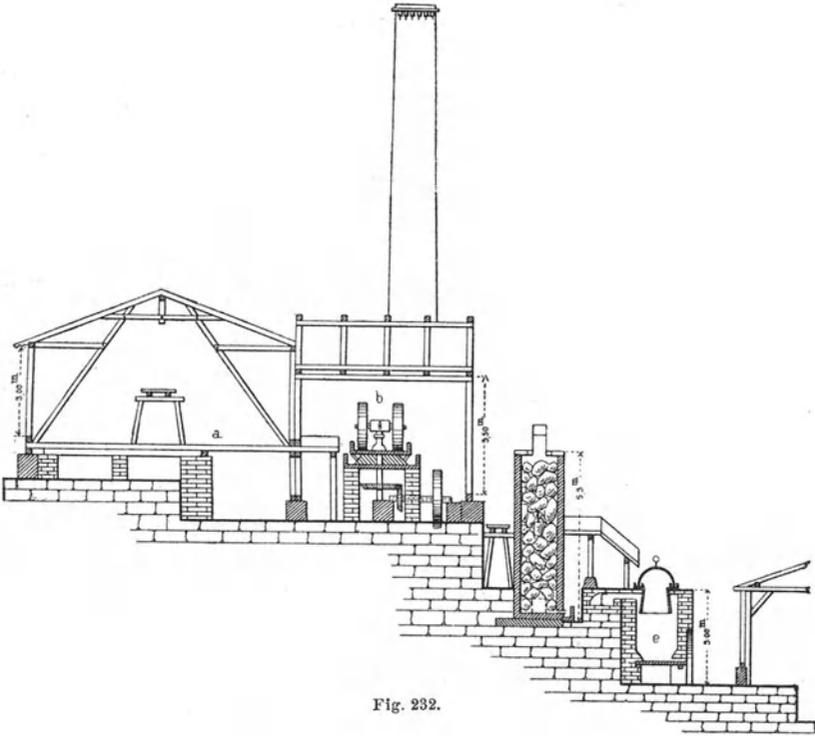


Fig. 232.

Schnitt nach JK.

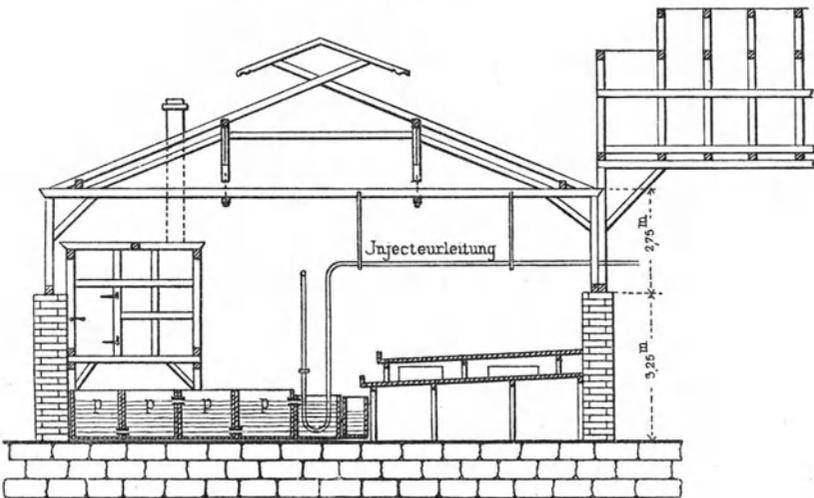


Fig. 233.

desselben oder umgekehrt vorrückt, wird das Röstgut hinreichend durchgerührt und mit der Luft in Berührung gebracht. Die Bewegung des Pflugs erfolgt durch die Schnecke *k*, welche die Zahnräder *A* bzw. *L* bewegt. Das Zahnrad *L* überträgt seine Bewegung mit Hülfe einer Kurbelwarze und der Bleuelstange *N* auf einen Hebelarm, welcher mit Hülfe des Querhauptes *q* die an dem letzteren befestigte Pflugstange *D* bzw. den Pflug *P* in eine hin- und hergehende Bewegung versetzt.

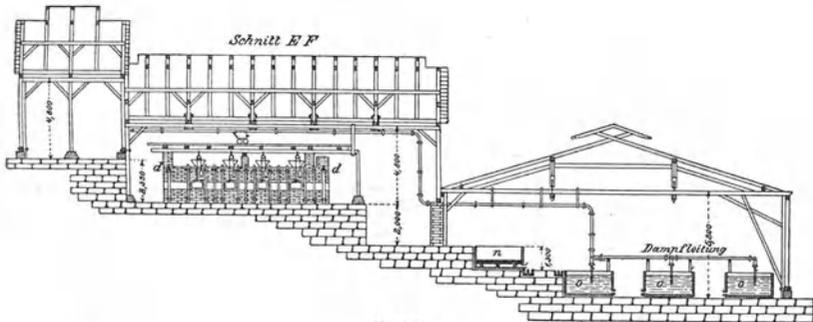


Fig. 234.

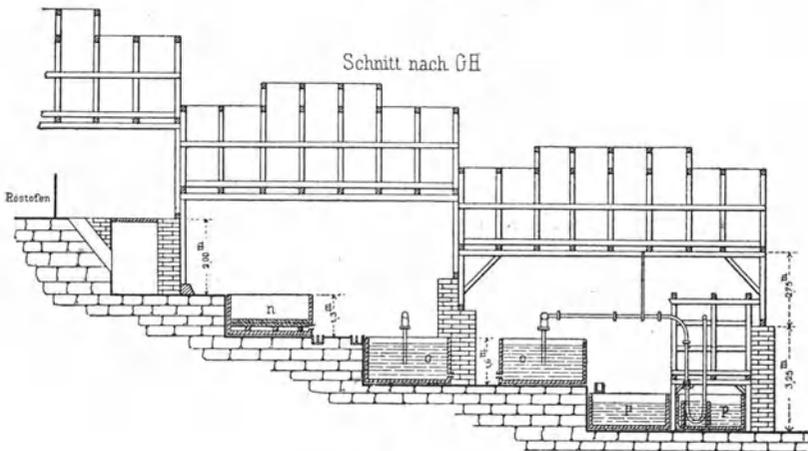


Fig. 235.

Die Entleerung des Ofens geschieht mit Hülfe eines Gitters *H*, welches während der Röstung über dem Ofengewölbe hängt und, falls es gebraucht werden soll, durch einer im ersteren befindlichen verschliessbaren Schlitz mittelst einer Kette auf den Heerd herabgelassen werden kann. Das Gitter nun besteht aus einer Reihe sehr starker, paralleler Eisenplatten aus Kesselblech. Dieselben sind fest mit einander verbunden und so angeordnet, dass sie im Ofen schief (diagonal) stehen. In dieser Lage werden sie durch die Stange *B*, welche von aussen eingeschoben wird, festgehalten.

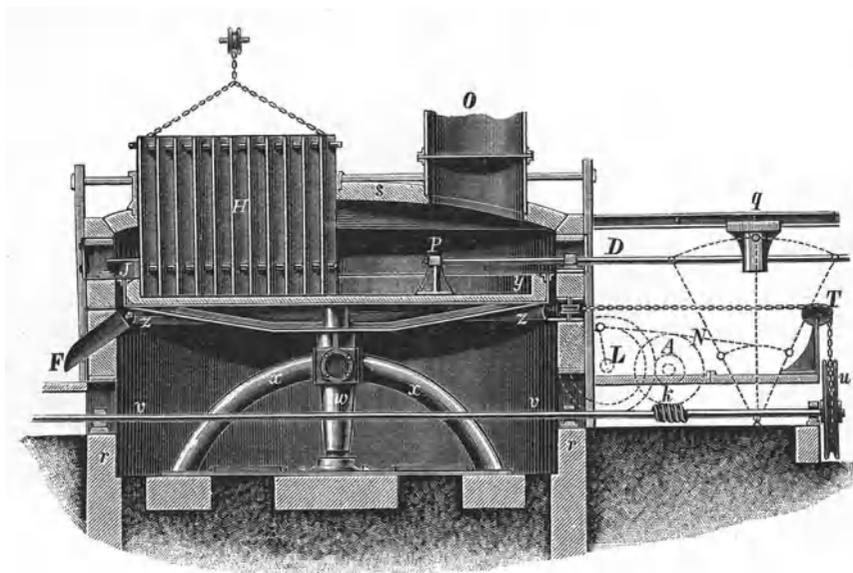


Fig. 236.

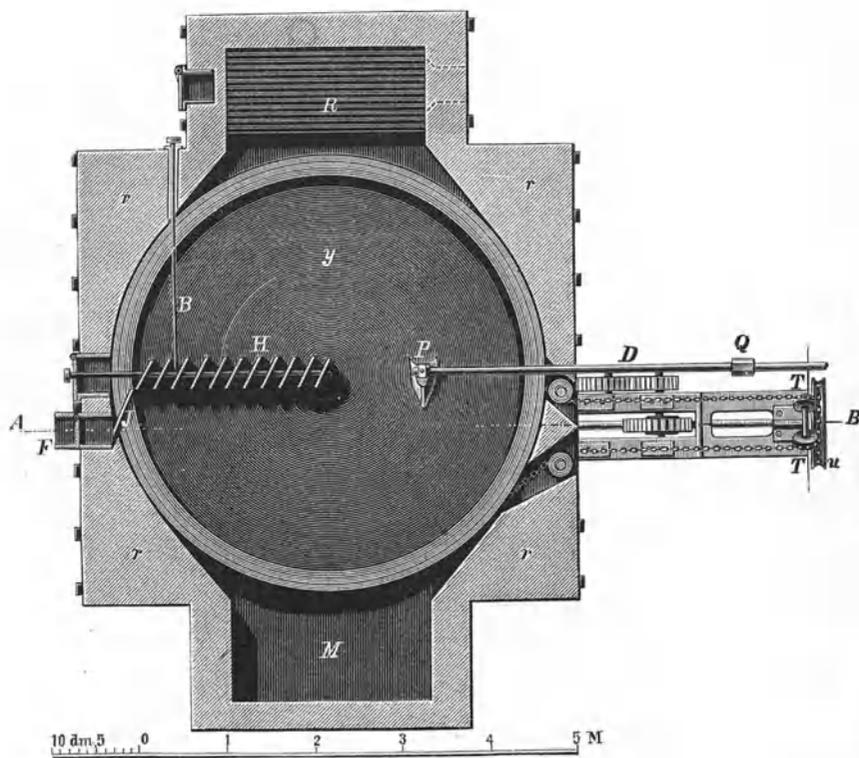


Fig. 237.

Sobald sich der Heerd dreht, wird das Erzpulver durch die Zwischenräume zwischen den einzelnen Platten durchgeschoben und tritt in Folge der schiefen Stellung der Platten so aus, dass es vor den Zwischenraum zwischen den beiden folgenden, nach der Peripherie zu gelegenen Platten geschoben wird. Von dort wird es bei der nächsten Umdrehung des

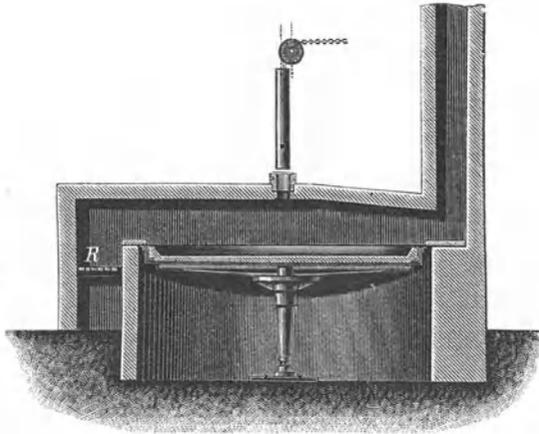


Fig. 238.

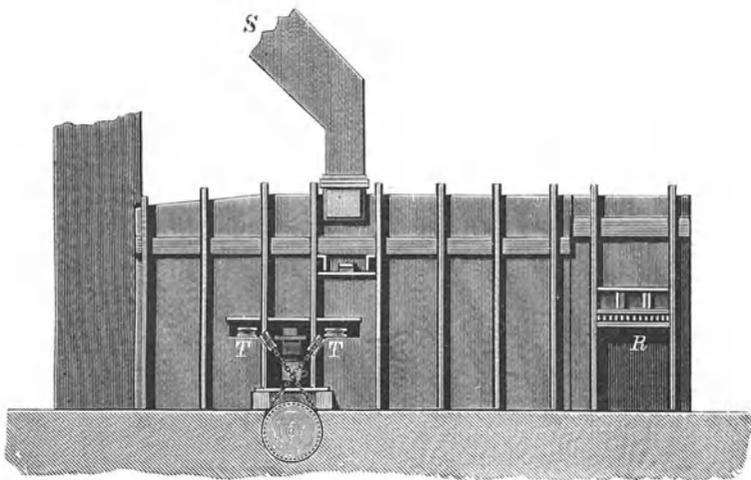


Fig. 239.

Heerdes wieder weiter nach der Peripherie hin geschoben, bis es schliesslich an der vor der Arbeitsöffnung befindlichen Platte J J ankommt, dann an derselben vorbei in die Rinne F und aus dieser in einen Sammelraum ausserhalb des Ofens gelangt. Der gusseiserne Pflug muss alle 14 Tage ausgewechselt werden.

12 Oefen dieser Art werden durch zwei Dampfmaschinen von je 18 effectiven Pferdestärken betrieben. In einem Ofen werden in 9 Stunden 5 t Erz mit  $7\frac{1}{2}\%$  Salz abgeröstet. Die Oefen gestatten eine gleichmässige Erhitzung des Röstgutes und eine vollkommene Röstung, indem sie den

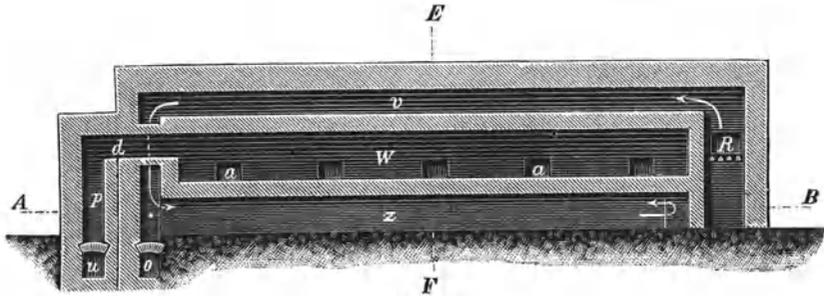


Fig. 240.

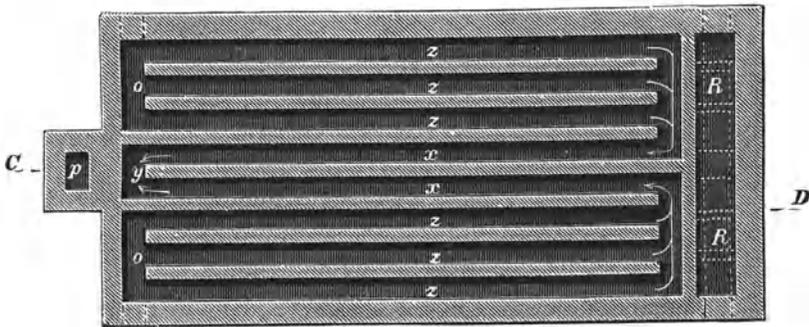


Fig. 241.

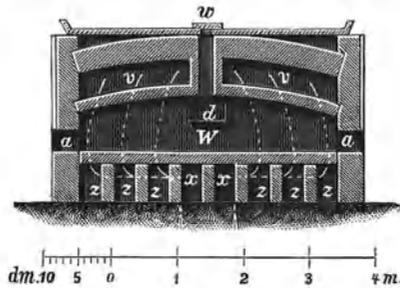


Fig. 242.

Betrieb von der Geschicklichkeit der Arbeiter unabhängig machen. Sie liefern eine grössere Menge in Wasser löslicher Salze als die durch Handarbeit betriebenen Oefen. Nach Gibb enthielt das in den gedachten Oefen chlorirend geröstete Erz:

	Procent	Kupfer %
Kupferchlorid	6,70	3,15
Kupferchlorür	0	—
Kupferoxyd	0,32	0,25
Chlornatrium	0,90	—
Natriumsulfat	14,03	
Unlösliches Kupfer	—	0,13
<hr/>		
Total Kupfer		3,53

Ein Muffelofen, wie er auf den Werken der Tharsis Sulphur and Copper Company in Anwendung steht, ist aus den Figuren 240 bis 242 ersichtlich.

RR sind zwei Roste; W ist die Muffel. Die Flamme zieht in den Canälen v zuerst über der Muffel hin, fällt dann abwärts und zieht in den Canälen z z in umgekehrter Richtung unter der Muffel hin, um dann nach abermaliger Umkehrung ihrer Richtung in zwei Zweigen durch die Canäle x x und durch den senkrechten Canal y in den Essencanal o zu ziehen. Die Röstgase, welche Chlor und Salzsäure enthalten, treten aus der Muffel durch den Fuchs d und den senkrechten Canal p in den Canal u, welcher sie in mit Wasser berieselte Condensationsthürme führt. a a sind Arbeits-, Luftzuführungs- und Ausziehhöffnungen an beiden langen Seiten der Muffel. Auf dem Ofen ist eine eiserne Schaale angebracht, in welcher das zu röstende Gemenge von Erz und Salz vorgewärmt wird.

In derselben befinden sich eine Reihe von verschliessbaren Oeffnungen w, durch welche die Beschickung in senkrechte Canäle und aus diesen in die Muffel gelangt. Diese Oefen erfordern  $1\frac{1}{2}$  bis 2 mal so viel Brennmaterial als die Flammöfen, gestatten aber eine sicherere Leitung des Betriebes und liefern concentrirtere Röstgase. Die Röstzeit dauert 12 Stunden. Man röstet zuerst 9 Stunden lang mit 12% Salzzusatz und dann noch 3 Stunden lang unter weiterem Zusatz von 8% Salz.

Nach Gibb enthält das Röstgut bei den Muffelöfen:

	Procent	Kupfer %
Kupferchlorid	4,25	2
Kupferchlorür	0,35	0,21
Kupferoxyd	0,88	0,70
Chlornatrium	3,40	—
Natriumsulfat	17,40	—
Unlösliches Kupfer	—	0,12
<hr/>		
Total Kupfer		3,03

Die Flüssigkeit, welche in den oben erwähnten Condensationsthürmen (für 12 Oefen genügt ein Thurm von 2,5 m Seite und 12 bis 15 m Höhe) erhalten wird, besteht aus verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure. (Die Schweflige Säure der Röstgase wird durch das Chlor in Schwefelsäure ver-

wandelt.) Dieselbe wird zum Auflösen von Kupferchlorür und Kupferoxyd aus dem Röstgase benutzt.

In Königshütte in Oberschlesien stehen Muffelöfen mit einer Sohle und Rostfeuerung in Anwendung. Die grösseren Oefen besitzen  $9670 \times 2910$  mm = 28,34 qm Heerdfläche, die kleineren Oefen  $9600 \times 2200$  = 21,12 qm Heerdfläche. In denselben werden Abbrände von Rio tinto-Kiesen mit 5% Kupfer und 3 bis 4% Schwefel mit 10—12% Kochsalz geröstet. Der Einsatz mit Einschluss des Salzes beträgt bei den grösseren Oefen 4,2 t, bei den kleineren Oefen 2,5 t. Derselbe wird in 9 Stunden geröstet. Die ganze Dauer des Prozesses mit Einschluss des Einsetzens und Ausziehens beträgt  $9\frac{1}{2}$  bis 10 Stunden. Der Brennstoffverbrauch beträgt 27 bis 30% vom Gewichte der gerösteten Erze. Die Röstgase werden durch einen mit Wasser beträufelten Koksthurm geleitet, in welchem Chlor und Salzsäure aufgefangen werden. Die erhaltenen sauren Laugen dienen zum Auflösen der im Röstgut enthaltenen, in Wasser unlöslichen Kupferverbindungen.

Auf den Werken der Pennsylvania Salt Manufacturing Co. zu Natrona, Alleghany County, Pa., werden Abbrände von spanischen Pyriten mit 2% Kupfer verarbeitet<sup>1)</sup>. Dieselben werden nach vorgängiger Zerkleinerung (das Klein muss durch ein Sieb von 20 Maschen auf den Längenzoll hindurchgehen) mit 10% Salz gemengt und dann in Muffelöfen mit Handbetrieb von 43 Fuss Länge und 10 Fuss Weite geröstet. Beträgt der Schwefelgehalt der Beschickung weniger als das  $1\frac{1}{2}$  fache des Kupfergehaltes derselben, so wird eine entsprechende Menge zerkleinerten rohen Pyrits zugesetzt. Die Grösse des Einsatzes beträgt 9500 lb Beschickung. Die Dauer der Verarbeitung eines Einsatzes beträgt 8 Stunden.

### b) Die Lösung des Kupfers aus den Erzen.

#### Lösung des Kupfers als Sulfat.

Die Lösung des in den Zustand des Sulfats übergeführten Kupfers aus den Erzen geschieht in der nämlichen Weise, wie es bereits oben S. 296 bei den kupfersulfathaltigen Erzen dargelegt ist.

Das Auslaugen der Tharsis-Erze und der Erze zu Kedabeg ist bereits oben erwähnt worden.

Zu Rio tinto sind die Behälter zum Auslaugen des in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Kupfersulfats aus Mauerwerk hergestellte cementirte Kästen von 30 m Länge, 10 m Breite und 1,5 m Tiefe, mit einem aus Bohlen hergestellten falschen Boden. Die Lauge läuft durch die zwischen den Bohlen gelassenen Fugen auf den eigentlichen geneigten Boden der Kästen und tritt durch in den beiden Ecken der tieferen Seite

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1900, p. 197.

des Bodens angebrachte Zapflöcher in Klärgefäße aus. Man laugt zuerst mit Wasser, welches das Erz vollständig bedeckt. Man lässt das erste Wasser, je nach dem Gehalte der gerösteten Erze an Kupfersulfat, 2 bis 6 Stunden auf denselben stehen. Bei den folgenden Laugungen bleibt das Wasser 8—10 Stunden auf den Erzen stehen. Die Zahl der Laugungen beträgt gewöhnlich 5—6, kann aber auch noch weiter gehen. Die verschiedenen Laugen vereinigen sich in dem erwähnten Klärbehälter. Der durchschnittliche Kupfergehalt der vereinigten Laugen beträgt 5—10 kg im cbm. Die ausgelaugten Erze enthalten noch 0,4 bis 0,5 % Kupfer im Zustande der Schwefelverbindung.

Zu Agordo (Italien) wurden Kernerzrinden in Holzkästen von 40 bis 50 cbm Inhalt ausgelaugt. Man laugte erst mit schwachen, dann mit stärkeren Laugen aus und liess die Laugen je 24 Stunden auf den Erzen stehen. Die reichen Laugen hatten eine Dichte von 31 bis 34<sup>o</sup> B., die armen von 14 bis 15<sup>o</sup>. Nach dreimaligem Auslaugen wurden die Rückstände zur Bedeckung der Kernerz-Rösthafen verwendet und dann einer weiteren wiederholten Auslaugung unterworfen. Darauf wurden die Rückstände gesiebt. Die feineren Theile derselben wurden mit 0,25 bis 0,50 % Kupfergehalt abgesetzt, während die gröberen Theile nochmals zum Bedecken der Rösthafen und nach erfolgter Röstung zum Auslaugen gelangten.

#### Lösung des Kupferoxyds.

Die Auflösung des aus Schwefelkupfer gebildeten Kupferoxyds geschieht in der nämlichen Weise, wie es oben (S. 286) bei den kupferoxydhaltigen Erzen dargelegt worden ist. Man wendet verdünnte Säuren oder Eisenchlorür als Lösungsmittel an.

Zu Ore Knop (Nord-Carolina in den Vereinigten Staaten) wurden die oxydierend gerösteten Erze, welche 7,75 % Kupferoxyd und 4,15 % Kupfersulfat enthielten, in hölzernen, mit conisch erhabenem Boden versehenen Fässern von 2 m Durchmesser und 1,6 m Höhe mit Eisenchlorürlösung von 22<sup>o</sup> B. behandelt. Der Einsatz in die Fässer betrug 1½ t. Die Lauge (1500 Gallonen), welche 50 bis 75 mm über dem Erzpulver stand, wurde durch Einleiten von Wasserdampf auf 70<sup>o</sup> C. erhitzt, 8 Stunden lang mit dem Erz umgerührt und nach 4 stündigem Absitzenlassen abgezogen.

Auch hat man Fässer mit ebenem Boden, auf welchem als Filter eine Sandschicht und darüber eine Lage Koks ruhte, angewendet. Man liess in diesem Falle die Lauge 4 Tage auf dem Erze stehen.

#### Lösung des Chlorkupfers.

Das auf nassem Wege mit Hülfe von Eisenchlorid aus dem Schwefelkupfer gebildete Chlorkupfer (Dötsch-Prozess) wird bzw. wurde durch öfteres Begiessen der betreffenden Haufen mit Eisenchloridlösung in Lösung gebracht, wie es bei der Ausführung des Prozesses in Rio tinto

(s. S. 307) dargelegt ist. Die aus den dortigen Haufen austretende Lauge hat im Cubikmeter 5 bis 7 kg Kupfer.

Das auf nassem Wege mit Hülfe von Eisenchlorür und Salzsäure gebildete Chlorkupfer (Stadtberge), dessen Bildung (S. 308) besprochen ist, wird in mit Thon umstampften Holzkästen von gleicher Einrichtung, wie sie beim Durchtränken der Erze mit Chlorationsflüssigkeit beschrieben sind, ausgelaugt. Die Lauge lässt man 5 bis 10 cm hoch über dem Erze stehen.

Man nimmt 12 bis 16 Laugungen vor und lässt die Lauge jedesmal 24 Stunden auf dem Erze stehen. Als eigentliches Lösungsmittel dienen die Endlaugen, welchen eine gewisse Menge Salzsäure zugesetzt ist (75 kg Salzsäure auf 5 t Erz). Als Lauge für die frischen Erze nimmt man die frische Eintränklauge, d. i. die Flüssigkeit, welche beim Durchtränken der Erze mit Eisenchlorür und Salzsäure abfließt. Dieselbe besitzt eine hinreichende Menge freier Säure, um die im Erze enthaltenen Oxychloride des Kupfers zu lösen. Nach 24 stündiger Einwirkung auf die Erze ist sie gesättigt. Man zieht sie ab und lässt nun eine Lauge auf die Erze, welche schon einmal auf nahezu entkupferten Erzen und einmal auf Erzen mit zur Hälfte ausgelaugtem Kupfergehalte gestanden hat. Die 4 ersten Laugen kommen sofort zur Fällung. Der Kupfergehalt im Liter beträgt bei der ersten Lauge 30 bis 40 g, bei der zweiten Lauge 20 bis 25 g, bei der dritten Lauge 15 bis 20 g und bei der vierten Lauge 10 bis 15 g. Die folgenden Laugen, welche gewöhnlich noch einen zweiten Zusatz von Salzsäure erhalten, werden an Kupfer angereichert, ehe sie zur Fällung gelangen. Der Kupfergehalt der Erze wird bis auf 0,4 % ausgelaugt. Nach dem Auslaugen werden die Erze noch mit cementirter kupferhaltiger Lauge behandelt, um die letzten löslichen Kupfertheile aus ihnen zu entfernen.

Die Lösung des auf trockenem Wege gebildeten Chlorkupfers aus den Erzen geschieht in Kästen oder Bottichen aus Holz. Dieselben sind durch Mennigkitt oder getheerten Hanf in den Fugen gedichtet und mit heissem Theer angestrichen. In Oker waren die Kästen inwendig mit Bleiblech gefüttert. Die Auslaugegefäße nehmen 5 bis 10 t Röstgut auf. Sind diese Gefäße Kästen, so giebt man ihnen wohl 3,4 m im Quadrat und macht sie 1,2 bis 1,6 m i. L. tief. Auf den gewöhnlich aus gelochten Brettern bestehenden Losboden, welcher seinerseits auf hochkantigen Latten ruht, bringt man noch eine Filterschicht aus gesiebten Schlacken der Feuerungen oder aus Koks, mit einer darüber liegenden Schicht von Haidekraut oder, wie es in Oker der Fall war, nur eine einzige Schicht aus Stroh.

Den Boden des Lauge- und Fällgebäudes kleidet man mit Asphalt aus und legt ihn schräg, so dass bei etwa eintretenden Undichtheiten der Lauge- bzw. Fällgefäße die kupferhaltigen Laugen in besonderen Behältern aufgefangen werden können.

Die Leitung der Laugen geschieht mit Hülfe von Thon- oder Kautschukröhren, welche letzteren durch Quetschhähne verschlossen werden können. Der Transport der Laugen auf die verschiedenen Gefässe geschieht mit Hülfe von Injectoren.

Das Röstgut wird noch heiss in die Laugegefässe gebracht und zuerst mit schwächeren Laugen oder den Laugen vom Ausfällen des Kupfers (Endlaugen), dann gewöhnlich mit heissem Wasser und dann zum Auflösen von Kupferchlorür und Kupferoxyd mit den sauren Wassern aus den Condensationsthürmen, oder, falls dieselben nicht ausreichen sollten, noch mit angekaufter verdünnter Salzsäure oder auch wohl mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Mit Wasser laugt man gewöhnlich 3 Male aus, mit schwachen Säuren bis 6 Male. Die verschiedenen schwachen Laugen werden so lange auf kupferhaltiges Erz geleitet, bis sie eine gewisse Menge Kupfer in Lösung besitzen und neutral sind.

Die Laugen sollen nicht zu lange, womöglich nur wenige Stunden, auf dem Erz stehen.

In Oker enthielten die Laugegefässe je 5 t Röstgut. Die erste Laugung geschah mit der sogen. Endlauge, welche das Kupferchlorid und in Folge ihres Gehaltes an Chloralkalien und Eisenchlorür das im Röstgute in der Gestalt von Chlorsilber enthaltene Silber und einen grossen Theil des Kupferchlorürs auszog. 100 Theile dieser 18° B. starken Lauge enthielten:

Kupfer	0,015
Blei	Spur
Eisenoxyd	0,15
Thonerde	0,11
Zinkoxyd	0,06
Manganoxydul	0,31
Kobalt- und Nickeloxydul	0,01
Kalk	0,12
Magnesia	0,52
Alkalien	2,61
Chlor	2,56
Schwefelsäure	5,89

Man liess diese Lauge so lange die Erzsicht durchdringen, als die aus dem Laugegefässe austretende Flüssigkeit noch eine blaue Farbe zeigte. Nach 4 bis 5 Stunden war die erste Laugung beendet. 100 Theile der erhaltenen Kupferlauge enthielten:

Kupfer	3,71 %
Blei	0,01 -
Silber	0,005 -
Eisenoxyd } Thonerde }	0,29 -

Zinkoxyd	4,97 %
Manganoxydul	0,58 -
Kobaltoxydul	} 0,04 -
Nickeloxydul	
Magnesia	0,27 -
Alkalien	10,60 -
Chlor	12,56 -
Schwefelsäure	8,95 -
Arsen	} Spur
Antimon	

Durch die erste Laugung wurden 75 bis 80 % des Kupfers in Lösung gebracht.

Die zweite Laugung geschah mit den sauren Flüssigkeiten aus dem Condensationsthorne. Man brachte dieselben durch Einleiten von Wasserdampf zum Sieden und liess sie dann 24 Stunden lang auf die Erze einwirken. Alsdann wurde die Laugung mit auf 8° B. verdünnter Schwefelsäure beendet. Auf 5 t Erz wurden 125 kg Kammer Säure von 50° B. verwendet, nachdem dieselben auf 8° B. verdünnt waren. Man liess die letztere so lange auf den Erzen stehen, bis sie in Folge der Sättigung mit Basen neutral reagirte, was gewöhnlich nach 2 Tagen der Fall war.

Diese letzte Lauge enthielt in 100 Theilen:

Kupfer	0,58%
Thonerde und Eisenoxyd	2,13 -
Zinkoxyd	0,06 -
Manganoxydul	0,12 -
Kobalt und Nickel	0,02 -
Kalk	0,07 -
Magnesia	0,04 -
Alkalien	0,62 -
Chlor	0,13 -
Schwefelsäure	2,39 -

Die Rückstände von der Auslaugung, die sogen. Extractionsrückstände, wurden in Folge ihres hohen Eisengehaltes als eisenhaltige Zuschläge auf den Bleihütten des Oberharzes benutzt, wobei auch noch die geringen in ihnen verbliebenen Mengen von Kupfer ausgebracht wurden. Die Okerschen Extractionsrückstände hatten die nachstehende Zusammensetzung:

Eisenoxyd	79 %
Thonerde	3 -
Magnesia und Alkalien	1 -
Kalk	2,5 -
Schwefelsäure	5,5 -
Unlöslicher Rückstand	6 -

Im Uebrigen werden die eisenhaltigen Laugerückstände, das sogen. purple ore, falls sie nicht zu unrein sind, beim Eisenhochofenprozess verwendet. Wegen ihres pulverförmigen Zustandes können sie aber nur in verhältnissmässig geringen Mengen den eigentlichen Eisenerzen zugesetzt werden. In grösserer Menge verwendet man sie beim Puddelprozess als Heerdfutter. Die Zusammensetzung des purple ore ergibt sich aus den nachstehenden 2 Analysen:

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

Auf den Werken der Pennsylvania Salt Manufacturing Co. zu Natrona in Pennsylvanien<sup>1)</sup> besitzen die Laugekästen  $13 \times 12 \times 4$  Fuss Inhalt. Sie sind aus 3 zölligen Holzbohlen hergestellt. Seitlich besitzen sie in 3 Zoll Entfernung von den äusseren Bohlen eine zweite 3 Zoll dicke Bohlenlage. Der Zwischenraum ist mit einem Gemenge von gekochtem Theer und Sand ausgefüllt. Der Boden ist auf 3 Zoll Höhe mit dem nämlichen Gemenge ausgegossen. Darüber befindet sich eine Schicht von mit Theer getränkten säurefesten Steinen, welche in Cement gelegt sind. Dann folgen dicht zusammengelegte Bohlen von  $2 \times 2$  Zoll im Quadrat und dann ein Filter von Heu oder kleinen Koksstückchen.

Man laugt zuerst mit einer schwachen Lauge von der vorhergehenden Operation und dann mit Wasser und der sauren Flüssigkeit aus den Condensationsthürmen für die Röstgase. Sobald die Laugen eine Dichte von  $18^{\circ}$  B. besitzen, führt man sie in Klärkästen (von je  $12 \times 12 \times 6$  Fuss Inhalt), in welchen sich hauptsächlich Bleisulfat niederschlägt. Dasselbe enthält etwas Gold.

### c) Die Ausfällung des Kupfers aus Lösungen.

Das Ausfällen des Kupfers aus den Lösungen ist bereits oben S. 293 dargelegt worden und bedarf hier nur noch weniger Ergänzungen.

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1900 p. 197.

## Aus Kupfersulfat.

In Rio tinto gelangen die Sulfatlaugen zuerst in Klärkästen und dann in gemauerte, cementirte und asphaltirte Fällkästen von 15 m Länge, 1,80 m Breite und 1 m Tiefe. Je 8 bis 10 dieser Kästen sind so zu Gruppen vereinigt, dass die Lauge dieselben der Reihe nach durchfließen kann. Aus diesen Kästen gelangt die Lauge in 1 bis 2 m weite und 0,40 bis 0,50 m tiefe geneigte Canäle von einigen Kilometern Länge. Dieselben bestehen, wie die gedachten Fällkästen, aus Mauerwerk, welches innen cementirt ist. Die Neigung derselben beträgt am Anfange des Systems 3 bis 4 mm auf den laufenden Meter, vermehrt sich aber allmählich und erreicht in dem letzten Theile 1,5 bis 2 cm pro laufenden Meter. Fällkästen und Canäle sind mit Gusseisenbarren gefüllt. Die Lauge läuft über die letzteren und tritt am Ende des Canalsystems kupferfrei aus. Die Endlauge wird, soweit es erforderlich ist, durch Pumpen, welche aus einer Legirung von 80 Th. Kupfer, 15 Th. Blei und 5 Th. Zinn angefertigt sind, auf die auszulaugenden Erze zurückgebracht.

Dass bei dieser Art der Ausfällung in Folge der Bildung von Eisenoxydsalzen der Eisenverbrauch ein sehr hoher sein muss, und dass das Cementkupfer durch basische Eisensalze stark verunreinigt ist, liegt auf der Hand. Der Eisenverbrauch beträgt  $2\frac{1}{2}$  t Gusseisen auf 1 t Kupfer. Das Cementkupfer hat nach wiederholter Reinigung 60 bis 85 % Kupfer. (Knab, S. 141.)

Auf den Werken der Tharsis-Gesellschaft zu Tharsis (Spanien) werden die Laugen zur Reduction der Eisenoxydsalze zuerst durch rohes Erzklein filtrirt und dann in Sammel- und Klärbehälter geleitet. Aus denselben gelangen sie in die Fällcanäle, in welchen das Kupfer durch Roheisen ausgefällt wird. Die Canäle bestehen aus mit Kreosot getränktem Holz, besitzen 0,838 m Weite und 0,228 m Tiefe und sind in vierfacher, dreifacher und doppelter Reihe angeordnet. Die erste Hälfte der Länge hat eine Neigung von mindestens 1:200, das nun folgende Viertel von 1:100 und das letzte Viertel der Länge von 1:50. Hierdurch wird die Geschwindigkeit des Laugenstroms mit abnehmendem Kupfergehalte vermehrt und die Ausfällung des Kupfers befördert.

Auf je 1 m Canallänge sind 243 kg Eisen gelegt. Die Roheisenstücke sind 0,7 m lang, wiegen je 15 kg und enthalten durchschnittlich 94 % Eisen. Pro Jahr wird auf diese Länge 1 t Kupfer (raffiniertes Kupfer) gewonnen. Die Gesamtlänge der Canäle beträgt 6,2 km.

Die in die Fällcanäle eintretende Flüssigkeit enthält per gallon durchschnittlich 227,8 grains Kupfer, 1480,5 grains Eisen als Oxydul, 33,65 grains Eisenoxyd, 1380,9 grains Schwefelsäure und 11,22 grains Arsen. Bei ihrem Austritt aus den Fällcanälen enthält sie per gallon 0,841 grains Kupfer, 1811,4 grains Eisenoxydul, 1331,9 grains Schwefelsäure und

5,748 grains Arsen. Gegen die Hälfte des Arsens wird hiernach in den Canälen ausgefällt. Jeden Tag wird das Kupfer auf eine gewisse Länge der Canäle von dem Eisen entfernt. Ein Arbeiter holt im Laufe eines Tages das Kupfer auf eine Länge von 31 m aus den Canälen. Das Cementkupfer wird in einem geneigten Canal verwaschen. An dem Kopfe desselben sammeln sich die Schaaln und schwereren Körner des Kupfers an, während die leichteren Körner und die feineren Theile des Kupfers in einen zweiten Canal geführt werden, wo sich die ersteren absetzen. Die feineren Theile setzen sich in einer Reihe von Behältern, durch welche das Wasser geführt wird, ab. Die Schaaln werden zu Haufen vereinigt und getrocknet und dann für den Export in Säcke verpackt. Das in gröberen Körnern erhaltene Cementkupfer wird zu Cylindern von 10 kg Gewicht gepresst, getrocknet und dann gleichfalls in Säcke verpackt. Das in den Behältern abgesetzte feinere und gleichzeitig ärmere Cementkupfer wird zu Haufen vereinigt und gebrannt, wodurch das Arsen, welches sich beim Verwaschen in diesem Theil des Cementkupfers concentrirt, z. Th. entfernt wird. Von dem niedergeschlagenen Kupfer sind 72 % in den Schaaln, 12 % in den Cylindern und 16 % in dem gebrannten Kupfer enthalten. Die Schaaln enthalten 92,5 % reines Kupfer, die Cylinder 78,5 % und das gebrannte Kupfer 48,3 %. Im Durchschnitt enthält das gesammte Cementkupfer 81 % Kupfer und 2,80 % arsenhaltiges Eisenoxyd. Der Rest besteht aus Graphit von dem Gusseisen, Kieselsäure u. s. f.

Zum Niederschlagen von 1 G.-Th. Kupfer werden 1,25 % Eisen verbraucht. Hierzu ist zu bemerken, dass das Arsen die 1,5 fache Menge Eisen zur Ausfällung gebraucht und dass das zum Fällen gebrauchte Roh-eisen 6 % Verunreinigungen enthält.

Zur Controle des Fällbetriebes wird die in die Fällcanäle eintretende Lauge gemessen und analysirt. (Courtney l. c. S. 54.)

In Agordo wurden die sulfathaltigen Laugen vor der Fällung nach dem Vorschlage von Zoppi mit Schwefliger Säure behandelt, wodurch die Ferrisalze zu Ferrosalzen reducirt wurden. Hierdurch wurde eine Verminderung des Verbrauches an Fäll-eisen herbeigeführt, indem derselbe von 3,27 Th. Eisen für 1 Th. Kupfer auf 2,5 Th. Eisen heruntergebracht wurde. Ausserdem wurde die Arsensäure zu Arseniger Säure reducirt und das Arsen durch das Eisen als Metall ausgefällt, welches letztere sich durch Waschen und Schlämmen vom Kupfer trennen liess.

Man liess die der Wirkung der Schwefligen Säure auszusetzende Lauge in einer über dem hölzernen Fällkasten angebrachten, 9 m hohen Esse auf horizontalen Scheidern herablaufen und führte derselben Röstgase aus Schachtöfen entgegen.

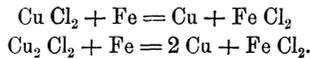
Der Nachtheil dieses Verfahrens ist der, dass die Schweflige Säure bei der Reduction des Ferrisulfates zu Ferrosulfat in Schwefelsäure verwandelt wird, welche ihrerseits lösend auf das Fäll-eisen wirkt. Der bei Anwendung desselben erforderliche Eisenverbrauch von 2,5 Th. auf 1 Th.

Kupfer ist immer noch ein hoher. Es hat daher auch keine weitere Verbreitung gefunden.

Der Fällkasten besteht aus Lärchenholz, ist 4 m lang, 3 m breit und 1,5 m hoch. Die Lauge wird durch Feuergase, welche durch in dem Fällkasten angebrachte Eisenrohre und Eisenkasten ziehen, geheizt. Der Heizapparat selbst ist eine durch den Fällkasten durchgeführte, mit einem Roste versehene Glocke. Das Gerippe derselben besteht aus Eisen, der Mantel aber aus Bleiblech.

#### Ausfällen aus Laugen, welche das Kupfer als Chlorkupfer enthalten.

Aus Laugen, welche das Kupfer als Chlorkupfer enthalten, wird dasselbe durch Eisen ausgefällt. Schwefelwasserstoff ist nur zeitweise als Fällungsmittel angewendet worden. Je grösser der Gehalt der Laugen an Kupferchlorür ist, um so geringer ist der Verbrauch an Fällereisen.



Waren die chlorirend gerösteten Erze silberhaltig, so findet sich in den Laugen auch das Silber als Chlorsilber in Lösung (Chlorsilber löst sich in Chlornatriumlauge). Dasselbe wird zu Anfang der Fällung mit dem Kupfer niedergeschlagen und kann gewonnen werden, wenn man das zuerst niedergeschlagene Cementkupfer für sich sammelt. Andernfalls schlägt man es vor der Ausfällung des Kupfers aus der ersten Lauge durch Schwefelwasserstoff, Schwefelmetalle der Alkalien oder alkalischen Erden, oder durch Jodnatrium oder Jodkalium als Schwefel- bzw. Jodmetall nieder (siehe Silber).

In Rio tinto sind die Fällgefässe aus Ziegelsteinen hergestellt und im Inneren mit Gyps und darüber mit Asphalt oder mit Portlandcement bekleidet. Sie besitzen 2 m Breite bei 0,75 m Tiefe. Man lässt die Lauge durch eine Reihe dieser Gefässe laufen. Auf 1 Th. Kupfer verbraucht man 1,12 Th. Eisen. Das Cementkupfer enthält 80 bis 85 G.-Th. Kupfer.

In Stadtberge geschieht die Ausfällung des Kupfers durch Eisen in der nämlichen Weise, wie sie oben S. 295 beschrieben ist. Die Lauge muss klar und schwach sauer sein. Bei neutraler Lauge geht die Fällung langsam vor sich und liefert ein schlammiges Cement, während bei zu stark saurer Lauge ein hoher Eisenverbrauch eintritt. Es muss stets frisches Eisen (das Eisen wird in der Form von Blechabfällen zugesetzt) neben dem angegriffenen Eisen vorhanden sein, weil es längere Zeit dauert, bis das Eisen von der Oxyduloxyschicht und dem Roste befreit ist. Es wird deshalb stets in kurzen Zwischenräumen Eisenblech nachgesetzt. In einem der oben beschriebenen Apparate werden je nach dem Kupfergehalte der Laugen 9000 bis 12 000 Liter Lauge in 15 bis 24 Stunden entkupfert.

Der Eisenverbrauch beträgt 105 G.-Th. Eisen auf 100 G.-Th. Kupfer. Mit dem Kupfer schlägt sich auch das Silber nieder und zwar zwischen dem ersten Drittel und der ersten Hälfte der Zeitdauer der Fällung. Man benutzt diesen Umstand zur Erzielung eines silberhaltigen Cementkupfers, indem man die von ihrem Silbergehalte befreite Lauge, nach Ablauf von  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  der Fällzeit, in ein zweites Fällgefäß bringt, in welchem die weitere Ausfällung des Kupfers erfolgt. In dem ersten Fällgefäße erhält man ein silberhaltiges Cementkupfer.

In Oker erfolgte das Ausfällen des Kupfers aus den Laugen in mit Bleiblech ausgefütterten Holzkästen. Die Laugen wurden zur Beschleunigung der Fällung durch Einführen von directem Wasserdampf in dieselben erhitzt. Als Fällungsmittel diente Schmiedeeisen. Die Laugen mussten je nach ihrem Concentrationsgrade 2 bis 3 Male zum Sieden erhitzt werden, ehe alles Kupfer aus denselben ausgefällt war. Die Zeitdauer der Fällung betrug je nach dem Kupfergehalte der Laugen 1 bis 3 Tage. Auf 1 G.-Th. reines Kupfer wurde 1 G.-Th. Eisen verbraucht. Das Cementkupfer wurde in Zwischenräumen von je 4 Wochen aus den Fällkästen entfernt. (Die Lage der Fällkästen siehe auf der Zeichnung S. 319.)

Zu Natrona, Alleghany County, Pa<sup>1)</sup> besitzen die Fällkästen  $12 \times 12 \times 6$  Fuss Inhalt. 2 Fuss über dem Boden derselben ist ein Holzrost angebracht, auf welchem Eisenabfälle aufgeschichtet sind. Zur Beschleunigung des Fällens wird directer Wasserdampf in die Laugen geleitet.

Das Cementkupfer enthält nach dem Auswaschen auf Sieben von gelochtem Eisenblech 90 % Cu, 35 Unzen Ag und 0,15 Unzen Au per t.

Auf den Bede metal works geschieht die Ausfällung des Kupfers aus den Laugen durch gemahlene Eisenschwamm. Der letztere wird durch Reduction der ausgelaugten Erze mit Hülfe von Steinkohle in Flammöfen hergestellt. Die Reduction geschieht bei so niedriger Temperatur, dass das Eisen nicht verflüssigt wird, sondern sich schwammförmig ausscheidet. Der Flammofen, dessen Einrichtung aus den Figuren 243 bis 245 hervorgeht (Lunge, Sodaindustrie S. 571 bis 573), hat 3 durch gemauerte Querscheider gebildete Abtheilungen, welche jede für sich beschickt werden. Die Flamme, welche durch Tieflegen des Rostes möglichst reducirend gemacht ist, schlägt erst über die nach dem Gewölbe hin offenen einzelnen Abtheilungen und tritt dann in 5 Canäle vertheilt unter die Ofensohle, um dieselbe von unten zu heizen. Die Beschickung für jede Abtheilung des Ofens besteht aus 1016 kg trockenem purple ore und 305 kg Steinkohlen, welche durch ein Sieb von 32 Maschen pro 10 cm durchgefallen sind. Dieselbe wird durch Oeffnungen im Ofengewölbe eingebracht, 152 mm stark auf der Ofensohle ausgebreitet und nach erfolgter Reduction durch Oeffnungen bzw. senkrechte Rohre in der Ofensohle (in der Nähe der Arbeitsseite) in darunter geschobene verschliessbare Gefässe

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1900 p. 197.

aus Eisen entleert. Die Dauer der Reduction (bei Hellrothglut) beträgt in der der Feuerbrücke zunächst liegenden Abtheilung 9 bis 12 Stunden, in der folgenden Abtheilung 18 und in der letzten 24 Stunden. Damit die Beschickung nicht festbackt, muss sie während der Reductionszeit einmal durchgerührt werden.

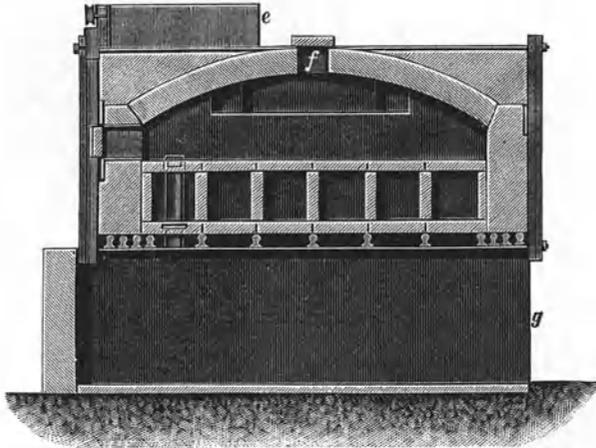


Fig. 243.

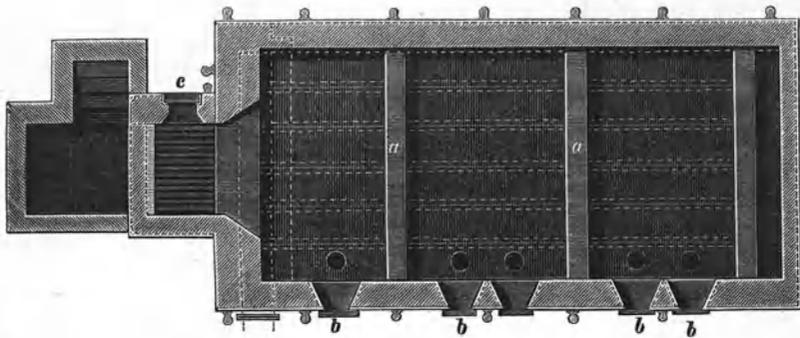


Fig. 244.

Die Thüren des Ofens müssen während der Reduction luftdicht verschlossen gehalten werden. Die Luft tritt nur durch den Rost ein. Die aus dem Ofen in die gedachten Eisenkästen entleerten Massen werden unter Luftabschluss 48 Stunden lang der Abkühlung überlassen.

Alsdann wird der Schwamm unter einem schweren Kollergange gemahlen.

Der Schwamm wird in der Kupferlauge fortwährend umgerührt. Das Umrühren kann durch Handarbeit, durch mechanische Rührvorrichtungen oder durch ein Gebläse (Durchpressen von Luft) bewirkt werden.

Die Fällung durch Eisenschwamm hat den Nachtheil, dass das Cementkupfer durch nicht reducirtes Eisenoxyd, durch Kohlenasche und durch Kohle verunreinigt wird. Sie hat daher keine weitere Verbreitung gefunden.

Auf den Bede Metal works wurde auch das Kupfer nach dem Verfahren von Gibb eine Zeit lang durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer aus den Laugen niedergeschlagen. Das erhaltene Schwefelkupfer wurde in einer Filterpresse gewaschen und verdichtet und dann in Flammöfen wie reicher Stein verarbeitet, d. i. auf reichen Stein und Blasenkupfer verschmolzen. Der Schwefelwasserstoff wurde durch Behandlung von Schwefelnatrium mit Kohlensäure erzeugt. Die Kohlensäure wurde durch Verbrennung von Koks in einem Schachtofen gewonnen. Das Schwefelnatrium wurde aus der sauren Mutterlauge vom Ausfällen des Schwefelkupfers hergestellt. Dieselbe wurde in einem Flammofen zur Trockne eingedampft, dann mit Kohlenklein gemengt und in einem Flammofen reducirt. Die erhaltene, aus Schwefelnatrium und Natriumcarbonat bestehende Schmelze wurde ausgelaugt und die Lauge, wie gesagt, mit Kohlensäure behandelt. Als Nebenerzeugniss erhielt man Soda. Dieses

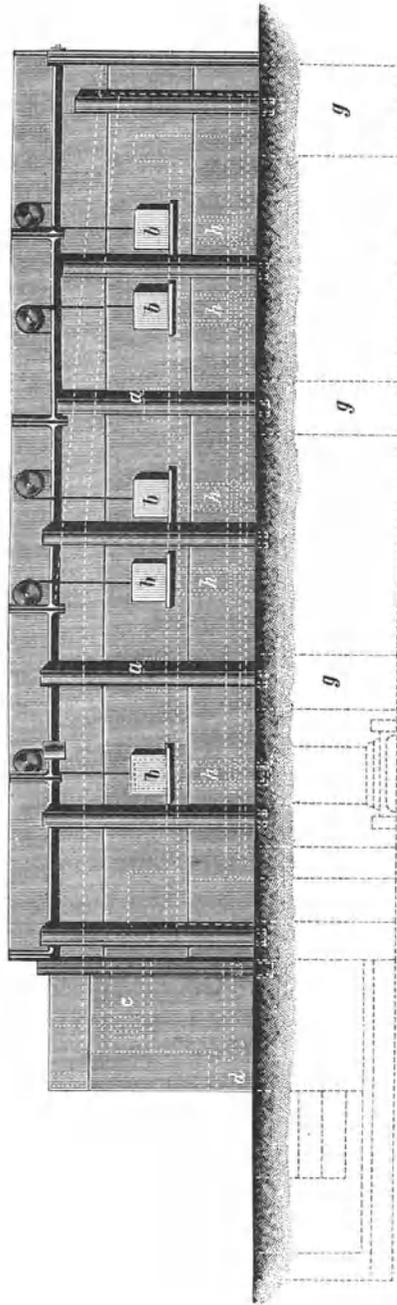


Fig. 246.

Verfahren ist indess wieder aufgegeben worden, weil es sich theurer herausstellte als die Fällung mit Eisen.

Die Zusammensetzung des Cementkupfers ergibt sich aus den nachstehenden Analysen:

Aus Sulfatlösungen niedergeschlagen:

Agordo		Rio tinto	
Cu	57,95	Cu	51,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,95	Ag	2,35
Zn O	1,78	Pb	1,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,33	Bi	4,95
Ca O	1,80	Fe	7,00
As	4,93	Sb	0,50
Wasser	3,83	As	2,95
Unlöslich	12,10	S	5,10
		Ca O	0,60
		Na Cl	0,40
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,40
		Sand	5,00
		Kohle	6,40
		Sauerstoff u. Verlust	16,00

Aus Chlorkupferlösungen niedergeschlagen:

Englisches Cementkupfer nach Gibb niedergeschlagen mit

	Eisenschwamm	schwerem Brucheisen	leichtem Brucheisen
Kupfer	67,50	72,50	67,50
Arsen	0,137	0,306	0,100
Silber	0,011	0,046	0,066
Blei	1,30	2,60	1,74
Eisenoxyd	5,15	4,41	7,56
Kohlenstoff	5,10	—	—
Kieselsäure	3,20	—	—

Wittkowitz (Mähren)

Oker (mit Schmiedeeisen gefällt)

Cu	69,45	Cu	77,45
Ag	0,521	Pb	0,63
Au	Spur	Ag	0,10
Bi	0,17	Bi	0,006
Pb	1,50	As	0,04
As	1,45	Sb	0,15
Fe	2,77	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,72
Co	0,13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,99
Ni	0,03	Zn	1,02
Zn	0,36	Mn	0,02

Wittkowitz (Mähren)		Oker (mit Schmiedeeisen gefällt)	
SO <sub>3</sub>	5,93	Co + Ni	0,03
Cl	1,22	Mg O + Alkalien	2,71
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	SO <sub>3</sub>	4,58
Na <sub>2</sub> O	1,48	Cl	1,19
Ca O	2,19	Unlöslich	0,61
Mg O	0,28	O, Feuchtigkeit	
Wasser	2,98	und Verlust	3,654
An Metalle geb. O	8,98		

#### d) Die Verarbeitung des kupferhaltigen Niederschlages (Cementkupfer) auf Handelskupfer.

Das Cementkupfer ist ein Gemenge von metallischem Kupfer mit basischen Eisensalzen, Eisentheilchen, Graphit, auch wohl Kieselsäure, Antimon, Arsen und arsensaurem Eisen.

Dasselbe wird durch Waschen und Schlämmen nach Möglichkeit von den es verunreinigenden Theilen befreit, wobei man gewöhnlich einen Theil des Kupfers in Schlämmen erhält. Ist das gewaschene Cementkupfer rein, so wird es wohl direct raffinirt, andernfalls wird es in Flammöfen erst auf Rohkupfer verschmolzen und dann raffinirt.

Das Raffiniren des reinen Cementkupfers geschieht in der nämlichen Weise wie das Raffiniren des auf trockenem Wege gewonnenen Rohkupfers.

Ganz unreines Cementkupfer, wie es besonders aus sauren Lösungen erhalten wird, sowie die kupferhaltigen Schlämme werden auch wohl unter Zuschlag von rohem Erz auf einen Kupferstein verschmolzen.

Beim Schmelzen des Cementkupfers auf Rohkupfer in England, dem Schmelzen auf blister copper, wird nach dem Einschmelzen des Kupfers die Schlackendecke abgenommen und das Kupfer dann in Sandformen ausgeschöpft.

Enthält das Kupfer grössere Mengen von Kohle, wie es bei der Anwendung von Eisenschwamm zum Ausfällen der Fall ist, so muss dem Schmelzen ein Glühen bei Luftzutritt in Röstöfen vorausgehen, wodurch die Kohle verbrannt wird, während ein Theil des Kupfers oxydirt wird. Dieses Glühen bei Luftzutritt wird auch wohl bei Kupfer, welches grössere Mengen von Arsen enthält (Rio tinto), angewendet, um einen Theil dieses Elementes in der Gestalt von Arseniger Säure zu entfernen.

Zum Verschmelzen von arsenhaltigem Cementkupfer auf Schwarzkupfer in Flammöfen hat man auch Heerde mit basischem Futter empfohlen. Dieselben bieten indess, wie Seite 260 erwähnt, gegenüber den Quarzherden keinerlei Vortheile.

Die Verarbeitung des Cementkupfers auf Rohkupfer geschieht zu Atvidaberg in Schweden in Flammöfen mit Gasfeuerung.

Zu Stadtberge wird das Cementkupfer in einer cylindrischen, aus Holz angefertigten Waschtrommel von 3 m Länge und  $\frac{5}{4}$  m Durchmesser, auf deren Innenseite Holzleisten in Form eines Schraubengewindes angebracht sind, gewaschen. Der Wasserstrom bewegt sich in entgegengesetzter Richtung wie das Cementkupfer. Die abgehenden Schlämme werden in Behältern aufgefangen. Man erhält  $\frac{2}{3}$  reines Cementkupfer von 90 bis 95 % Kupfergehalt und Schlämme von 10 bis 25 % Kupfergehalt. In 10 Stunden werden in dem gedachten Apparate 5 t Cementkupfer gereinigt. Die Cementschlämme werden in gebranntem Kalk eingebunden und dann im Krummofen auf Schwarzkupfer verschmolzen. Auf 3 t eingebundene Schlämme werden  $\frac{1}{2}$  t Raffiniroenschlacke (vom Kupferaffinieren) und  $\frac{1}{2}$  t Schlacke vom Verschmelzen der Cementschlämme zugeschlagen.

Das aus den Cementschlämmen erhaltene Schwarzkupfer wird gemeinschaftlich mit dem beim Verwaschen des Cementkupfers erhaltenen reinen Cementkupfer in einem Raffinirofen mit Gasfeuerung raffiniert. Man setzt in den Ofen 2500 bis 3500 kg Cementkupfer und 1500 bis 2250 kg Schwarzkupfer ein. Die Dauer der Verarbeitung eines Einsatzes beträgt 24 Stunden. An Brennstoff verbraucht man hierbei 1500 bis 1800 kg Steinkohle und 125 bis 150 kg Holzkohle. Das silberhaltige Kupfer wird in die Form von Anodenplatten gegossen und zur Scheidung von Kupfer und Silber der Elektrolyse unterworfen.

#### **Die Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege aus Hütten-Erzeugnissen**

fällt gewöhnlich mit der Gewinnung von Silber und Gold zusammen und wird beim Silber des Näheren erörtert. Auf nassem Wege gewinnt man das Kupfer aus Schwefelmetallen, Speisen und Legirungen, erhält dasselbe aber nicht als Metall, sondern als Metallsalz.

#### **Die Gewinnung des Kupfers mit Hilfe des elektro- metallurgischen Weges.**

Seit Erfindung der Dynamomaschinen (1871) ist man eifrig bestrebt gewesen, den elektrischen Strom zur Gewinnung von Kupfer aus Erzen und Hütten-Erzeugnissen nutzbar zu machen; und zwar sind es die Verfahren auf nassem Wege, welchen man bis jetzt ausschliesslich die Aufmerksamkeit geschenkt hat. Ueber die Verfahren auf trockenem Wege sind bis jetzt noch keine Versuche mit definitiven Ergebnissen bekannt geworden. Für die Gewinnung des Kupfers aus Legirungen, besonders

aus silber- und goldhaltigem Kupfer, hat man in der That auf nassem Wege so grosse technische und wirthschaftliche Erfolge erreicht, dass das betreffende Verfahren auf vielen Hüttenwerken für die Scheidung des Kupfers von den Edelmetallen unter gleichzeitiger Gewinnung von ausserordentlich reinem Kupfer zur Einführung gelangt ist. Für Erze und Kupfersteine dagegen bleibt der Erfolg noch abzuwarten. Es sind höchst sinnreiche Vorschläge von Siemens und Höpfner für die Gewinnung des Kupfers aus Erzen bzw. Schwefelmetallen gemacht worden. Trotz des erbrachten Nachweises der technischen Ausführbarkeit der betreffenden Verfahren sind dieselben nicht zur definitiven Einführung gelangt. Die Verarbeitung von Kupfersteinen mit Hülfe der Elektrolyse hat bis jetzt nicht zu ermutigenden wirthschaftlichen Ergebnissen geführt.

Es lässt sich daher gegenwärtig ein abschliessendes Urtheil nur über die Elektrolyse der Kupferlegirungen abgeben. Derselben ist das Wort zu reden, sobald es sich um Scheidung des Kupfers von den Edelmetallen bei gutem Preise des Kupfers und billiger motorischer Kraft zum Betriebe der Dynamomaschinen handelt. Zur Herstellung von reinem Kupfer, also zum Raffiniren desselben ohne gleichzeitige Gewinnung von Edelmetallen, lässt sie sich indess nur bei sehr hohem Preise des durch die Elektrolyse erhaltenen Kupfers (wie er gegenwärtig nicht besteht) rechtfertigen.

Die Möglichkeit der vortheilhaften Gewinnung des Kupfers aus Erzen und Schwefelmetallen ist erst durch einen längere Zeit hindurch fortgeführten Grossbetrieb nachzuweisen.

Wir haben nun zu unterscheiden:

- a) die Gewinnung des Kupfers aus Erzen,
- b) die Gewinnung des Kupfers aus Steinen,
- c) die Gewinnung des Kupfers aus Legirungen.

#### a) Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen.

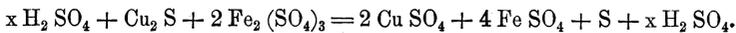
Für die Gewinnung des Kupfers aus Erzen sind das Verfahren von Siemens & Halske und das Verfahren von Höpfner zu erwähnen. Beide beruhen auf der Anwendung unlöslicher Anoden bzw. auf der Herstellung der Kupferlösungen aus den Erzen ausserhalb des Stromkreises und auf der theilweisen Aufhebung der in Folge der Zersetzung der Kupferlösung durch den Strom hervorgerufenen elektromotorischen Gegenkraft (s. Schnabel, Allgem. Hüttenkunde S. 290) durch die secundäre Einwirkung des Anions auf den Elektrolyten.

Die Wirkung löslicher Anoden, durch deren Auflösung, wie bekannt, die elektromotorische Gegenkraft mehr oder weniger vernichtet wird, ist hier durch eine höhere Oxydation bzw. Chloration des die Anoden umgebenden Elektrolyten durch das Anion, nämlich Sauerstoff bzw. Chlor ersetzt. Beide Verfahren lösen aus Schwefelkupfer oder Kupfer enthalten-

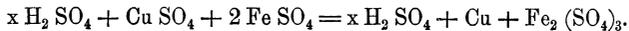
den Erzen das Kupfer in besonderen Auslaugebehältern ausserhalb des Stromkreises auf. Das Verfahren von Siemens & Halske führt die Lösung zuerst an die Kathoden des Stromkreises, wo das Kupfer durch den Strom ausgeschieden wird, und bringt dann die von einem Theile ihres Kupfers befreite Lösung an die Anoden, wo dieselbe regenerirt wird, um von Neuem zur Lösung verwendet zu werden. Das Verfahren von Höpfner bringt eine besondere Kupferlösung an die Kathoden und getrennt von derselben eine besondere Lösung an die Anoden. An den Kathoden wird das Kupfer niedergeschlagen, während an den Anoden eine Regeneration der Löseflüssigkeit stattfindet.

#### Das Verfahren von Siemens & Halske.

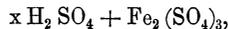
Nach diesem Verfahren (D. R. P. No. 42243 vom 14. September 1886) löst man aus Erzen, welche Schwefelkupfer enthalten, das Kupfer mit einer freien Schwefelsäure enthaltenden Ferrisulfatlösung auf nach der Gleichung:



Es wird hierbei das Ferrisulfat in Ferrosulfat verwandelt, während gleichzeitig Schwefel abgeschieden wird. Die so erhaltene, aus Kupfersulfat und Ferrosulfat bestehende Lauge wird nun in das Bad und zwar zuerst an die aus Kupferblech bestehenden Kathoden des Stromkreises geführt, welche durch ein nichtmetallisches Diaphragma oder Filter von den aus Kohle bestehenden Anoden getrennt sind. Es ist das erforderlich, um die Vorgänge in der die Anoden und in der die Kathoden umgebenden Flüssigkeit nicht zu beeinträchtigen. An den Kathoden nun wird aus dem Kupfersulfat durch den Strom ein Theil Kupfer ausgeschieden, während das Säureradical  $\text{SO}_4$  an die Anode geht. Die von einem Theile ihres Kupfergehaltes befreite Flüssigkeit, in welcher das Eisen als Ferrosulfat enthalten ist, fiesst durch das Diaphragma bzw. Filter in die Anodenabtheilung, in welcher das Eisensulfat durch das Anion  $\text{SO}_4$  in neutrales Ferrisulfat  $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3$  verwandelt wird. Der ganze elektrolytische Prozess wird ausgedrückt durch die Gleichung:



Man erhält also an der Anode die ursprüngliche Löseflüssigkeit



eine freie Schwefelsäure enthaltende Ferrisulfatlösung, zurück. Dieselbe führt man wieder auf die auszulaugenden Erze und lässt sie so lange ihren Kreislauf machen, als sie noch nicht durch Aufnahme anderer Metalle aus dem Erz zu stark verunreinigt ist.

Durch die Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisulfat an der Anode wird eine der hierbei entwickelten Verbindungswärme äquivalente Menge elektrischer Energie erzeugt, welche die durch Zerlegung des Kupfersulfats

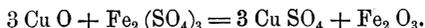
an der Kathode entstandene elektromotorische Gegenkraft zum Theil aufhebt. Die entwickelte Verbindungswärme, in Kilogramm-Calorien ausgedrückt, beträgt für 1 Molecül Ferrisulfat

$$\begin{array}{r} 224,88 (\text{Fe}_2 \text{SO}_4)_3 - \\ - 186,40 (2 \text{Fe} \cdot \text{SO}_4) \text{ Cal.} \\ \hline = + 38,48 \text{ Calorien.} \end{array}$$

Die Zerlegungswärme für 1 Molecül Kupfervitriol beträgt 55,96 Cal. Diese 55,96 Cal. treten als elektromotorische Gegenkraft auf und werden durch die entgegengesetzt wirkenden 38,48 Cal. aus der Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisulfat auf 17,48 Cal. heruntersetzt. Es würde daher die elektromotorische Gegenkraft, in Volt ausgedrückt, nur 0,38 Volt betragen.

In den Erzen enthaltenes Kupfer wird gleichfalls durch Ferrisulfat in Lösung gebracht.

Ist das Kupfer in den Erzen als Oxyd vorhanden, so wird dasselbe durch die freie Schwefelsäure sowohl als auch durch Ferrisulfat in Lösung gebracht, durch Ferrisulfat nach der Gleichung:



Während beim Vorhandensein des Kupfers als Schwefelkupfer die der Elektrolyse unterworfenen und dann über das Erz geleitete Flüssigkeit nach jeder Auslaugung den nämlichen Gehalt als Kupfersulfat, Ferrosulfat und Schwefelsäure besitzt, tritt beim Vorhandensein des Kupfers als Oxyd eine mit fortgesetzter Elektrolyse zunehmende Entarmung der wieder zum Auslaugen benutzten Flüssigkeit an Eisen und Schwefelsäure, dagegen eine Zunahme des Kupfergehaltes derselben ein.

Es ist daher im Interesse der Aufhebung der elektromotorischen Gegenkraft am vortheilhaftesten, dass das Kupfer als Schwefelkupfer vorhanden ist, weil andernfalls stets neue Mengen von Schwefelsäure und Ferrisulfat zugesetzt werden müssen, um die Lauge auf ihrem richtigen Durchschnittsgehalte zu erhalten.

Was nun die Ausführung des Processes anbelangt, so wird empfohlen, das Schwefelkupfer und Schwefeleisen enthaltende Erz vor der Auslaugung einer schwachen Röstung zu unterziehen, durch welche das Eisen in Oxyd verwandelt werden, dagegen das Kupfer grösstentheils als Schwefelkupfer zurückbleiben soll. (Der hierzu empfohlene Gerstenhöfer'sche Ofen kann nur bei pyrrhaltigen Kupfererzen in Frage kommen und liefert dann einen grossen Theil des Kupfers als Oxyd. Ausserdem hat man bei ihm die Abröstung nicht in der Gewalt und erzeugt eine grosse Menge von Flugstaub.)

Das so geröstete Erz wird einer methodischen Auslaugung mit Ferrisulfat unterworfen. Nach neueren Erfahrungen soll aus manchen Arten fein gepulverter geschwefelter Kupfererze bei Anwendung mässiger Erwärmung das Kupfer auch ohne vorgängige Röstung durch die Löseflüssig-

keit in Lösung gebracht werden. Als Laugegefäße können sowohl Kästen als auch rotirende Trommeln benutzt werden. Die mit Kupfer gesättigte Lauge, welche jetzt frei von Ferrisulfat ist, wird an die Kathoden des Stromkreises gebracht.

Zur Trennung der Zersetzungszellen in Anoden- und Kathodenabtheilungen wurden zuerst Membrane in Anwendung gebracht. Die-

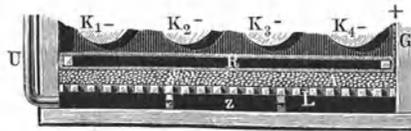
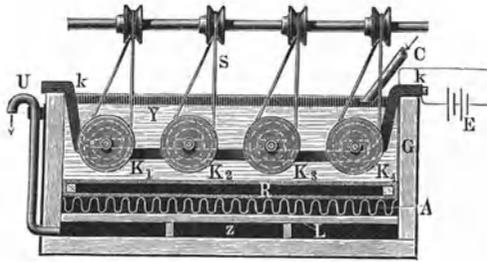


Fig. 246 und 247.

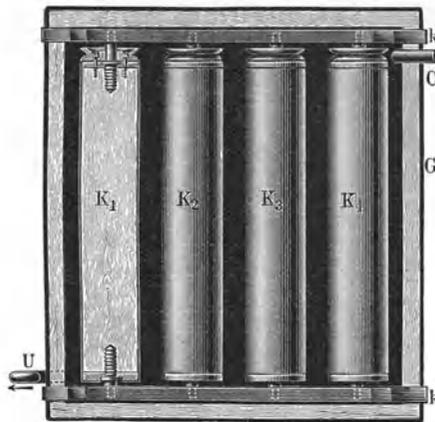


Fig. 248.

selben haben sich indessen nicht bewährt, indem sie entweder einen zu grossen Leitungswiderstand für den Strom boten, oder aber nicht haltbar genug waren, sich dehnten und den Durchbruch von Flüssigkeiten herbeiführten.

Es wurde daher eine andere Art der Zersetzungszellen vorgeschlagen, deren Einrichtung aus den Figuren 246 bis 248 ersichtlich ist.

Das Bad stellt ein flaches Gefäss aus Holz dar, welches einen durchlöcherten Losboden L besitzt. Auf dem letzteren befindet sich die durch eine isolirte Leitung mit der Dynamomaschine verbundene Anode A. Dieselbe besteht aus Retortenkohle in der Gestalt von Platten oder von kleinen Stücken, welche letzteren eine aus durchlöcherten Bleiplatten bestehende Unterlage besitzen. Ueber die Anode ist ein Filter R gelegt, welches aus Filz oder irgend einem andern geeigneten Stoffe besteht. Die über dem Filter befindliche Kathodenabtheilung enthält als Kathoden eine Reihe von rotirenden Trommeln  $K_1 K_2 K_3 K_4$ , welche mit einem leitenden Ueberzuge (Kupferblech) versehen sind und mittelst kupferner Zapfen mit der Stromleitung k in leitender Verbindung stehen, durch welche letztere auch die leitende Verbindung zwischen den einzelnen Trommeln hergestellt ist. Durch wasserfeste Schnüre S können sie langsam gedreht werden. Die als Elektrolyt dienende kupferhaltige Lauge tritt in die Kathodenabtheilung in solcher Menge ein, dass die Trommeln stets von derselben bedeckt sind. Durch Drehung der Walzen wird die Flüssigkeit in dem Kathodenraume in Bewegung erhalten. Dieselbe tritt durch das Filter in die Anodenabtheilung und durch den falschen Boden derselben in den Raum z, aus welchem sie durch das Rohr U austritt. Die Menge der austretenden Flüssigkeit ist ebenso gross als die Menge der in den Anodenraum eintretenden Flüssigkeit, so dass das Bad continuirlich von der Lauge durchflossen wird.

Der elektrische Strom hat die entgegengesetzte Richtung wie die Flüssigkeit. Er tritt durch isolirte Leitungen an die Anode und geht von derselben durch den Elektrolyten an die Kathodentrommeln, aus welchen er durch die Leitungen k in weitere Zersetzungszellen bzw. aus der letzten Zelle in die Maschine zurückgeführt wird. An der Kathode verliert die Lauge gegen  $\frac{2}{3}$  ihres Kupfergehaltes, während eine entsprechende Menge  $SO_3 + O$  frei wird. Die entarmte Flüssigkeit tritt durch das Filter zur Anode, wo durch das Anion  $SO_4$  die Rückbildung des Ferrisulfats erfolgt. Die Ferrisulfatlösung fällt in Folge ihres höheren spec. Gewichtes zu Boden und tritt zuerst aus der Anodenabtheilung aus, um wieder in die Lösevorrichtungen geführt zu werden.

In der neuesten Zeit sind wiederum Verbesserungen der Apparate eingeführt worden. Dieselben sind im Kataloge des Grusonwerks zu Magdeburg-Buckau aufgeführt, welches letztere die Ausführung von Anlagen für das Verfahren übernimmt.

Hiernach bestehen die Anoden aus homogenen runden Kohlenstäben, welche in eigenthümlicher Weise präparirt zu je 109 Stück durch gut isolirte Bleiumgüsse zu einem System von 1,6 m Länge und 0,405 m Breite mit einander verbunden sind. Die Stromzuführung erfolgt durch an einem Ende der Bleiumgüsse angegossenen Bleistreifen. Ein derartiges Anodensystem ist in der nachstehenden Figur 249 dargestellt.

Die Bäder, deren Einrichtung aus der nachstehenden Figur 250

hervorgeht, sind flache Holzkästen, welche innen durch Auskleidung mit asphaltirtem Juteleinen gedichtet sind. In einer bestimmten Entfernung über den auf dem Boden der Bäder befindlichen Anodensystemen liegt ein in Holzrahmen gespanntes Leinwandfilter, welches das Bad in den Anodenraum und den darüber befindlichen Kathodenraum trennt. Im Kathodenraum liegen, die ganze Fläche des Bades bedeckend, die Kathoden. Die-

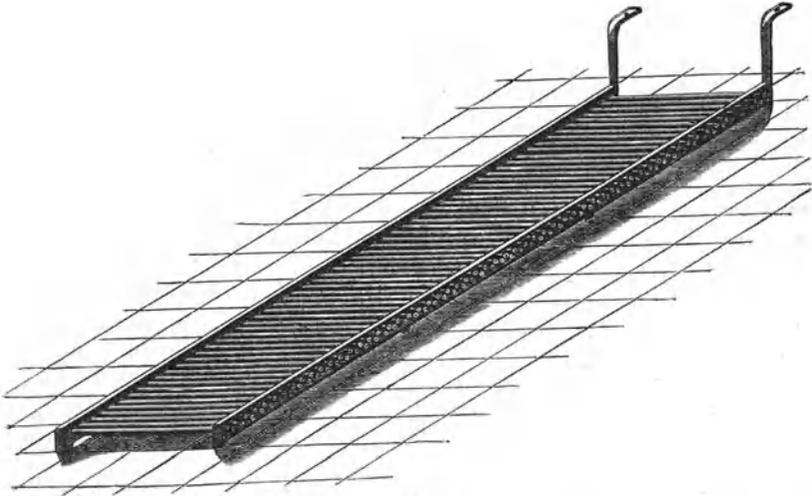


Fig. 249.

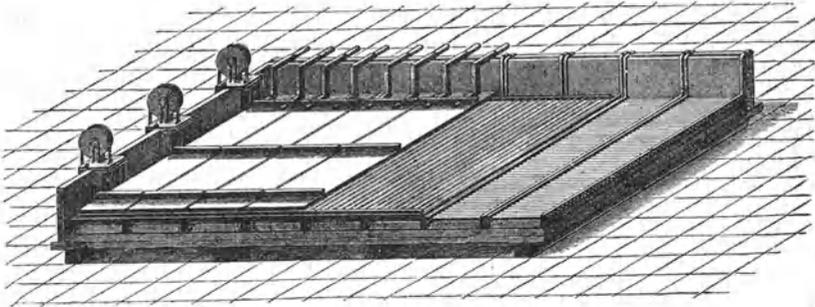


Fig. 250.

selben sind Holzplatten, welche auf ihrer unteren Seite mit einem dünnen Kupferblech beschlagen sind. Auf dem letzteren schlägt sich das elektrolytisch ausgeschiedene Kupfer nieder. Zwischen dem Leinwandfilter und den Kathodenplatten arbeitet eine (nicht näher angegebene) Bewegungs- vorrichtung, um die Kathodenlauge in guter Mischung zu erhalten.

Das Auflösen des Kupfers aus den Erzen soll in rinnenförmigen, mit Bleiblech ausgekleideten Holzkästen von 4,5 m Länge, 0,75 m Breite und 1 m Höhe geschehen, in deren unterem Theil 2 horizontal liegende, mit

Bleiblech überzogene vierkantige Stahlrohre, auf welchen aus Holz zusammengefügte Schaufeln sitzen, als Rührer arbeiten. Die Lagerung und der Antrieb der gedachten Rohre befinden sich ausserhalb des Kastens; die Oeffnungen an den Stirnseiten, durch welche die Achsen aus dem Kasten treten, sind in eigenthümlicher Weise abgedichtet. Die Erwärmung

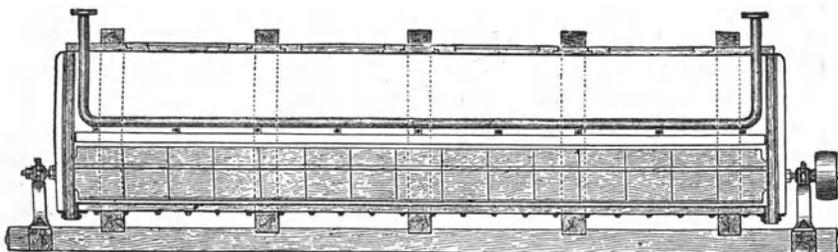


Fig. 251.

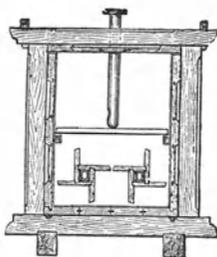


Fig. 252.

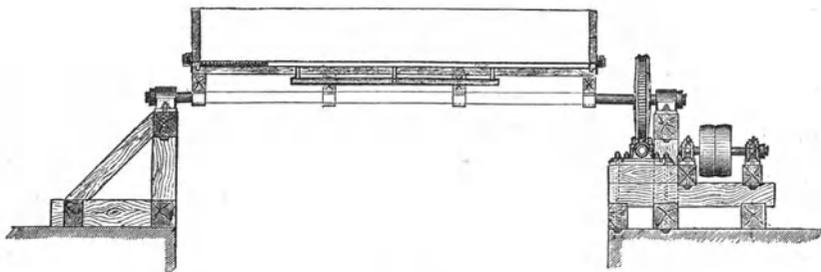


Fig. 253.

der Lauge, falls sie erforderlich ist, wird durch ein oberhalb der Schaufelachsen gelagertes Bleirohr bewirkt. Die Einrichtung des Lösegefässes ist aus den Figuren 251 und 252 ersichtlich.

Die Trennung des entkupferten Erzes von der Lauge geschieht in einem Vacuum-Filterapparat. Derselbe besteht, wie die Fig. 253 und 254 ergeben, aus einem mit Bleiblech ausgeschlagenen, oben offenen Oberkasten aus Holz zur Aufnahme der zu trennenden Massen und einem geschlossenen,

gleichfalls mit Bleiblech ausgeschlagenen hölzernen Unterkasten. Beide Kästen sind durch einen Rost getrennt, welcher auf einem durchlocherten Blech ein Filtertuch trägt. Aus dem Unterkasten wird durch eine Luftpumpe die Luft abgesaugt, so dass die Lauge durch den Druck der Atmosphäre durch das Filter gedrängt wird, während sich das Erz in dem Oberkasten ansammelt. Der ganze Apparat ist auf einem Untergestell drehbar gelagert, so dass nach dem Absaugen der Lauge das in dem Oberkasten angesammelte Erz ausgekippt werden kann.

Die sämtlichen zu dem Verfahren erforderlichen Apparate sind in der Figur 255 zusammengestellt.

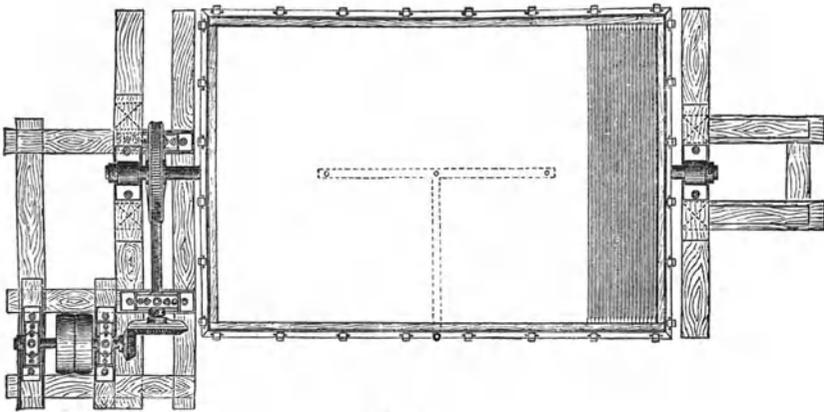


Fig. 254.

A ist der Behälter für die der Elektrolyse zu unterwerfende Lauge. Dieselbe tritt durch das Rohr B in das Bad C, durchfließt zuerst den Kathodenraum k desselben und gelangt dann durch ein Leinwandfilter in den Anodenraum a, aus welchem sie durch das Ablaufrohr D in das Rohr G und aus dem letzteren in das mit einem Rührwerk versehene Lösegefäß H gelangt. In diesem Gefässe kommt sie mit dem auszulaugenden, in der Kugelmühle E fein zerkleinerten Erz zusammen. Dasselbe wird durch die Lutte F dem Gefässe zugeführt. Nach erfolgter Auflösung des Kupfers gelangt das Gemenge von ausgelaugtem Erz und Lauge in das Vacuumfilter (Nutsche) K. Die durch dasselbe durchgesaugte Lauge wird durch das Rohr M wieder in den Laugenbehälter A gehoben.

Zur Auflösung des Kupfers aus den Erzen bis auf 0,1 bis 0,5% soll eine Zeit von 10 Stunden erforderlich sein.

Die Stromdichte wird zu 120 Amp. per qm Kathodenfläche, die Badspannung zu 1 Volt angegeben. Der Kraftbedarf zur Herstellung von 1 kg Kupfer in der Stunde würde sich bei dieser Spannung berechnen wie folgt: 1 Amp. liefert erfahrungsmässig in der Stunde 1,1817 g Kupfer, mithin sind zur Lieferung von 1 kg Kupfer in dieser Zeit 846,2 Ampères

erforderlich. 1 elektr. Pferdekraft beträgt = 736 Volt-Ampère. Die Kraft für 1 kg Kupfer pro Stunde würde hiernach theoretisch

$$\frac{846,2 \times 1}{736} = 1,149 \text{ PS}$$

betragen. Nimmt man, hoch gerechnet, bei der Umsetzung der mechanischen Arbeit in elektrische Energie einen Kraftverlust von 12% an, so berechnet sich 1 Pferdestärke nicht zu 736, sondern zu 650 Volt-Ampère bezw. Volt-Coulomb. Nimmt man ferner, hoch gerechnet, einen Ver-

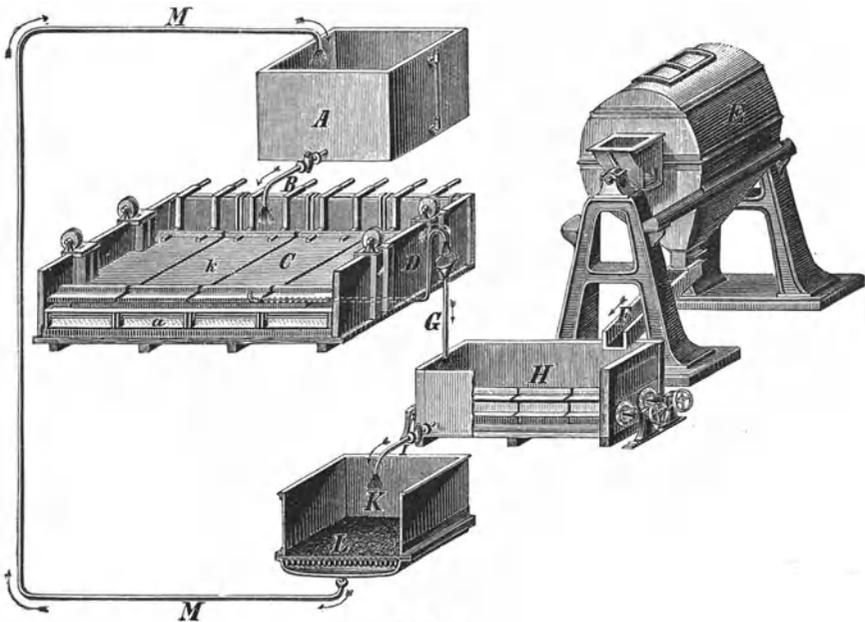


Fig. 255.

lust an Strom durch Umsetzung in Wärme, Nebenschlüsse etc. von 25% an, so ergibt sich der Kraftaufwand für 1 kg Kupfer zu

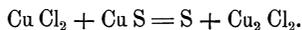
$$\frac{846,2 \times 1}{650 \cdot 0,75} = 1,74 \text{ PS.}$$

Rechnet man bei Dampftrieb 1,5 kg Steinkohlen pro Stunden-Pferdekraft, so würden zur Herstellung von 1 kg Kupfer 2,6 kg Steinkohlen verbraucht werden.

Ein definitives Urtheil über den Werth dieses wiederholt versuchsweise ausgeführten Verfahrens in wirthschaftlicher Hinsicht lässt sich zur Zeit nicht fällen. Es müssen hierfür die Ergebnisse eines längeren Betriebes in grossem Maassstabe abgewartet werden.

Das Verfahren von Höpfner (Zeitschr. für angewandte Chemie  
1891 S. 160) D. R.-Patent 53 782 v. 2. März 1888

stellt ausserhalb des Stromkreises eine Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium oder Chlorcalcium her, indem es das Kupfer aus den Erzen (Schwefelkupfer) mit Hülfe von Kupferchlorid auslaugt nach der Gleichung:



Die Lösung des Kupferchlorürs in Chlornatrium oder Chlorcalcium wird an die Kathoden geführt und fliesst an einer ganzen Reihe von Kathoden vorbei. Eine gleiche Lösung wird getrennt von der ersteren an den Anoden vorbeigeführt. Kathoden und Anoden sind durch Diaphragmen von einander getrennt. Die Anoden bestehen aus Kohle, die Kathoden aus Kupferblech. An den Kathoden wird die Kupferchlorürlösung durch den elektrischen Strom in Kupfer und Chlor zerlegt. Das Kupfer wird an den Kathoden ausgeschieden, während das Chlor zu den Anoden wandert und sich mit dem hier befindlichen Kupferchlorür zu Kupferchlorid verbindet. 1 Ampère giebt stündlich 2,36 g Kupfer. Durch die Verwandlung des Kupferchlorürs in Kupferchlorid wird eine gewisse Menge elektrischer Energie erzeugt, welche die in Folge der Zerlegung der Kupferchlorürlösung an der Kathode entstandene elektromotorische Gegenkraft theilweise aufhebt. Höpfner giebt die Zersetzungsspannung für Kupferchlorür zu 1,8 Volt, die durch die höhere Chloration des Kupferchlorürs an der Anode entstandene Energie zu 1 Volt an, so dass die Elektrolyse mit einer Polspannung von 0,8 Volt vor sich gehen soll.

Die die Kathoden umgebende Flüssigkeit fliesst in einem ununterbrochenen Strome an den Kathoden vorbei, so dass sie nahezu kupferfrei das Bad verlässt. Die die Anoden umgebende Flüssigkeit behält ihren Kupfergehalt, jedoch wird das Kupferchlorür in Kupferchlorid verwandelt. Diese Flüssigkeit, welche ihrerseits ebenfalls in einem ununterbrochenen Strome an den Anoden vorbeifliesst, verlässt das Bad als Kupferchloridlösung und dient zum Auflösen neuer Mengen von Kupfer aus den Erzen.

Die Auflösung des Kupfers soll mit heisser Kupferchloridlösung in rotirenden Trommeln bewirkt werden.

Etwa vorhandenes Schwefelsilber wird durch die Kupferchloridlösung in Chlorsilber übergeführt, welches sich in der Lauge auflöst.

Das Silber wird am besten vor der Elektrolyse der Flüssigkeit aus derselben ausgefällt. Auch sollen Arsen, Antimon, Wismuth, Eisen etc. vor der Elektrolyse der Flüssigkeit durch Kupferoxyd, Kalk oder Aetzkalk aus derselben ausgefällt werden.

Bei einer Badspannung von 1 Volt und bei dem Niederschlagen von 2,36 g Kupfer pro Ampère und Stunde (d. i. pro kg Kupfer 423,1 Amp.) berechnet sich der Kraftbedarf pro kg Kupfer in der Stunde unter Be-

rücksichtigung der oben (beim Siemens-Verfahren) angegebenen Kraft- und Stromverluste zu

$$\frac{1 \times 423,1}{650 \times 0,75} = 0,87 \text{ PS.}$$

Bei Dampfbetrieb würden zur Erzeugung von 1 kg Kupfer (bei Annahme eines Verbrauchs von 1,5 kg Steinkohle pro Stundenpferdekraft)  $0,87 \times 1,5 = 1,305$  kg Steinkohlen verbraucht werden.

Bei einer Polspannung von 0,8 Volt und einer hinreichenden Anzahl von Bädern sollen nach Höpfner durch eine Pferdekraft in 24 Stunden (bei Annahme eines Stromverlustes von 10%) 43,9 kg Kupfer niedergeschlagen werden.

Das beschriebene Verfahren besitzt den Vortheil einer grossen Leistungsfähigkeit des elektrischen Stromes, indem aus Kupferchlorurlösungen durch den Strom doppelt so viel Kupfer ausgeschieden wird als aus Chlorid- und Sulfatlösungen dieses Metalles, und den weiteren Vortheil, dass auch Silber gleichzeitig mit dem Kupfer in Lösung gebracht wird. Auch wird noch als besonderer Vortheil die hohe Lösungsfähigkeit der Kupferchloridlösung angegeben, indem dieselbe bis 150 g Kupfer im Liter lösen soll.

Als Nachtheile des Verfahrens sind anzuführen die Nothwendigkeit einer äusserst feinen Zerkleinerung der Erze, die Nothwendigkeit des Filtrirens und Auswaschens der Schlämme und die Nothwendigkeit der Anwendung von Diaphragmen.

Ein definitives Urtheil über den Werth dieses Verfahrens, welches bis jetzt nur versuchsweise ausgeführt ist (aus Rio tinto-Kiesen mit 3,37% Kupfer wurden nach Höpfner in 4 Stunden 91% des Kupfergehaltes und nur 3% des Eisengehaltes derselben gelöst), lässt sich auch hier nur erst dann fällen, wenn die Ergebnisse einer längeren Periode des Grossbetriebes vorliegen.

### b) Gewinnung des Kupfers aus Steinen.

Die Gewinnung des Kupfers aus Steinen ist nach den Verfahren von Marchese, von Siemens, und von Höpfner versucht worden.

Benutzt man Kupferkies als Anode des Stromkreises, als Elektrolyt eine saure Lösung von Kupfervitriol, als Kathode Kupferblech, so lässt sich durch den Strom das Kupfer an der Kathode abscheiden, während der Schwefel an der Anode zurückbleibt, das Eisen aber in dem Verbindungszustande des Ferrisulfats in den Elektrolyten geht. Durch die bei der Auflösung des Kupfers und Eisens an der Anode erzeugte Energie wird die in Folge der Zersetzung des Kupfersulfats entstandene elektromotorische Gegenkraft zum Theil vernichtet.

Auf diese Vorgänge ist das Verfahren der Elektrolyse von Kupferstein von Marchese begründet, welches als Anode eisenhaltigen Kupferstein

und als Elektrolyt eine durch die Behandlung von sulfatisirend geröstetem Kupferstein mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Lauge benutzt. Dasselbe ist zu Casarza bei Genua und zu Stolberg bei Aachen ausgeführt worden, hat sich indess nicht bewährt.

Zu Casarza bei Sestri Levante hatte die Società anonima Italiana di Miniere di Rame e di Elettrometallurgia in Genua für das gedachte Verfahren

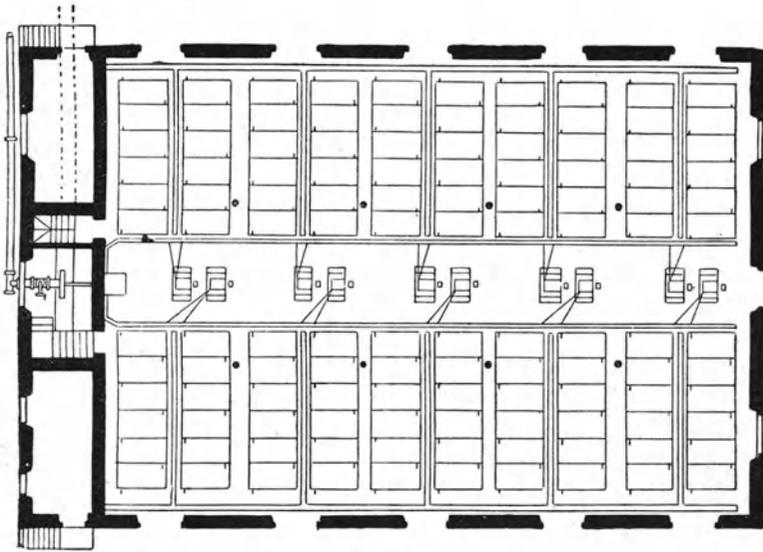


Fig. 256.

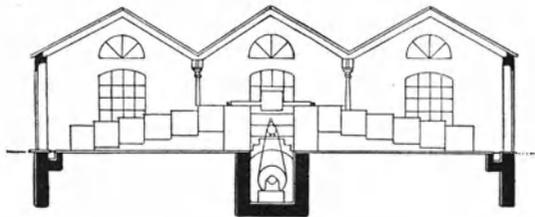


Fig. 257.

eine Anlage von 125 PS. eingerichtet. Nach Zopetti<sup>1)</sup> befanden sich auf dem Werke 20 Siemens'sche Dynamo-Maschinen, welche mit je 25 Volt Spannung und 250 Ampère Stromstärke die Elektrolyse in je 12 Bädern bewirkten. Der der Elektrolyse unterworfenen Kupferstein enthielt 30% Kupfer, 30% Schwefel und 30% Eisen. Derselbe wurde zu Anodenplatten von  $80 \times 80 \times 3$  cm gegossen. Die Formen bestanden aus Gusseisen. Beim Giessen wurden Kupferblechstreifen (von 2 cm Breite und 2 mm Stärke) eingelegt, welche

<sup>1)</sup> Il Politecnico. Milano. November u. Dezember 1885.

zur Stromzuleitung dienten. An denselben konnten Anoden wegen ihrer grossen Gebrechlichkeit nicht aufgehängt werden, obwohl sie in derselben Weise wie bei aufgehängten Platten auf eine Holzleiste geführt, hier umgebogen und dann auf der Hauptleitungsstange befestigt wurden. Es war vielmehr nöthig, sie auf ein in den Bädern angebrachtes Holzgestell zu setzen. Die Kathoden waren Kupferbleche von  $70 \times 70$  cm Fläche und 0,3 mm Stärke.

Die Bäder waren aus 7 cm starken Holzbrettern hergestellte, mit Bleiblech ausgelegte Kästen von je 2 m Länge, 0,9 m Breite und 1 m Tiefe. Die Kathoden wurden in 5 cm Entfernung von den Anoden auf-



Fig. 258.

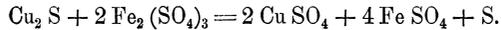
gehängt. Die Elektroden waren parallel geschaltet. Jedes Bad enthielt 15 Anoden und 16 Kathoden. Im Interesse einer bequemen Circulation der Lauge waren die Bäder treppenförmig untereinander angeordnet. Für je 12 Bäder war, wie schon bemerkt, eine Dynamomaschine vorhanden.

Die Anordnung der Bäder und die Lage derselben zu den Dynamomaschinen ist aus den Fig. 256 bis 258 ersichtlich (*Lumière Electrique*. Vol. XIV, 1884 No. 42). Fig. 256 stellt den Grundriss der Anlage und Fig. 257 einen Querschnitt derselben dar.

Der Elektrolyt bestand aus einer sauren Lösung von Sulfaten des Kupfers und Eisens und wurde durch Auslaugen von sulfatisirend geröstetem Kupferstein mit Hülfe von Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Er circulirte durch die Bäder mit Hülfe von Bleirohren und von am Boden der Bottiche angebrachten Holzcanälen. Der am besten

geeignete Kupfergehalt desselben soll 3% betragen haben. Nach dem Durchfliessen der Bäder wurde die Flüssigkeit zum Auslaugen neuer Mengen von Kupfer aus dem gerösteten Stein benutzt.

Die Zerlegung des Schwefelkupfers bzw. der Sulfide dachte man theils durch directe Oxydation theils durch Ferrisulfat bewirkt nach der Gleichung:



Man hoffte die Badspannung auf 1 bis 1,5 Volt halten und pro Pferdekraft in 24 Stunden 20 kg reines Kupfer erzeugen zu können. Die Spannung stellte sich aber bei Weitem höher (bis 5 Volt) heraus und das Kupfer fiel unrein aus. Dabei zerfielen die zerbrechlichen Anoden sehr bald, so dass sich auf dem Boden unzersetzte Sulfidmassen ansammelten und Kurzschlüsse hervorriefen. Auf der Oberfläche der Anoden setzten sich nichtleitende Stoffe ab, wodurch der Widerstand erhöht wurde und auch eine ungleichmässige Auflösung der Sulfidmassen eintrat. An den Kathoden wurde mehr Kupfer niedergeschlagen als an den Anoden in Lösung ging, wodurch der Elektrolyt eine zunehmende Entarmung an Kupfer erfuhr, während das Eisen sich anreicherte, so dass er häufig ersetzt werden musste. Die Menge des Kupfersteins, welche zur Herstellung der Lauge diente, war daher grösser als die der Elektrolyse unterworfenen Menge desselben. Der Verbrauch an Schwefelsäure war daher ein sehr erheblicher. Das an den Anoden gebildete Ferrisulfat wirkte auflösend auf das an den Kathoden niedergeschlagene Kupfer, falls nicht Diaphragmen eingeschaltet wurden. In Folge dieser Uebelstände stellte sich das Verfahren als unrentabel heraus und wurde eingestellt.

In Stolberg<sup>1)</sup> bei Aachen wurde von der Actien-Gesellschaft für Bergbau etc. zu Stolberg und in Westfalen für das Marchese-Verfahren eine Anlage errichtet, welche in 24 Stunden 500 bis 600 kg Kupfer ausbringen sollte. Dieselbe bestand aus 56 Bädern, welche verbleite Holzkästen von 2200 mm Länge, 1000 mm Breite und 1000 mm Tiefe darstellten. Jedes Bad enthielt, wie in Casarza, 15 Anoden und 16 Kathoden in Parallelschaltung bei 50 mm Abstand.

Der zur Herstellung der Anoden benutzte Kupferstein enthielt im Durchschnitt

15—16%	Cu
14	- Pb
41—42	- Fe
25	- S
0,050	- Ag.

Die Anoden waren 80 cm hoch, 80 cm breit und 4 mm dick. Man liess zum Zwecke der Herstellung derselben den geschmolzenen Kupferstein

<sup>1)</sup> Borchers, Elektrometallurgie, S. 201. Coehn, Zeitschr. für Elektrometallurgie 1894, S. 50.

in einen grossen eisernen Bottich fliessen, aus welchem man ihn mit eisernen Löffeln in eiserne Formen schöpfte. Die zum Zwecke der Vermeidung des Rissig- und Brüchigwerdens der Anoden erforderliche langsame Abkühlung derselben wurde dadurch erreicht, dass die Formen in den Erdboden eingelassen waren. Zur Zuleitung des Stromes war, wie bei Casarza, ein Kupferstreifen von 2 cm Breite und 3 mm Dicke in die Anode eingesteckt, welche ausserhalb des Bodens umgebogen und an der Hauptleitung mit Hülfe einer Klemmschraube befestigt war. Die Hauptleitung hatte 3 cm Durchmesser. Die Anoden (von je 125 kg Gewicht) wurden durch 2 im Bade angebrachte Holzleisten gestützt. Die Kathoden waren Kupferbleche von 80 cm Höhe, 80 cm Breite und 1 mm Stärke. Durch 4 Kupferstreifen von 2 cm Breite waren dieselben an einem Querstreifen, welcher an einer quer über das Bad gelegten Holzleiste entlang lief und zur Hauptleitung führte, befestigt.

Der Elektrolyt war eine saure Lösung von Kupfersulfat und Eisensulfat und enthielt beim Eintritt in die Bäder im Liter 27,28 g Kupfer und 15 g Eisen. Derselbe wurde durch Auslaugen von geröstetem Kupferstein mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Die Bäder waren, wie bei Casarza, terrassenförmig aufgestellt. Die Circulation des Elektrolyten geschah mit Hülfe von Rohren von 5 cm lichter Weite, welche vom Boden eines jeden Bades über den Rand des nächst tiefer stehenden reichten. Der Strom wurde durch 2 Siemens'sche Dynamomaschinen geliefert, welche bei 700 bzw. 800 Touren 430 Ampère bei einer elektromotorischen Kraft von 35 Volt lieferten. Die Stromdichte betrug 30 Ampère pro qm. Die Badspannung betrug anfangs 1 Volt, stieg aber schon nach wenigen Tagen erheblich in Folge der starken Schwefelabscheidung an den Anoden, welche den Zutritt des Elektrolyten zu den Metallen hinderte, und erreichte in einzelnen Fällen 5 Volt. Die Anoden zerfielen bald in Folge des Herauslösens von Kupfer und Eisen aus denselben. Theile derselben sammelten sich auf dem Boden der Bäder an und gaben Anlass zu Kurzschlüssen, so dass der Elektrolyt unzersetzt blieb. Ferner muss auch Polarisation eingetreten sein und schwächend auf den Strom gewirkt haben. Da man die Ursache derselben in der Bildung von  $PbO_2$  suchte, verminderte man den Bleigehalt der Anoden, ohne indess eine Aenderung zu erzielen. Ebensowenig schaffte eine Veränderung des Eisengehaltes Abhilfe. Schliesslich enthielt das abgeschiedene Kupfer Sb, Bi, Pb, Fe, Zn, S.

In Folge dieser Uebelstände wurde das Verfahren mit löslichen Kupfersteinanoden eingestellt. (Anderweite Versuche mit Bleianoden sowie mit dem oben dargelegten Siemens-Verfahren gaben gleichfalls keine befriedigenden Resultate.)

Die Verfahren von Siemens und Höpfner sind bei der Gewinnung der Erze dargelegt worden. Für die Anwendung derselben auf Steine gilt das Nämliche, was für die Anwendung auf Erze gesagt ist.

An Eisen arme, kupferreiche Kupfersteine dürften billiger auf trockene-

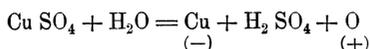
nem Wege als nach den gedachten Verfahren auf Kupfer zu verarbeiten sein. Bei einem Silbergehalte derartiger Steine dürfte es vortheilhafter sein, dieselben auf silberhaltiges Kupfer zu verarbeiten und erst das letztere der Elektrolyse zu unterwerfen. Bei nickelhaltigen Kupfersteinen kann das Höpfner'sche Verfahren in Frage kommen.

### e) Die Gewinnung des Kupfers aus Legirungen.

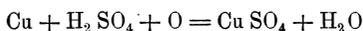
Die Elektrolyse der Legirungen des Kupfers mit Edelmetallen hat seit der kurzen Zeit ihres Bestehens grosse technische und wirthschaftliche Vortheile erzielt und steht auf einer grossen Reihe von Werken in Europa und Amerika in Anwendung. Im Jahre 1865 wurde dieselbe von Elkington eingeführt, welcher Welde'sche magnet-elektrische Maschinen zur Erzeugung des Stromes benutzte. Dann folgte die Hamburger Affinerie unter Wohlwill's Leitung mit Gramme'schen Maschinen und dann Oker unter Bräuning's Leitung mit Siemens'schen Maschinen. Um die Durchführung des Verfahrens mit Siemens'schen Maschinen haben sich Bräuning und die Firma Siemens & Halske grosse Verdienste erworben. Gegenwärtig steht das Verfahren beispielsweise in Anwendung: zu Struthütten bei Siegen, Stadtberge in Westfalen, Oker im Unterharz, Altenau im Oberharz, Mansfeld, Moabit (Kaiser), Wittkowitz in Mähren, Brixlegg in Tyrol, Kedabeg im Kaukasus, Werke der Russian Copper Co. im Ural, Werke von Nicolajew in Nischni-Nowgorod, von Rosenkrnznz in St. Petersburg, Biache St. Wast (Pas de Calais), Eguille, Pont du Chéryi, Marseille (Hilarion Roux), Swansea, Birmingham, Pembrey, Widnes, Troghall in Grossbritannien, Anaconda (Montana), Great Falls (Montana), Bridgeport (Connecticut), Newark (New-Jersey), Boston (Massachusetts), Durango (Colorado), Baltimore, Chicago, St. Louis, Brooklyn, Central Falls (R. I.), Perth Amboy (N. J.), Irvington (N. J.), Omaha (Nebr.) in den Vereinigten Staaten, Wallaroo in Australien.

Das Verfahren beruht darauf, dass bei Verwendung der in geeignete Platten gegossenen oder zu Platten gewalzten Legirung als Anode des Stromkreises, einer angesäuerten Kupfervitriollösung als Elektrolyten, von Kupferblechen als Kathoden des Stromkreises und bei Anwendung einer geeigneten Stromdichte das Kupfer der Anode aufgelöst und an der Kathode niedergeschlagen wird, während das Silber an der Anode zurückbleibt und als Schlamm auf den Boden des Bades fällt. Durch die Auflösung des Kupfers an der Anode wird eine Hilfsenergie in den Stromkreis eingeführt, welche die elektromotorische Gegenkraft zum grösseren Theile vernichtet. Die Stromarbeit ist daher eine verhältnissmässig geringe. Die Metalle, welche elektropositiver sind als das Kupfer, bleiben bei Anwendung einer geeigneten Stromdichte im Elektrolyten in Lösung, während die mehr elektronegativen Elemente (Silber) an der Anode zurückbleiben. Geht die Stromdichte über gewisse Grenzen hinaus, so werden auch die

elektronegativeren Metalle, soweit sie in den Elektrolyten gehen können, gelöst und an der Kathode niedergeschlagen. Alsdann wird das Kupfer spröde und der äussere Widerstand des Stromkreises wird vermehrt. Bei zu geringer Stromdichte wird Kupferoxydul und schliesslich sogar Kupferoxyd an der Kathode niedergeschlagen. Je mehr der Elektrolyt neutral wird, desto eher gehen die elektronegativen Metalle aus der Anode in Lösung und desto leichter werden die elektropositiven Metalle an der Kathode niedergeschlagen. Mit weniger dichten und spröden Anoden lässt sich die Elektrolyse besser ausführen, als mit dichten und geschmeidigen Anoden; mit gegossenen und rasch gekühlten Anoden besser als mit gewalzten Anoden, da lockere Anoden leichter angegriffen werden als dichte Anoden. Den Vorgang bei der Elektrolyse anbetreffend, so wird nach der älteren Anschauung zunächst der Elektrolyt zersetzt nach der Gleichung:



Alsdann tritt die Oxydation und Lösung des Anodenkupfers unter Rückbildung des ursprünglichen Elektrolyten nach der eine Umkehrung der gedachten Reaction darstellenden Gleichung:



ein.

Nach der neueren Anschauung sind bekanntlich Elektrolyte ganz oder theilweise dissociirt. Borchers<sup>1)</sup> sagt in seiner Elektrometallurgie wörtlich: „In diesem Falle haben wir also eine Lösung äquivalenter Cu-Ionen und SO<sub>4</sub>-Ionen. Die Lösung ist annähernd gesättigt, der osmotische Druck also ein zur Ausscheidung gelöster Substanzen günstiger. Eine weitere Eigenthümlichkeit der Kupferraffination ist aber die, dass wir recht grosse Mengen Kupfer von der Anode zur Kathode bewegen wollen. Zwar besitzen die Kupfertheile der Anode einen, wenn auch geringen Lösungsdruck; demselben wird aber ohne weitere Energiezufuhr durch den osmotischen Gegendruck der in der Lösung bereits vorhandenen Kationen das Gleichgewicht gehalten. Ein geringer Ueberdruck aber, hervorgerufen durch eine ausserhalb des Bades in leitender Verbindung mit den Elektroden stehende Dynamo, setzt uns in den Stand, grosse Mengen Kupfer von der Anode sofort auf die Wanderschaft nach der Kathode zu schicken, da hier ja für eine Abfuhr der von den ausscheidenden Kupferjonen aufzugebenden Elektrizitätsladungen gesorgt wird.“

Ueber das Verhalten der in silberhaltigem Rohkupfer gewöhnlich vorhandenen Bestandtheile bei der Elektrolyse hat Kiliani (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1885, S. 249) eingehende Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse nachstehend dargelegt sind. Dieselben beziehen sich auf eine Badspannung von 0,1 bis 0,25 Volt, eine Stromdichte von 20 Ampère auf 1 qm, einen Elektrodenabstand von 5 cm und eine als Elektrolyt dienende

<sup>1)</sup> Elektrometallurgie 1896, S. 172.

Lauge, welche im Liter 150 g Kupfervitriol und 50 g concentrirte Schwefelsäure enthält.

Kupferoxydul geht als schlechter Leiter in den Schlamm, wird aber durch die Säure des Bades allmählich aufgelöst.

Schwefelkupfer ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) geht, wenn es, wie gewöhnlich der Fall, in geringen Mengen vorhanden ist, in den Schlamm. Beim Vorhandensein grösserer Mengen dagegen wird es unter Abscheidung von Schwefel zersetzt, bzw. das Kupfer aufgelöst.

Silber, Platin und Gold gehen als Pulver in den Schlamm. Ist aber die Lauge neutral geworden, so kann auch Silber in Lösung gehen und wird dann an der Kathode niedergeschlagen.

Wismuth und Wismuthoxyd werden gelöst, scheiden sich aber grösstentheils secundär als basisches Sulfat ab.

Zinn wird gelöst, fällt aber nach einiger Zeit aus der Lösung als basisches Sulfat aus. Das Zinn wirkt vortheilhaft auf die Beschaffenheit des an der Kathode niedergeschlagenen Kupfers. Bei der gedachten Stromdichte (20 Amp. pro qm) fällt nämlich aus einer neutralen Lösung von chemisch reinem Kupfervitriol das Kupfer an der Kathode sehr spröde und von knospiger Beschaffenheit aus. Enthält dagegen die Anode grössere Mengen von Zinn, so ist das an der Kathode niedergeschlagene Kupfer geschmeidig und frei von Knospen. Auch wird die Spannung am Bade durch einen grösseren Gehalt der Anoden an Zinn sehr merklich vermindert.

Arsen geht in saurer sowohl als neutraler Lauge als Arsenige Säure in Lösung. Sobald die letztere aber gesättigt ist, geht es als arsenigsaures Salz in den Schlamm. Aus neutraler Lösung geht Arsen in den Kathoden-niederschlag, aus saurer Lösung nur dann, wenn sie verhältnissmässig arm an Kupfer ist.

Ist das Arsen in der Anode als arsensaures Salz vorhanden, so geht es, da diese Salze den Strom nicht leiten, beim Vorhandensein neutraler Lösungen ganz in den Schlamm über, beim Vorhandensein saurer Lösungen dagegen wird es allmählich secundär als Arsensäure in Lösung gebracht.

Antimon geht theils in Lösung (bei saurer sowohl als bei neutraler Lauge), theils bleibt es als basisches Sulfat auf der Anode sitzen. Das gelöste Antimon scheidet sich bei längerem Stehen der Lauge als basisches Sulfat aus derselben aus. In der Anode vorhandene antimon-saure Salze gehen als Nichtleiter des Stromes zuerst in den Schlamm über, werden aber von der Säure des Bades unter Abscheidung von Antimon-säure langsam zersetzt. Die Basen, an welche die Antimonsäure gebunden war, rufen eine Neutralisirung der Lauge hervor. So lange die Lauge sauer ist und den oben gedachten Kupfergehalt besitzt, geht, selbst wenn sie mit Antimon gesättigt ist, dieses Element nicht an die Kathode über, höchstens kann sich etwas basisches Salz mechanisch an derselben ablagern. Ist die Lauge dagegen annähernd oder vollständig neutral, so wird Antimon mit dem Kupfer an der Kathode niedergeschlagen und der Nieder-

schlag wird spröder. Aber auch in dem Falle, dass die Lauge sauer ist, wird Antimon aus derselben mit dem Kupfer niedergeschlagen, wenn sie zu arm an Kupfer wird.

Blei wird noch vor dem Kupfer angegriffen und geht als unlösliches Bleisulfat in den Schlamm. Ein Bleigehalt macht daher das Bad ärmer an Kupfer.

Eisen, Zink, Nickel und Kobalt sind elektropositiver als das Kupfer und werden daher vor dem Kupfer in Lösung gebracht. Sie machen daher das Bad ärmer an Kupfer und auch an freier Säure.

Eisen geht bei den geringen Stromdichten, welche die Elektrolyse des Rohkupfers erfordert, als Oxydulsalz in Lösung und wird durch die Luft allmählich in Ferrisulfat verwandelt.

An der Anode selbst erscheint das Ferrisulfat erst bei sehr hohen Stromdichten, bei welchen auch Sauerstoff und freie Säure auftreten. Enthält die Lösung nur noch 2 g Kupfer im Liter, während der Rest des ursprünglichen Kupfergehaltes durch Eisen ersetzt ist, so wird das Kupfer an der Kathode bereits knospig.

Hiernach kann der Anodenschlamm enthalten: Gold, Platin, Silber, Schwefelsilber, Kupferoxydul, Schwefelkupfer, basisches Wismuth-, Zinn- und Antimonsulfat, Antimonsäure, arsenigsäures Kupfer, arsensaure und antimonsaure Metalloxyde, Bleisulfat und Schlacken, mit welchen auch Eisen, Kalk, Magnesia und Kieselsäure in den Schlamm gelangen können. Auch fällt immer etwas metallisches Kupfer in Pulverform mit.

Die Anoden werden gleichzeitig an der Oberfläche und im Innern angegriffen. Es beruht dies auf der Neigung der elektropositiven Metalle, vor dem Kupfer in Lösung zu gehen, wodurch bald die tiefer liegenden Stellen derselben in Angriff genommen werden. Es ist dies auch die Ursache, dass Kupfertheilchen an allen Seiten frei gelegt werden und in den Anodenschlamm fallen. Es sind daher gegossene Anoden geeigneter zur Elektrolyse als gewalzte Anoden, weil die letzteren in Folge ihrer Dichtigkeit das Vorschreiten der Lösung nach innen erschweren und dadurch veranlassen, dass elektronegativere Metalle leichter in Lösung gehen.

Durch Aufnahme von Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Zinn, Arsen, Antimon und Wismuth wird der Elektrolyt reicher an den gedachten Metallen, dagegen ärmer an Säure und Kupfer.

Die Entarmung der Lauge an Kupfer wird zum Theil dadurch wieder aufgehoben, dass eine saure Kupfervitriollösung durch Kupfer zu schwefelsaurem Kupferoxydul reducirt wird, welches durch die Luft wieder in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt wird. Durch diese Nebenreaction (welche der Trennung von Kupfer und Silber durch die sogen. Schwefelsäurelaugerei zu Grunde liegt) wird, so lange die Lauge sauer bleibt, Kupfer gelöst und zwar um so mehr, je geringer die Stromdichte ist und je mehr die Lauge (in Folge rascher Circulation derselben) mit der Luft in Berührung kommt.

Im Interesse eines ungestörten Betriebes ist es erforderlich, die Lauge durch zeitweisen Zusatz von Schwefelsäure sauer zu erhalten und den abnehmenden Kupfergehalt derselben gleichfalls (durch Kupfervitriol) zu ersetzen.

Die durch die Aufnahme der verschiedenen Metalle aus der Anode herbeigeführte Neutralisation der Lauge übt in mehrfacher Hinsicht einen sehr nachtheiligen Einfluss auf den Verlauf des elektrolytischen Prozesses aus. Die Lauge wird schlechter leitend, es gehen fremde Metalle in den Kathodenniederschlag über, und ausser Kupfer wird auch Kupferoxydul an der Kathode niedergeschlagen.

Die Leitungsfähigkeit der Lauge nimmt mit dem Neutralwerden derselben derartig ab, dass bei 5 cm Elektrodenentfernung und beim Gleichbleiben aller übrigen Verhältnisse die Potentialdifferenz am Bade von 0,1 Volt auf 0,25 Volt steigt. Es gehen die oben erwähnten Metalle Arsen, Antimon und Zinn in den Kathodenniederschlag über und machen denselben spröde. Es reicht ferner die angewendete Stromdichte nicht mehr aus, um das Kupfersulfat im Elektrolyten vollständig zu zerlegen. Es fällt daher mit dem Kupfer eine gewisse Menge Kupferoxydul an der Kathode aus, welches den Niederschlag so spröde macht, dass er sich im Mörser pulvern lässt. Ist die Lauge sauer, so wird das Kupferoxydul secundär wieder gelöst. Bei neutraler Lauge dagegen bleibt es auf der Kathode sitzen.

Zur Erzielung eines guten Kupfers ist ferner eine möglichst lebhaftere Circulation der Lauge erforderlich, da das Kupfer an der Kathode um so reiner und geschmeidiger ausfällt, je schneller die Lauge circulirt.

Wenn die Lauge nicht bewegt wird, so wird sie an der Anode kupferreicher, an der Kathode dagegen kupferärmer. Die kupferärmere Lauge steigt in der Flüssigkeit in die Höhe, wodurch eine Flüssigkeitsschicht von grösserem Widerstande in den Stromkreis gelangt. Hierdurch wird es ermöglicht, dass neben dem Kupfer auch andere Metalle oder Wasserstoff abgeschieden werden.

Aus der nachstehenden Zusammenstellung einer Anzahl von Versuchen von Kiliani ist die Einwirkung der Verunreinigungen in Anoden und Lauge sowie der Bewegung der Lauge auf die Potentialdifferenz am Bade ersichtlich. Die Versuche beziehen sich auf einen Elektrodenabstand von 5 cm und eine Stromdichte von 20 Ampère auf 1 qm.

1 Liter Lauge enthält	Anode	Spannung in Volt	
		mit Bewegung der Lauge	ohne Bewegung der Lauge
150 g krystallisiertes Kupfer- sulfat und 50 g Schwefelsäure	Reinkupfer	0,095	0,095
	Schwarzkupfer	0,120	0,120
	Kupferstein	0,40	0,40
150 g krystallisiertes Kupfer- sulfat	Reinkupfer	0,24	0,248
	Schwarzkupfer	0,275	0,278
	Kupferstein	0,532	0,535
7,96 g krystallisirter Kupfer- vitriol; 158,2 g krystallisirter Eisenvitr. u. 50 g Schwefelsäure	Reinkupfer	0,22	0,75
	Schwarzkupfer	0,25	0,75
	Kupferstein	0,50	1,00
Dieselbe Lösung ohne Schwefel- säure	Reinkupfer	0,30	1,10
	Schwarzkupfer	0,35	1,15
	Kupferstein	0,75	1,30

Die Schwarzkupferanode enthielt 96,6% Kupfer, 0,403% Silber, 0,011% Gold, 1,23% Arsen, 1% Eisen und 0,54% Schwefel.

Was nun das Verhältniss von Stromstärke und Spannung anbetrifft, so kann bei gegebener Arbeitskraft die nämliche Menge von Kupfer sowohl bei hoher Stromstärke und niedriger Spannung als auch bei geringer Stromstärke und hoher Spannung erhalten werden. Beispielsweise ist es gleichgültig, ob eine Maschine mit 30 Volt Klemmspannung und 120 Ampère Stromstärke oder eine solche mit 15 Volt Spannung und 240 Ampère Stromstärke angewendet wird. Es ist nur erforderlich, dass in beiden Fällen die Stromdichte die nämliche ist, d. i. dass auf eine bestimmte Elektrodenfläche die gleiche Stromstärke kommt. Früher arbeitete man mit Stromdichten von 20 bis 30 Ampère pro qm Kathodenfläche, während man gegenwärtig bis 200 Ampère und darüber geht. Die Badspannung schwankt zwischen 0,2 und 0,4 Volt.

Der Kraftbedarf zum Niederschlagen von 1 kg Kupfer in der Stunde ergibt sich, hoch gerechnet, unter Berücksichtigung des Umstandes, dass erfahrungsmässig die Badspannung im Durchschnitte 0,2 bis 0,4 Volt beträgt (bei unlöslichen Anoden beträgt sie theoretisch 1,16 Volt), und dass 1 Ampère in der Stunde 1,1817 g Kupfer, bzw. 846,2 Ampère in derselben Zeit 1 kg Kupfer niederschlagen, sowie unter Annahme von 650 V.-A. für eine Pferdekraft und von 25% Stromverlust zu

$$\frac{0,2 \text{ bis } 0,4 \text{ Volt} \times 846,2 \text{ Amp.}}{650 \text{ V.-A.} \times 0,75} = 0,35 \text{ bis } 0,7 \text{ Pferdekraft.}$$

Nimmt man den Kohlenverbrauch pro Stundenpferdekraft zu 1,5 kg an, so sind zur Herstellung von 1 kg Kupfer 0,52 bis 1,05 kg Kohlen erforderlich.

Sind bei einer Anlage die Production und durch eine Reihe von Versuchen der Kraftbedarf bestimmt, so lässt sich die Zahl der Bäder und die Grösse derselben frei wählen, wodurch dann die Klemmspannung

und die Stromstärke der Maschine feststehen, oder Klemmspannung und Stromstärke werden frei gewählt und hieraus die Zahl und Grösse der Bäder festgestellt. Liefert beispielsweise von 3 Maschinen die erste 3 Volt und 1200 Ampère = 3600 V.-A., die zweite 15 Volt und 240 Ampère = 3600 V.-A., die dritte 30 Volt und 120 Ampère = 3600 V.-A., und beträgt die Badspannung 0,3 Volt, so lassen sich bei der ersten  $\frac{3}{0,3} = 10$ , bei der zweiten  $\frac{15}{0,3} = 50$ , bei der dritten  $\frac{30}{0,3} = 100$  Bäder hintereinanderschalten. Jede der 3 Anlagen liefert dabei in der Zeiteinheit die gleiche Menge Kupfer. Die Elektrodenoberfläche jedes einzelnen Bades ist der Quotient der Stromdichte in die Gesamtstromstärke. Der räumliche Inhalt der Bäder lässt sich berechnen, wenn die Entfernung der einzelnen Elektroden von einander, welche grundsätzlich zu 5 cm angenommen wird, feststeht.

Was nun die Dynamomaschinen betrifft, so arbeitete man früher mit niedriger Spannung (3,5 bis 30 Volt), während man in der neuesten Zeit zu hohen Spannungen (100 bis 200 Volt und darüber) übergegangen ist. Die letzteren setzen ein reines Anodenkupfer und eine fortgesetzte Reinigung des Elektrolyten voraus.

Die Maschinen mit niedriger Spannung erfordern kurze und dicke Leitungen. Auch ist der Betrieb mit denselben durch die geringsten Widerstandserhöhungen in den Bädern viel leichter Störungen ausgesetzt, als bei Anwendung höherer Spannungen.

Die erste in Oker aufgestellte Maschine der Firma Siemens & Halske in Berlin zur Raffination von Kupfer mit nur 0,5 % fremden Bestandtheilen hatte eine Klemmspannung von nur 3,5 Volt bei 1000 Ampère Stromstärke und sehr geringen inneren Widerstand. Obwohl die Maschine dicht an die Bäder herangesetzt war, waren doch zur Stromleitung nahezu armdicke Kupferstangen von 25 qcm Querschnitt erforderlich. Sie beanspruchte zum Betriebe 7 bis 8 Pferdestärken und lieferte in 12 Bädern, deren jedes 35 qm Kathodenoberfläche hatte, bei einer Stromdichte von 25 bis 30 Amp./qm in 24 Stunden 250 bis 300 kg Kupfer.

Eine Maschine mit 15 Volt Klemmspannung und 240 Ampère Stromstärke, welche in 40 hinter einander geschalteten Bädern stündlich 283,61 g Kupfer liefert, erfordert bei der Stromdichte von 20 Amp./qm 5 Monate zum Niederschlagen einer 1 cm dicken Kupferschicht auf den Kathoden.

Auch Gramme-Maschinen erhielten früher niedrige Spannung, wie die nachstehende Zusammenstellung darlegt.

	Anlage Oeschger, Mesdach & Co., Blache St. Waast, Pas de Calais	Anlage Hilarion Roux Marseille (Roux)
Maschine . . . . .	Gramme	Gramme
Pferdekraft . . . . .	8	5
Klemmspannung in Volt . . . . .	4	8
Stromstärke, Ampère . . . . .	700	300
Anzahl der hintereinander geschalteten Bäder	20	40
Wirksame Kathodenfläche in 1 Bad qm	33,1	13,3
Kupferniederschlag in 24 Stunden kg	400	250
Raffinirtes Kupfer pro Stunde und Pferdekraft in kg . . . . .	2,08	2,08

Bei derartigen Maschinen kann die Entfernung derselben von den Bädern bei Benutzung von 12 mm dicken Kupferstangen oder von Kabeln mit Kupferdrähten von gleichem Querschnitt (1,13 qcm) 40 bis 50 m betragen.

In der Norddeutschen Affinerie zu Hamburg stehen Gramme'sche Maschinen in Anwendung, welche mit je 12 Pferdekraft eine Klemmspannung von 27 Volt bei einer Stromstärke von 300 Ampère liefern. Die Zahl der hintereinander geschalteten Bäder beträgt 60, die Gesamtkathodenoberfläche eines Bades 15 qm. Der Kupferniederschlag pro 24 Stunden beträgt 900 kg (3,12 kg pro Stunde und Pferdekraft).

Die Verhältnisse der neueren, von der Gesellschaft Siemens & Halske gebauten Maschinen mit höherer Spannung sind aus der nachstehenden Zusammenstellung ersichtlich:

Dynamo-Modell	c H <sub>7</sub>	c H <sub>7</sub>	c H <sub>8</sub>	c H <sub>14</sub>	c H <sub>17</sub>	c H <sub>19</sub>	c H <sub>20</sub>
Klemmspannung in Volt . . . . .	40	20	35	30	50	75	100
Stromstärke in Ampère . . . . .	120	240	240	400	400	400	400
Kraftverbrauch in Pferde- stärken . . . . .	7	7	13	19	31	47	62
Anzahl der hintereinander ge- schalteten Bäder . . . . .	32	16	32	28	45	65	90
Kupferniederschlag in 24 Stun- den kg . . . . .	100	100	200	300	500	700	1000

Die Dynamomaschinen in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika arbeiten sämtlich mit hohen Spannungen. Die Systeme und Spannungen derselben, sowie die Zahl der Bäder, die Art der Schaltung der Elektroden, die Stromdichten, die Belegenheit und Production der betreffenden Werke an Kupfer und Edelmetallen, sowie die Kosten der Raffination und die Art der Scheidung der Edelmetalle sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1897, Vol. V.

Nr.	Name der Gesellschaft	Belegenheit der Werke	Zahl und System der Dynamomaschinen kw = Kilowatt	Zahl der Bäder	Anordnung der Elektroden (Schaltung)	Tägliche Hervorbringung an Elektrolytkupfer-Tons (2000 Pfd.)	Herkunft des Anodenkupfers	Stromdichte in Ampères per Quadratfuß Kathodenfläche	Raffinationskosten per Tonne Rohkupfer Dollars	Behandlung des goldhaltigen Silbers	Tägliche Erzeugung von Gold und Silber aus den Anodenschlämmen Unzen
1	Baltimore Copper Smelting and Rolling Co.	Baltimore (Maryland)	Acht Edison à 80 kw, drei Westinghouse à 80 kw.	540	Theils hinter-einander, theils parallel	90—108	Anaconda (Mont.)	8—12	8—9	Scheidung durch Säuren	11000U Silber 50 - Gold
2	Anaconda Mining Company	Anaconda (Mont.)	Fünf Westinghouse à 270 kw, zwei Westinghouse à 220 kw.	1200	Parallel	50 (Leistungsfähigkeit 120)	dgl.	8—9	12—14	dgl.	5500 - Silber 25 - Gold
3	Nicols Chemical Company	Laurel Hill (N. Y.)	Drei General Electric.	90 Grosse Bäder	Hinter-einander (Series)	40 (Leistungsfähigkeit 50)	Auf dem Werke aus Kies-abbränden gewonnen	10—15	10	Verkauft	3000 - Silber 17 - Gold
4	New England Electrolytic Copper Company	Central Falls (R. I.)	Zwei General Electric à 50 kw., sechs Edison à 65 kw.	560	Parallel	40	Butte City (Mont.)	13—20	8—9	dgl.	2400 - Silber 8 - Gold
5	Bridgeport Copper Company	Bridgeport (Conn.)	Drei General Electric à 60 kw.	432	dgl.	30	dgl.	13—20	8—9	Scheidung durch Säuren	1800 - Silber 6 - Gold
6	Balbach Smelting and Refining Co.	Newark (N. J.)	Acht Excelsior à 30 kw.	432	dgl.	30	Orford Works (N. J.)	7—10	8—9	dgl.	2300 - Silber 13 - Gold
7	Guggenheim Smelting Company	Perth Amboy (N. J.)	Zwei General Electric à 200 kw.	360	dgl.	27	Mexico und Colorado	7—10	9	Scheidung durch Elektrolyse	10000 - Silber 60 - Gold
8	Boston and Montana Copper and Silver Company	Great Falls (Mont.)	Vier Thomson-Houston à 180 kw.	288	dgl.	20 (Leistungsfähigkeit 40)	Butte City (Mont.)	15	12	Verkauft	1200 - Silber 4 - Gold
9	Irvington Smelting and Refining Co.	Irvington (N. J.)	Zwei Hochhausen à 60 kw.	96	dgl.	9	dgl.	15	8—9	Scheidung durch Säuren	500 - Silber 1 - Gold
10	Chicago Copper Refining Co.	Blue Island (Ill.)	Zwei Edison à 64 kw.	165	dgl.	5	dgl.	7—10	10	Verkauft	400 - Silber 1 - Gold
11	Omaha and Grant Smelting Company	Omaha (Nebr.)	Ein Excelsior à 6 kw.	48	dgl.	1	Aus Neben-erzeugnissen der Werke	7—10	12	Scheidung durch Säuren	300 - Silber 2 - Gold

Je nach der Art der Anordnung der Elektroden in den Bädern unterscheidet man zwei Arten der Ausführung der Kupferraffination, nämlich:

1. die Elektrolyse mit Parallelschaltung der Elektroden, auch Schaltung im Nebenschluss oder Multipel-System genannt,

2. die Elektrolyse mit Hintereinanderschaltung der Elektroden, auch Schaltung in Spannungsreihe oder Series-System genannt.

In Europa wendet man grundsätzlich das Verfahren mit Parallelschaltung der Elektroden an. In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika hat das Verfahren mit hintereinander geschalteten Elektroden in verschiedener Ausführung (nach Stalman, Haydn, Schmidt, Randolph) auf mehreren Werken eine Zeit lang in Anwendung gestanden, gegenwärtig ist dasselbe aber auf das Verfahren von Haydn (siehe weiter unten) beschränkt und wird nur noch auf einem Werke (Baltimore) in grösserem Maassstabe ausgeführt. Das Verfahren mit Parallelschaltung der Elektroden ist auf Kupfer jeder Art anwendbar, lässt niedrige sowohl wie hohe Stromdichten zu, gestattet die Anwendung von mit Blei ausgekleideten Bädern und ist mit nur geringen Stromverlusten verbunden.

Das Verfahren mit Hintereinanderschaltung der Elektroden, wie es gegenwärtig angewendet wird (Haydn-System), hat gegenüber dem Verfahren mit Parallelschaltung den Vortheil, dass die Menge des in den Bädern befindlichen Kupfers bei Weitem geringer ist, dass die Elektroden geringe Stärke besitzen, dass der Abstand derselben von einander gering ist, dass die Auflösung des Kupfers rasch erfolgt und dass die ganze Anlage kleiner ausfällt, dagegen hat es den Nachtheil, dass es ein gut walzbares Kupfer erfordert, dass das Kupfer zu Platten ausgewalzt werden muss, dass die Stromspannungen zwischen Anode und Kathode eines Bades sehr hoch sein müssen, dass erhebliche Stromverluste eintreten, dass zur Vermeidung von Kurzschlüssen bei den hohen Stromspannungen Bleiverkleidungen der Bäder nicht angewendet werden dürfen, dass Bäder aus Holz verhältnissmässig schnell zerstört werden, und dass stets Theile des Anodenkupfers am Kathodenkupfer hängen bleiben, falls nicht eine Auflösung dieser Theile durch den Strom und damit eine Stromverschwendung eintreten soll.

Das Verfahren hat deshalb in Europa gar keine und in Amerika nur eine beschränkte Anwendung gefunden. (Nach Peters, l. c. S. 581 sollen sich unter sonst gleichen Bedingungen die Betriebskosten beim Multipel-System pro t raffinirten Kupfers um 1 Dollar 98 cents niedriger stellen, als beim Haydn-System.)

Einrichtung der Anlagen bei Parallelschaltung der Elektroden.

Die Kasten der Bäder sind aus Holzbohlen hergestellt und inwendig mit einem Futter aus Bleiblech oder aus asphaltirter Jute (Kedabeg im Kaukasus) versehen. Sie besitzen eine von der Zahl der Elektroden ab-

hängige Länge, welche gewöhnlich zwischen 1 und 3 m schwankt. Der Boden muss so tief unter den unteren Kanten der Elektroden liegen, dass Kurzschlüsse zwischen den letzteren und dem auf dem Boden abgelagerten Schlamm nicht eintreten können. Die grössten Bäder sind von Thofehn eingerichtet (Anaconda). Dieselben sind gegen 3 m lang, 2 m breit und 1,50 m tief.

Die Anoden bestehen aus gegossenem Kupfer. Dasselbe wird direct aus den Convertern oder aus den Raffinir-Flammöfen in gusseiserne der Gestalt der Anoden entsprechende Formen gegossen. Das Kupfer muss, besonders bei Anwendung hoher Stromdichten, möglichst rein sein. Schwarzkupfer wird daher als Anodenmaterial nur noch bei grosser Reinheit angewendet. Meistens wird es vorher raffinirt. Ebenso muss unreines Converterkupfer vor der Verwendung zu Anodenplatten raffinirt werden.

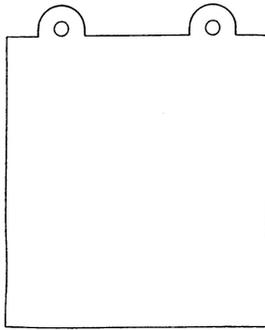


Fig. 259.

Die Dicke der Anodenplatten beträgt 0,015 bis 0,038 m, ihre Länge durchschnittlich 1 m, ihre Breite 0,5 bis 0,6 m. Soll eine Anode aus mehreren Platten bestehen, wie bei den gegen 2 m breiten und über 1,50 m tiefen Bädern von Thofehn, so ändern sich die Abmessungen. So besitzen bei Thofehn die Einzelanoden, welche zu je dreien an einer Anodenschiene befestigt sind, je 0,6 m Länge, 0,6 m Breite und, 0,02 m Dicke.

Die Anoden werden gewöhnlich vermittelt Ohren an den zwei oberen Ecken derselben an den Anodenleitungsstangen aufgehängt. Diese Ohren erhalten sie beim Guss. Eine andere Art der Befestigung derselben ist die vermittelt Haken an einer Metallschiene, wie sie beim Moebius-Verfahren der elektrolytischen Silbergewinnung erläutert ist. In diesem Falle werden beim Giessen die entsprechenden Löcher für die Haken ausgespart (Fig. 259).

Die Kathoden sind dünne Kupferbleche, welche am besten aus Elektrolytkupfer bestehen. Ihre Dicke beträgt gegen 0,3 mm und darunter. Bei Thofehn besteht eine Kathode aus 6 an einer Schiene aufgehängten Einzelkathoden von 0,60 m Länge, 0,20 m Breite und 0,2 mm Dicke. Die

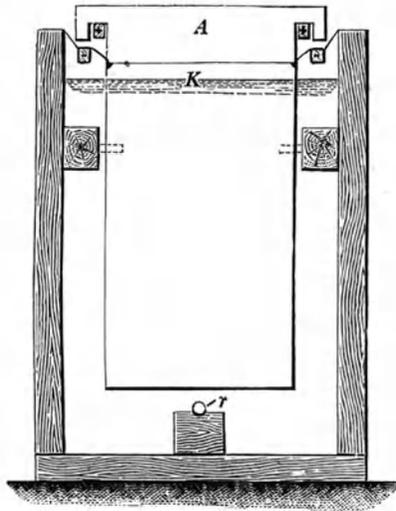


Fig. 260.

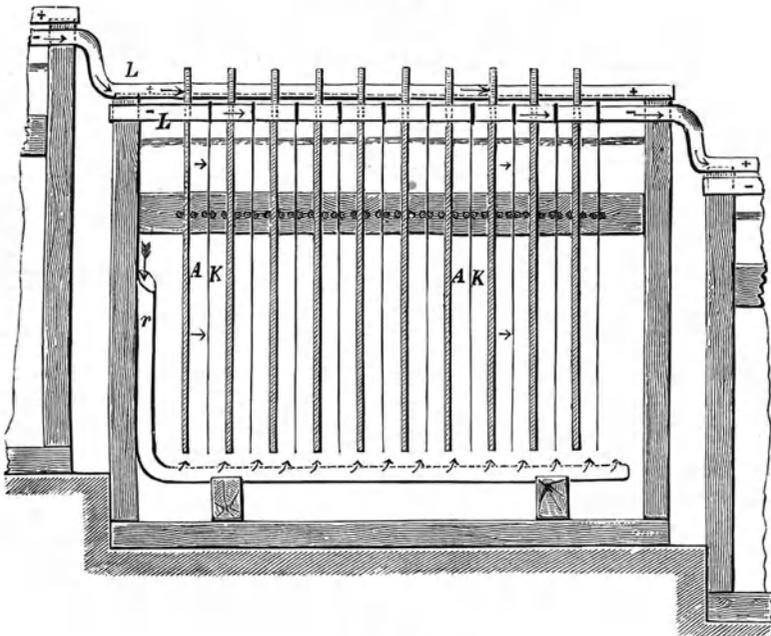


Fig. 261.

Kathoden werden mit Hülfe von Kupferblechstreifen (von 2 mm Dicke und 2 cm Breite) an der Kathodenleitstange befestigt. Die Verbindungsstellen müssen über dem Flüssigkeitsspiegel liegen oder durch einen Paraffinüberzug gegen die Einwirkung der Flüssigkeiten geschützt sein.

Um den Kupferniederschlag in Plattenform leicht von den Kathoden entfernen zu können, bestreicht man sie mit Petroläther oder Oel, oder Paraffin und überzieht ihre Ränder mit Paraffin.

Die Leitungsstangen, an welchen die Elektroden aufgehängt werden, bestehen aus Elektrolytkupfer und laufen über die Bäder hin. Sie besitzen einige Centimeter Stärke und sind so anzuordnen, dass jede Elektrode ohne Weiteres entfernt und durch eine neue ersetzt werden kann.

Ist die Zahl der Anoden in einem Bade =  $n$ , so muss die Zahl der Kathoden =  $n + 1$  betragen.

Der Abstand der Elektroden von einander beträgt erfahrungsgemäss am besten 5 cm.

Die Bäder werden hintereinander geschaltet.

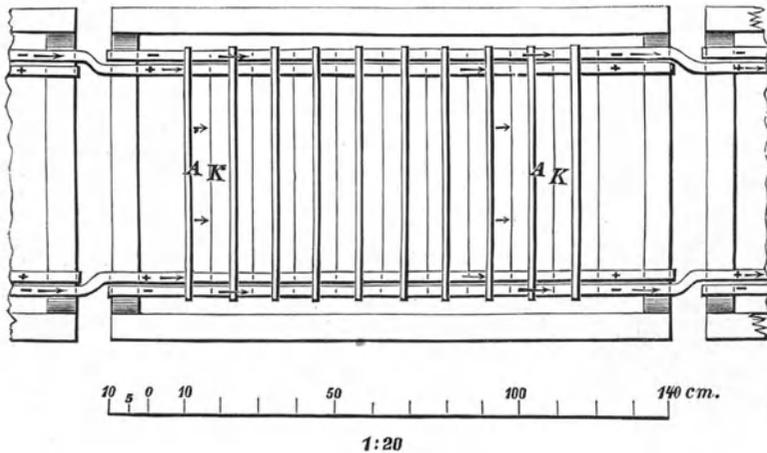


Fig. 262.

Die allgemeine Einrichtung eines Bades, wie es in älteren Anlagen zu finden ist, ergibt sich aus den Figuren 260 bis 262. L L sind die kupfernen Leitungsstangen, an welchen die Anodenplatten A und die Kathodenbleche K abwechselnd aufgehängt werden. Die Anodenstangen sind mit + bezeichnet, die Kathodenstangen mit —. Der Weg des elektrischen Stromes ist durch horizontale Pfeile angedeutet. An jeder Längswand des Bades ist eine Holzplatte befestigt, in welche Holzpflöcke eingesetzt sind. Die letzteren halten die einzelnen Elektrodenplatten zur Vermeidung von Kurzschlüssen in dem richtigen Abstände. Der Elektrolyt füllt die Zellen fast bis zur Höhe der untersten Leitungsstangen. Die Art der Hintereinanderschaltung der Bäder, welche bei den neueren Anlagen auf einfachere Weise bewerkstelligt wird, ist aus den Figuren 261 und 262 ersichtlich.

Die Einrichtung eines Bades auf der Anlage der Gebrüder Borchers

zu Goslar ergibt sich aus den Figuren 263, 264, 265<sup>1)</sup>. (Die Leitung der Flüssigkeiten findet zur Zeit auf eine vortheilhaftere weiter unten beschriebene Art statt.)

P sind die Anoden, Q die Kathoden. Die Bäder sind mit Blei ausgelegte Holzkästen aus pitch-pine-Holz. Das Bleiblech ist über den Rand des betr. Kastens umgebogen. Auf den Rand über das Bleiblech ist ein Holzrahmen V gelegt, um die zwei Kupferblechstreifen darstellenden Stromleitungen (+) und (−) zu isoliren. Das Holz des Rahmens ist mit Oel oder anderen Flüssigkeiten, welche das Ansaugen von Wasser verhindern,

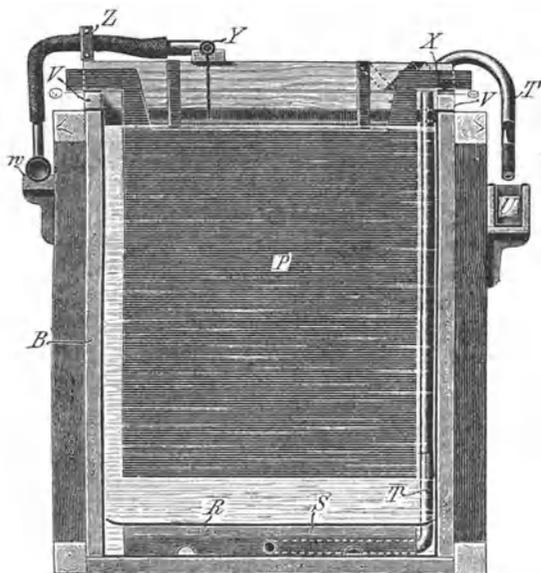


Fig. 263.

getränkt. Von den Kathodenleitungen werden die an den Ohren in die Bäder einzuhängenden Anoden durch eine Gummilage X (Fig. 263 rechts oben) isolirt.

Vor den Anoden wird das heberförmige Bleirohr T (zum Abfließen lassen des Elektrolyten) und der auf einem Holzgestelle ruhende, eine aufgebogene Bleiplatte darstellende Teller R zum Aufsammeln des Anodenschlammes in das Bad eingeführt.

Die Kathoden werden mit Hilfe von 2 Haken aus Kupferblech an Holzleisten aufgehängt. Das Kupferblech des einen Hakens (siehe rechts Fig. 264) ist erheblich länger als das des anderen Hakens. Dasselbe wird mehrere Male um die Holzleiste herumgewickelt und dann an die Kathodenleitung (−) angelegt, wodurch die leitende Verbindung der Ka-

<sup>1)</sup> Borchers, Elektrometallurgie 1896, S. 181.

thode mit der ersteren bewirkt ist. Die Bäder sind in einfacher und zweckmässiger Weise, wie aus dem Schema Fig. 266 ersichtlich ist, hintereinandergeschaltet. Diese Art der Schaltung wird gegenwärtig grundsätzlich angewendet.

Bei Thofehn<sup>1)</sup> wird die zuerst erwähnte Art der Hintereinanderschaltung der Bäder angewendet. Im Interesse einer geeigneten Circulation des Elektrolyten sind die Bäder zu Reihen angeordnet. Eine Bäderreihe besteht aus 5 bis 6 nebeneinander gestellten Bädern, welche der Elektrolyt nacheinander durchfliesst. Zwei derartiger Reihen befinden sich auf einem gemeinschaftlichen Unterbau. Der Strom geht nun vom

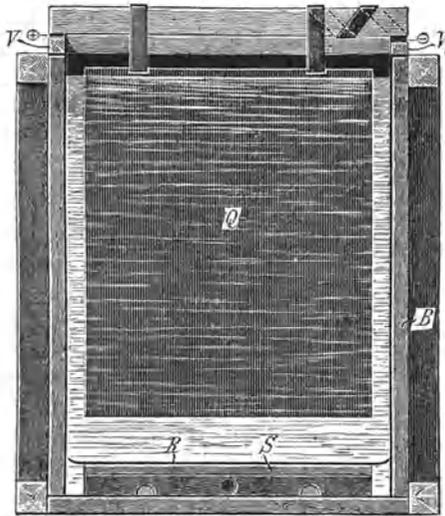


Fig. 264.

ersten Bade der ersten Reihe zum ersten Bade der benachbarten zweiten Reihe, dann zum zweiten Bade der zweiten Reihe, dann zum zweiten Bade der ersten Reihe und so fort.

Eine lebhaftere Bewegung des Elektrolyten ist, wie oben dargelegt, für den Erfolg der Elektrolyse von der grössten Wichtigkeit. Man hebt denselben mit Hülfe von Druckluft oder von Pumpen aus Hartblei in ein Hochreservoir und lässt ihn aus demselben den Bädern zufließen. Aus den Bädern entfernt man die Lauge mit Hülfe von Abflussröhren oder Hebern aus Blei. Die Circulation der Lauge (des Elektrolyten) kann nun so erfolgen, dass sie durch alle Bäder oder nur durch einzelne Gruppen von Bädern fliesst, oder so, dass sie nur in einem einzigen Bade verbleibt und in demselben bewegt wird. Im ersteren Falle nimmt während der Circulation der Gehalt an Säure sowohl wie an Kupfer ab, was im letzten

<sup>1)</sup> Zeitschr. des Vereins deutscher Ingen. 1898, S. 1120.

Falle nicht geschieht. Es verdient daher das Circulirenlassen der Lauge in einem und demselben Bade den Vorzug. Im Interesse einer bequemen Circulation der Lauge werden im ersten Falle die Bäder treppenförmig angeordnet, wie aus einer in den Figuren 267 und 268 im ungefähren Maassstabe von 1 : 200 dargestellten Anlage ersichtlich ist. Es

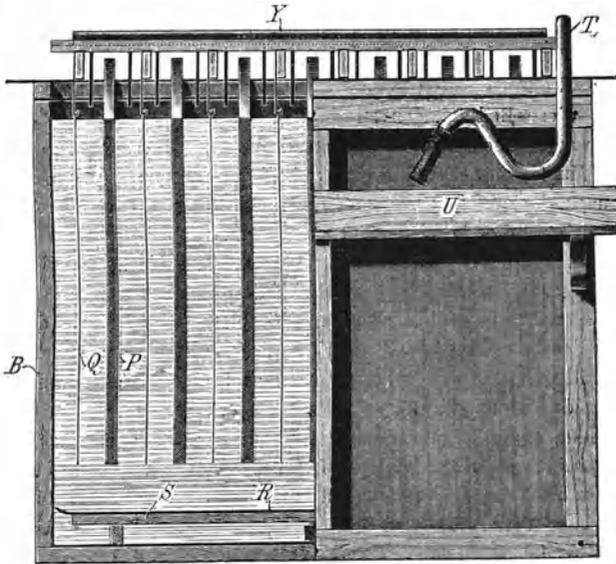


Fig. 265.

sind hier 2 Reihen von Bädern vorhanden. Die Lauge fliesst hier aus dem Sammelgefässe B durch Rohrleitungen aus Blei bis über den Boden der beiden obersten Bäder und tritt aus den durchlöchernten, horizontal liegenden Enden der Rohre aus. Aus den obersten Bädern fliesst die Lauge in der nämlichen Weise in die nächst unteren Bäder und gelangt

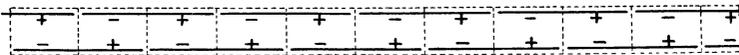


Fig. 266.

schliesslich aus den tiefsten Bädern in den Sammelbehälter B', aus welchem sie durch die Pumpe P wieder in den oberen Sammelbehälter gehoben wird, um von Neuem die Bäderreihen zu durchlaufen. M ist die Betriebsdampfmaschine, deren Kraft durch Riemen der Dynamomaschine D zugeführt wird. Der Weg des elektrischen Stromes von den Klemmschrauben der Maschine aus durch den Stromkreis ist durch Pfeile angedeutet.

Bei Thofehn<sup>1)</sup> sind 5 bis 6 Bäder hintereinandergestellt und zwei

<sup>1)</sup> Zeitschr. des Vereins deutscher Ingen. 1898, S. 1120.

solcher Reihen auf einem gemeinschaftlichen Unterbau angeordnet. Die Bäderreihen sind etwas geneigt aufgestellt, so dass die Lauge, nachdem sie die Bäder durchflossen hat, in einem Canal nach dem Sammelbrunnen gelangt.

Auf dem Werke der Gebrüder Borchers zu Goslar circulirt die Lauge nur in einem einzigen Bade. Bei dem älteren Verfahren, welches gegenwärtig durch ein besseres verdrängt ist, geschah das Füllen und Entleeren der Bäder, welche sämmtlich in einem Niveau stehen, durch den Lauge-

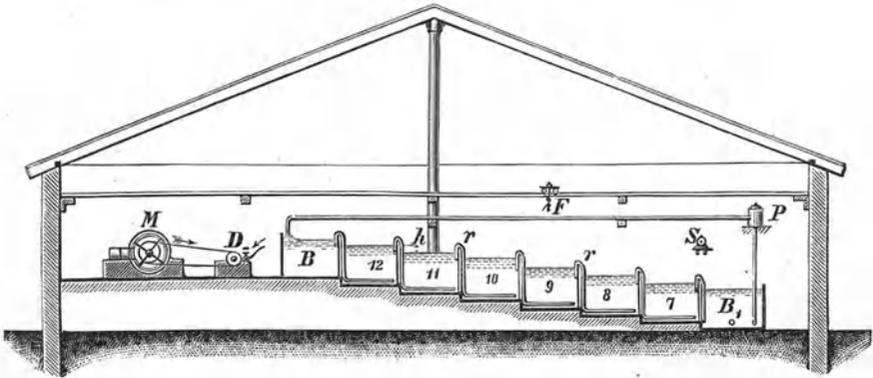


Fig. 267.

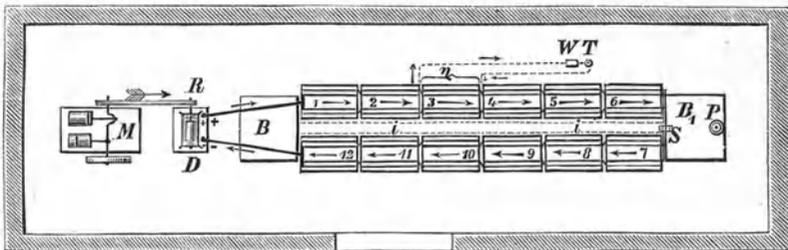


Fig. 268.

strom selbst. Derselbe floss aus einem hochstehenden Behälter in die Hauptleitung W (Fig. 263) und dann durch einen mit Quetschhahn versehenen Kautschuckschlauch in ein über jedem Bade angebrachtes Vertheilungsrohr Y, aus welchem die Flüssigkeit durch eine Reihe nach unten gerichteter dünner Rohre (Fig. 265) in das Bad gelangte. Der Austritt der Lauge aus dem Bade erfolgte durch den unter dem Bleiteller am Boden einmündenden Heber X in das Gerinne Z, welches sie in unter dem Hochbehälter befindliche Sammelkästen leitete.

Bei der vollständigen Entleerung der Bäder oder im Falle des Undichtwerdens derselben liess man die Flüssigkeit durch im Boden des

Arbeitsraumes angebrachte Gerinne in einen besonderen Sammelbehälter fließen. Aus den verschiedenen Sammelbehältern konnten die Laugen in den Vertheilungsbehälter gepumpt und von demselben aus in den Betrieb zurückgeleitet oder den Reinigungs- oder Zugutmachungsapparaten für die abgesetzte Lauge zugeführt werden.

Gegenwärtig geschieht die Laugencirculation und auch gleichzeitig die Reinigung der Lauge auf den Werken der Gebrüder Borchers durch eine zuerst von Werner Siemens und später unabhängig hiervon von den

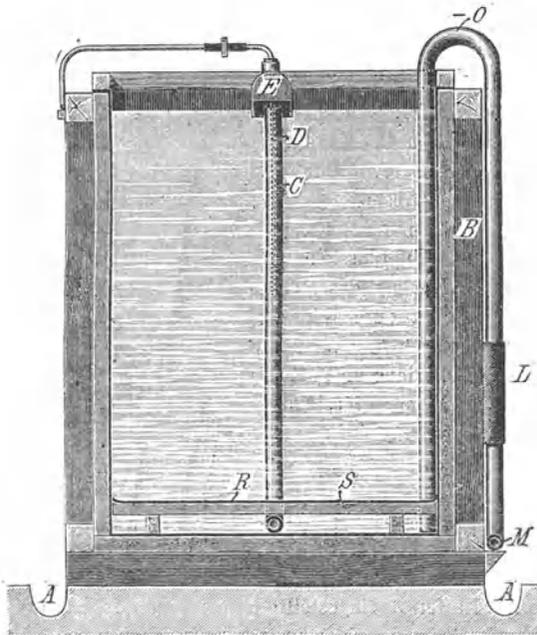


Fig. 269.

Gebrüder Borchers erfundene Einrichtung, welche auf der Verminderung des spec. Gewichtes eines Theiles der im oberen Theile des Bades befindlichen Lauge durch Einblasen eines dünnen Luftstroms in dieselbe beruht. Diese Einrichtung ist aus den der Elektrometallurgie von Borchers entnommenen Figuren 269 und 270 ersichtlich. Die Laugencirculation erfolgt in einem und demselben Bade. C ist ein vom Flüssigkeitsspiegel bis auf den Boden des Bades geführtes und unter den Sammelsteller für den Anodenschlamm reichendes Bleirohr. Ueber der oberen Mündung desselben ist eine Bleihaube E angebracht. Durch einen das obere Ende derselben verschliessenden Stöpsel ist ein Glasrohr D, welches in eine feine Spitze ausgezogen ist und nicht ganz bis zur oberen Hälfte der Höhe des Bades reicht, hindurchgesteckt. Durch das Glasrohr wird ein Luftstrom in die im Bleirohre befindliche Lauge eingeblasen. Die einge-

blasene Luft vertheilt sich in der Gestalt feiner Bläschen in der Lauge und vermindert dadurch das spec. Gewicht der über dem unteren Ende des Glasrohres befindlichen Flüssigkeitssäule. Dieselbe wird daher von der ausserhalb des Rohres im Bade befindlichen schwereren Laugensäule in die Höhe gedrückt und fliesst am oberen Ende des Rohres aus, um sich in der Lauge des Bades zu vertheilen. Es strömt nun, solange das Einblasen der Luft währt, am unteren Ende des Bleirohres Lauge in dasselbe ein und am oberen Ende desselben aus. Da die Luft die Flüssigkeit ruhig und gleichmässig durchdringt, so ist auch die Circulation der Lauge eine vollständig gleichmässige. Die Flüssigkeit wird nur dann aus den

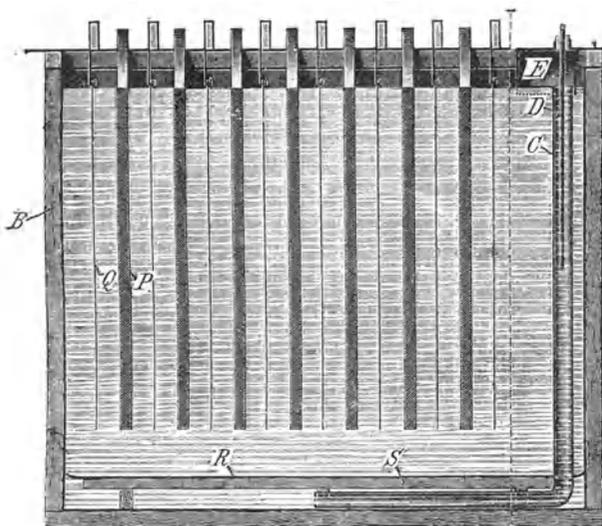


Fig. 270.

Bädern entfernt, wenn sie abgesetzt werden soll. Das Füllen sowohl wie das Entleeren der Bäder erfolgt mit Hülfe einer Rohrleitung M, welche mit jedem einzelnen Bade durch einen Heber O verbunden ist. Dieser Heber ist durch einen Kautschukschlauch L mit einem Stutzen der Rohrleitung verbunden. Während des Betriebes wird der Kautschukschlauch durch eine Klemmschraube geschlossen, so dass elektrische Zweigleitungen durch die Laugenströme nicht eintreten können. Der Zufluss der Lauge zu den Bädern erfolgt von einem höher gelegenen Behälter aus, in welchen die Flüssigkeit durch Druckluft eingeführt wird. Das Entleeren der Bäder geschieht durch Einsaugen der Flüssigkeit durch die gedachten Heber und die Leitung M in ein (als Druckfass dienendes) Gefäss.

Die Gesamtanlage mit den Einrichtungen zur Leitung der Laugen ist aus den Figuren 271, 272 und 273 ersichtlich. k ist ein Druckfass. d ist ein Behälter für die frische Lauge. Dieselbe wird in das Druck-

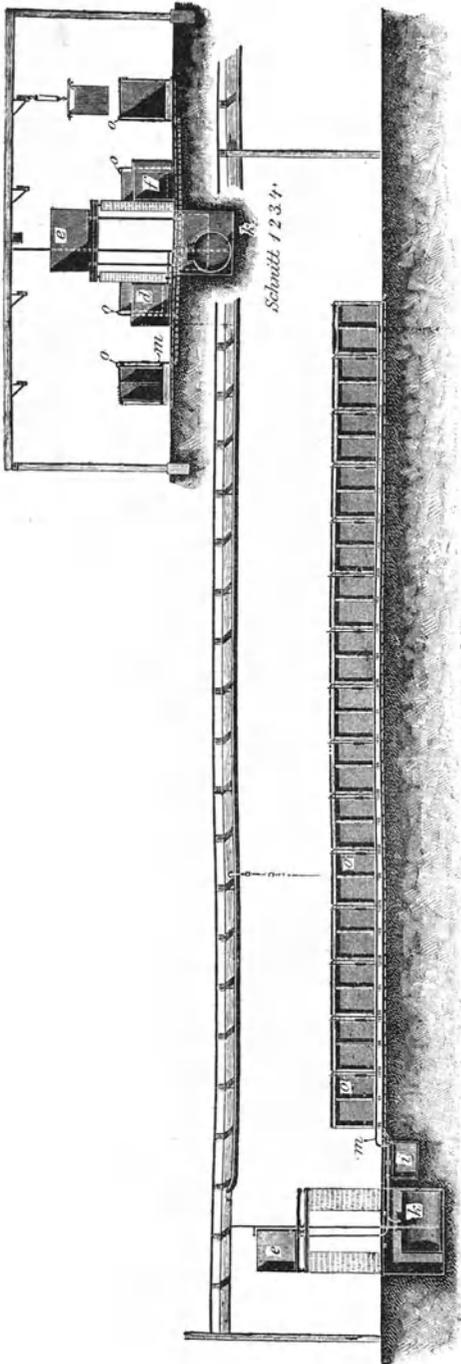


Fig. 271 und 273.

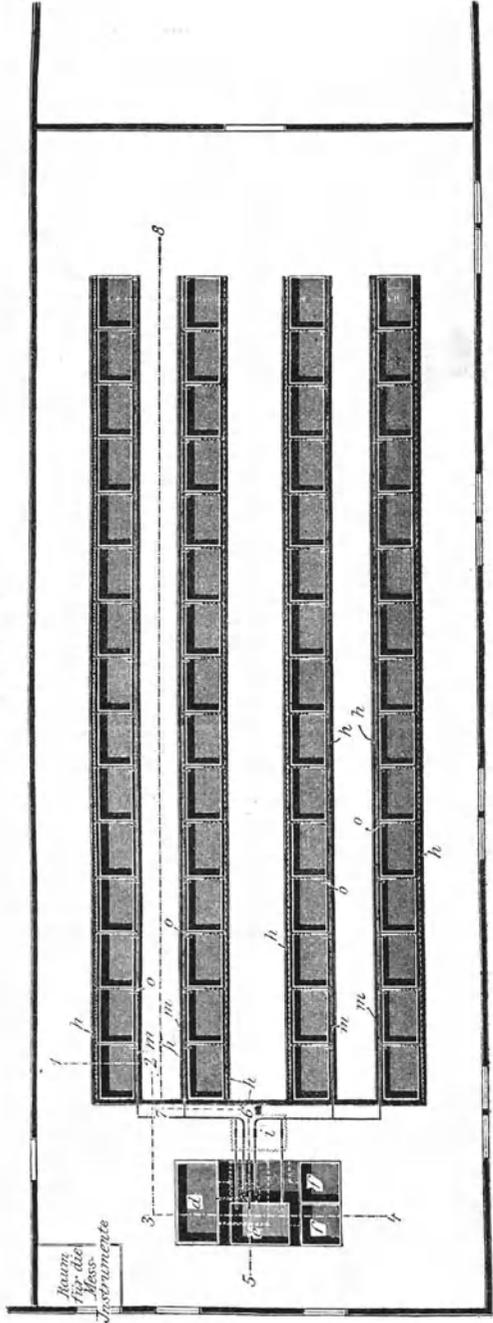


Fig. 272.

fass k eingeführt und dann durch Druckluft in den Vertheilungsbehälter e gedrückt, aus welchem sie durch die Rohrleitungen m und die Heber o in die einzelnen Bäder gelangt. Durch dieses Druckfass wird auch mit Hilfe der Heber o und der Rohrleitungen m die aus den Bädern zu entfernende Lauge angesaugt und den Apparaten zur Reinigung oder Zugutmachung derselben zugeleitet. h sind Gerinne im Fussboden zum Auffangen von Laugen, welche beim Lecken der Bäder entweichen. Dieselben führen die Laugen in einen Behälter i, welcher mit dem Druckfass in Verbindung steht. f sind Kästen zum Auswaschen des Anodenschlammes.

Die Zusammensetzung des Elektrolyten an betreffend, so ist dieselbe erfahrungsmässig am besten 50 g concentrirte Schwefelsäure und 150 g Kupfervitriol ( $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ ) mit 38 g Kupfer im Liter. Keller<sup>1)</sup> giebt 16% Kupfersulfat (Kupfervitriol) und 6% freie Schwefelsäure an. Thofehn (Borchers, Elektrometallurgie, S. 189) empfiehlt für Schwarzkupferanoden bei 30 Amp./qm Stromdichte eine Lösung mit 15% Kupfervitriol und 5% Schwefelsäure, bei 50 Amp./qm eine Lösung von 20% Kupfervitriol und 5,5% Schwefelsäure, für Converterkupfer und 60 Amp./qm eine Lösung von 25% Kupfervitriol und 6% Schwefelsäure. (Am besten leitend ist eine Lösung mit 25% Schwefelsäure, aber schon bei 13% fängt die Polarisation in Folge der Zersetzung derselben an.) Am wirksamsten ist der Elektrolyt, wenn er auf 40° bis 50° erwärmt ist.

Nun nimmt, wie oben dargelegt ist, der Elektrolyt Verunreinigungen des Kupfers auf, welche, wenn sie nicht rechtzeitig entfernt werden, sich auf den Kathoden niederschlagen und das an denselben erhaltene Kupfer unbrauchbar für die Herstellung von Leitungsdraht machen. Dabei wird der Elektrolyt allmählich neutral.

Keller<sup>1)</sup> giebt den Gehalt des Anodenkupfers und des zur Elektrolyse verwendeten Elektrolyten an Wismuth, Arsen und Antimon nach einer Dauer der Elektrolyse von 47 Tagen an wie folgt:

	Wismuth %	Antimon %	Arsen %
Anodenkupfer . . .	0,0320	0,0651	0,0586
Elektrolyt . . . .	0,0174	0,0555	0,0362

Zum Freihalten des Elektrolyten von Verunreinigungen wird entweder ein Theil desselben zeitweise aus den Bädern und dem Betriebe entfernt, abgesetzt und durch frisch bereitete Lauge ersetzt, oder man entfernt die schädlichen Elemente aus dem Elektrolyten und verwendet ihn dann von Neuem. Der aus dem Betriebe entfernte Theil des Elektrolyten wird auf Kupfervitriol, Kupfer und anderweite Nebenerzeugnisse verarbeitet.

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, S. 237.

Nach Titus Ulke<sup>1)</sup> steht die periodische Entfernung eines Theiles des Elektrolyten in Baltimore, Newark, Perth Amboy und Chicago in Anwendung.

In Baltimore beträgt die herausgezogene Menge des Elektrolyten  $\frac{1}{5}$  von der Gesamtmenge desselben. Durch die dem verbliebenen Elektrolyten zugesetzte neue Lösung werden die Verunreinigungen soweit unschädlich gemacht, dass sie sich an der Kathode nicht ausscheiden. Der aus dem Betriebe entfernte Elektrolyt wird auf Kupfervitriol verarbeitet. (Derselbe ist zu unrein, um wieder im Betriebe verwendet zu werden; hierzu bedarf er des Umkrystallisirens.) Aus der Mutterlauge wird das Kupfer durch Eisen ausgefällt.

Auf dem Werke zu Newark werden aus den aus dem Betriebe herausgezogenen Laugen die Vitriole von Kupfer, Nickel und Eisen auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge soll man darauf durch Abkochen Arsenige Säure und Schwefelsäure gewinnen.

Auf dem Werke zu Chicago scheidet man zuerst Kupfervitriol aus dem Elektrolyten aus und dampft dann die Mutterlauge bis zum Auskrystallisiren eines Gemisches von Kupfervitriol und Arseniger Säure ein. Die hierbei verbliebene Mutterlauge wird auf Schwefelsäure verarbeitet. Das Gemisch von Kupfervitriol und Arseniger Säure wird mit so viel Wasser behandelt, dass sich der Kupfervitriol löst, die Arsenige Säure aber im Rückstande verbleibt. Die Kupfervitriollauge wird in den Betrieb zurückgeführt.

In Perth Amboy wird die Lauge in mit Blei ausgekleideten Kasten unter Dampf- und Luftzuführung mit Kupferabfällen gekocht, wodurch sie unter Erhöhung ihres Kupfergehaltes neutralisirt wird. Aus der heissen Lauge wird dann der Kupfervitriol auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge fällt man durch Eisen zuerst Kupfer und dann ein Gemenge von Arsen und Kupfer mit gegen 60% Arsen, welches zur Herstellung von grünen Farbstoffen und von Arseniger Säure geeignet sein soll.

Das Ausfällen der Verunreinigungen aus dem Elektrolyten hat man nach verschiedenen, zum Theil geheim gehaltenen Verfahren versucht, von welchen sich indess viele nicht bewährt haben. So sollen das Kochen der Lauge mit Metazinnssäure, das Filtriren der Lauge durch eine Schicht von Kupferoxydul, das freie Einblasen von Luft in die Lauge zur Oxydation gewisser Bestandtheile derselben, sowie Combinationen dieser Methoden keine günstigen Ergebnisse geliefert haben.

In Chicago hat man das Anodenkupfer mit Zinn in dem Verhältnisse von 25 Pfund Zinn auf 1 t Kupfer legirt, um das arsensaure Kupfer zu im Elektrolyten unlöslichem, arsenigsauerm Kupfer zu reduciren und dadurch das Ausscheiden des Arsens an den Kathoden zu verhindern. Dieses Verfahren, welches die Kathoden glatter und geschmeidiger macht,

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie, Jahrgang 1897/98, Heft 13, S. 312.

hat sich aber nur beim Vorhandensein grösserer Mengen von Arsen im Elektrolyten als vortheilhaft erwiesen.

Das in Anaconda angewendete, geheim gehaltene Verfahren soll, wie man glaubt, darin bestehen, dass zuerst durch oxydirtes Kupfer aus der Lauge Antimon und Wismuth und dann durch das Einblasen von Luft in die nun neutral gewordene Lösung die übrigen verunreinigenden Bestandtheile zum Theil ausgefällt werden. Thofehn<sup>1)</sup> sagt hierüber nur, dass die Lauge, nachdem sie die Bäder durchlaufen und eine gewisse Menge von Verunreinigungen aufgenommen hat, in einen Sammelbrunnen geleitet und aus demselben mit Hülfe von Pumpen in Filterpressen gedrückt wird, welche mit billigen Chemikalien gefüllt sind und sie wieder gebrauchsfähig machen.

Als beste Art der Reinigung des Elektrolyten von Arsen und Antimon führt Ulke<sup>2)</sup> das Ausscheiden dieser Elemente durch den elektrischen Strom in besonderen Bädern mit Anoden aus Blei und Kathoden aus Kupfer an. Die Stärke des Stromes ist hierbei so zu bemessen, dass Arsen, Antimon und Kupfer, nicht aber das Eisen, aus dem Elektrolyten ausgefällt werden. Die so gänzlich von Arsen und Antimon befreite saure Lösung wird durch Zusatz von Kupfervitriol wieder auf die normale Zusammensetzung des Elektrolyten zurückgebracht und dann im Betriebe so lange verwendet, bis sie sich im Eisen soweit angereichert hat, dass die Kathoden rau werden oder sich schwärzen. Alsdann wird sie aus dem Betriebe herausgenommen und auf Kupfervitriol verarbeitet. Der Arsen-Antimon-Kupfer-Niederschlag, welcher 40 bis 60% Kupfer enthält, wird auf sogen. Cake Copper oder auf solche Kupfersorten verarbeitet, welche zur Herstellung von Arsen-Antimon-Kupfer-Legirungen dienen.

Das Mansfelder Bodenkupfer (bottoms) ist frei von Antimon, Wismuth und Zinn, enthält aber Arsen, Nickel, Kobalt, Eisen und Zink, welche Elemente in den Elektrolyten gehen. Die Reinigung des letzteren von Arsen geschieht, da das Arsen in der Spannungsreihe dem Kupfer sehr nahe steht und sich bei grösserer Stromdichte als 40 Amp./qm mit dem Kupfer schwammförmig niederschlägt, durch den elektrischen Strom. Aus der Lauge werden alsdann die Vitriole von Nickel, Kobalt etc. durch Auskrystallisirenlassen gewonnen, worauf dieselbe nach vorgängigem Ansäuern mit Schwefelsäure wieder in den Betrieb geht. Das schwammförmige Kupfer wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche dasselbe unter Zurücklassen des Arsens löst<sup>3)</sup>.

Eine sehr wirksame Reinigung der Laugen von Arsen und Eisen, und theilweise auch von Wismuth und Antimon, findet bei dem oben angegebenen Verfahren der Laugencirculation der Gebrüder Borchers durch

---

1) Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1898, S. 1120.

2) l. c.

3) A. Brand. Metallhüttenkunde in Dammer's Chem. Technologie, S. 35.

Einblasen eines feinen Luftstrahls in die Lauge Statt<sup>1)</sup>. Eisen und Arsen fallen hierbei schon in saurer Lauge als Ferriarseniat aus. Wismuth und Antimon fallen bei abnehmendem Säuregehalte des Elektrolyten ebenfalls aus und bleiben theilweise ungelöst im Anodenschlamm zurück. Während beim directen, freien Einblasen von Luft in den Elektrolyten der letztere bald in eine chocoladenartige, braune Flüssigkeit verwandelt wird, geht bei dem Verfahren der Gebrüder Borchers die Fällung so ruhig vor sich, dass die Laugen vollständig klar bleiben und der Niederschlag sich auf dem Anodenschlamm - Teller absetzt. Sind Antimon und Wismuth im Anodenkupfer nicht vorhanden, so fällt die Reinigung der Laugen ausserhalb der Bäder bzw. das Regeneriren derselben überhaupt fort. Beim Vorhandensein dieser Elemente degegen, deren Ausfallen im Bade durch Erwärmung der Laugen sehr begünstigt wird, ist ein zeitweises Reinigen des Elektrolyten ausserhalb der Bäder und das Absetzen eines Theiles desselben nicht zu umgehen. Da die Sättigung desselben mit Antimon- und Wismuth-Verbindungen indessen erst nach längerer Benutzung desselben eintritt, so ist das Herausziehen desselben aus den Bädern erst in viel längeren Zwischenräumen erforderlich, als bei den anderen Arten der Reinigung. Die Reinigung von Antimon und Wismuth besteht darin, dass er in einem besonderen Gefässe durch ein Dampfstrahlgebläse erwärmt und mit Luft aufgerührt, durch Kupferoxyd oder basische Kupferverbindungen filtrirt wird. Das Filtrat wird zum Theil in die Bäder zurückgeführt, zum Theil wird es auf Kupfervitriol verarbeitet.

Für hohe Stromdichten ist ein reines Anodenkupfer erforderlich und das Reinhalten des Elektrolyten eine Hauptbedingung für den Erfolg. Man verwendet deshalb in diesem Falle am vortheilhaftesten raffinirtes Kupfer oder sehr reines Converter-Kupfer.

Das von den Gebrüdern Borchers angewendete Verfahren des Reinhaltens des Elektrolyten lässt gleichfalls hohe Stromdichten (100 Amp./qm) zu, ohne dass das niedergeschlagene Kupfer irgend welche nachtheiligen Eigenschaften aufweist.

Durch die Anwendung hoher Stromdichten wird gegenüber niedrigen Stromdichten eine ganz erhebliche Verkleinerung der Anlage, eine Verminderung der Menge des in den Bädern erforderlichen Kupfers und eine Verringerung der Arbeitslöhne ermöglicht.

Obwohl der Kraftverbrauch ein grösserer ist, so wird dieser Nachtheil doch bei Weitem durch die gedachten Vortheile überwogen, wie sich aus der nachstehenden, von der Firma Siemens & Halske aufgestellten vergleichenden Zusammenstellung<sup>2)</sup> der Betriebskosten für die Erzeugung von 1 t Kupfer täglich in Deutschland bei Stromdichten von 30 und von 100 Amp./qm ergibt.

---

<sup>1)</sup> Borchers, Elektrometallurgie, S. 187.

<sup>2)</sup> Borchers, Elektrometallurgie, S. 188.

Tägliche Betriebskosten bei 1 t täglichem Kupferertrag.	bei 30 Ampère Stromdichte		bei 100 Ampère Stromdichte	
	Mk.	Pfg.	Mk.	Pfg.
Arbeitskraft (1 Pferdekraftstunde 5 Pfg.) . . . . .	17	—	30	—
Arbeitslöhne : . . . . .	30	—	15	—
Kupferzinsen (5%) . . . . .	15	60	4	80
Amortisierung der elektrischen Anlage (10%) . . . . .	8	30	4	15
Kosten der Erwärmung der Bäder (250 kg Kohlen)	—	—	5	—
Kosten der Regenerierung der Lauge . . . . .	4	—	—	—
	74	90	58	95

Hiernach stellen sich die Betriebskosten bei einer Stromdichte von 100 Amp./qm um 20% niedriger als bei einer Stromdichte von 30 Amp./qm.

Wie aus der Tabelle auf Seite 364 ersichtlich, wendet man in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika allgemein hohe Stromdichten an. Thofehn arbeitet mit Stromdichten von 150 — 250 Amp. pro qm Kathodenfläche und erwärmt den Elektrolyten auf 40 — 50°. Sobald der Elektrolyt eine gewisse Menge von Verunreinigungen aufgenommen hat, wird er ausserhalb der Bäder aus einem Sammelbrunnen durch mit geheim gehaltenen Chemikalien besetzte Filterpressen gedrückt. In 1 Ampère-Stunde wird 1 g Kupfer niedergeschlagen.

#### Einrichtung der Anlagen bei Hintereinanderschaltung der Elektroden.

Von den Einrichtungen mit hintereinander geschalteten Elektroden sind das System Stalman, das System Hayden, das System Smith und das System Randolph zu nennen. Wie schon erwähnt, ist gegenwärtig nur noch die Hayden-Einrichtung auf einem Werke der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika im Betriebe.

Allen diesen Systemen liegt die Volta'sche Säule zu Grunde.

Bei dem System Stalman, welches gegenwärtig nicht mehr angewendet wird, sind noch besondere Kathodenbleche vorhanden. Die erste Anode und die letzte Kathode eines jeden Bades sind für sich aufgehängt, während die zwischen denselben befindlichen Elektroden zu von einander unabhängigen Paaren vereinigt sind. Jedes dieser Paare besteht aus einer Kathodenplatte und einer Anodenplatte, deren einander zugekehrte Seitenflächen durch eine Isolirschiicht von Glas, Asbest oder Luft von einander getrennt sind, während sie andererseits durch Schrauben oder durch Stangen und Streifen von Kupfer leitend mit einander verbunden sind. Der Strom geht zuerst zur ersten selbstständig für sich aufgehängten Anode, tritt dann durch den Elektrolyten nach der Kathode des ersten Elektrodenpaares, gelangt durch die leitende Verbindung nach der mit derselben verbundenen Anode, tritt von dieser durch den Elektrolyten nach der Kathode des

zweiten Paares, gelangt durch die leitende Verbindung nach der Anode des zweiten Paares, tritt durch den Elektrolyten nach der Kathode des dritten Paares und gelangt so weiter bis in die selbstständig für sich aufgehängte Kathode am Ende des Bades. Von hier aus geht der Strom bei hintereinander geschalteten Bädern nach der ersten Anode des folgenden Bades, während er bei parallel geschalteten Bädern nach dem negativen Pol der Dynamomaschine zurückkehrt. Die Verbindung der Anoden und Kathoden der einzelnen Elektroden-Paare ist aus den Figuren 274 und 275 ersichtlich. E ist die Kathodenplatte, C die Anodenplatte. In Fig. 274 ist die Verbindung durch kupferne Bolzen, in Fig. 275 durch Kupferstangen F und durch Kupferstreifen bewirkt. Der Zwischenraum zwischen beiden Platten ist in Fig. 274 durch eine Isolirschrift, in Fig. 275 durch Luft ausgefüllt.

Bei den Systemen Hayden, Smith und Randolph fallen die Kathodenbleche bis auf ein einziges am Ende jedes Bades fort, indem mit Aus-

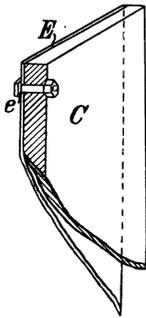


Fig. 274.

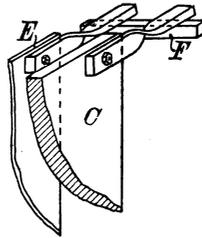


Fig. 275.

nahme dieses Kathodenblechs die in dem Bade angebrachten Kupferplatten auf der einen Seite Kathoden und auf der anderen Seite Anoden sind und nur durch den Elektrolyten in leitender Verbindung stehen.

Bei dem Hayden-System, dem einzigen noch in Anwendung stehenden Series-System, sind die Elektroden, wie beim Multipel-System, senkrecht in die Bäder eingehängt, während sie bei den Systemen von Smith und Randolph horizontal liegen.

Das Hayden-System steht auf einem der grössten Kupferwerke in Amerika, zu Baltimore, in Anwendung. Die Schaltung der Elektroden eines Bades ist aus dem Schema Fig. 276 ersichtlich. a ist die Anode, k die Kathode. Die sämtlichen dazwischen befindlichen Elektrodenplatten p p sind auf der linken Seite Kathoden, auf der rechten Seite Anoden.

Die einzelnen Bäder sind hintereinander geschaltet. Beim Durchleiten des Stromes durch den Stromkreis wandert das Kupfer in der Richtung vom positiven zum negativen Pol, indem es sich an der einen (im

Schema der rechten) Seite der Platten auflöst und an der gegenüber liegenden Seite der nächsten Platte (im Schema der linken) niederschlägt. Es wird also nach Ablauf einer bestimmten Zeit jede Kupferplatte (die beiden Endplatten ausgenommen) in Elektrolytkupfer verwandelt sein. Wollte man nun den Strom noch weiter durchleiten, so würde sich das Elektrolytkupfer wieder auflösen und auf der Nachbarplatte niederschlagen. Der Strom muss daher nach Ablauf einer bestimmten Zeit unterbrochen werden, um das Elektrolytkupfer aus den Bädern herausnehmen zu können.

Damit nun alle Kupferplatten gleichzeitig in Elektrolytkupfer verwandelt werden, müssen sie genau die nämliche Stärke besitzen. Sie müssen ferner in dem nämlichen Abstände von einander aufgehängt sein, damit der Widerstand zwischen ihnen der gleiche ist. Auch muss dieser Abstand zur Verringerung des Widerstandes möglichst klein sein. Die Platten werden in Baltimore durch Walzen von gegossenem Kupfer her-

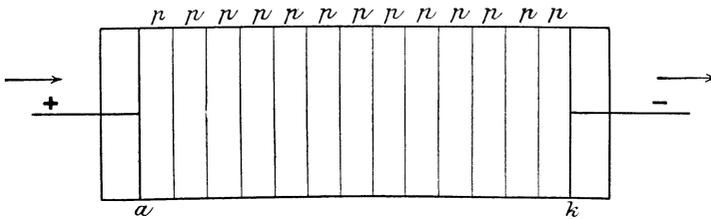


Fig. 276.

gestellt, dann ausgeschnitten und gerichtet. Sie sind 6,4 mm stark, 0,609 m lang und 0,609 m breit. Das zum Walzen verwendete Kupfer muss von guter Qualität sein. Das hier verwendete, aus Erzen von Butte in Montana im Flammofen sowohl wie im Converter erhaltene und dann raffinierte Kupfer, lässt sich gut zu Platten für das Hayden-Verfahren auswalzen. Dasselbe zeigt nach Keller<sup>1)</sup> die nachstehenden Verunreinigungen:

	Blei %	Wismuth %	Antimon %	Arsen %	Selen u. Tellur %
Converter-Kupfer . . . .	0,0082	0,0025	0,0443	0,0068	0,0071
Flammofen-Kupfer . . . .	0,0093	0,0320	0,0651	0,0586	0,0098

Ausserdem enthält es 0,3% Sauerstoff, eine Spur Eisen, 0,002% Nickel, sowie per t 100 Unzen Silber und 0,3 Unzen Gold.

Bekanntlich wird die Walzbarkeit des Kupfers durch einen kleinen Zusatz von Blei am Ende des Raffinirens verbessert.

Nach Keller<sup>2)</sup> soll der Maximalzusatz von Blei, welcher noch auf

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, S. 229.

<sup>2)</sup> The Mineral Industry 1899, S. 235.

die Verbesserung der Walzbarkeit des Kupfers hinwirkt, 0,1% vom Gewichte des Kupfers sein. Kupfer, welches ohne Zusatz von Blei nicht walzbar war, zeigte die nachstehenden Verunreinigungen:

	Blei %	Wismuth %	Antimon %	Arsen %	Selen u. Tellur %	Silber Unzen per t	Gold Unzen per t
I.	0,0069	0,0095	0,0602	0,0312	0,0527	156,30	0,48
II.	Spur	0,0055	0,0370	0,0255	0,0365	172,90	0,60

Kupfer, welches sich auch nach dem Zusatze von Blei nicht walzbar zeigte, hatte die nachstehende Zusammensetzung:

	Blei %	Wismuth %	Antimon %	Arsen %	Selen u. Tellur %	Silber Unzen per t	Gold Unzen per t
I.	0,0558	0,0274	0,1245	0,1160	0,0153	100,60	0,55
II.	0,0073	0,0340	0,1350	0,0582	0,1067	229,40	0,12

Das Walzwerk, zum Walzen des Kupfers, nimmt  $\frac{1}{3}$  der Kraft der ganzen Anlage in Anspruch. Der Abfall an Kupfer beim Walzen kann bei sorgfältigem Betriebe auf 2 bis 3% herabgemindert werden.

Die Bäder dürfen zur Vermeidung von Kurzschlüssen kein Bleifutter besitzen. Die Baltimore Copper Smelting and Rolling Co. benutzt Bäder aus getheerten, schweren Platten von Dachschiefer. Der Abstand der Elektroden von einander ist erheblich kleiner als beim Multipel-System (5 cm). Er beträgt nur 1,60 cm.

Die Zahl der in ein Bad eingehängten Platten ist 140 bis 150. Die Stromdichte beträgt gegen 160 Amp./qm. Die Spannung zwischen den Endplatten eines Bades ist eine hohe und giebt zu Stromverlusten Anlass. Sie hängt von der Zahl der in das Bad eingehängten Platten ab. Nehmen wir die Spannung zwischen 2 benachbarten Platten zu  $\frac{1}{6}$  Volt und die Zahl derselben zu 100 an, so würde die Spannung zwischen den beiden Endplatten  $16\frac{2}{3}$  Volt, bei 150 Platten 25 Volt betragen.

Die über und unter den eingehängten Platten befindliche Schicht des Elektrolyten hat einen geringeren Widerstand als die durch die Platten unterbrochene Schicht desselben. Es wird daher durch die nicht unterbrochenen Schichten des Elektrolyten ein Stromverlust herbeigeführt und es müssen dieselben daher nach Möglichkeit verkleinert werden. Hierbei ist aber darauf zu achten, dass der auf dem Boden abgesetzte Anodenschlamm den unteren Enden der Elektroden nicht zu nahe rückt, weil sonst hier Kurzschlüsse eintreten.

Zur Auflösung der Platten bei der oben angegebenen Stromstärke (160 Amp./qm) sind gegen 12 Tage erforderlich.

Da die Auflösung der Anodenseite der Platten nicht vollständig gleichmäßig vor sich geht, so bleibt stets etwas Anodenkupfer bei dem nieder-

geschlagenen Kathodenkupfer zurück. In Folge dessen tritt, abgesehen von der Verschlechterung der Qualität des Elektrolytkupfers, ein Verlust von Edelmetall ein. Dieser Uebelstand lässt sich zwar durch eine Verlängerung der Elektrolyse beseitigen, indess wird dann auch stets ein Theil des bereits niedergeschlagenen Kupfers wieder aufgelöst und ein zweites Mal niedergeschlagen, wodurch ein unnützer Aufwand an Kraft verursacht wird. In der Regel treten beide Uebelstände zusammen auf, indem ein Theil des Anodenkupfers an der Kathode verbleibt und ein Theil des niedergeschlagenen Kupfers wieder aufgelöst wird.

Die Production des Werkes zu Baltimore beträgt 60 bis 70 Millionen Pfund Elektrolytkupfer jährlich.

Ueber die Zusammensetzung, die Circulation und die Reinigung des Elektrolyten gilt das bei dem Multipel-System Gesagte.

Die Anlage beim Hayden-System ist in Folge der raschen Auflösung des Kupfers kleiner und die Menge des in den Bädern befindlichen Kupfers, der sogen. Kupferstock, ist erheblich geringer als beim Multipel-System. Die Nachtheile des Systems sind bereits erwähnt.

Bei dem System Smith, welches zur Zeit nicht mehr ausgeführt wird (es stand zu Ansonia, Conn., in Anwendung), sind die Platten wagerecht übereinander angebracht, die oberste Platte ist mit dem positiven, die unterste mit dem negativen Pole der Stromleitung verbunden. Es wird also hier die untere Seite der oberen Platte aufgelöst und das Kupfer auf der oberen Seite der nächst unteren Platte niedergeschlagen. Zwischen je 2 Platten ist ein Diaphragma aus Baumwolle angebracht, um die nicht aufgelösten festen Körper zurückzuhalten. Die Circulation des Elektrolyten erfolgt in horizontaler Richtung. Bei der horizontalen Lage der Elektroden lassen sich Störungen im Betriebe nur sehr schwierig ermitteln und beseitigen.

Bei dem System Randolph, welches gleichfalls nicht mehr ausgeführt wird, sind die Platten ebenfalls wagerecht übereinander angebracht, dagegen ist die unterste Platte mit dem positiven und die oberste Platte mit dem negativen Pole der Leitung verbunden. Es wird hier also das Kupfer auf der oberen Seite der Platten aufgelöst und setzt sich auf der unteren Seite der nächst oberen Platten ab. Die nicht aufgelösten Körper bleiben also unten liegen, so dass Diaphragmen nicht erforderlich sind. Die Circulation der Laugen erfolgt in horizontaler Richtung. Auch hier ist das Auffinden und die Beseitigung von Störungen des Betriebes durch die Lage der Elektroden sehr erschwert.

#### Der Anodenschlamm.

Der Anodenschlamm enthält die Edelmetalle des Anodenkupfers, deren Scheidung vom Kupfer neben der Herstellung von Elektrolytkupfer der Zweck der Kupfer-Elektrolyse ist. Ausser Gold und Silber bleiben auch Selen und Tellur bei der Elektrolyse ungelöst.

In den Vereinigten Staaten wird zur Zeit kein Kupfer der Elektrolyse unterworfen, welches unter 30 Unzen Silber in der Tonne enthält. Sobald die Edelmetalle und Verunreinigungen im Anodenkupfer eine bestimmte Höhe erreichen, bleiben sie ganz oder theilweise an der Anode hängen, vermehren den Widerstand des Stromes und verunreinigen den Elektrolyten und das an den Kathoden abgesetzte Kupfer. In solchen Fällen ist es erforderlich, die Anoden durch Abschaben der Ansätze rein zu halten. Da das Abschaben aber eine kostspielige und lästige Arbeit ist, so zieht man es vor, das Kupfer durch Zusammenschmelzen mit an Edelmetallen armem Kupfer auf den geeigneten Gehalt an denselben zu bringen. Die nachstehende Tabelle giebt die Bestandtheile von zwei Kupfersorten an, von welchen, als sie als Anoden verwendet wurden, die Rückstände mechanisch getrennt werden mussten<sup>1)</sup>.

	Blei %	Wismuth %	Antimon %	Arsen %	Selen u. Tellur %	Silber Unzen per t	Gold Unzen per t
I.	0,0028	0,0208	0,3691	1,3200	0,0326	349,90	5,46
II.	0,2990	—	0,1940	0,1740	0,0117	320,70	3,14

Die Zusammensetzung von 2 Arten von Anodenschlamm (bei 250° getrocknet) und des Anodenkupfers, bei dessen Elektrolyse er erhalten wurde, ergibt sich aus den nachstehenden Analysen<sup>1)</sup>:

	Ag %	Au %	Cu %	Pb %	Bi %	Sb %
I. Schlamm .	53,894	0,2959	11,010	0,910	0,930	6,250
I. Anoden- Kupfer . .	0,03432	0,51 Unzen p. t	99,30	0,0093	0,0320	0,0651
II. Schlamm .	55,150	0,198	13,820	2,070	0,340	2,440
II. Anoden- Kupfer . .	0,3444	nicht be- stimmt	99,40	nicht be- stimmt	0,0035	0,0510

	As %	Se %	Te %	Fe %	SO <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> O %
I. Schlamm .	2,107	0,394	1,174	—	5,268	2,365
I. Anoden- Kupfer . .	0,0586	0,0025	0,0075	—	—	—
II. Schlamm .	1,090	0,718	0,892	0,800	10,680	2,604
II. Anoden- Kupfer . .	0,0180	0,0045	0,0056	—	—	—

<sup>1)</sup> Keller, The Mineral Industry 1899, S. 239.

Die weitere Verarbeitung des Anodenschlammes auf Edelmetalle ist weiter unten bei der Gewinnung des Silbers dargelegt.

### Das Elektrolytkupfer.

Das bei der Elektrolyse an den Kathoden niedergeschlagene Elektrolytkupfer ist nicht chemisch rein, sondern enthält immer noch eine kleine Menge von Verunreinigungen, welche aus dem Elektrolyten mit dem Kupfer niedergeschlagen worden sind. Bei dem nach dem Hayden-System gewonnenen Elektrolytkupfer rührt ein Theil der Verunreinigungen auch vom Zurückbleiben von Theilen des Anodenkupfers beim Kathodenkupfer her.

Nach Keller<sup>1)</sup> hatte das reinste demselben bekannt gewordene Elektrolytkupfer noch die nachstehenden Verunreinigungen:

Antimon:	0,00065 %
Arsen:	0,00022 -
Sauerstoff:	0,01 -
Silber:	0,18 Unzen per t.

Das Keller bekannt gewordene unreinste, spröde Elektrolytkupfer hatte die folgenden Verunreinigungen:

Blei:	Spur
Wismuth:	0,0017 %
Antimon:	0,02730 -
Arsen:	0,01045 -
Sauerstoff:	0,05 -
Silber:	0,17 Unzen per t.

Die Verunreinigungen und der Silbergehalt von beim Hayden-System verwendeten Anodenkupfer, sowie des aus dem letzteren erhaltenen markt-gängigen Elektrolytkupfers und schliesslich des vollständig von anhängendem Anodenkupfer befreiten Elektrolytkupfers ergeben sich aus den nachstehenden Analysen<sup>2)</sup>:

	Blei %	Wismuth %	Antimon %	Arsen %	Selen u. Tellur %	Silber Unzen per t
Anodenkupfer (Converter- kupfer) . .	0,01030	0,00400	0,06300	0,02110	0,0072	100,00
Kathodenkupfer (Handels- waare) . .	0,00047	0,00018	0,00136	0,00059	—	1,11
Von anhängen- dem Anoden- kupfer be- freites Ka- thodenkupfer	0,00055	—	0,00094	0,00025	—	0,36

<sup>1)</sup> l. c., S. 242.

<sup>2)</sup> Keller l. c., S. 241.

Dasjenige Elektrolytkupfer, welches nicht umgeschmolzen und raffinirt war, zeigte bei Versuchen über die elektrische Leitungsfähigkeit desselben eine um 2% höhere Leitungsfähigkeit als das umgeschmolzene und raffinirte Elektrolytkupfer<sup>1)</sup>. Es ist daher noch eine dankbare Aufgabe für den Erfindungsgeist, entweder das Elektrolytkupfer ohne Umschmelzen auf Leitungsdraht zu verarbeiten oder das Umschmelzen so auszuführen, dass dabei eine Verminderung der Leitungsfähigkeit nicht eintritt.

#### Herstellung fertiger Gegenstände durch die Elektrolyse.

In der neuesten Zeit werden in den Bädern fertige Gegenstände aus Kupfer, besonders Röhren, hergestellt. Zur Herstellung der Röhren wird das Kupfer auf rotirenden Cylindern durch den Strom niedergeschlagen. Zur Erzielung der Gleichmässigkeit des Niederschlages wird derselbe nach Elmore durch unter Druck stehende Achatwalzen fest gewalzt und polirt oder er wird durch federnde Hämmerchen, welche durch Elektromagnete bewegt werden, fortwährend gehämmert. Dumoulin überzieht diejenigen Stellen, an welchen sich das Kupfer zu schnell niederschlägt, sofort automatisch mit einer Isolirschicht. Die entstehenden Rohre haben zwar eine sehr grosse Festigkeit, und aus denselben auf der Drehbank mit Hülfe kleiner Kreissägen schraubenförmig geschnittene und dann ausgezogene Drähte zeigen eine hohe Leitfähigkeit, indess sind die Röhren bei grossem Durchmesser, scharfen Biegungen und hohen Beanspruchungen durch Dampfdruck häufig gerissen, weil sich das in der Form von Blättchen niedergeschlagene Kupfer nicht zu einer homogenen Masse vereinigt, sondern sich wieder in Blättchen zerlegt. Nach Thofehn wird zur Vermeidung dieses Uebelstandes der Elektrolyt unter hohem hydraulischem Druck in mit einem Kern und einer Reihe von kleinen Löchern versehene Bleiröhren geführt. Bei einer bis 500 Amp. pro qm Kathodenfläche gehenden Stromdichte soll sich nun das Kupfer in der Form von sich miteinander verfilzenden Haaren niederschlagen und dadurch ein gleichmässig festes Rohr bilden. Der Draht aus diesem Rohre soll eine Leitfähigkeit von 100%, eine Dehnung von  $2\frac{1}{2}\%$  und eine Bruchfestigkeit von 5200 kg/qcm besitzen<sup>2)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Keller l. c., S. 244.

<sup>2)</sup> Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1898, S. 1119. (Vortrag von Thofehn in der Sitzung des Hannover'schen Bezirksvereins vom 22. April 1898.)

# Blei.

## Physikalische Eigenschaften.

Das Blei hat eine eigenartige bläulich-graue Farbe und einen starken Glanz. An der Luft verliert es diesen Glanz und erhält eine mattgraue Oberfläche. Es ist so weich, dass es sich mit dem Nagel ritzen und mit dem Messer schneiden lässt. Die Weichheit ist um so grösser, je reiner das Blei ist. In Folge seiner Dehnbarkeit lässt es sich zu dünnen Platten auswalzen und nach vorgängiger Erwärmung bis zu einer gewissen Temperatur zu hohlen Cylindern pressen und zu Röhren ziehen. Dagegen sind seine Festigkeit und Zähigkeit sehr gering, so dass es sich nicht zu feinen Drähten ziehen lässt. Das specifische Gewicht des Bleis wird zwischen 11,254 und 11,395 angegeben. Nach Reich beträgt das spec. Gew. des reinen Bleis bei  $0^{\circ} = 11,37$ . Durch Auswalzen wird dasselbe nur in geringem Maasse erhöht. Nach Knab (*Traité de Métallurgie*, Paris 1891) beträgt das spec. Gew. des gegossenen Bleis 11,352, des gewalzten Bleis 11,358. Das spec. Gew. des Bleis ist um so höher, je reiner das Blei von fremden Metallen ist und giebt daher ein Anhalten für die Weichheit des Bleis. Es krystallisirt in den Formen des regulären Systems. Es schmilzt bei  $334\text{--}336^{\circ}\text{C}$ , nach Le Chatelier bei  $325^{\circ}\text{C}$ . Bei Luftzutritt verdampft es schon in starker Rothglut in sehr erheblichem Maasse, bei Luftabschluss nur in sehr geringem Maasse. In der Weissglut (1600 bis  $1800^{\circ}$ ) siedet es. Nach Carnelly und Williams siedet es zwischen  $1450^{\circ}$  und  $1600^{\circ}$ .

Die Leitungsfähigkeit des Bleis für Wärme und Elektrizität ist gering. Nach Wiedemann und Franz ist die Wärmeleitungsfähigkeit des Bleis bei  $12^{\circ}\text{C} = 8,5$ , wenn die des Silbers = 100 gesetzt wird; die Leitungsfähigkeit für Elektrizität ist bei der nämlichen Temperatur = 10,7, wenn die des Silbers = 100 gesetzt wird.

Antimon, Arsen, Kupfer und Zink beeinträchtigen die Weichheit des Bleis, wenn sie demselben in erheblicher Menge beigemengt sind.

Antimon und Arsen machen das Blei spröder, härter und leichtschmelziger. Für die Herstellung von Hartblei oder Antimonialeblei ist das Antimon sehr erwünscht, indem das Hartblei, dessen Antimongehalt über 20% steigen kann, zur Herstellung von Lettern, Lagermetall, Schrot, Ge-

schossen u. s. w. Verwendung findet. Zur Herstellung von Walzblei dagegen ist das Antimon und auch das Arsen sehr hinderlich.

In ähnlicher Weise wie durch Antimon und Arsen wird die Weichheit des Bleis auch durch Schwefelmetalle beeinträchtigt.

Wismuth wirkt in geringen Mengen nicht schädlich auf die physikalischen Eigenschaften des Bleis ein. Auf die Walzbarkeit des Bleis wirkt es selbst in erheblichen Mengen nicht schädlich ein, indem nach in Freiberg angestellten Versuchen von Burggraf (Junge, Der combinirte Pattinson- und Parkesprozess auf der Muldener Hütte bei Freiberg. Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr 1888 S. 8) Blei mit 1,920% Wismuth sich ebenso gut zu Blechen auswalzen liess wie wismuthfreies Weichblei.

Kupfer findet sich in dem gehörig raffinirten Blei in so geringen Mengen, dass es auf die physikalischen Eigenschaften desselben nicht schädlich einwirkt. Dagegen wirkt es bei der Verwendung des Bleis zur Glas- und Bleiweissfabrikation schon in geringen Mengen nachtheilig ein, indem es dem Glase und dem Bleiweiss eine grüne Farbe ertheilt. (Nach Versuchen von Hampe trat im Boraxglase bei 0,0009% Gehalt Kupferoxyd eine kaum sichtbare, dagegen bei 0,0012% Kupferoxyd eine deutlich grüne Färbung ein.)

Eisen, Zink, Nickel und Kobalt sind gleichfalls in den gehörig raffinirten Bleisorten nur in so geringen Mengen vorhanden, dass diese Körper nicht schädlich auf die physikalischen Eigenschaften des Bleis einwirken.

### Chemische Eigenschaften.

Das Blei verändert sich in trockener Luft nicht, dagegen überzieht es sich in gewöhnlicher Luft mit einer dünnen grauen Haut von Bleisuboxyd ( $\text{Pb}_2\text{O}$ ).

Wird Blei bei Luftzutritt geschmolzen, so läuft es zuerst mit bunten Farben an und bedeckt sich dann mit einem wesentlich aus Bleisuboxyd bestehenden grauen Pulver, der sogen. Bleiasche. In der Rothglut verwandelt sich das Blei in Bleioxyd und bei längerem Erhitzen des letzteren von 300 auf 450° in Mennige ( $\text{Pb}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Pb}_4\text{O}_5$ ).

Mässig concentrirte Salpetersäure löst das Blei leicht auf. Durch Salzsäure und kalte Schwefelsäure unter 60° B. wird Blei in Stückform oder in dichten Massen nur wenig angegriffen, indem es an der Oberfläche in Chlorblei bzw. Bleisulfat verwandelt wird, welche Verbindungen das Blei gegen die weitere Einwirkung der betreffenden Säuren schützen. Blei in fein vertheiltem Zustande dagegen wird durch Salzsäure und Schwefelsäure langsam in Chlorblei bzw. Bleisulfat umgewandelt. Concentrirte heisse Schwefelsäure greift das Blei ziemlich stark an.

**Die für die Gewinnung des Bleis wichtigen  
chemischen Reactionen der Verbindungen dieses  
Metalles.**

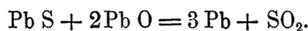
Bleioxyd (Pb O).

Das Bleioxyd schmilzt in starker Rothglut, ist aber erst in der Weissglut flüchtig. Es löst sich leicht in Salpetersäure und Essigsäure auf. Mit Kieselsäure bildet es in der Schmelzhitze ein leichtflüssiges Silicat. Gegen sehr starke Basen, wie Kali, Natron, Baryt und Kalk, verhält es sich wie eine Säure und löst sich in denselben auf.

Das Bleioxyd bildet sich beim Erhitzen des Bleis an der Luft. Wird die Temperatur beim Erhitzen unter der Schmelzhitze des Bleioxyds gehalten, so stellt es ein gelbes, amorphes Pulver, das sogen. Massicot, dar. Wird die Temperatur dagegen so hoch gehalten, dass das Bleioxyd schmilzt, so stellt es eine durchsichtige orangefarbige Flüssigkeit und nach dem Erstarren eine krystallinische Masse von rother oder gelber Farbe dar. Man nennt dieses Bleioxyd, welches man beim Abtreiben des Bleis vom Silber erhält, Bleiglätte. Nach der Farbe unterscheidet man gelbe Glätte oder Silberglätte und rothe Glätte oder Goldglätte. Beide Arten der Glätte weichen in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht von einander ab. Die gelbe Glätte färbt sich beim Erhitzen roth und nimmt beim Erkalten wieder ihre gelbe Farbe an. Die rothe Glätte nimmt eine gelbe Farbe an, wenn man sie nach dem Erhitzen rasch abkühlt. Grössere Massen geschmolzener Glätte zerfallen bei langsamer Abkühlung unter Aufschwellen, indem sie ein feines Pulver und metallisch glänzende krystallinische Schuppen bilden. Diese Erscheinung soll in der Absorption von Sauerstoff durch die geschmolzene Glätte und in der Abgabe desselben beim Erstarren der letzteren ihren Grund haben. Bei längerem Liegen an der Luft zieht die Glätte langsam Kohlensäure an.

Beim Erhitzen mit Kohle und Kohlenoxyd wird das Bleioxyd sehr leicht zu Blei reducirt.

Wird Bleioxyd mit Schwefelblei in dem Verhältniss von 2 Molecülen Bleioxyd auf 1 Molecül Schwefelblei bis zu heller Rothglut erhitzt, so wird das gesammte Blei beider Verbindungen unter Entwicklung von Schwefliger Säure ausgeschieden nach der Gleichung:



Das über dieses Verhältniss hinaus vorhandene Bleioxyd bleibt unersetzt.

Mit anderen Metalloxyden bildet das Bleioxyd schmelzbare Gemische, auch wenn die betreffenden Oxyde für sich nicht schmelzbar sind.

Das Bleioxyd hat die Eigenschaft, an manche Metalle und Schwefelmetalle unter Ausscheidung einer äquivalenten Menge Blei Sauerstoff abzugeben. So werden Antimon, Arsen, Zinn, Wismuth, Kupfer, Zink und Eisen mehr oder weniger vollständig durch dasselbe oxydirt.

Mennige ist eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd und hat die Formel  $Pb_3O_4$ . Sie stellt ein hellrothes Pulver dar und wird durch längeres Erhitzen von amorphem Bleioxyd (Massicot) bei einer Temperatur von 300 bis 450° C. erhalten. In höherer Temperatur zerfällt sie in Sauerstoff und Bleioxyd.

### Schwefelblei ( $PbS$ )

findet sich in der Natur als Bleiglanz und lässt sich künstlich durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Blei (sowie durch Zusatz von Schwefelwasserstoff zu der Lösung eines Bleisalzes) herstellen. Auch bildet es sich bei Schmelzprozessen als Sublimat an den kälteren Theilen der Ofenwände.

Das Schwefelblei schmilzt, bei Luftabschluss erhitzt, in starker Rothglut (nach Lodin bei 935°) zu einer dünnflüssigen Masse und verflüchtigt sich in stärkerer Hitze. Durch irdene Schmelztiegel dringt das geschmolzene Schwefelblei leicht hindurch.

Nach Fournet soll sich das Schwefelblei beim Glühen im Kohlentiegel unter Entweichen eines Theiles Schwefel in eine Masse verwandeln, welche in ihrem oberen Theile aus Einfach-Schwefelblei ( $PbS$ ), in ihrem unteren Theile dagegen aus Halb-Schwefelblei ( $Pb_2S$ ) bestehen soll.

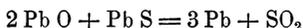
Dieses Halb- oder Unterschwefelblei soll man rein durch Zusammenschmelzen gleicher Molecüle von Blei und Bleiglanz unter einer Boraxdecke als eine dunkelgraue, blättrige Masse erhalten. Nach Bredberg soll man eine noch niedrigere Schwefelungsstufe des Bleis, das Viertelsulfuret:  $Pb_4S$  erhalten, wenn die gedachte Schmelzung ohne Borax im Kohlentiegel ausgeführt wird. Die Existenz dieser Subsulfurete steht indess noch nicht fest. Nach den Versuchen von Percy lassen sich Blei und Einfach-Schwefelblei in allen Verhältnissen zu Massen zusammenschmelzen, welche im flüssigen Zustande homogen erscheinen, nach dem Erstarren aber aus deutlich geschiedenen Massen von Blei und Einfach-Schwefelblei bestehen.

Wird Schwefelblei an der Luft geglüht (geröstet), ohne dass ein Schmelzen oder Teigigwerden eintritt, so wird es bei hinreichender Dauer des Glühens in Bleioxyd, welchem eine gewisse Menge von Bleisulfat beigemischt ist, übergeführt.

Unterbricht man den Glühprozess früher, so erhält man ein Gemenge von Bleioxyd, Bleisulfat und Schwefelblei, dessen Zusammensetzung von der Dauer der Röstung abhängig ist.

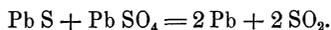
Bleioxyd und Bleisulfat wirken zerlegend auf Schwefelblei ein, sobald die Temperatur bis zum Zusammenschmelzen oder Teigigwerden der Massen gesteigert wird.

Wie schon erwähnt, wirkt Bleioxyd auf Schwefelblei nach der Gleichung:

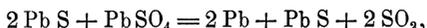


ein.

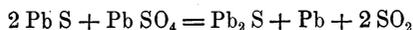
Bleisulfat wirkt, wenn auf ein Molecül Schwefelblei ein Molecül Bleisulfat vorhanden ist, so ein, dass alles Blei aus beiden Verbindungen unter Entwicklung von Schwefliger Säure ausgeschieden wird nach der Gleichung:



Ist Schwefelblei im Ueberschusse vorhanden, so bleibt eine entsprechende Menge desselben unzersetzt, während nach denjenigen Metallurgen, welche die Existenz des Unterschwefelbleis annehmen, neben Blei und Schwefliger Säure Unterschwefelblei entsteht. Im ersteren Falle würde beispielsweise beim Verhältnisse von 2 Molecülen Schwefelblei zu einem Molecüle Bleisulfat die Zersetzung nach der Gleichung:

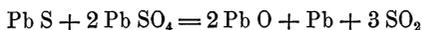


im letzteren Falle nach der Gleichung:

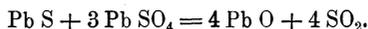


verlaufen.

Ist Bleisulfat im Ueberschusse vorhanden, so erhält man je nach der Menge desselben ausser Blei noch Bleioxyd oder Bleioxyd allein. Beispielsweise verläuft die Zersetzung beim Vorhandensein von zwei bzw. drei Molecülen Bleisulfat auf 1 Molecül Schwefelblei nach den Gleichungen:

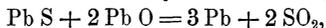
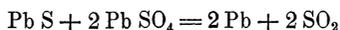


bzw.

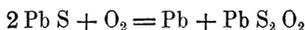


Auf Grund der gedachten Reactionen ist man in der Lage, durch Röstung des Schwefelbleis bis zu einem bestimmten Grade und darauf folgende stärkere Erhitzung der Massen metallisches Blei ausscheiden zu können.

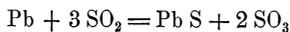
Die oben angegebenen Gleichungen



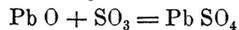
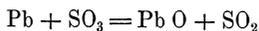
welche die Fundamentalgleichungen der Gewinnung von Blei durch die sogen. Röst- und Reactionsarbeit bilden, erleiden unter bestimmten Umständen Abweichungen, woraus man auf die Unrichtigkeit derselben geschlossen hat (Engin. and Min. Journ. 1897 No. 25; Proceedings of the Chemical Society 1896/97, 104; Chem.-Ztg., Repert. 1897. 21. 318). Hannay fand nämlich beim Durchleiten von Luft durch geschmolzenen Bleiglanz, dass nur die Hälfte des in letzterem enthaltenen Bleis ausgeschieden wurde, und nahm an, dass die andere Hälfte des Bleis nach der Gleichung:



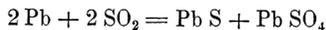
in dem Verbindungszustande  $\text{Pb S}_2 \text{ O}_2$  verflüchtigt worden sei. Jenkins und Smith dagegen fanden beim Ueberleiten von Luft sowohl wie von Sauerstoff über erhitzten Bleiglanz, dass die Menge des verflüchtigten Bleis keineswegs die Hälfte des Bleigehaltes des Bleiglanzes ausmacht, dass dieselbe vielmehr in weiten Grenzen schwankt und lediglich von der Geschwindigkeit des über das Blei geführten Luftstroms abhängt. Durch weitere Versuche fanden Jenkins und Smith, dass beim Erhitzen von Blei mit Schwefliger Säure auf 300 bis 400° zuerst Schwefelblei und Schwefelsäure-Anhydrid nach der Gleichung



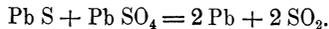
und dann auch Bleisulfat nach den Gleichungen



entstanden. Die Summe der Vorgänge lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken. Diese Gleichung, welche indess nur bei einem Ueberschusse von Schwefliger Säure stattfindet, verläuft umgekehrt wie die oben angegebene Gleichung von Percy:



Nun verlaufen umkehrbare Gleichungen niemals vollständig nach einer Richtung, sondern es findet bei denselben immer ein mit der Temperatur veränderliches Gleichgewicht zwischen den an der Reaction theilnehmenden Körpern statt. Entfernt man von den im vorliegenden Falle im Gleichgewicht stehenden Körpern: Schwefelblei, Bleisulfat, Blei und Schwefliger Säure einen derselben, so ist das Gleichgewicht gestört. Wird aber durch einen genügenden Luftstrom für die unausgesetzte rasche Entfernung der Schwefligen Säure gesorgt, so entstehen so lange neue Mengen derselben, bis Schwefelblei und Bleisulfat vollständig in Blei und Schweflige Säure übergeführt sind. Sind hiernach die Abweichungen von den oben gedachten Gleichungen durch die Verflüchtigung von Bleiglanz und die Umkehrung einzelner Reactionen hinreichend erklärt, so liegt keinerlei Grund mehr vor, an der Richtigkeit derselben zu zweifeln<sup>1)</sup>.

Wird Schwefelblei mit Alkalien oder alkalischen Erden geschmolzen, so tritt eine Zersetzung desselben ein, indem Blei ausgeschieden wird und Schwefelmetalle und Sulfate entstehen. Z. B. wird Schwefelblei durch Kalk zersetzt nach der Gleichung:

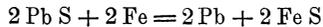


Wird Schwefelblei mit Kupferoxyd geschmolzen, so erhält man neben kupferhaltigem Blei eine Schwefelverbindung von Kupfer und Blei sowie ein Gemenge von Kupferoxydul und Bleioxyd.

<sup>1)</sup> Bodländer, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1898, S. 409.

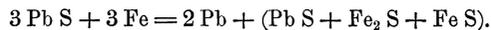
Eisenoxyd und Eisenoxydul scheiden aus Schwefelblei kein Blei ab.

Schmilzt man Schwefelblei mit Eisen zusammen, so wird metallisches Blei unter Bildung von Schwefeleisen ausgeschieden. Diese Zerlegung geht indess nicht in der Weise vor sich, dass das gesammte Blei metallisch ausgeschieden wird, wie es nach der Gleichung



geschehen müsste, sondern es geht bei der grossen Neigung des Schwefeleisens, mit dem Schwefelblei Doppel-Schwefelverbindungen zu bilden, stets ein Theil Schwefelblei in diese Doppel-Schwefelverbindungen (den sogen. Bleistein) über. Anstatt der 86,6% des Schwefelbleis betragenden Gesamtmenge des Bleis erhält man daher nur 72 bis 79% von dem Gewichte des Schwefelbleis an Blei, während der Rest als Schwefelblei in die Schwefeleisen-Schwefelblei-Verbindung, den Bleistein, übergeht.

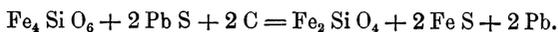
Nach den Erfahrungen auf den Hüttenwerken des Oberharzes hängt die Menge des in den Schmelzöfen aus dem Schwefelblei durch Eisen abgeschiedenen Bleis sowohl von der bei der Zersetzung desselben herrschenden Temperatur als auch von der Menge des Eisens ab. Die Abscheidung des Bleis ist um so vollständiger, je höher die Temperatur ist. Dasjenige Verhältniss zwischen Eisen und Schwefelblei, bei welchem die Ausscheidung des Bleis am günstigsten verläuft, ist 20—25 Theile Eisen auf 100 Theile Schwefelblei. Dieses Verhältniss entspricht ungefähr gleichen Molecülen von Schwefelblei und Eisen und lässt sich durch die nachstehende Gleichung ausdrücken:



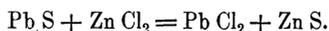
Hierzu ist allerdings zu bemerken, dass die Existenz des  $\text{Fe}_2 \text{S}$  fraglich ist.

Ist das Eisen in geringerer Menge vorhanden, so wird weniger Blei ausgeschieden. Bei einem Ueberschusse von Eisen wird zwar eine vermehrte Ausscheidung von Blei erreicht, dieselbe ist aber viel geringer, als dem über das gedachte Verhältniss hinausgehenden Zusatze von Eisen entspricht.

Beim Zusammenschmelzen von Schwefelblei mit Kupfer wird das erstere leicht, aber auch nicht vollständig zerlegt. Zink und Zinn wirken nur wenig, Antimon gar nicht auf das Schwefelblei ein. Durch basische Eisensilicate (Subsilicate) wird aus dem Schwefelblei in der Schmelzhitze bei Gegenwart von Kohle Blei ausgeschieden; z. B. nach der Gleichung:



Durch Zusammenschmelzen von Zinkchlorid und Schwefelblei erhält man Chlorblei und Schwefelzink nach der Gleichung



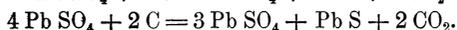
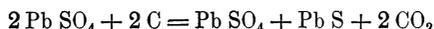
### Bleisulfat (Pb SO<sub>4</sub>)

schmilzt in starker Hitze, ist dagegen nur sehr wenig flüchtig.

Durch eine hinreichende Menge von Kohle wird es in starker Hitze unter Entstehung von Kohlensäure zu Schwefelblei reducirt nach der Gleichung:



Ist die Kohle in geringerer Menge vorhanden, so bleibt ein Theil des Bleisulfats unzersetzt, wie die nachstehenden Gleichungen darlegen:



Beim Erhitzen mit Schwefelblei wird das Bleisulfat in der oben (Seite 392) dargelegten Weise zerlegt.

Beim Zusammenschmelzen mit Kieselsäure wird das Bleisulfat unter Entweichen von Schwefelsäure bzw. von Schwefliger Säure und Sauerstoff in Bleisilicat verwandelt.

Durch wässrige Lösungen der Chlorverbindungen der Alkalimetalle sowie des Chlorcalciums wird Bleisulfat aufgelöst. Aus der Lösung lässt sich das Blei durch Zink und Eisen ausfällen.

### Bleicarbonat (Pb CO<sub>3</sub>).

Das Bleicarbonat wird in der Hitze (200° C.) in Bleioxyd und Kohlensäure zerlegt. Beim Erhitzen mit Kohle und Kohlenoxyd bis zu der Reductionstemperatur des Bleioxyds wird das Bleicarbonat zu Blei reducirt.

### Bleisilicat.

Nach den Untersuchungen von L. Beck in dem Laboratorium von Percy in London sind alle Bleisilicate bis zum Trisilicate (Pb<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) leicht schmelzbar. Die höheren Silicirungsstufen sind strengflüssig. Bei dem Verhältnisse Pb O : 18 Si O<sub>2</sub> tritt keine Schmelzung mehr ein. Man erhält nur eine zusammengefrittete Masse.

Durch Erhitzen mit Kohle wird nur aus den basischen, leicht schmelzbaren Bleisilicaten ein Theil Blei ausgeschieden, indem strengflüssige saure Silicate oder Gemenge von freier Kieselsäure mit sauren Silicaten zurückbleiben.

Schmilzt man Bleisilicat mit der nöthigen Menge Eisenoxyd und Kohle, so wird aus demselben das gesammte Blei unter Bildung eines Eisenoxydulsilicates ausgeschieden.

Auch durch Zusammenschmelzen von Bleisilicat mit Eisen bei heller Rothglut wird aus demselben Blei unter Bildung eines Eisenoxydulsilicates ausgeschieden.

Durch Kalk und Kohle wird aus dem Bleisilicat das Blei erst in hoher Temperatur ausgeschieden.

Durch Kalk, Eisenoxydulsilicat und Kohle wird das Blei aus dem Bleisilicate bei niedrigerer Temperatur ausgeschieden, indem sich ein Calcium-Eisensilicat bildet.

Schwefeleisen, Schwefelbaryum und Schwefelcalcium setzen sich in hoher Temperatur mit Bleisilicat zu metallischem Blei, Schwefeliger Säure und Silicaten des Eisens beziehungsweise des Baryums und Calciums um.

#### Antimonsaures Blei.

Das antimonsaure Blei wird durch Kohle und Kohlenoxyd leicht zu Antimonblei reducirt.

#### Chlorblei.

Das Chlorblei löst sich in grösseren Mengen von Wasser. Von Salzsäure wird es nur schwierig gelöst. Mit Bleioxyd und Schwefelblei schmilzt es in allen Verhältnissen zusammen. Durch Kohlenoxyd wird es vollständig reducirt. Durch Zusammenschmelzen von Chlorblei und Zink wird unter Ausscheidung von Blei Chlorzink gebildet nach der Gleichung:



#### Legirungen des Bleis.

Mit Zinn, Gold, Silber, Wismuth, Antimon und Arsen lässt sich das Blei in den verschiedensten Verhältnissen zu Legirungen zusammenschmelzen. Kupfer und Zinn nimmt es nur in beschränkter Menge auf. Eisen nimmt es nur in sehr geringer Menge auf.

Erhitzt man eine Kupfer-Bleilegirung bis zum Schmelzpunkte des Bleis, so schmilzt das Blei zum grössten Theile aus, während eine schwer-schmelzbare Kupfer-Bleilegirung zurückbleibt.

Von Gold, Silber und Wismuth lässt sich das Blei durch ein oxydirendes Schmelzen in dem Verbindungszustande des Bleioxyds abtreiben.

Durch oxydirendes Schmelzen lassen sich Antimon, Arsen, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Zinn in dem Verbindungszustande von Oxyden, bzw. von Antimoniaten und Arseniaten des Bleis aus den betreffenden Bleilegirungen entfernen.

Benutzt man eine Blei-Silber- oder Blei-Gold-Legirung als Anode des elektrischen Stromkreises, eine Bleiplatte als Kathode und eine Bleisalzlösung (Bleiacetatlösung) als Elektrolyten, so lässt sich bei Anwendung einer geeigneten Stromdichte das Blei der Legirung an der Kathode niederschlagen, während die Edelmetalle an der Anode zurückbleiben bzw. in den Anodenschlamm übergehen.

## Die Bleierze.

Das wichtigste Bleierz ist:

### Bleiglanz oder Galenit ( $\text{PbS}$ )

mit 86,57 % Blei und 13,43 % Schwefel. Derselbe enthält sehr oft Silber und zwar entweder in isomorpher Mischung als Schwefelsilber oder in der Gestalt von fein eingesprengten Silbererzen. Der Silbergehalt schwankt zwischen den geringsten Mengen und 1 %. Gewöhnlich beträgt er 0,01 bis 0,20 %. (Der Silbergehalt des Bleiglanzes von Mechernich in Rheinpreussen beträgt 0,01 bis 0,014 %, des Bleiglanzes der Oberharzer Gänge bis 0,20 %.) Der feinkörnige Bleiglanz ist gewöhnlich silberreicher als der grobkörnige und besonders der blättrige Bleiglanz. In Broken Hill (Neu-Süd-Wales) in Australien ist der grobkörnige und blättrige Bleiglanz silberreicher als der feinkörnige Bleiglanz.

Der Bleiglanz kommt fast in allen Ländern vor. In Europa findet er sich in Deutschland (Oberharz, Unterharz, Erzgebirge, Oberschlesien, Rheinpreussen bei Mechernich, Stolberg, Bensberg, Westfalen bei Ramsbeck, Siegen, Hessen-Nassau bei Holzappel, Ems, Braubach), Oesterreich-Ungarn (Kärnten, Ungarn, Siebenbürgen, Tyrol, Böhmen), Gross-Britannien (Shropshire, Devonshire, Cornwall, Wales, Insel Man in England, ferner in Schottland und Irland), Frankreich (Pontgibaud), Belgien (Bleiberg, Corphalie), Russland (Allagir), Spanien (Cartagena, Linares, Andalusien, St. Sebastian, Provinz Badajoz), Italien (Sardinien), Griechenland (Laurium), Schweden, Norwegen und in der Türkei. In Amerika findet er sich in den Vereinigten Staaten, in Mexico und in Brasilien. In den Vereinigten Staaten liegen die wichtigsten Fundorte in den Staaten bzw. Territorien New York, Illinois, Wisconsin, Iowa, Colorado, Missouri, Idaho, Montana, Utah, Nevada, Californien und Neu-Mexico. In Afrika findet sich Bleiglanz in Tunis und Algerien (Kefoun, Teboul), in Asien im Altai und in Vorder-Indien (Königreich Ava, Gebirge von Lao, Malla-Malla-Gebirge), in Australien in Neu-Süd-Wales (Broken Hill), Queensland und Tasmania.

Der Bleiglanz ist häufig von Zinkblende, Pyrit, Kupferkies, Arsen- und Antimonverbindungen, sowie von Quarz, Kalkspath, Bitterspath, Schwerspath und Spatheisenstein begleitet.

### Weissbleierz oder Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ )

mit 77,52 % Blei. Dieses Erz ist ein Zersetzungsproduct des Bleiglanzes und findet sich daher gewöhnlich am Ausgehenden von Bleierzlagerstätten. Im erdigen Zustande und mit Thon gemengt führt es den Namen „Bleierde“. Die Farbe des Weissbleierztes ist manchmal in Folge von Einmengungen kohligter Substanzen schwarz, in welchem Falle es den Namen

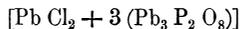
„Schwarzbleierz“ führt. In einigen Fällen hat das Weissbleierz einen Silbergehalt, welcher von eingemengtem Chlorsilber, Jodsilber und gediegenem Silber herrührt (Leadville in Colorado, Vereinigte Staaten von Nordamerika, Broken Hill in Neu-Süd-Wales, Australien).

Das Weissbleierz kommt nicht allzuhäufig in so grossen Mengen vor, dass es den Gegenstand der selbstständigen Verhüttung bildet. In grösseren Mengen findet es sich bzw. fand es sich in den Bergdistricten von Cartagena und Linares (Spanien), im Laurion-Gebirge (Griechenland), im Altai (asiatisches Russland) und besonders in Leadville (Colorado, Vereinigte Staaten von Amerika), sowie in der neuesten Zeit in grösster Menge in Broken Hill (Neu-Süd-Wales, Australien).

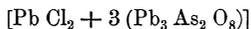
#### Bleivitriol oder Anglesit ( $\text{Pb SO}_4$ )

mit 68,3 % Blei ist gleichfalls durch Zersetzung von Bleiglanz entstanden und findet sich daher gewöhnlich am Ausgehenden von Bleierzlagerstätten, aber in weit geringerer Menge als das Weissbleierz. Dieses Erz wird daher nur ausnahmsweise für sich zu Gute gemacht. Dasselbe ist silberarm. Man hat es in grösseren Mengen in Frankreich, Spanien, Sardinien und Australien gefunden.

#### Grün- und Braunbleierz oder Pyromorphit



mit 69,5 % Blei und Mimetesit



mit 76,2 % Blei sind gleichfalls aus der Zersetzung von Bleiglanz hervorgegangen und finden sich in den oberen Teufen der Bleierzlagerstätten. Beide Mineralien enthalten nur Spuren von Silber. Sie finden sich nicht in solcher Menge, dass sie selbstständig verhüttet werden können. Fundorte waren bzw. sind z. B. Ems (Hessen-Nassau, Preussen) und St. Martin (Spanien).

Die übrigen bleihaltigen Mineralien sind wegen ihres seltenen Vorkommens ohne Bedeutung für die Bleigewinnung. Hierhin gehören z. B. das Gelbbleierz oder der Wulfenit, das Rothbleierz oder der Krokoit, das Scheelbleierz oder der Stolzit, der Vanadinit, der Mendipit, der Steinmannit, der Boulangerit, der Bournonit und der Jamesonit.

#### Bleihaltige Hüttenerzeugnisse.

Ausser den Bleierzen liefern auch bleihaltige Hüttenerzeugnisse, wie sie bei den verschiedenen Bleigewinnungsprozessen und besonders bei der Gewinnung des Silbers fallen, das Material für die Bleigewinnung. Dieselben sind hauptsächlich Oxyde, Silicate, Antimoniate, Schwefelverbindungen und Legirungen des Bleis. Oxydische Hüttenerzeugnisse sind Glätte, Heerd und Bleidreck, Silicate: die verschiedenen Bleischlacken, Antimoniate: Abstrich und Raffinirkrätzen, Schwefelmetalle: die bleihaltigen Steine, Legirungen: Zinkschaum und bleihaltige Schwarzkupfer.

## Die Gewinnung des Bleis.

Die Gewinnung des Bleis aus Erzen und bleihaltigen Hüttenerzeugnissen erfolgt grundsätzlich auf trockenem Wege.

Der nasse Weg wird mit Rücksicht auf den verhältnissmässig geringen Werth des Bleis und die leichte Gewinnbarkeit desselben auf trockenem Wege bei der Zugutemachung der Bleierze nicht angewendet. Bei der Verarbeitung von bleihaltigen Hüttenerzeugnissen ist er nur ausnahmsweise unter ganz besonderen Umständen zur Anwendung gelangt. (Auflösung von Bleisulfat aus Kiesabbränden durch Chlorcalciumlösung und Ausfällung des Bleis aus der Lösung durch Eisen.)

Der elektrometallurgische Weg findet auf Bleierze gleichfalls keine Anwendung. Er ist zur Scheidung von Blei und Silber aus Legierungen dieser Metalle benutzt worden, hat sich aber nicht Bahn gebrochen, weil die gedachte Scheidung auf trockenem Wege billiger ist. Auch ist er für die Scheidung von Blei und Wismuth vorgeschlagen worden, ohne indessen zur definitiven Einführung gelangt zu sein.

Das Blei, wie es auf trockenem Wege aus Erzen und Hüttenerzeugnissen gewonnen wird, ist in den meisten Fällen durch andere Elemente, welche einen nachtheiligen Einfluss auf die Eigenschaften desselben ausüben, verunreinigt. Es bedarf daher vor der Verwendung einer Reinigung, des sogen. Raffinirens.

### I. Die Gewinnung des Bleis aus Erzen.

Das wichtigste Bleierz ist der Bleiglanz. Dann folgt das Bleicarbonat, welches indess nur verhältnissmässig selten für sich auf Blei verarbeitet wird. Nur ausnahmsweise wird der Bleivitriol oder Anglesit für sich verarbeitet.

#### Die Bleigewinnung aus Bleiglanz.

Wie sich aus den oben dargelegten chemischen Reactionen des Schwefelbleis und der weiter in Betracht kommenden Verbindungen des Bleis ergibt, ist man in der Lage, aus dem Schwefelblei auf mehrfache Art Blei abscheiden zu können.

Für die hüttenmännische Gewinnung des Bleis aus Bleiglanz bieten sich drei verschiedene Wege:

1. Entweder man röstet den Bleiglanz nur soweit, dass sich ein Gemenge von Schwefelblei, Bleioxyd und Bleisulfat in bestimmten Verhältnissen bildet, und steigert darauf die Temperatur so hoch, das Bleioxyd und Bleisulfat sich mit dem Schwefelblei in Blei und Schweflige Säure zerlegen;

2. Oder man setzt die Röstung bis zur vollständigen Zerlegung des Bleiglanzes bzw. bis zur Ueberführung desselben in ein Gemenge von Bleioxyd und einem kleineren Theile von Bleisulfat fort und unterwirft das Röstgut einem reducirenden Schmelzen mit Kohle. (Das Bleisulfat wird entweder am Schluss der Röstung durch Zusammenschmelzen mit Quarz in Bleisilicat verwandelt, aus welchem Salze bei dem der Röstung folgenden reducirenden Schmelzen durch Kohle und Eisenoxyd das Blei reducirt wird, oder es wird erst bei dem gedachten reducirenden Schmelzen zu Schwefelblei reducirt, aus welcher Verbindung das Blei durch Eisen ausgeschieden wird.);

3. Oder man zerlegt das Schwefelblei in der Schmelzhitze durch Eisen unter Ausscheidung von Blei und Bildung einer Schwefeleisen-Schwefelbleiverbindung, des sogen. Bleisteins.

Der erste dieser Wege führt den Namen: „Röst- und Reactionsarbeit“, der zweite „Röst- und Reductionsarbeit“ und der dritte „Niederschlagsarbeit“. Bei diesen Methoden der Bleigewinnung geht ein etwaiger Silbergehalt der Erze in das Blei über, welches in diesem Falle den Namen „Werkblei“ führt.

In manchen Fällen werden diese Methoden nicht in ihrer Reinheit angewendet, sondern es werden in bestimmten Stadien des Bleigewinnungsprozesses Combinationen derselben vorgenommen, z. B. werden Rückstände der Röst- und Reactionsarbeit mit Kohle reducirt oder nach der Niederschlagsarbeit zu Gute gemacht, oder es wird die Röst- und Reductionsarbeit in einem gewissen Grade mit der Röst- und Reactionsarbeit oder mit der Niederschlagsarbeit verbunden.

Die Röst- und Reactionsarbeit wird in Flammöfen oder Heerdöfen ausgeführt, die Röst- und Reductionsarbeit hinsichtlich der Röstung in den verschiedenartigsten Röstöfen, hinsichtlich der Reduction in Schachtöfen, die Niederschlagsarbeit in Schachtöfen und nur ausnahmsweise in Flammöfen.

Die Auswahl der gedachten Zugutemachungsmethoden hängt von der Menge und Natur der Beimengungen des Bleiglanzes, sowie von der Art der zu Gebote stehenden Brennstoffe ab.

Die Röst- und Reactionsarbeit bedingt die Anwendung roher Brennstoffe und verlangt einen reinen hochhaltigen Bleiglanz, indem grössere Mengen fremder Körper die Reaction des Bleioxyds und Bleisulfats auf das Schwefelblei beeinträchtigen. Ganz unausführbar wird die Arbeit durch die Anwesenheit von Quarz oder sauren Silicaten gemacht, indem schon verhältnissmässig geringe Beimengungen dieser Körper die Reaction durch Bildung von Bleisilicat verhindern.

Die Niederschlagsarbeit verlangt verkohlte Brennstoffe, eisenhaltige Zuschläge, aus welchen im Schachtöfen Eisen reducirt wird, und Bleiglanz, welcher hoch im Bleigehalte ist und nur geringe Mengen fremder Schwefelmetalle (besonders Pyrit, Antimonglanz, Zinkblende) bei-

gemengt enthält, da dieselben gleichfalls durch Eisen mehr oder weniger zersetzt werden und daher einen unnützen Eisenverbrauch veranlassen, während die aus ihnen ausgeschiedenen Metalle zum Theil in das Blei gehen. Ein Gehalt an Quarz und Erden schadet dem Prozess nichts. Da der Bleiglanz durch Eisen erst in hoher Temperatur zersetzt wird, so ist ein vergleichsweise hoher Aufwand an verkohltem Brennstoff bei diesem Prozess erforderlich. Die Ausgewinnung des Bleis aus dem bei der Niederschlagsarbeit entstehenden Bleistein macht besondere Nacharbeiten erforderlich. Ist in den Erzen Kupfer enthalten, so geht dasselbe, auch wenn es in geringen Mengen vorhanden ist, in den Stein über und kann, ebenso wie das in den Stein übergegangene Silber, gewonnen werden.

Die Vortheile dieses Prozesses sind: der Wegfall der Erzröstung und beim Vorhandensein von Silber in den Erzen verhältnissmässig geringe Silberverluste durch Verflüchtigung, ein gutes Bleiausbringen und die Möglichkeit der Gewinnung des Kupfergehaltes der Erze, auch wenn derselbe sehr gering ist. Dieselben werden indess an den meisten Orten durch die angeführten Nachtheile desselben, besonders durch den hohen Verbrauch an verkohlten Brennstoffen und einen vergleichsweise langsamen Verlauf der Zersetzung des Bleiglanzes (bzw. hohe Arbeitslöhne) überwogen. Die Niederschlagsarbeit wird daher nur noch selten und unter besonderen localen Verhältnissen (Oberharz) mit Vortheil in ihrer Reinheit ausgeführt. Dagegen wird sie häufig mit der Röst- und Reductionsarbeit vereinigt.

Die Röst- und Reductionsarbeit ist für alle Arten von Erzen ohne Rücksicht auf die Beimengungen derselben anwendbar. Der Bleigehalt kann erheblich niedriger sein als bei der Röst-Reactionsarbeit und der Niederschlagsarbeit. Ein nicht zu geringer Kupfergehalt der Erze kann gleichfalls in einem Stein angesammelt werden, wenn man die Bildung des letzteren durch eine schwächere Röstung der Erze veranlasst. Diese Methode ist die am häufigsten angewendete.

Von localen Verhältnissen abgesehen wird man hiernach reine und reiche, von Quarz und sauren Silicaten freie Erze beim Vorhandensein billiger roher Brennstoffe der Röst- und Reactionsarbeit unterwerfen, alle übrigen Erze aber mit Hülfe der Röst- und Reductionsarbeit oder der vereinigten Röst-Reductions- und Niederschlagsarbeit zu Gute machen. Die Niederschlagsarbeit als selbstständige Zugutemachungsmethode wird man nur ausnahmsweise unter besonderen localen Verhältnissen, z. B. beim Vorhandensein silberhaltiger Bleierze mit einem geringen noch auszugewinnenden Kupfergehalt und billigen Arbeitslöhnen anwenden.

### **Die Röst- und Reactionsarbeit.**

Das Wesen der Röst- und Reactionsarbeit besteht darin, dass man Bleiglanz bei Zutritt der Luft und einer Temperatur von 500 bis 600° C so lange erhitzt, bis sich eine gewisse Menge von Bleioxvd und Bleisulfat

im Verhältniss zum unzersetzten Schwefelblei gebildet haben, und dann die erstgedachten Körper bei gesteigerter Temperatur auf das unzersetzt gebliebene Schwefelblei einwirken lässt. Die Einwirkung von Bleisulfat und Bleioxyd ist aber nur dann einigermaassen befriedigend, wenn sich die Masse im teigartigen Zustande befindet. Bei einer vollständigen Verflüssigung der Massen ist diese Einwirkung nur unvollkommen. Nun ist es aber nicht möglich, die Röstung so zu führen, dass gerade so viel Bleioxyd und Bleisulfat gebildet werden, als zur Ausscheidung des gesammten Bleis erforderlich ist. Man erhält, da während der Reactionsperiode gleichfalls noch Bleioxyd und Bleisulfat gebildet werden, gewöhnlich einen Ueberschuss von Bleioxyd und Bleisulfat. Dieser Ueberschuss sowie etwa der Zersetzung entgangenes Schwefelblei vereinigen sich mit den Gangarten und sonstigen Beimengungen des Bleiglanzes zu bleireichen Rückständen, welche zur Ausgewinnung des Bleis einer besonderen Behandlung bedürfen. Bei reinen Erzen, welche nur geringe Mengen von Rückständen hinterlassen (die wesentlich aus Bleisulfat und Bleioxyd bestehen) und bei der Verarbeitung kleiner Mengen derselben sucht man wohl den Rückständen unmittelbar nach der Reaction durch Erhitzen derselben mit Kohle (Bleipressen) möglichst viel Blei zu entziehen und scheidet dann durch eine Art Aufbereitung (Pochen und Verwaschen) aus den nun verbliebenen Rückständen die bleihaltigen Theile aus, welche letzteren man bei der Verarbeitung der Erze zusetzt. Da indess zu einer nur einigermaassen weitgehenden Entarmung der Rückstände an Blei in der gedachten Weise eine hohe, mit Bleiverlusten verbundene Temperatur erforderlich ist, so lässt man lieber eine verhältnissmässig grosse Menge Blei in den Rückständen und verarbeitet die letzteren in Schachtöfen.

Hiernach ist die Röst- Reactionsarbeit eine mit anderen Prozessen zur Zugutemachung des Bleis der Rückstände verbundene Gewinnungsmethode.

Die Röst- und Reactionsarbeit wird nur mit verhältnissmässig reinem Bleiglanz vortheilhaft ausgeführt. Bleiglanz unter 60% Bleigehalt unterwirft man, auch wenn die Beimengungen desselben unschädlich für den Verlauf des Processes sind, nicht mehr der Röst- und Reactionsarbeit. Gewöhnlich nimmt man hierzu Bleiglanz von nicht unter 70% Bleigehalt.

Eine Beimengung von 4 bis 5% Quarz oder von entsprechenden Mengen saurer Silicate macht die Arbeit wegen der Bildung von Bleisilicat unvortheilhaft. Das letztere Salz ist nicht nur ohne Einwirkung auf Schwefelblei, Bleioxyd und Bleisulfat, sondern beeinträchtigt auch die Reactionen von Bleioxyd und Bleisulfat auf Schwefelblei dadurch, dass es in Folge seiner Leichtschmelzbarkeit diese Körper mit einer indifferenten Hülle überzieht.

Erden (Kalk, Magnesia, Baryt) wirken, wenn sie in geringer Menge vorhanden sind, vortheilhaft, indem sie zur Herbeiführung des in der Re-

actionsperiode erforderlichen teigigen Zustandes der Massen beitragen. In manchen Fällen setzt man zur Ansteifung der Massen den Erzen absichtlich Kalk zu. In grösserer Menge dagegen (über 12% hinaus) verhindern sie die innige Berührung der verschiedenen Bleiverbindungen und beeinträchtigen dadurch die Ausscheidung des Bleis.

Spatheisenstein giebt, sobald Kieselsäure vorhanden ist, zur Erzeugung leichtflüssiger Schlacken Veranlassung und ist deshalb zu vermeiden.

Fremde Schwefelmetalle, welche während der Röstperiode in Oxyde übergeführt werden, wirken in geringen Mengen sowohl durch Ansteifung der Massen als auch durch Beförderung der Bildung von Bleisulfat mit Hülfe der bei der Röstung entbundenen Schwefligen Säure und Schwefelsäure vortheilhaft bei dem Prozess. In grösseren Mengen dagegen (über 10 bis 12%) beeinträchtigen sie die Reaction und halten als steife Oxyde Blei zurück. Dabei kann ein Theil der Schwefelmetalle mit einem Theile Schwefelblei zu einem Stein zusammenschmelzen und dadurch das letztere der Zugutemachung entziehen. In der gedachten Weise wirken Pyrit, Zinkblende und Kupferkies. Der Kupferkies führt ausserdem Kupfer in das Blei, indem Schwefelkupfer und die während der Röstung gebildeten Oxyde des Kupfers sich in der Reactionsperiode unter Ausscheidung von Kupfer bzw. Entbindung von Schwefliger Säure zersetzen.

Schwefelantimon giebt wegen seiner Leichtflüssigkeit Anlass zu unerwünschten Sinterungen und bildet ausserdem antimonsaures Blei. Durch die Flüchtigkeit verschiedener Antimonverbindungen wird auch 1 Theil Blei zur Verflüchtigung disponirt. Beim Einmengen von Kohle in die Massen (zur Gewinnung des Bleis der Rückstände) wird Antimon in das Blei übergeführt. Das Nämliche ist der Fall bei der Verarbeitung der Rückstände in Schachtöfen.

Aus Arsenverbindungen (Arsenikkies, Arsenikalkies) wird ein Theil Arsen verflüchtigt, während der zurückbleibende Theil desselben Anlass zur Bildung von Speisen giebt. Unter den nämlichen Umständen wie das Antimon wird auch Arsen in das Blei übergeführt.

Das in den Erzen enthaltene Silber geht in das Blei über, und zwar sammelt sich der grösste Theil desselben in dem zuerst ausgeschiedenen Blei an.

Ebenso wie das Silber verhält sich das Gold.

Bleisulfat und Bleicarbonat, welche ausser dem Bleiglanz in den Erzen enthalten sind, wirken sehr vortheilhaft durch Abkürzung der Röstzeit.

Die Ausführung der Röst- und Reactionsarbeit geschieht in Flammöfen oder in Heerdöfen, die Zugutemachung der Rückstände gewöhnlich in Schachtöfen.

Bei der Ausführung des Processes in Flammöfen verlaufen die Röstperiode und die Reactionsperiode hintereinander, während in Heerdöfen

diese Perioden nebeneinander verlaufen und auch ein Theil Bleioxyd durch die den Heerd bedeckende Kohle zu Blei reducirt wird.

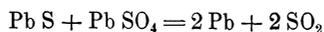
Bei Anwendung von Flammöfen sind die Metallverluste geringer und die Arbeit ist, da die Arbeiter weniger durch Bleidämpfe belästigt werden, gesunder als bei Heerdöfen.

Da sich das Verdampfen von Blei, sowie das Mitreissen von Erztheilen durch den Zug bei der Röst- und Reactionsarbeit nicht vermeiden lässt, so müssen mit den Oefen Vorrichtungen zum Auffangen der in den Feuergasen enthaltenen metallhaltigen Körper (die Einrichtungen hierfür s. Allgem. Hüttenkunde, S. 499) verbunden sein.

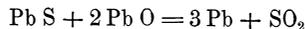
### **Die Röst- und Reactionsarbeit in Flammöfen.**

Die Röst- und Reactionsarbeit wird auf verschiedene Art und in Flammöfen verschiedener Construction ausgeführt, je nachdem man das Blei schnell ohne Rücksicht auf Verluste oder langsam mit möglichst wenig Verlusten ausbringen und je nachdem man bleireiche oder bleiarne Rückstände erzielen will. Es haben sich drei verschiedene Arten der Ausführung der Röst- und Reactionsarbeit ausgebildet, welche als der Kärnthener Prozess, der Englische Prozess und als der Tarnowitzer oder Schlesische Prozess bekannt sind. Ausserdem bestand früher auch noch ein „Französischer Prozess“ für die Verarbeitung von Erzen mit einem Kieselsäuregehalt bis 6%, welcher indess gegenwärtig nicht mehr ausgeführt wird.

Der eigentliche Kärnthener Prozess (derselbe hat auf den Werken ausserhalb Kärnthens Abänderungen erfahren) will aus reinen Erzen ein reines Blei mit geringem Bleiverlust unter möglichster Erschöpfung des Bleigehaltes derselben im Flammofen ausbringen. Er wird deshalb nur langsam mit kleinen Einsätzen in kleinen Oefen ausgeführt und so geleitet, dass auf 1 Molecül Schwefelblei nach Möglichkeit 1 Molecül Bleisulfat und 2 Molecüle Bleioxyd gebildet werden, so dass die Reaction möglichst nach den Gleichungen:



bzw.



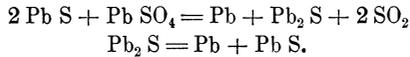
verläuft. Die Entbleiung der Rückstände erfolgt im Ofen selbst im Anschluss an die Reactionsperiode mit Hülfe von Kohle.

Dieser Prozess erfordert einen hohen Aufwand an Brennstoff und Löhnen.

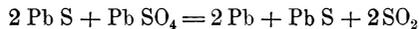
Der Englische Prozess will mit geringem Brennstoffaufwand in der kürzesten Zeit möglichst grosse Mengen von Blei erzeugen. Er wird deshalb möglichst rasch in grossen Oefen bei höherer Temperatur ausgeführt und so geleitet, dass die Reactionsperiode schon eintritt, wenn auf 2 Molecüle Schwefelblei erst ein Molecül Bleisulfat gebildet ist. Nach der

Ansicht verschiedener Metallurgen soll sich bei der Reaction ausser Blei Unterschwefelblei bilden, welches sich beim Sinken der Temperatur in Blei und Einfach-Schwefelblei zerlegen soll.

Die Gleichungen, nach welchen die Reaction verläuft, würden hier-nach die nachstehenden sein:



Da die Existenz des Unterschwefelbleis nicht mit hinreichender Sicherheit nachgewiesen ist, so lässt sich auch annehmen, dass die Reaction nach der Gleichung



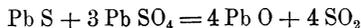
verläuft. Der Vorgang würde dann nicht verschieden von dem des Kärnthener Processes sein. Die Entbleiung der Rückstände erfolgt in kleinen Schachtöfen (Schlackenheerden).

Dieser Prozess ist in Folge der bei demselben herrschenden hohen Temperatur mit erheblichen Bleiverlusten durch Verdampfung verbunden.

Der Tarnowitzer Prozess will eine möglichst grosse Production, wie sie der englische Prozess hat, bei geringem Brennstoffaufwand und bei niedrigen Metallverlusten erzielen. Er wird deshalb in grossen Oefen und bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt. In Folge des letzteren Umstandes verbleibt ein verhältnissmässig grosser Theil des Bleis in den Rückständen, welche in Schachtöfen verarbeitet werden. Die chemischen Vorgänge bei diesem Prozess sind, abgesehen von der Entarmung der Rückstände, die nämlichen wie beim Kärnthener Prozess.

Dieser Prozess ist wegen der geringen Bleiverluste dem englischen, wegen des grossen Durchsetzquantums und der verhältnissmässig geringen Arbeitslöhne dem Kärnthener Prozess vorzuziehen.

Der früher vereinzelt angewendete „Französische Prozess“ wollte aus Erzen, welche bis 6% Kieselsäure enthielten, den grössten Theil des Bleis im Flammofen ausbringen. Derselbe wurde bei möglichst niedriger Temperatur so langsam ausgeführt, dass sich eine grosse Menge Bleisulfat im Verhältniss zum unzersetzten Schwefelblei bildete, so dass bei der Reaction neben der Ausscheidung von Blei nach dem Vorgange des Kärnthener Processes auch die Ausscheidung von Bleioxyd nach der Gleichung:



eintrat. Durch Einmengen von Kohle nach der Reaction wurde das Bleioxyd zu Blei (bzw. auch ein Theil Bleisulfat zu Schwefelblei) reducirt.

Dieser Prozess ist wegen der mit demselben verbundenen hohen Metallverluste, sowie wegen seiner langen Dauer ausser Anwendung gelangt und durch die Röst- und Reductionsarbeit verdrängt worden.

### Der Kärnthener Prozess

wird in seiner Reinheit in Kärnthen (Bleiberg, Raibl) ausgeführt. In anderen Gegenden hat er in abgeänderter Form zeitweise in Anwendung gestanden (Belgien, Frankreich, Graubünden, Vereinigten Staaten von Nordamerika), ist aber daselbst theils in Folge der Erschöpfung der Erzlager (Engis in Belgien, Davos in Graubünden), theils in Folge der Verdrängung desselben durch andere Prozesse (Missouri) ausser Anwendung gelangt.

#### Der Prozess auf den Hüttenwerken in Kärnthen.

Auf den Hüttenwerken bei Bleiberg in Kärnthen unterwirft man dem Prozesse kalkhaltigen, silberarmen Bleiglantz in Schlichform mit 60 bis 75 % Bleigehalt.

Die Einrichtung des Ofens, in welchem der Prozess ausgeführt wird, ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 277 bis 280. a ist die geneigte, nach vorn zusammengezogene Erhitzungskammer. Der Heerd derselben besitzt die Gestalt einer geneigten, nach dem unteren Ende hin zusammengezogenen Mulde und wird aus einem zusammengesinterten Gemenge von Thon, armen Schlacken und aufbereitetem Gekrätz oder auch zerkleinerten Bruchstücken früherer Heerdsohlen angefertigt. Seine Dicke beträgt 0,158 m, seine Länge  $3\frac{1}{4}$  m, seine Breite am oberen Ende 1,53 m, am unteren Ende 0,31 m. Die Neigung des Heerdes ist derartig ( $9\frac{1}{2}^{\circ}$ ), dass das ausgeschiedene Blei auf demselben von selbst abfließen kann, während die festen und teigigen Massen auf demselben liegen bleiben. Am unteren Ende des Heerdes befindet sich die einzige Arbeitsöffnung f des Ofens. Durch eine in der Sohle derselben angebrachte Rinne fließt das ausgeschiedene Blei in ein vor dem Ofen aufgestelltes erhitztes Gefäß g aus Gusseisen. Die Arbeitsöffnung dient nicht nur zur Bearbeitung der im Ofen befindlichen Massen, sondern auch zum Eintragen der Erze und zum Ausziehen der Rückstände aus dem Ofen.

Die Feuerungsanlage liegt parallel der Längsaxe des Ofens. Der Rost b ist bei Holzfeuerung, wie im vorliegenden Falle, ein aus Mauerwerk hergestellter sogen. Gurtenrost, während er bei Braunkohlenfeuerung, welche gleichfalls in Kärnthen angewendet wird, aus Eisenstäben besteht. Die Feuerbrücke und das Flammloch c befinden sich in der hinteren Hälfte der Feuerungsanlage und sind nur 1,1 m lang. Die Verbrennungsluft sowohl wie die für die Oxydation des Schwefelbleies erforderliche Luft treten durch die Rostfugen ein. In Folge dieses Umstandes ist die über den Heerd streichende Luft verdünnt und die Röstung schreitet nur langsam vorwärts. Der Fuchs d befindet sich im vorderen Theile der Arbeitskammer und ist durch den geneigten Fuchscanal e mit der Esse z verbunden. Die Feuergase bestreichen den Heerd von hinten nach vorne. Die aus dem

Ofen austretenden Bleidämpfe werden durch die Oeffnung *v* in den Canal *e* bzw. in die Esse geführt.

Beim Betriebe unterscheidet man 3 Perioden, die Röstperiode, die Rührperiode und die Pressperiode. In der Röstperiode erfolgt die Röstung des Bleiglanzes, in der Rührperiode die Reaction von Bleioxyd und Bleisulfat auf Schwefelblei und in der Pressperiode die Reduction von Blei aus den Rückständen mit Hülfe von Kohle.

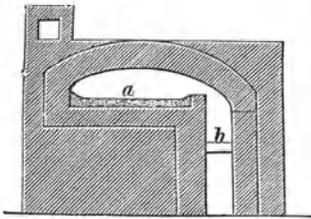


Fig. 277.

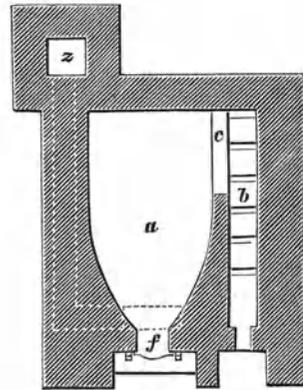


Fig. 278.

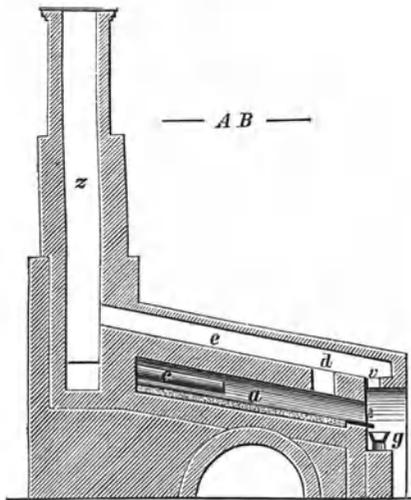


Fig. 279.

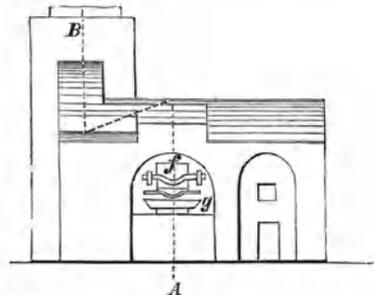
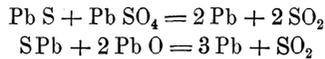


Fig. 280.

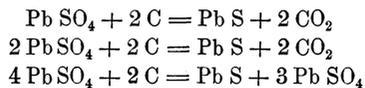
Die Führung des Betriebes geschieht wie folgt. Der Einsatz, dessen Gewicht 200 bis 450 kg beträgt, wird durch die Arbeitsthüre in den von der Verarbeitung des vorhergehenden Einsatzes noch in dunkler Rothglut befindlichen Ofen eingetragen und 3 bis 4 cm stark auf dem Heerde ausgebreitet. Während der nun beginnenden Röstperiode, in welcher die Erze nicht erweichen dürfen, wird nur ganz schwach gefeuert. Das Röstgut wird, sobald es heiss geworden ist (nach Ablauf einer Stunde), von Zeit zu Zeit durchgekrählt und gewendet. Nach Ablauf von 3 Stunden (vom Einsetzen der Erze in den Ofen gerechnet) ist die Röstung gewöhnlich

so weit vorgeschritten, dass die erforderlichen Mengen von Bleioxyd und Bleisulfat im Verhältniss zum unzersetzten Schwefelblei gebildet sind (1 Molecül Bleisulfat und 2 Molecüle Bleioxyd auf 1 Molecül Schwefelblei). Dieser Zeitpunkt wird an dem Verschwinden der Schwefelflammen, an dem Austreten von Blei aus dem Röstgute und daran, dass sich das letztere mit den Gezähen sandig anfühlt, erkannt. Man lässt daher jetzt die Reaction der gedachten Körper auf das unzersetzte Schwefelblei oder die sogen. Rührperiode eintreten. Zu diesem Zwecke wird die Temperatur bis zum Teigigwerden des gerösteten Erzes gesteigert, welches letztere gehörig durchgerührt wird, um die einzelnen Theile desselben in innige Berührung mit einander zu bringen.

Es fiesst nun in Folge der Reaction



ununterbrochen Blei aus dem Ofen in das vor demselben befindliche Gefäss. Die Ausscheidung des Bleis hört gewöhnlich nach 4 stündigem Rühren auf (3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> bis 6 Stunden), womit die Rührperiode beendigt ist. Am Ende derselben ist ungefähr die Hälfte des Bleigehaltes der Erze ausgebracht, während der Rest in der Form von Bleioxyd und Bleisulfat in den verbliebenen Rückständen enthalten ist. Aus den letzteren sucht man im unmittelbaren Anschluss an die Rührperiode durch das sogen. „Pressen“ noch möglichst viel Blei auszugewinnen. Zu diesem Zwecke nimmt man Kohlen vom Roste oder auch Holzknüppel und arbeitet dieselben bei gesteigerter Temperatur in die Massen ein. Hierdurch wird das Bleioxyd zu Blei reducirt, während das Bleisulfat theilweise zu Schwefelblei reducirt wird nach den Gleichungen:



Das entstandene Schwefelblei setzt sich mit dem unzersetzt gebliebenen Bleisulfat in Blei und Schweflige Säure um.

Die Pressperiode dauert gewöhnlich 4 Stunden, bei grösseren Einsätzen bis 6 Stunden. Sie ist beendigt, wenn kein Blei mehr aus dem Ofen fiesst. Der Brennstoffersparniss halber presst man auch wohl die Rückstände der Rührperioden von zwei Einsätzen. In diesem Falle zieht man, sobald der erste Einsatz gerührt ist, die Rückstände desselben aus dem Ofen, bringt einen zweiten Einsatz in denselben und setzt nach dem Rühren desselben die Rückstände des ersten Einsatzes wieder ein, worauf das Pressen erfolgt. Die Dauer der Pressperiode beträgt dann 7 bis 8 Stunden.

Das in der Pressperiode erhaltene Blei, das sogen. „Pressblei“, ist unreiner als das Rührblei, weil bei der hohen Temperatur in dieser Periode durch die Kohle aus den fremden Metalloxyden Metalle (Sb, Cu) reducirt

und in das Blei übergeführt werden. Dasselbe wird einer Saigerung im unteren Theile des Ofens unterworfen.

Die nach Beendigung der Pressperiode verbliebenen Rückstände halten je nach der Art der Erze 3 bis 9% Blei zurück. Dieselben werden durch Pochen, Siebsetzen und Verwaschen auf 50 bis 60% Blei angereichert und dann entweder in kleinen Mengen mit den Erzen verarbeitet oder für sich wiederholt gepresst.

In der Pressperiode treten erhebliche Bleiverluste durch Verdampfung ein, auch ist der Brennstoffverbrauch in derselben doppelt so gross als in der Rührperiode. Es ist daher vortheilhafter, die Erschöpfung der Rückstände an Blei weniger weit zu treiben und dieselben in Schachtöfen auf Blei zu verarbeiten.

Die Bleiverluste bei diesem Prozess werden verschieden (zwischen 5 und 14%) angegeben.

Sie dürften mit Wiedergewinnung des in den Rückständen verbliebenen Bleis im Durchschnitte 6 bis 9% betragen.

Der Brennstoffaufwand wird bei Erzen von 64 bis 70% Blei auf 0,63 bis 0,68 cbm Holz für 100 kg Erz angegeben.

1 Ofen ist mit 1 Meister und 1 Gehülfen belegt.

Auf der Hütte zu Miess in Kärnten ist der Heerd des Ofens  $3\frac{1}{2}$  m lang und  $1\frac{1}{2}$  m breit. Das Erz enthält gegen 73% Blei. Der Einsatz beträgt 350 kg und kann bei sehr reinen Erzen auf 500 kg gesteigert werden. Die Röstperiode dauert 2 Stunden, die Rührperiode 6 Stunden, die Pressperiode 3 Stunden. In der letzteren wird der Rückstand von mehreren Einsätzen gepresst. Von den 73% Blei der Erze werden 63% ausgebracht und zwar 50% in der Rührperiode und 13% in der Pressperiode. Der Brennstoffverbrauch in 12 Stunden beträgt 1 Raummeter Holz.

Auf der Hütte zu Kaltwasser bei Raibl ist der geeignete Erhitzungsraum des Ofens 2,8 m lang und 0,5 m hoch. Die Breite des Heerdes beträgt am oberen Ende 1,5 m und am unteren Ende 0,3 m. Der Einsatz beträgt 450 kg Erz. Die Röstperiode dauert 3 Stunden, die Rührperiode 6 bis 7 Stunden und die Pressperiode 4 bis 6 Stunden. Der nach dem Pressen verbliebene Rückstand beträgt 60 bis 70 kg. Derselbe wird gewalzt und gesetzt. Die hierbei erhaltenen Bleikörner und reicheren Schlackenheile gehen zur Pressarbeit zurück, während die Setzabhübe, etwa 15% vom Gewichte des Einsatzes, auf die Halde geführt werden. Der Ofen ist in der 12 stündigen Schicht mit einem Schmelzer und einem Gehülfen belegt. Das Ausbringen an Blei beträgt 90%, wovon  $\frac{1}{4}$  auf die Pressperiode entfällt. Die Haltbarkeit des Heerdes beträgt 1 Monat. Versuche, die Verhüttung der Erze durch die Röst- und Reductionsarbeit zu bewirken, fielen so ungünstig aus, dass man den alten Prozess beibehalten hat.

Der Kärnthener Prozess steht wegen der geringen Einsätze und des

mit der Verarbeitung derselben verbundenen hohen Arbeitslohns, wegen des hohen Brennstoffaufwandes, welcher zum Theil durch das Pressen bedingt ist, sowie wegen der in der Pressperiode entstehenden Bleiverluste nur noch vereinzelt in Anwendung.

An den meisten anderen Orten, wo er ausgeführt worden ist, hat man daher auch mit grösseren Einsätzen gearbeitet und die Entarmung der Rückstände weniger weit getrieben.

Zu Engis in Belgien<sup>1)</sup> stand der Kärnthener Prozess früher in Anwendung. Derselbe war indess insofern modificirt, als man mit grösseren Einsätzen arbeitete und eine grössere Menge von Blei in den Rückständen liess, welche letzteren man im Schachtofen verarbeitete. Auch wich der Ofen von dem eigentlichen Kärnthener Ofen hinsichtlich der Lage des Rostes, der Zahl der Arbeitsöffnungen und der Einführung der Oxydationsluft ab. Der Rost befand sich nicht an der langen, sondern an derjenigen kurzen Seite des Ofens, nach welcher hin der Heerd anstieg. Ausser der Arbeitsöffnung an der zusammengezogenen kurzen Seite der Arbeitskammer, wie sie der eigentliche Kärnthener Ofen besitzt, befand sich noch eine zweite Arbeitsöffnung an einer der langen Seiten des Ofens. Durch diese Oeffnung trat die Oxydationsluft in den Ofen, welche bei dem eigentlichen Kärnthener Prozess durch die Rostfugen eintritt. Der geneigte Heerd hatte 2 m Länge, war an der Feuerbrücke 1,3 m breit und verjüngte sich nach der unteren Seite hin bis auf 0,7 m. Derselbe war aus Gestübbe (2 Raumtheile Thon, 1 Raumtheil Kokslösche) hergestellt, in welches eine gewisse Menge Erz eingeschmolzen wurde. Als Brennstoff diente Steinkohle.

Die Erze stellten ein Gemenge von 93,56% Bleiglanz, 3,74% Blende, 2,31% Schwefelkies und 0,35% Kalkspath dar.

Die Grösse der Einsätze betrug 625 kg.

Die Verarbeitung derselben wich insofern von der eigentlichen Kärnthener Arbeit ab, als man das Bleipressen nicht bis zur möglichsten Erschöpfung der Rückstände fortsetzte, sondern dieselben mit 17 bis 20% Bleigehalt aus dem Ofen zog und unter Zuschlag von Puddelschlacken in Schachtöfen verarbeitete. Die Menge der Rückstände, welche aus dem Ofen gezogen wurden, betrug 12% vom Gewichte des Einsatzes.

Die Dauer der Verarbeitung eines Einsatzes betrug 12 Stunden. In dieser Zeit waren 1 Meister und 1 Gehülfe am Ofen thätig. Zur Verarbeitung von 625 kg Erz waren 1,1 t Steinkohlen erforderlich. Der Bleiverlust soll nach Verarbeitung der Rückstände auf Blei 3,93% betragen haben.

Im Staate Missouri (Nord-Amerika) wurden früher aufbereitete Bleiglanze aus dem Mississippi-Thale von 70 bis 84% Bleigehalt nach dem Kärnthener Princip, jedoch in grösseren Einsätzen und ohne Blei-

<sup>1)</sup> Bouhy: Annales des Mines 1870, XVII, p. 159.

pressen verarbeitet. (Williams: „Geological Survey of Missouri: Industrial Report“ 1877, p. 8—101. Brodhead: „Geological Survey of Missouri“ 1874 p. 492.)

Der hier angewandte Ofen ist aus den Figuren 281 und 282 ersichtlich. Die eingeschriebenen Zahlen beziehen sich auf amerikanisches Maass. Der Arbeitsraum hatte 2 Oeffnungen a und b. Durch die Oeffnung b wurde der Einsatz in den Ofen gebracht, während die Oeffnung a, auf deren Sohle das ausgeschiedene Blei in das Gefäss c floss, zum Herausziehen der Rückstände diente. Das Bearbeiten der im Ofen befindlichen Massen erfolgte durch die Oeffnung b. Die Feuerungsanlage lag mit ihrer

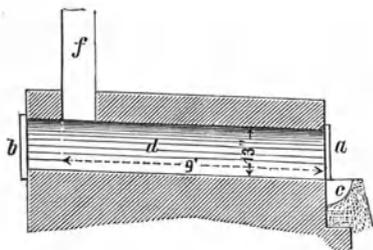


Fig. 281.

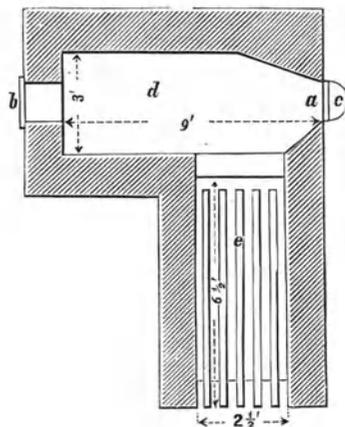


Fig. 282.

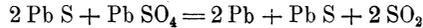
Längsaxe rechtwinklig gegen die Längsaxe des Heerdes. Der Heerd wurde durch Zusammenschmelzen von Rückständen der Verarbeitung der Erze hergestellt. Derselbe ruhte auf einer gusseisernen Platte.

Der Einsatz betrug 700 bis 800 kg Erz von Erbsen- bis Haselnussgrösse. Die Röstperiode dauerte nur  $1-1\frac{1}{2}$  Stunden, die Reactionsperiode (Rührperiode) 7 bis 8 Stunden. Nach Ablauf derselben wurden die Rückstände aus dem Ofen entfernt. Ein Bleipressen, wie bei dem eigentlichen Kärnthener Prozess, fand nicht statt. Die Dauer der Verarbeitung eines Einsatzes betrug 9—11 Stunden. Am Ofen waren 1 Meister und 1 Gehülfe beschäftigt. Der Brennstoffverbrauch für die Verarbeitung eines Einsatzes betrug  $1\frac{1}{2}$  cord Holz.

Ueber den Bleiverlust ist nichts mitgetheilt worden. Der gedachte Prozess ist durch die Röst- und Reactionsarbeit in Heerden verdrängt worden.

### Der englische Prozess.

Der englische Prozess ist dadurch charakterisirt, dass man grosse Mengen von Bleiglanz verhältnissmässig schnell bei möglichst hoher, aber nicht bis zum Teigigwerden der Massen gesteigerter Temperatur röstet und die Reaction schon eintreten lässt, wenn erst 1 Molecül Bleisulfat auf 2 Molecüle unzersetztes Schwefelblei gebildet ist, so dass dieselbe nach der Gleichung



verläuft.

Nach erfolgter Reaction sucht man in vielen Fällen durch Abkühlen der Rückstände und Luftzufuhr zu denselben weitere Mengen von Schwefelblei zu oxydiren und dann durch Luftabschluss und Erhöhung der Temperatur eine neue Reaction herbeizuführen. Dieses Verfahren wird erforderlichen Falles so lange wiederholt, als noch Blei ausfliesst. Die Temperatur bei der Reaction wird in den meisten Fällen so gehalten, dass die Massen nur teigig werden. Die trotzdem verflüssigten Massen werden durch Einmengen von gelöschtem Kalk in dieselben angesteift und abgekühlt. (Nur bei Erzen, welche grössere Mengen von Schwerspath enthalten, sucht man durch Zuschlag von Flussspath auf die Erzeugung einer flüssigen, bleiarmen, sich leicht von den Rückständen trennenden, absetzbaren Schlacke hinzuwirken. Ebenso erzeugt man bei Flussspath enthaltenden Erzen eine flüssige Schlacke.)

Man erhält bei diesem Verfahren erhebliche Mengen von Rückständen, welche neben den Gangarten hauptsächlich aus Bleisulfat und Bleioxyd bestehen. Im Interesse der Vermeidung von Bleiverlusten lässt man erhebliche Mengen von Blei (bis 50%) in denselben und verarbeitet sie in kleinen Schachtöfen.

Als eine Abart des englischen Prozesses ist der zur Zeit nicht mehr angewendete Cornwaller Prozess für die Verarbeitung von kupferhaltigen Bleierzen anzuführen. Derselbe ist eine Vereinigung der Röst- und Reactionsarbeit mit der Niederschlagsarbeit. Er besteht in einer Röstung der Erze in besonderen Röstflämmöfen und in einem darauf folgenden Verarbeiten des Röstgutes in Schmelzflämmöfen. In denselben lässt man zuerst die Reaction des Bleioxyds und Bleisulfats auf das Schwefelblei eintreten, scheidet dann durch Einmengen von Kohle in die Rückstände einen Theil des Bleigehaltes derselben aus und zerlegt dann das noch in den Rückständen vorhandene Schwefelblei durch Eisen. Bei dieser Zerlegung wird der grösste Theil des Bleis metallisch ausgeschieden, während ein anderer Theil desselben und der grösste Theil des Kupfers in einen Stein übergeführt werden, aus welchem das Blei nach den Grundsätzen der Röst- und Reductionsarbeit gewonnen wird.

Die Oefen zur Ausführung des englischen Prozesses besitzen einen im Innern derselben liegenden Sumpf zur Ansammlung des Bleis. Der-

selbe liegt an der Vorderseite des Ofens gewöhnlich nach dem Fuchse zu oder auch wohl in der Mitte dieser Seite und steht durch ein Stichloch mit einem vor dem Ofen befindlichen Stechheerd in Verbindung.

Der Heerd hat rechteckigen oder trapezförmigen Grundriss und ist nach dem Sumpfe hin geneigt. Bei dem sogen. Flintshire-Ofen fällt der Heerd steil nach dem Sumpfe hin ab. Er wird gewöhnlich aus den Rückständen der Arbeit, in England „graue Schlacken“ genannt, oder auch aus einem Gemenge von Schlacken und Thon hergestellt. An der Vorder- und Hinterseite besitzt der Ofen mehrere Arbeitsöffnungen, deren Zahl an jeder Seite bis drei geht. Das im Sumpfe angesammelte Blei wird zeitweise in den Stechheerd abgelassen, während die Rückstände durch die

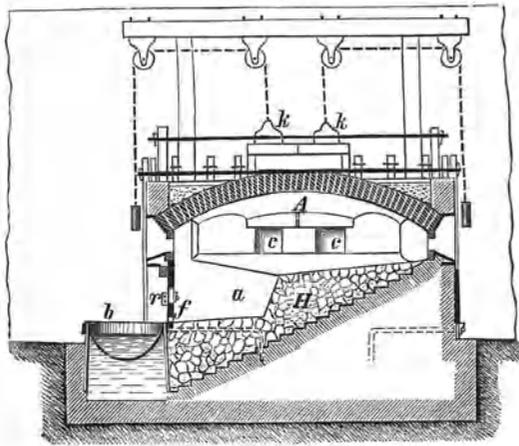


Fig. 283.

Arbeitsöffnungen ausgezogen werden. Das Einführen der Erze in den Ofen geschieht gewöhnlich durch das Gewölbe desselben mit Hülfe eines Trichters.

Die Einrichtung eines englischen Ofens, wie er zu Stiperstones in Shropshire (England) in Anwendung steht, ist aus den Figuren 283 bis 286 ersichtlich.

Der Ofen hat einen trapezförmigen Grundriss und an jeder langen Seite 3 Arbeitsöffnungen i. Der Heerd H ist 3,4 m lang und in der Mitte 2,8 m breit. Er wird aus Flammofenrückständen (grauer Schlacke) hergestellt. Die Stärke desselben beträgt an der Rückseite 10 cm, an der Feuerbrücke 30 cm, an der Fuchssseite 35 cm, im vorderen Theile des Sumpfes 75 cm und im hinteren Theile desselben 20 cm.

Ueber den Feuerungsraum und den Heerd ist ein Gewölbe gespannt, welches eine mit einem Trichter l versehene Oeffnung zum Einbringen der Erze hat. Die Feuerungsanlage liegt an der grösseren der kurzen Seiten des Ofens. Der Rost z liegt näher an der Rückseite als an der Vorderseite des

Ofens, damit die Flamme den Sumpf nicht bestreicht. Das Schürloch *g* liegt an der Rückseite des Ofens. Hier ist auch eine kleine Esse *d* zur Ableitung von Wasserdampf aus dem Aschenfall angebracht, dessen Boden mit Wasser bedeckt ist. Der Rost ist 76 cm breit und 1,37 m lang. Die mit Luftkühlung *P* versehene Feuerbrücke ist 1,22 m lang und 61 cm breit. Gegenüber der Feuerungsanlage befinden sich 2 Fuchse *c*, welche durch den Essencanal *e* mit der Esse in Verbindung stehen. Der nach der Hinterseite des Ofens hin gelegene Fuchs ist grösser als der nach der Vorderseite zu gelegene, damit die Flamme mehr über den höheren Theil des Heerdes als über den Sumpf zieht. In jedem Fuchscanale befindet sich ein Register zur Regulirung des Zuges. Das Stichloch *f* liegt 20 cm über

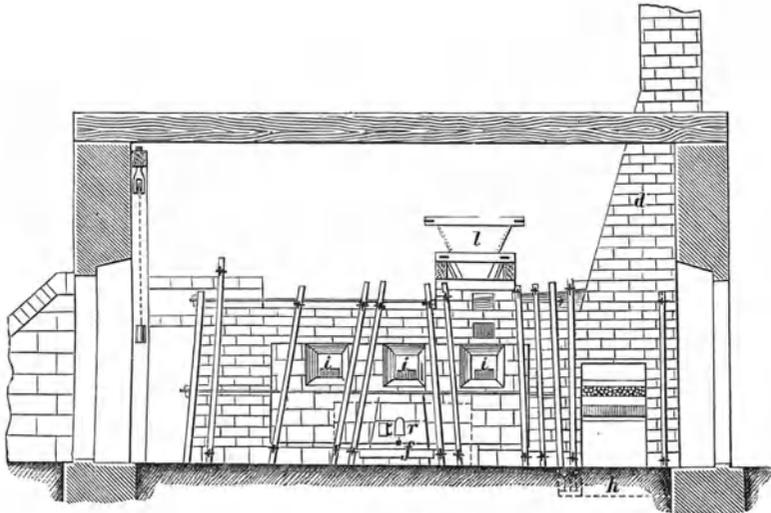


Fig. 284.

dem Boden. Ueber demselben befindet sich eine durch eine Thüre verschliessbare Oeffnung zum Einlassen von Luft in den Ofen.

Der Einsatz in einen derartigen Ofen beträgt gegen 1 t.

Der geringste Einsatz für einen englischen Ofen ist 800 kg. Das Erz wird in 10—15 cm starker Schicht auf der Sohle des Ofens ausgebreitet.

Die Führung des Prozesses ist auf den einzelnen Hüttenwerken verschieden und richtet sich hauptsächlich nach den Beimengungen der Erze, der Grösse der Einsätze und dem Grade, bis zu welchem man die Rückstände an Blei erschöpfen will. Auf manchen Hüttenwerken lässt man auf die Röstung eine einzige längere Reactionsperiode folgen, während auf anderen Werken Röstung bzw. Oxydation des Schwefelbleis der Rückstände und Reaction mehrere Male in kurzen Zwischenräumen wiederholt werden. Die Röstung geschieht bei ganz oder theilweise geöffneten Arbeitsthüren,

während die Reaction bei höherer Temperatur und geschlossenen Arbeitsthüren erfolgt. Die Abkühlung und Ansteifung der bei der Reaction verflüssigten Massen erfolgt durch Einmengen von gelöschtem Kalk in

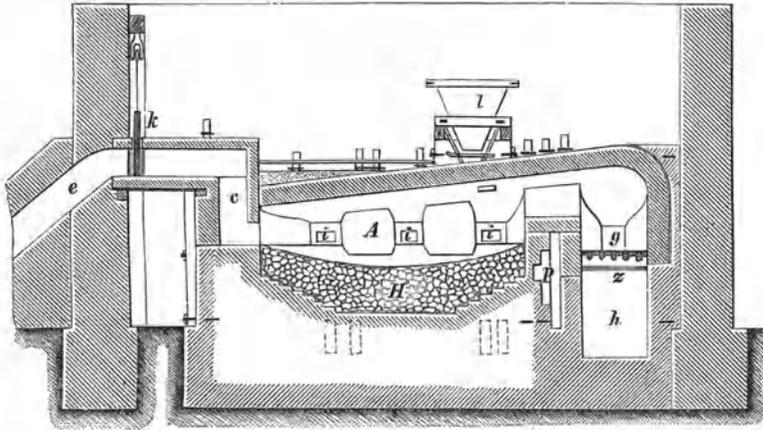


Fig. 285.

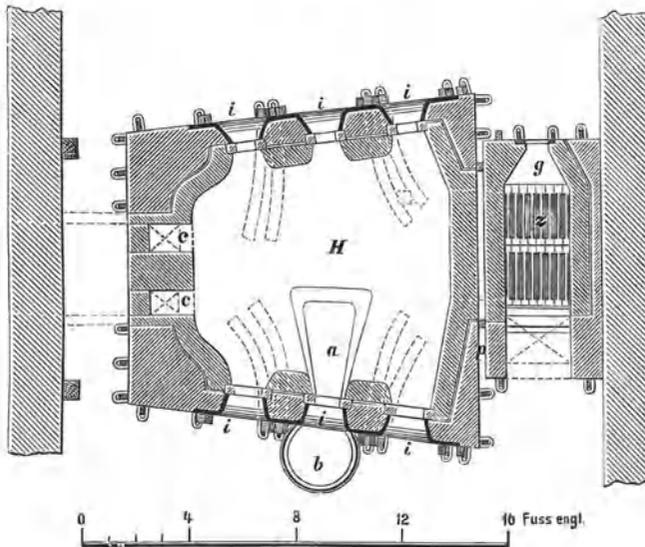


Fig. 286.

dieselben. Je sorgfältiger die erste Röstung geführt wird, um so grösser ist das directe Bleiausbringen.

Die Dauer des Processes beträgt je nach der Natur der Erze, der Grösse der Einsätze und dem beabsichtigten Grade der Erschöpfung der Rückstände 5 bis 9 Stunden. Die Zahl und Dauer der Röst- und der

Reactionsperioden sind sehr verschieden. Nur in wenigen Fällen wird der Betrieb auf eine Röstperiode und eine Reactionsperiode beschränkt. Gewöhnlich wird mehrere Stunden lang (2 bis 3) geröstet, dann lässt man bei erhöhter Temperatur eine Reactionsperiode folgen; darauf steift man die verflüssigten Massen durch Kalk an, röstet bei erniedrigter Temperatur kurze Zeit, lässt dann wieder eine Reaction folgen und fährt so fort, bis kein Blei mehr ausfließt. Auf 100 G.-Th. Erz werden 50 bis 80 G.-Th. Steinkohlen verbraucht.

Der englische Prozess steht in England (Flintshire, Shropshire, Derbyshire, Cornwall) und Spanien (Linares, Cordoba) in Anwendung.

In Stiperstones (Shropshire) (Berg- und Hüttenm. Zeitung 1863. pp. 243, 251, 261, 265) in England setzt man in den oben beschriebenen, von der vorhergehenden Arbeit noch rothglühenden Ofen etwas über 1 t (1066 kg) Erz ein. Dasselbe wird bei rasch gesteigerter Temperatur gegen 2 Stunden unter häufigem Durchkrählen und Wenden der Erzpost geröstet. Während dieser Zeit sind nur die den Füchsen zunächst liegenden 2 gegenüberliegenden Thüren geöffnet. Nach Ablauf derselben öffnet man auch noch die 2 folgenden gegenüberliegenden Thüren, öffnet die Feuerthüre (bzw. das Schürloch) und die Register und lässt das nocherhitzte Erz eine halbe Stunde lang abkühlen. Dabei wird das an der Feuerbrücke befindliche zusammengesinterte Erz aufgebrochen und gewendet. Alsdann schliesst man die Arbeitsthüren und zum Theil die Register und führt durch starkes Feuern die erste Reaction herbei. Die Dauer dieser Periode beträgt 55 bis 60 Minuten. Man lässt nun wieder ein Abkühlen (bzw. Rösten) der Massen eintreten, indem man die Arbeitsthüren öffnet und die Feuerung einstellt. Die abgekühlten Massen werden gewendet. Das Abkühlen und Wenden dauert  $\frac{1}{2}$  Stunde. Während dieser Zeit erfolgt das Abstechen des in dem Sumpfe angesammelten Bleis in den gusseisernen Stechheerd. Das Stichloch wird nach der Entfernung des Bleis von innen durch einen Thonpfropfen verschlossen.

Darauf wird durch zweistündiges starkes Feuern bei geschlossenen Thüren eine zweite Reaction herbeigeführt. Alsdann folgt eine Kühlperiode von 15 bis 20 Minuten. Die Massen, welche trotz aller Vorsicht bei der Reaction verflüssigt worden sind und sich im Sumpfe angesammelt haben, werden durch Kalk angesteift und auf den Heerd zurückgebracht. Die sämtlichen Rückstände werden möglichst nahe an der Feuerbrücke angesammelt, wo feine Kohle in dieselben eingearbeitet wird. Es wird nun noch während  $\frac{1}{4}$  Stunde bei geschlossenen Arbeitsthüren stark gefeuert, um noch einen Theil Blei aus den Rückständen auszubringen. Alsdann werden dieselben aus dem Ofen herausgezogen. Die Dauer des Prozesses beträgt 7 Stunden. Der Kohlenverbrauch beträgt 560 kg auf 1066 kg Erz. Die Zahl der Arbeiter am Ofen beträgt 2. Der Bleiverlust wird auf 12% angegeben.

In Holywell (Flintshire) arbeitet man in Oefen gleicher Einrichtung

und mit gleichen Einsätzen. Nach Percy<sup>1)</sup> röstet man zuerst bei geöffneten Arbeitsthüren 1½ Stunden lang. Darauf lässt man durch starkes zweistündiges Feuern bei 2 geschlossenen Thüren und zeitweisem Durchrühren der Massen Bleioxyd und Bleisulfat auf das unzersetzte Schwefelblei einwirken und befördert die Reaction nach Ablauf dieser Zeit dadurch, dass man während 40 Minuten die Massen bis zum theilweisen Zusammenschmelzen erhitzt. Darauf werden die Massen bei geöffneten Arbeitsthüren ½ Stunde lang der Abkühlung (bzw. Röstung) überlassen und durchgekräht. Die in den Sumpf geflossenen geschmolzenen Massen werden durch gelöschten Kalk angesteift und in die Nähe der Feuerbrücke gebracht, wo auch die übrigen auf dem Herde verbliebenen Massen angesammelt werden. Es folgt nun wieder eine Reactionsperiode, welche gegen 50 Minuten dauert. Die Temperatur während derselben wird in den letzten 20 Minuten so gesteigert, dass die Massen zusammenschmelzen. Nach Ablauf dieser Periode werden die verflüssigten Rückstände durch Einmengen von Kalk angesteift und aus dem Ofen gezogen. Das Blei wird, wie in Stiperstones aus dem Sumpfe in den Stechheerd abgestochen und dann, wie es auch in Stiperstones geschieht, durch Polen gereinigt. Die Verarbeitung eines Einsatzes beträgt 6 Stunden. Der Kohlenverbrauch beträgt 0,57 bis 0,76 t Steinkohle auf 1 t Erz. Zur Bedienung des Ofens sind 2 Mann erforderlich. Der Bleiverlust wird auf 11% angegeben.

Nach den Untersuchungen von Percy<sup>2)</sup> vertheilt sich der Bleigehalt der Erze auf Schwefelblei, Bleioxyd, Bleisulfat in verschiedenen Stadien des Processes sowie auf die Rückstände wie folgt:

Verbindungs- zustand des Bleis	Bleigehalt in Procenten				Bleigehalt der Rückstände in Procenten
	Stunden nach dem Einsetzen der Erze in den Ofen				
	1½	3½	4½	4¾	
Pb S	63,82	53,32	24,76	4,35	0,90
Pb O	27,25	31,49	43,12	47,50	48,87
Pb SO <sub>4</sub>	3,82	4,78	6,94	14,02	9,85
Summe Blei	83,16	78,66	66,22	47,86	52,88

Zu Alport in Devonshire<sup>3)</sup> wird der englische Prozess mit kleinen Einsätzen von 812 kg in kleineren Oefen ausgeführt als in Stiperstones und Holywell. Die Erze enthalten 76 bis 80% Blei. Dasselbe ist zum Theil als Carbonat vorhanden, wodurch die Röstzeit abgekürzt wird. Der Prozess wird ähnlich geführt wie in Flintshire, nur wird bei einem Gehalte der Erze an Schwerspath durch Zusatz von Flussspath eine leichtflüssige Schlacke erzeugt, welche sich mit dem Blei im Sumpfe ansammelt und durch ein

<sup>1)</sup> Lead p. 232.

<sup>2)</sup> Percy, Lead p. 235.

<sup>3)</sup> Percy, „Lead“.

besonderes, über dem Bleistichloch befindliches Schlackenstichloch abgelassen wird. Wie in Flintshire findet ein Einmengen von Kalk zum Ansteifen der auf dem Heerde befindlichen Massen statt. Die Rückstände, welche nicht mit der leichtflüssigen Schlacke zu verwechseln sind, werden nach Beendigung des Prozesses durch die Arbeitsthüren aus dem Ofen entfernt. Die Verarbeitung eines Einsatzes dauert  $4\frac{1}{2}$  bis 5 Stunden. Der Bleiverlust soll bis 10% betragen.

Von den Schlacken werden nur die reicheren mit mindestens 6% Bleigehalt in Schachtöfen auf Blei verarbeitet.

In Snailbeach bei Shrewsbury (Shropshire)<sup>1)</sup> wird der Prozess langsamer ausgeführt, um ein höheres Ausbringen an Blei zu erzielen. Die Flammöfen besitzen nur fünf Arbeitsthüren, 2 an der Vorderseite und 3 an der Hinterseite. Der Sumpf liegt am Fuchsende der Vorderseite des Ofens. In Folge dieser Einrichtung lässt sich der Einsatz gleichmässiger im Ofen ausbreiten und erhitzen und das im Sumpfe angesammelte Blei ist besser vor der Einwirkung der Hitze geschützt. Der Einsatz beträgt 1066,8 kg. Zuerst werden die Erze 2 Stunden lang unter häufigem Wenden geröstet, dann folgt eine 15 Minuten dauernde Reactionsperiode, worauf 4 Stunden hindurch Röstung und Reaction mit einer jedesmaligen Dauer von je 15 Minuten auf einander folgen. Zum Schluss lässt man noch unter Erhöhung der Temperatur und unter fortwährendem Durchrühren der Massen eine zweistündige Reactionsperiode eintreten. Alsdann steift man die Rückstände mit Kalk an und bringt dieselben vor die Feuerbrücke, um das in ihnen enthaltene Blei auszusaigern. Die Rückstände, welche  $\frac{1}{8}$  des Einsatzes ausmachen und gegen 40% Blei enthalten, werden zur Ausgewinnung ihres Bleigehaltes in niedrigen Schachtöfen verschmolzen.

Die Dauer der Verarbeitung eines Einsatzes beträgt 9 Stunden. Auf 16,8 t Erz werden 10 t Kohlen verbraucht. Zur Bedienung eines Ofens sind 2 Mann erforderlich. Der Bleiverlust wird auf 6% angegeben.

Zu Linares in Spanien, wo ursprünglich mit Strauchwerk gefeuerte Flammöfen ohne Rost, „Boliche“ genannt, in Anwendung standen, sind in der neueren Zeit nach englischem Vorbild abgeänderte Oefen mit grösseren Einsätzen und Steinkohlenfeuerung zur Anwendung gekommen. Nach Collins<sup>2)</sup> beträgt der Einsatz in einen derartigen abgeänderten Ofen 3526 lbs Erz mit 77% Blei, d. i. pro Quadratfuss Heerdfläche 196 lbs. Die Dauer des Prozesses beträgt 8 Stunden. Von dem Bleigehalt der Erze erhält man 86% als Metall, 5,6% in den Rückständen (grey slag), 2,4% im Flugstaub. Der Bleiverlust durch Verflüchtigung wird zu 6% angegeben. Der Kalkverbrauch beträgt 4% von dem Bleigehalte des Einsatzes. Der Kohlenverbrauch ist nicht angegeben, wird aber wohl gegen 40% von dem Bleigehalte des Einsatzes betragen.

<sup>1)</sup> Percy, „Lead“.

<sup>2)</sup> The Metallurgy of Lead and Silver. Part I, pag. 57.

Der englische Prozess ist wegen der schnellen, aber unvollkommenen Röstung, der hohen bei demselben angewendeten Temperatur und der damit verbundenen grossen Bleiverluste nicht zur Einführung zu empfehlen. Wird er dagegen so modificirt, dass er in noch grösseren Oefen (siehe Tarnowitzer Oefen S. 421) ausgeführt wird, dass die Röstung möglichst langsam bei niedriger Temperatur bis zur Bildung von 1 Molecül Bleisulfat und 2 Molecülen Bleioxyd auf 1 Molecül Schwefelblei geführt wird, dass die Reactionstemperatur nicht bis zum Zusammenschmelzen der Massen getrieben wird und dass die Rückstände nur soweit entarnt werden, als es ohne Bleiverluste geschehen kann, während der Rest des Bleis aus denselben durch Verschmelzen mit Reductionsmitteln im Schachtöfen zu gewinnen ist, so ist er für die Verarbeitung quarzfreier bleireicher Erze zu empfehlen.

### Der Tarnowitzer Prozess.

Dieser Prozess ist ein mit sehr grossen Einsätzen in englischen Oefen ausgeführter Kärnthener Prozess, bei welchem die letzte Periode, das Entbleien der Rückstände (Bleipressen), wegfällt oder sehr stark eingeschränkt ist. Durch die Ausführung desselben nach Kärnthener Art und die Unterbrechung desselben nach Beendigung der Rührperiode erhält man ein reines Blei bei geringen Bleiverlusten, indem das mit der Erschöpfung der Rückstände an Blei verbundene Verdampfen von Blei wegfällt und Körper, welche bei Fortsetzung des Processes (durch Einwirkung der Kohle) in das Blei übergeführt werden (Antimon, Kupfer), in den Rückständen verbleiben. Durch die Ausführung des Processes mit grossen Einsätzen in grossen Oefen erzielt man die Vortheile des englischen Processes, hohe Production und geringen Aufwand an Löhnen und Brennstoff. Dagegen ist es nicht zu vermeiden, dass ein grosser Theil des Bleigehaltes der Erze in den Rückständen verbleibt (30 bis 50%). Die letzteren werden einem reducirenden Schmelzen in Schachtöfen unterworfen, bei welcher Art der Verarbeitung die Bleiverluste erheblich geringer sind als beim Pressen des Bleis in Flammöfen. Sind die Erze silberhaltig, so concentrirt sich der Silbergehalt in dem zuerst abgestochenen Blei.

Der Prozess steht in Anwendung auf Friedrichshütte bei Tarnowitz in Oberschlesien und auf der Walther-Kroneck-Hütte bei Schoppnitz in Oberschlesien, in Raibl (Kärnthen). Auf dem Belgischen Bleiberg bei Montzen in Belgien wird ein ähnlicher Prozess, welcher sich unabhängig vom Friedrichshütter Prozess entwickelt hat, ausgeführt.

Auf Friedrichshütte ist der Prozess dadurch eigenthümlich, dass ein Theil ( $\frac{1}{4}$ ) der zur Verarbeitung kommenden Erze wegen eines erheblichen Blendegehaltes einer besonderen Verröstung in Fortschaufelungsöfen unterworfen wird und dass man zur Beförderung der Reaction oxydische bleihaltige Hüttenproducte zuschlägt.

### Prozess auf Friedrichshütte.

Die Erze, wie sie gegenwärtig verhüttet werden, enthalten im Durchschnitt gegen 70% Blei, 0,003% Silber, 4—5% Zink (in dem Verbindungszustande der Zinkblende), ferner geringe Mengen von Pyrit, Spatheisenstein, Kalkspath, Bitterspat und Zinkspath. Sie sind frei von Kupfer, Arsen und Antimon.

Die Einrichtung des Ofen ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 287 bis 290. Derselbe weicht von dem Ofen zu Stiperstones dadurch ab, dass er an jeder langen Seite 4 Arbeitsöffnungen besitzt, dass der Heerd sich nicht plötzlich, sondern allmählich zu einem Sumpfe vertieft und dass der letztere sich nicht an der Mitte der Vorderseite des Ofens, sondern an dem Ende desselben in der Nähe des Fuchses befindet. Der Heerd ist 5,07 m lang und 2,77 m breit. Derselbe wurde früher aus Eisenfrischschlacke auf eine Gestübbesohle aufgeschmolzen, während er gegenwärtig aus Flammofenrückständen, welche unter Einmengen von Kalk bis zum Teigigwerden erhitzt werden, hergestellt wird. Die Gestübbesohle ruht auf einer Rollschicht aus Ziegeln und die letztere auf einer Sandlage. Die eigentliche Heerdsohle ist 8—10 cm stark, ebenso die aus einem Gemenge von 3 G.-Th. Koks und 1 G.-Th. Thon hergestellte Gestübbesohle. Die an der einen kurzen Seite des Ofens befindliche Rostfeuerung lässt sich von den beiden langen Seiten des Ofens aus bedienen. Der Rost ist 0,523 m breit und 2,51 m lang. Die hohle, durch Luft gekühlte Feuerbrücke ist 1,883 m lang und 0,732 m breit. Der der Feuerung gegenüberliegende Fuchs, welcher 1,36 m breit und 0,392 m hoch ist, hat 4 durch Mauerwerk hergestellte Schlitze. Die Ofengase ziehen durch dieselben in ein ausgedehntes System von Flugstaubkammern und dann in die Esse. Das im Sumpfe des Ofens angesammelte Blei wird in einen vor dem Ofen befindlichen Stechheerd abgestochen. Das Einfüllen der Erze geschieht durch eine im Gewölbe des Ofens befindliche Oeffnung. Die Rückstände werden durch eine in der Heerdsohle befindliche, während des Betriebes durch einen eisernen Deckel verschlossene Oeffnung aus dem Ofen in ein unter der Heerdsohle befindliches Gefäss herabgestürzt.

Die Grösse des Einsatzes beträgt 2500 bis 2750 kg.

Die Erze werden in einer 8 bis 10 cm hohen Schicht bei dunkler Rothglut (500 bis 600° C.) unter 8 bis 10 maligem Wenden 4 Stunden lang geröstet. Darauf führt man durch stärkeres Feuer und fleissiges Durcharbeiten der Massen die Reactionsperiode herbei und setzt während derselben zur Beförderung der Reaction mehrere hundert bis 600 kg bleioxydhaltige Hüttenproducte (Flugstaub, zinkhaltiges Bleioxyd von der Reinigung des durch Zink entsilberten Bleis, bleihaltigen Abstrich, Glätte, früher auch Weissbleierz) zu dem Röstgute.

Die Reactionsperiode dauert im Ganzen 7 Stunden.

Während derselben wird einer Verflüssigung der Massen durch geeignete Regulirung des Luftzuges und durch Einarbeiten von Kalk in dieselben vorgebeugt. Durch das Durchrühren der Massen bei geöffneten Arbeitsthüren tritt eine zeitweise Abkühlung derselben und ein Aufhören

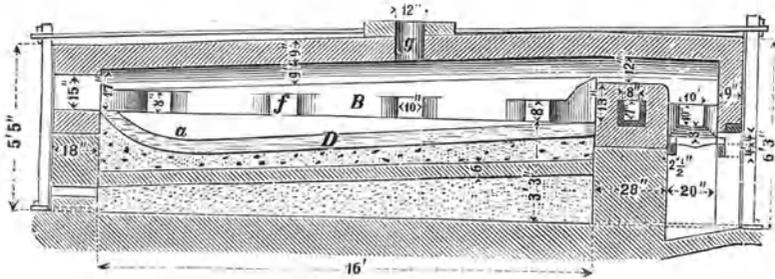


Fig. 287.

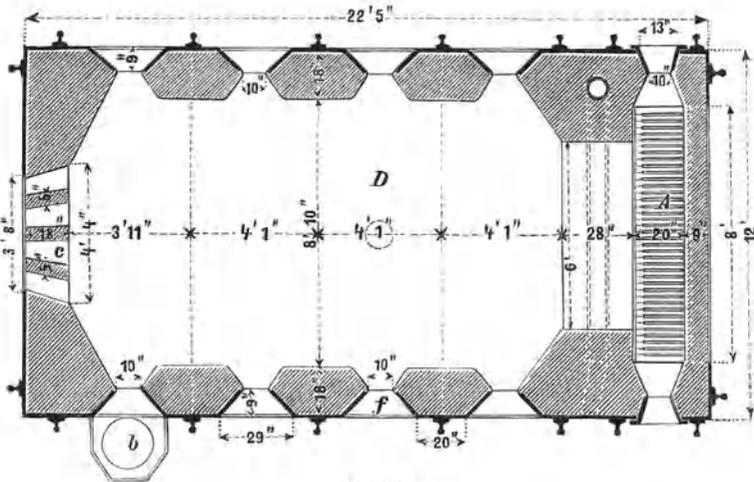


Fig. 288.

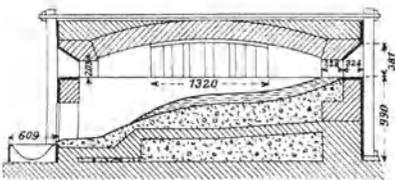


Fig. 289.

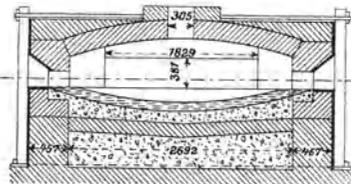


Fig. 290.

des Ausfliessens von Blei, gleichzeitig aber auch die weitere Oxydation von noch unzersetztem Schwefelblei ein. Durch verstärkte Feuerung bei geschlossenen Thüren bringt man die Massen wieder auf die erforderliche Temperatur, bei welcher das Ausfliessen des Bleis von Neuem beginnt.

Die Abkühlung der Massen und das darauf folgende Erhitzen derselben wiederholt sich in Zwischenräumen von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden bis 5 mal. 3 Stunden nach Beginn der Reactionsperiode ist soviel Blei im Sumpfe angesammelt, dass der erste Abstich erfolgen kann. Das hierbei erfolgte Blei, das sogen. Jungferblei, ist verhältnissmässig reich an Silber (0,17 bis 0,20%). Es folgen nun in Zwischenräumen von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden noch mehrere Abstiche, welche indess weniger und silberärmeres Blei liefern. Wenn kein Blei mehr austritt, was nach 7 stündiger Dauer der Reactionsperiode der Fall ist, geschieht die Entfernung der Rückstände aus dem Ofen durch einen im Heerde angebrachten senkrechten Canal, unter welchem sich in einer Nische ein Tiegel befindet. Hierdurch wird

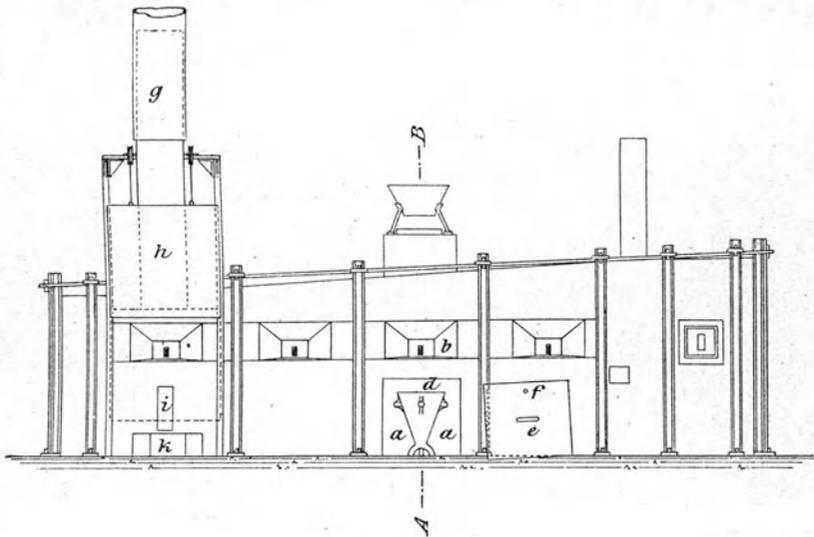


Fig. 291.

die Belästigung der Arbeiter durch Bleidämpfe, welche sich beim Herausziehen der Rückstände durch die Arbeitsthüren nicht vermeiden lässt, verhütet.

Die betreffende Einrichtung ist aus den Figuren 291 und 292 ersichtlich<sup>1)</sup>. c ist der senkrechte Canal, welcher aus dem Ofen in die Nische a führt, d ist der Tiegel, e ist ein mit einem Schauloch f (Fig. 291) versehenes Vorsetzblech, durch welches die Nische während des Ausziehens der Rückstände verschlossen wird. Die Bleidämpfe müssen bei geschlossener Nische durch den Canal c in den Ofen und aus dem letzteren in die Esse ziehen.

Um das Eintreten der Dämpfe des abgestochenen Bleis in den

<sup>1)</sup> O. Saeger, Hygiene der Hüttenarbeiter. Jena 1895.

Hüttenraum zu verhüten, ist über dem Bleisumpf ein an dem unteren Ende einer Blechsehe telescopartig verschiebbarer cylindrischer Ansatz angebracht. Derselbe kann, wie Figur 293 zeigt, so weit herabgelassen werden, dass er nahezu über dem Bleisumpfe (Stellung k) steht, in welchem Falle die Bleidämpfe gezwungen werden, ihren Weg in die Esse zu nehmen.

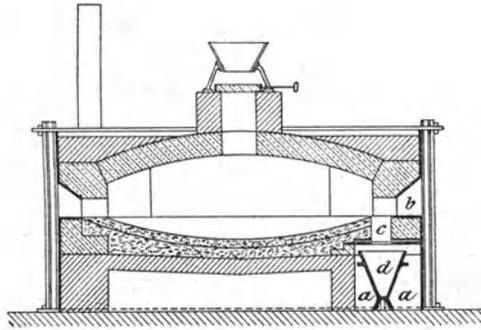


Fig. 292.

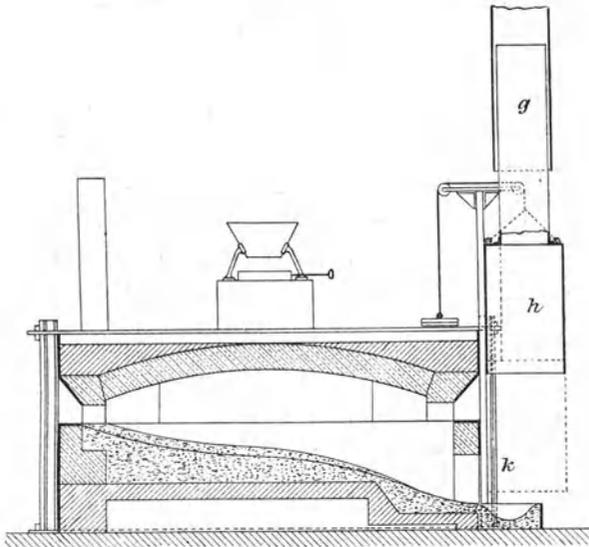


Fig. 293.

Die Rückstände, welche 25 bis 35% vom Gewichte der Beschickung ausmachen, enthalten 40 bis 56% Blei. Von dem Bleigehalt der Erze werden 60 bis 65% als Metall ausgebracht. Der Rest ist in den Rückständen enthalten. Ihr Silbergehalt beträgt gegen 0,02%.

Der Bleigehalt der Rückstände wird durch Verschmelzen derselben in Schachtöfen gewonnen.

Die Dauer des Prozesses beträgt 11 bis 12 Stunden. Auf 100 kg Erz werden 40 bis 50 kg Kohlen verbraucht.

Zur Bedienung eines Ofens während der 12 stündigen Schicht sind 2 Mann erforderlich. Der Bleiverlust wird auf 4,45% angegeben. Mit Wiedergewinnung des in den Rückständen und im aufgefangenen Flugstaube enthaltenen Bleis wird er zu 3% Blei angegeben. (Bei einem Einsatz von 2,75 t betragen die Kosten pro t abstrichfreies Werkblei an Kohlen 6,9 M., an Löhnen 6,5 M. Auf 1 t Bleierz belaufen sich die Kosten an Kohle auf 4,2 M., an Löhnen auf 3,8 M.)

Auf der Walther-Kroneck-Hütte bei Schoppinitz, O.-S. hat der Ofen an jeder kurzen Seite desselben eine Feuerung. Die Feuergase ziehen in der Mitte des Ofengewölbes ab. Der Einsatz beträgt 4 t Erz mit 75% Bleigehalt. Die Röstperiode dauert 4 Stunden, die Reactionsperiode 6 Stunden. Von dem Bleigehalte der Erze werden 50 bis 60% im Flammofen ausgebracht. Der Rest des Bleis befindet sich in den Rückständen, welche in einem Pils-Ofen verarbeitet werden. Der Brennstoffverbrauch beträgt 55 bis 60% vom Gewichte des Einsatzes.

#### Der Prozess zu Bleiberg bei Montzen in Belgien<sup>1)</sup>

ist, wie der Friedrichshütter Prozess, eine Vereinigung des Kärnthener Prozesses mit dem englischen Prozess. Man verarbeitete auf dem Bleiberg bei Montzen Bleiglanz mit 80% Blei, 0,76% Antimon, 0,006% Kupfer, 0,0145% Silber und geringen Beimengungen von Blende, Schwefelkies und Quarz.

Die Oefen unterscheiden sich dadurch von den Friedrichshütter Oefen, dass sie an jeder kurzen Seite eine Feuerung besitzen und dass die Feuergase in der Mitte des Ofens durch 2 Füchse im Gewölbe desselben abziehen. Die Einrichtung derselben ist aus den nachstehenden Figuren 294, 295 und 296 ersichtlich. Der Heerd ist 4,7 m lang und 2,9 m breit. Die beiden Roste sind je 2 m lang und 0,4 m breit. Die beiden Feuerbrücken sind je 0,6 m breit und 0,3 m unter dem Gewölbe belegen. An jeder langen Seite des Ofens befinden sich je 3 Arbeitsöffnungen a. Der Heerd ist von beiden Feuerbrücken aus nach der Mitte hin gleichmässig geneigt, so dass eine Rinne entsteht, welche nach dem vor der mittleren Arbeitsöffnung der Vorderseite des Ofens befindlichen Stechheerd s hin geneigt ist. Die Feuergase ziehen durch die Füchse n in die Canäle v und aus diesen in die Esse.

Der Einsatz betrug 2 t. Die Dauer des ganzen Prozesses betrug 16 Stunden, wovon 6 Stunden auf die Röstperiode und 8 Stunden auf die Reactionsperiode entfielen. Man leitete den Prozess so, dass  $\frac{2}{3}$  des Bleigehaltes der Erze im Flammofen gewonnen wurden, der Rest aber in den Rückständen verblieb. Die letzteren wurden nach Beendigung der Reactions-

<sup>1)</sup> Berg- und Hüttenm. Ztg. 1863, S. 368.

periode durch scharfes Feuern zusammengefrittet und dann ausgezogen. Sie enthielten 66,36% Blei und 0,0024% Silber. Man verarbeitete sie zusammen mit Flugstaub und Raffinirkrätzen in Schachtöfen auf Blei.

Aus 1000 kg Erz mit 79,34% Blei erhielt man 524,5 kg Werkblei mit 0,0258% Silber und 331 kg Rückstände (mit 66,36% Blei und 0,0024% Silber). Auf 1000 kg Erz wurden 400 kg Steinkohlen verbraucht. Der Gesamtbleiverlust wurde auf 5,09% angegeben.

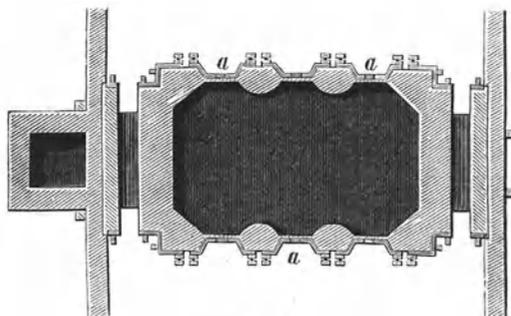


Fig. 294.

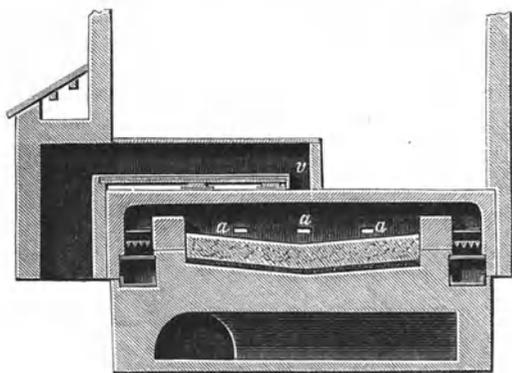


Fig. 295.

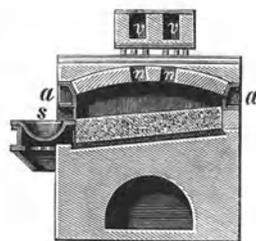


Fig. 296.

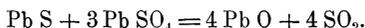
Der Tarnowitzer Prozess ist von allen Röst- und Reactionsprozessen am meisten geeignet für die Verarbeitung hochhaltiger kieselsäurefreier Erze und daher beim Vorhandensein billiger roher Brennstoffe zur Zugutemachung derselben zu empfehlen.

### Der französische oder Bretagner Prozess.

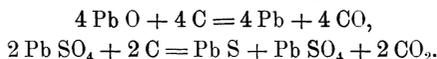
Dieser Prozess ist eine Abänderung des Kärnthener Prozesses, von welchem er sich durch die Verarbeitung grösserer Einsätze (über 1 t) und eine sehr langsame Röstung sowie durch die Erzeugung bleireicherer Rückstände und durch grössere Bleiverluste unterscheidet. Derselbe ist für

Erze, deren Kieselsäuregehalt bis 6% geht, geeignet, wird aber gegenwärtig wegen der grossen mit demselben verbundenen Bleiverluste nicht mehr angewendet. Er wurde früher zu Poullaouen in der Bretagne, zu Corfalie in Belgien, zu Albertville in Savoyen, zu St. Louis und Escalette bei Marseille und auf Binsfeldhammerhütte bei Stolberg ausgeführt.

In Folge der durch den Kieselsäuregehalt gebotenen langsamen Röstung bei niederer Temperatur, welche bis 7 Stunden dauert, erhält man mehr Bleisulfat im Verhältniss zum unzersetzten Schwefelblei wie beim Kärnthener Prozess, so dass bei der Reaction ausser Blei auch viel Bleioxyd entsteht nach der Gleichung:



Dieses Bleioxyd wirkt seinerseits zerlegend auf noch vorhandenes unzersetztes Schwefelblei unter Bildung von Blei und Schwefliger Säure. Da indess schliesslich Bleioxyd und Bleisulfat im Ueberschuss vorhanden sind, so mengt man Kohle (magere Steinkohle oder Holzknüppel) unter die Massen, um das Bleioxyd zu Blei und einen Theil des Bleisulfats zu Schwefelblei zu reduciren nach den Gleichungen:



Schwefelblei und Bleisulfat wirken wieder so auf einander, dass je nach den Mengenverhältnissen beider Bleiverbindungen Blei oder Bleioxyd oder beide Körper gleichzeitig entstehen. Das Bleioxyd zerlegt sich wieder mit dem Schwefelblei oder wird durch Kohle reducirt.

In manchen Fällen wurde die Temperatur in der Reactionsperiode bis zum Schmelzen der Massen gesteigert, welche letzteren dann wieder durch Kalk angesteift wurden.

Da man bei diesem Prozess mit grösseren Einsätzen arbeitete als bei dem Kärnthener Prozess und da die Bildung von Bleisilicat nicht ganz zu vermeiden war, so erhielt man bleireichere Rückstände als bei dem Kärnthener Prozess. Auch waren in Folge der bei der Erschöpfung grösserer Massen von Rückständen erforderlichen hohen Temperatur die Bleiverluste grösser als beim Kärnthener Prozess.

Die Oefen, welche bei diesem Prozess angewendet wurden, besaßen entweder eine Sohle oder zwei Sohlen. Im letzteren Falle wurde auf der oberen Sohle die Röstung, auf der unteren die Reaction und die Erschöpfung der Massen an Blei bewirkt.

Die Rückstände wurden entweder in Schachtöfen oder unter Zusatz von Eisen in Flammöfen verarbeitet.

Als Beispiel sei der Prozess, wie er früher zu Poullaouen in der Bretagne<sup>2)</sup> ausgeführt wurde, kurz dargelegt. Man verarbeitete daselbst

<sup>1)</sup> Habets, Industrie belge, Liège 1878. Revue univers. 1877 No. 1.

<sup>2)</sup> Berg- und Hüttenm. Ztg. 1863, S. 367, 368. Annales des mines 6. sér., 13, 335.

Bleiglanz mit 5% Quarz und geringen Beimengungen von Zinkblende und Schwefelkies.

Der Flammofen war einsohlig und besass nur an der vorderen langen Seite 3 Arbeitsthüren, unter deren mittelster sich der vor dem Ofen angebrachte Stechheerd befand. Der aus Thon hergestellte und mit geschmolzenem Erz gesättigte Heerd war 3,33 m lang und 1,95 m breit. Die Feuerung befand sich an der dem Fuchs gegenüberliegenden kurzen Seite des Ofens. Der Rost war 1,30 m lang und 0,50 m breit; die Feuerbrücke war 0,56 m breit.

Das Gewicht des Einsatzes betrug 1300 kg. Das Erz wurde zuerst 5 bis 6 Stunden lang bei niedriger Temperatur geröstet. Hierbei bildeten sich auf der Oberfläche der Erzpost Krusten aus Bleisulfat, welche zerbrochen und in die Röstmasse eingearbeitet wurden. Wenn das Röstgut anfang zusammenzubacken und in Folge der Reaction von Bleisulfat auf Schwefelblei die ersten Bleitropfen erschienen, wurde durch stärkeres Feuern, welches indess nur bis zum Teigigwerden, nicht bis zur Verflüssigung der Massen gehen durfte, die eigentliche Reactionsperiode herbeigeführt. Zur Reduction des entstehenden Bleioxyds und des überschüssigen Bleisulfats mengte man Holzknüppel oder magere Steinkohlen in die Massen und rührte die letzteren in kurzen Zwischenräumen durch. 4 bis 5 Stunden nach dem Eintritt der Reactionsperiode erfolgte der erste Abstich, welchem in Zeiträumen von je  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden noch zwei weitere Abstiche folgten. Nach dem letzten Abstich wurden die Rückstände aus dem Ofen gezogen. Die letzteren machten 33% des Einsatzes aus und enthielten 38 bis 39% Blei. Die Reactionsperiode dauerte 8 Stunden, der ganze Prozess 16 Stunden. Der Brennmaterialverbrauch für die Verarbeitung eines Einsatzes betrug 5 cbm Holz und 300 kg Kohlen (Cahen). Ein Ofen war mit zwei Mann belegt.

Die Rückstände wurden mit Eisen, bleiischen Hüttenproducten und Silbererzen in Flammöfen verschmolzen.

Von dem Bleigehalte der Erze wurden 71% im Flammofen ausgebracht. Durch die Verarbeitung der Rückstände wurden noch weitere 19% des Bleigehaltes derselben ausgebracht. Der gesammte Bleiverlust bezifferte sich demnach auf 10% des Bleigehaltes der Erze.

Der französische Prozess ist theils in Folge der Erschöpfung der Erzlagerstätten ausser Anwendung gelangt, theils ist er durch die Röst- und Reductionsarbeit verdrängt worden, welche letztere ihm in jeder Hinsicht überlegen ist.

Nach den vorstehenden Darlegungen wird man die Röst- und Reactionsarbeit in Flammöfen grundsätzlich bei billigen rohen Brennstoffen und bei quarzfreien reichen Bleiglanzen zur Anwendung bringen. Man wird dieselbe am besten in einer dem Tarnowitzer Prozesse ähnlichen Art und Weise ausführen.

### **Die Röst- und Reactionsarbeit in Heerdöfen.**

Die Röst- und Reactionsarbeit in Heerdöfen ist ungesunder (wegen der Belästigung der Arbeiter durch Bleidämpfe) und mit grösseren Metallverlusten verbunden als die Röst- und Reactionsarbeit in Flammöfen.

Die Heerdöfen, in welchen sie ausgeführt wird, arbeiten mit Gebläse. Als Brennstoff lassen sich sowohl rohe Brennstoffe (Holz, Torf, Steinkohle) als auch verkohlte Brennstoffe (Holzkohle) verwenden.

Die Arbeit in Heerden ist dadurch eigenthümlich, dass Erze und Brennstoff nicht auf einer festen Unterlage ruhen, sondern auf flüssigem Blei schwimmen, womit der Heerd stets nahezu gefüllt erhalten wird. (Andernfalls würde das Eisen, aus welchem die Heerdwände bestehen, angegriffen werden.) Die Gewinnung des Bleis aus Bleiglanz in Heerdöfen unterscheidet sich von der Ausführung dieser Arbeit in Flammöfen dadurch, dass die Abscheidung des Bleis sowohl durch Reduction des bei der Röstung gebildeten Bleioxyds durch den Kohlenstoff des Brennmaterials als auch durch Einwirkung von Bleioxyd und Bleisulfat auf Schwefelblei bewirkt wird. Auch lassen sich bei der Heerdofenarbeit eine besondere Röstperiode und eine besondere Reductions- beziehungsweise Reactionsperiode nicht unterscheiden; es findet vielmehr in der nämlichen Zeit bei einem Theile der Erze die Röstung, bei einem anderen Theile derselben die Reaction von Bleioxyd und Bleisulfat auf das unzersetzte Schwefelblei beziehungsweise die Reduction von Bleioxyd durch Kohle statt. Das in die Ofen gebrachte Erz erleidet nämlich über der Form eine Abröstung, worauf bei seinem Niedergehen in der heissen Formgegend die Reaction von Bleioxyd und Bleisulfat auf das unzersetzte Schwefelblei beziehungsweise die Reduction des Bleioxyds durch Kohle stattfindet.

Die Erze müssen Erbsen- oder noch besser Haselnussgrösse besitzen. Geringere Korngrössen sind zu vermeiden, weil sonst leicht ein Verstäuben der Erze eintritt. Pulverförmige Erze müssen vor dem Einbringen in den Heerd zusammengesintert werden. Die auf einmal in den Heerd eingesetzte Erzmenge beträgt 5 bis 15 kg.

Die Arbeit ist so zu führen, dass ein Zusammenschmelzen der Massen im Heerde nicht eintritt. Um dasselbe zu verhüten, werden die Massen bei abgestelltem Gebläse in kurzen Zeiträumen aus dem Ofen herausgenommen, von bleiärmeren Schlacken (welche für sich in Schachtöfen verarbeitet werden) getrennt und nach erfolgter Abkühlung gewöhnlich unter Zusatz von Kalk zur Ansteifung in den Heerd zurückgebracht.

Da sich bei der Heerdarbeit erhebliche Mengen von Blei verflüchtigen, so sind zum Schutze der Arbeiter über den Heerden Vorrichtungen zum Ableiten der Bleidämpfe anzubringen, und die letzteren selbst sind in umfangreichen Condensationsanlagen aufzufangen.

Die Heerde stellen Kästen dar, deren Boden und Wände aus Gusseisen bestehen. In manchen Fällen besteht die Vorderwand aus einem Gemenge von Knochenasche und gepulvertem Bleiglanz, welches undurchdringlich für Blei ist. An der Vorderwand ist eine geneigte Platte, die sogen. Arbeitsplatte, angebracht. In derselben befindet sich eine schmale Rinne, durch welche das aus dem Heerde überfließende Blei in einen geheizten Kessel aus Gusseisen geführt wird. Ueber den Heerden sind Rauchmäntel angebracht, welche mit Condensationsvorrichtungen für die Bleidämpfe in Verbindung zu setzen sind. Bei manchen Heerden sind die über der Hinterwand und den Seitenwänden angebrachten Verlängerungen des Heerdkastens, welche gleichfalls aus Gusseisen bestehen, durch Luft oder Wasser gekühlt. Bei Anwendung von Luftkühlung führt man den Gebläsewind durch die zu kühlenden Theile. Durch den hierdurch erhitzten Gebläsewind wird die Bleiverflüchtigung indess erheblich vergrößert. Man ist deshalb vielfach von der Luftkühlung zurückgekommen und hat dieselbe durch Wasserkühlung ersetzt. Die Luftkühlung ist nur da anzuwenden, wo man einen Theil des Bleis absichtlich verflüchtigt, um dasselbe nach vorgängiger Abkühlung in Säcken aufzufangen und daraus durch einen weiteren Prozess eine Farbe herzustellen (Bartlett-Prozess).

Man unterscheidet nun vier Arten von Heerden, nämlich:

1. den schottischen Heerd,
2. den amerikanischen Heerd mit Luftkühlung oder Rossie-Ofen,
3. den amerikanischen Heerd mit Wasserkühlung,
4. den Jumbo-Heerd oder Moffet-Heerd mit Luft- und Wasserkühlung.

Der schottische Heerd ist aus den nachstehenden Figuren 297 und 298, sowie 299, 300 und 301 ersichtlich. (Das eingezeichnete Maass ist englisches Maass.)

Die Figuren 297 und 298 stellen einen Heerd dar, dessen Vorderwand aus einem Gemenge von Knochenasche und gepulvertem Bleiglanz besteht. A ist der eigentliche Heerd von 0,58 m Länge, 0,53 m Breite und 0,30 m Tiefe. Der Boden a (7 cm stark), die beiden Seitenwände und die Hinterwand bestehen aus Gusseisen, die Vorderwand f aus dem gedachten Gemenge von Bleiglanz und Knochenasche. An diese Vorderwand, den sogen. Damm, schliesst sich eine geneigte, mit einer Rinne b versehene Platte aus Gusseisen mit umgebogenen Rändern, die sogen. Arbeitsplatte, an, vor welcher sich ein gusseiserner, geheizter Kessel C befindet. Das aus den Erzen ausgeschmolzene Blei fliesst, sobald der Heerd gefüllt ist, über die Vorderwand desselben hinüber und gelangt durch die Rinne b in den gusseisernen Kessel C. Die Form des Heerdes liegt auf einem auf die Hinterwand aufgelegten Gusseisenstücke d, dem sogen. Rückstein, auf welchem letzteren ein mit einer Oeffnung für die Form versehenes Gusseisenstück e, der sogen. Pfeifenstein, liegt. Auf den Seitenwänden des Heerdes liegen gleichfalls Gusseisenstücke. 30 cm über dem Damm liegt ein Gusseisenstück c, der sogen. Vorderstein. Ueber dem Heerde ist ein

offener Rauchmantel angebracht, welcher mit den Flugstaubkammern in Verbindung gesetzt ist.

Die Figuren 299, 300 und 301 stellen einen ganz aus Gusseisen bestehenden Heerdkasten mit Rauchfang und Schieber an der Vorderseite

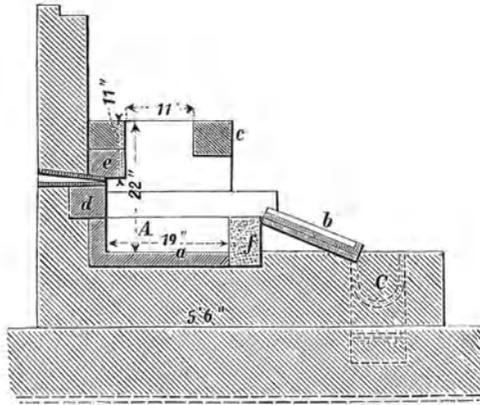


Fig. 297.

des Heerdes dar. (Die Maasse sind englische.) Derselbe steht auf den Werken von Cookson & Co. bei Newcastle in Anwendung<sup>1)</sup>.

a ist der ganze aus Gusseisen hergestellte Heerdkasten mit daran angegossener Arbeitsplatte g. Der Heerdkasten ruht in Ziegelmauerwerk. h ist die in der Arbeitsplatte angebrachte Rinne, welche das aus dem Heerde überfließende Blei in den gusseisernen Kessel i führt. Der Heerd

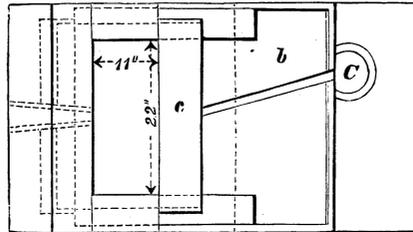


Fig. 298.

faßt 2 t Blei. Auf den beiden Seitenwänden des Heerdes liegen Guss-eisenstücke n. Auf der Hinterwand liegt das Gusseisenstück o, welches eine Höhlung zum Durchstecken der Form b hat. Der Rüssel der letzteren liegt 2 engl. Zoll über dem constanten Bleispiegel des Heerdes. Auf dem

<sup>1)</sup> Eighth Annual Report of the Local Government Board 1878—79, supplement containing the Report of the Medical Officer for 1878, London, 1879, p. 281.

Gusseisenstück o ruht ein weiteres Gusseisenstück p. m ist ein über der Vorderseite des Heerdes angebrachtes Gusseisenstück. c ist der Rauchfang; d ist eine Kammer zum Auffangen von Flugstaub, welcher durch die am Boden der Kammer befindliche Thüre e aus derselben entfernt wird. k ist eine Thüre, durch welche der Brennstoff auf den Heerd gestürzt wird, während das Erz von der Vorderseite desselben aus aufgegeben wird. Durch die Schiebethüre f kann die Vorderseite des Heerdes geschlossen bzw. geöffnet werden.

Dieser Heerd hat den Nachtheil, dass ein unausgesetzter Betrieb in demselben in Folge des Heisswerdens der Wände nicht möglich ist. Man

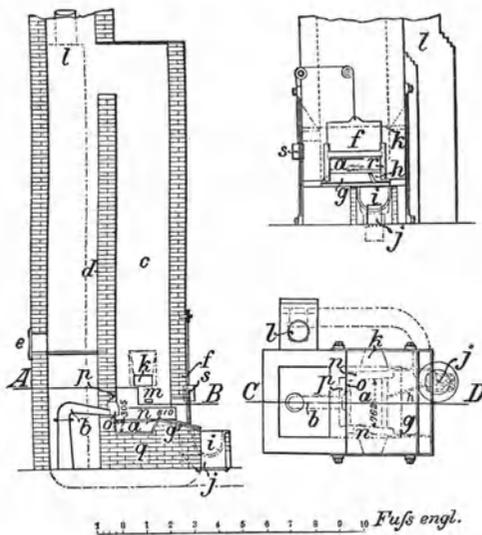


Fig. 299, 300 und 301.

ist gezwungen, den Betrieb zur Abkühlung des Heerdes nach der Verarbeitung jedes Einsatzes für eine Zeit lang zu unterbrechen.

Dieser Heerd steht in England und Schottland in Anwendung. Als Brennstoff verwendet man Torf oder bituminöse Steinkohle.

Der amerikanische Heerd mit Luftkühlung oder Rossie-Ofen stand früher zu Rossie im Staate New York in Anwendung, ist aber wegen der mit demselben verbundenen Bleiverflüchtigung daselbst aufgegeben worden.

Die Einrichtung desselben ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 302 und 303. (Die eingeschriebenen Zahlen sind amerikanisches Maass.) Der Heerd stellt einen aus Gusseisenplatten bestehenden, 0,60 m langen, 0,60 m breiten und 0,30 m tiefen Kasten dar. An die Vorderseite ist, wie beim schottischen Heerde, die Arbeitsplatte C angeschlossen, in welcher die Rinne d zum Abführen des Bleis aus dem Heerde in den geheizten

Kessel D angebracht ist. Auf der Rückwand des Heerdes und auf den beiden Seitenwänden desselben steht, gewissermaassen eine Verlängerung dieser Wände nach oben bildend, der geschlossene doppelwandige Windkasten B. In diesen Kasten tritt der Gebläsewind bei a ein und verlässt ihn bei b, um durch ein Rohr in der Richtung der Pfeile in die

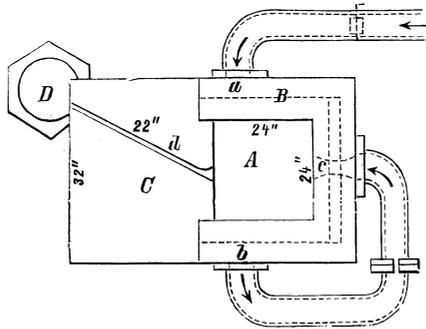


Fig. 302.

Form c zu strömen. Als Brennstoff benutzte man in Rossie Holz. In einem derartigen Ofen werden in 12 Stunden in Bleiberg 2000 kg Bleierze verarbeitet.

Der amerikanische Heerd mit Wasserkühlung ist aus den Figuren 304 und 305 ersichtlich. (Die eingeschriebenen Maasse sind amerikanisch.) a ist der aus Gusseisen hergestellte Heerdkasten, welcher in Mauerwerk liegt. Ueber der Rückwand und den beiden Seitenwänden des

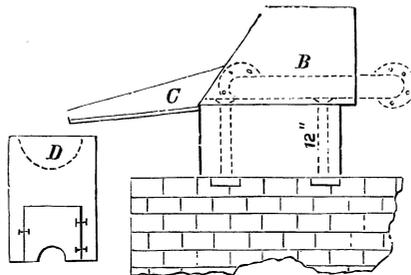


Fig. 303.

Heerdkastens ist ein hohler, aus Gusseisen hergestellter Aufsatz angebracht, in welchem Wasser circulirt. Dasselbe tritt durch das Rohr b ein und durch das Rohr c aus. An der Rückwand des Wasserkastens ist ein Windkasten d angebracht, in welchen der durch einen Blower erzeugte Gebläsewind eingeführt wird. Aus demselben tritt er durch drei Formen in den Heerd. Als Brennstoff wendet man Holz, Steinkohle oder Holzkohle an.

Dieser Heerd steht im Staate Missouri in den Vereinigten Staaten von Nordamerika in Anwendung<sup>1)</sup>.

In 8 Stunden werden in diesem Ofen  $1\frac{1}{3}$  t Erz verarbeitet.

Der Moffet-Heerd oder Jumbo-Ofen steht gleichfalls in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika und in England in Anwendung und

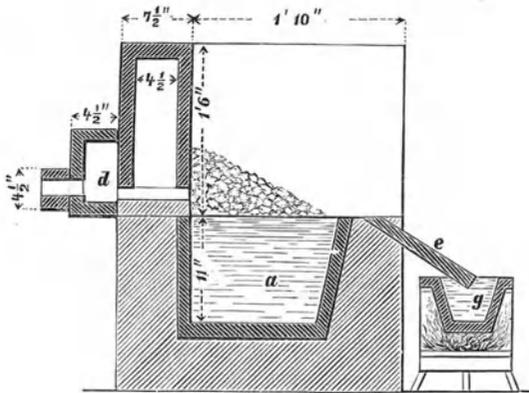


Fig. 304.

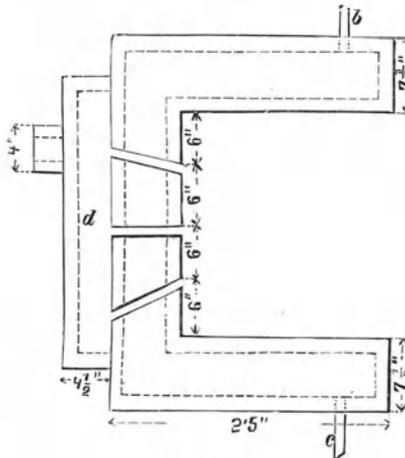


Fig. 305.

stellt einen theils durch Luft, theils durch Wasser gekühlten Doppelheerd dar. Die Einrichtung desselben giebt sich aus den Figuren 306, 307 und 308<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Williams „Industrial Report“. Geological Survey of Missouri 1877, p. 36. Trans. A. I. M. E. v. p. 324. Broadhead: „Geological Survey of Missouri“ 1873—74, p. 492.

<sup>2)</sup> Dewey, Trans. A. I. M. E. XVIII p. 674. Clerc, Engin. and Min. Journal July 4, 1885. Ramsay, Scientif. Americ. Supplement May 14, No. 593. 1887, Transact. of the Americ. Inst. of Min. Engin. 1890 February.

Der Ofen ruht auf Säulen aus Gusseisen, so dass der Heerdkasten von unten durch Luft gekühlt werden kann. Der letztere ist durch einen hohlen, gusseisernen, auf dem Boden desselben liegenden Balken in zwei Theile getheilt, welche jeder für sich einen Heerd bilden und unabhängig von einander betrieben werden. Dieser Balken (partition box genannt) bildet die gemeinschaftliche Hinterwand der beiden Heerde und hat in seinem unteren Theile eine Oeffnung, durch welche er sich mit flüssigem Blei füllt. Auf demselben ruht der aus Gusseisen hergestellte hohle Wasserkasten, in welchem Wasser circulirt, und über diesem der gleichfalls aus Eisen hergestellte, der Länge nach in zwei Abtheilungen geschiedene Luftkasten, in welchem Luft circulirt. Aus den beiden Abtheilungen des Windkastens gelangt der Wind in eine Reihe von kupfernen Düsen (je 7 für jede Heerdabtheilung), welche durch den Wasserkasten hindurchgehen und den in dem Windkasten erwärmten Wind in den Heerd leiten.

Dieser Ofen dient besonders zur Herstellung von Blei und daneben von weisser Farbe aus dem verflüchtigten Bleirauch (Joplin in Missouri).

Der Betrieb auf den verschiedenen Heerden wird, sobald es sich nicht um die Gewinnung von Farbe handelt, in annähernd gleicher Weise ausgeführt.

Auf dem nahezu mit Blei gefüllten Heerd breitet man Kohle aus und bringt dann Brennstoff (Steinkohle, Torf, Holz, Holzkohle) auf denselben. Ist der Brennstoff angezündet und in Glut gerathen, so bringt man die bleihaltigen Rückstände von der letzten Operation, in England und Schottland browse genannt, auf denselben. Sobald sich Blei ausscheidet, trägt man eine Portion Erz, welche je nach der Grösse des Heerdes ein Gewicht von 5 bis 15 kg besitzt und gewöhnlich mit einer kleinen Menge Kalk ( $1\frac{1}{2}$  bis 2%) gemengt wird, auf die glühenden Massen und bedeckt dieselbe mit einer geringen Menge Brennstoff. Nach 5 bis 10 Minuten ist der untere Theil der Masse zusammengesintert. Man bricht dieselbe auf und zieht sie aus dem Heerde heraus auf die Arbeitsplatte desselben, wobei der obere Theil der im Heerde befindlichen Erzlage heruntersinkt. Auf der Arbeitsplatte trennt man die Schlacke von dem noch nicht ganz zersetzten Erz (browse) und giebt das letztere mit einer neuen Portion Erz und mit einer kleinen Menge gelöschten Kalkes in den Heerd zurück. (Die Schlacke wird gesammelt und für sich in Schachtöfen verarbeitet.) — Nach 5 bis 10 Minuten bricht man die Massen wieder auf, holt den zu unterst liegenden halbgeschmolzenen Theil derselben wieder aus dem Heerde und behandelt ihn in gleicher Weise wie dargelegt. In dieser Weise fährt man mit Aufbrechen der Masse, Ausziehen und Reinigen der Rückstände sowie Zurückbringen derselben auf den Heerd in Zwischenräumen von je 5 bis 10 Minuten fort.

Der schottische Heerd, welcher eine Kühlung nicht besitzt, ist nach 8 bis 12stündigem Betriebe so heiss geworden, dass eine mehrstündige (5 Stunden) Unterbrechung des Betriebes zur Abkühlung desselben erfolgen

muss. Bei den Heerden mit Kühlung ist eine Betriebsunterbrechung nicht erforderlich.

Das ausgeschiedene Blei tröpfelt durch die Brennstofflage auf den Heerd und fliesst, wenn derselbe gefüllt ist, durch die in der Arbeitsplatte angebrachte Rinne in den vor derselben befindlichen erhitzten Kessel ab.

An einem Heerde sind bei grösserer Production 3 Mann, bei kleinerer Production 2 Mann Bedienung vorhanden.

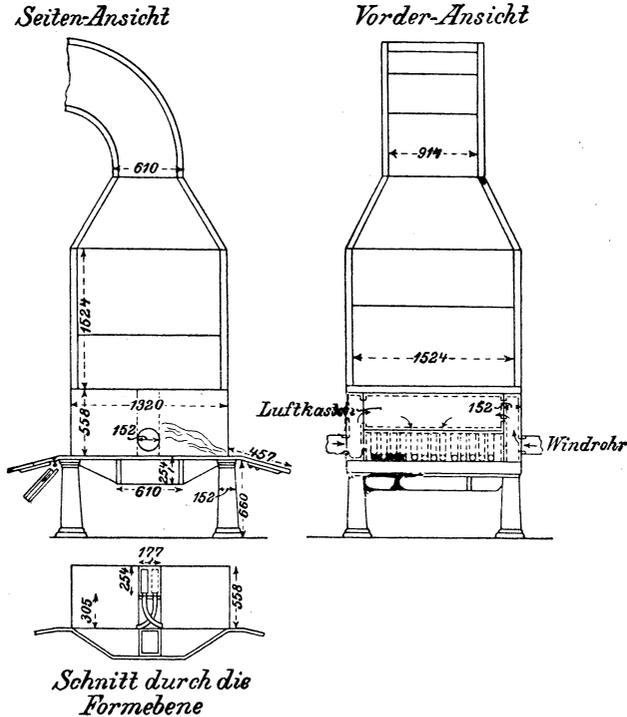


Fig. 306, 307 und 308.

In einem schottischen Heerd zu Wensleydale in England (Nord-Yorkshire)<sup>1)</sup> wurden in einer Woche in 6--8 stündigen Schichten 9753 kg Erz bei einem Aufwande von 8,7 hl Torf und 342 kg Steinkohlen verarbeitet. Man erhielt 7260 kg Blei = 74,44% Ausbringen, 641 kg Schlacken und 154 kg Heerdrückstände, von welchen übrigens bei Beginn des Betriebes 182 kg vorhanden waren.

Es wurden hiernach in der 8stündigen Schicht etwas über 1200 kg Erz verarbeitet.

Auf den Werken der Keld Head Mining Co. in England<sup>1)</sup> werden in 12 Stunden 2100 kg Erz in einem grösseren schottischen Heerde

<sup>1)</sup> Percy, „Lead“.

(von 23 Zoll englisch Länge, 21 Zoll Weite und 12 Zoll Tiefe) bei 3 Mann Belegschaft in der Schicht bei einem Brennstoffaufwande von 187 kg Steinkohlen und 12 bushels Torf verarbeitet. Das directe Bleiausbringen aus dem Heerde beträgt 74,44%.

Auf den Hütten bei Kreuth, Pietznig, Gailitz und Scherian in Kärnten stehen sogen. „Amerikaner - Oefen“ in Anwendung. Die neuesten derselben sind zu 3 und 6 so um ein centrales senkrechtes Windleitungsrohr angeordnet, dass sie im Horizontalquerschnitt Abschnitte eines Kreises bilden. Auf der Hütte zu Gailitz sind 6 um ein centrales Windleitungsrohr angeordnete Heerde vorhanden. Von denselben bleibt stets zwischen zwei im Betrieb befindlichen Heerden einer ausser Betrieb, damit die Scheidewände zwischen den Heerden abgekühlt werden. Von dem im Centrum stehenden Windleitungsrohr sind 6 horizontale Rohre abgezweigt. Die letzteren münden in Windkästen, aus welchen je 5 Formen in jeden Heerd führen. Ueber den Heerden ist eine Rauchhaube angebracht, durch welche die Gase mit Hülfe eines Exhaustors in eine Rauchverdichtungs-Anlage gesaugt werden. Als Brennstoff dient Holzkohle. In 12 Stunden werden in einem Heerde 2300 kg Erz bei einer Windpressung von 15 mm Quecksilbersäule verarbeitet. Der Heerd ist mit 4 Schmelzern und einem Stürzer belegt. Der Stürzer hält die ganze (10 stündige) Schicht aus, während sich die Schmelzer alle 2 Stunden abwechseln. Aus den 73% Blei enthaltenden Erzen werden 63% als Kaufblei ausgebracht. Der Rückstand, welcher 10% des Einsatzes ausmacht, enthält 25% Blei. Es werden 10% Blei verflüchtigt, wovon die Hälfte in der Rauchverdichtung wiedergewonnen werden soll.

Der Rückstand wird in einem Schachtofen verschmolzen.

Die Verarbeitung der Erze in diesem sechsheerdigen Ofen hat den versuchsweise ohne Erfolg ausgeführten Tarnowitzer Prozess verdrängt.

Auf der Hütte zu Scherian sind 3 Einzelheerde um ein centrales senkrecht stehendes Windleitungsrohr angeordnet. Die Heerde sind durch Mauerpfeiler von einander getrennt. Die Heerdrückstände werden in einem Schachtofen verarbeitet.

Auf den Hütten zu Kreuth und Pietznig stehen Einzelheerde mit rechteckigem Horizontalquerschnitt in Anwendung.

Der Einsatz in einen Heerd beträgt zu Pietznig 2,35 t Bleierz von 72 bis 74% Bleigehalt, wovon 66 bis 70% Blei ausgebracht werden. Auf 100 kg ausgebrachtes Blei werden 1,3 hl Holzkohle verbraucht. Der Rückstand enthält 10% Blei.

In dem amerikanischen Heerd mit Luftkühlung (Rossie - Ofen) wurden zu Rossie im Staate New-York in 24 Stunden 4540 kg Erz verarbeitet und hieraus 3267,8 kg Blei bei einem Brennstoffaufwand von 2 cords Holz erhalten. Das directe Bleiausbringen aus dem Heerde betrug hier 73,88%.

In dem amerikanischen Heerd mit Wasserkühlung werden zu Granby

in Missouri in 24 Stunden 4500 kg Erz mit 27,6 bushels Holzkohle verarbeitet. Das directe Ausbringen an Blei aus dem Heerde dürfte 75% nicht übersteigen. Die Schlacken, welche in Schachtöfen verarbeitet werden, halten noch 30 bis 40% Blei. Die Anzahl der Arbeiter während der Schicht beträgt 3. Auf den Hopewell works in Missouri werden in einem derartigen Heerde 3000 kg Erz in 24 Stunden verarbeitet bei einem directen Bleiausbringen von 73,20% und bei einer Belegschaft von 3 Mann in der Schicht.

In dem Doppelheerd mit Luft- und Wasserkühlung werden in 24 Stunden 13 500 kg Erze bei einem Brennstoffaufwand von 1080 kg Steinkohle auf Blei und bleihaltigen Flugstaub zur Farbenbereitung verarbeitet. Dieser Prozess steht auf den Werken der Lone Elm Mining and Smelting Company zu Joplin, Jasper County, Missouri in Anwendung. Das Erz ist ein Blende enthaltender Bleiglanz mit 70—73% Blei. Derselbe wird zuerst bei hoher Temperatur unter Zusatz von 2½% Kalk auf Blei, Schlacke und Bleirauch verarbeitet. Durch den Gebläsewind wird ein Theil des Schwefelbleis in Bleisulfat und Bleioxyd verwandelt, welche Körper sich mit dem unzersetzten Schwefelblei in Blei und Schweflige Säure umsetzen. Das Blei gelangt theils auf den Heerd, theils wird es verflüchtigt und oxydirt. Vom Schwefelblei wird gleichfalls ein Theil verflüchtigt und oxydirt. Der Bleirauch wird nach vorgängiger Abkühlung in Säcken aus Wolle aufgefangen und stellt dann ein Pulver von grauer Farbe dar. Dasselbe wird durch Ausbrennen der in ihm enthaltenen kohlehaltigen Körper (Russ und Kohlentheilchen) in weisse Krusten verwandelt. Die letzteren werden mit der Schlacke vom Verschmelzen des Bleiglanzes in niedrigen Schachtöfen mit Koks bei sehr hoher Temperatur eingeschmolzen. Zur Oxydation des verflüchtigten Bleis und Zinks ist im oberen Theil des Schachtofens noch eine Reihe von Windformen angebracht. Man erhält hierbei Blei, Schlacken und Rauch, welcher letztere nach vorgängiger Abkühlung in Säcken aufgefangen wird und ein weisses, als Handelsfarbe verwertbares Product bildet.

Von dem Bleigehalte der Erze werden 68% als Blei ausgebracht, während der Rest desselben theils in Rauch verwandelt wird, theils in die Schlacke geht.

Die bei den Heerdprozessen erhaltene Schlacke wird, wie schon erwähnt, in Schachtöfen und zwar gewöhnlich in kleineren Schachtöfen, den sogen. Schlackenheerden, verschmolzen (die nähere Beschreibung der Oefen und des Verfahrens siehe bei der Verarbeitung der bleihaltigen Hüttenproducte).

Was die Ausführung der Heerdarbeit in den verschiedenen Arten von Heerden anbetrifft, so ist, falls man das Blei in metallischem Zustande und nicht theilweise als Flugstaub für die Herstellung von weisser Farbe ausbringen will, die Anwendung von mit Wasser gekühlten Heerden am meisten zu empfehlen. Will man dagegen ausser Blei auch bleihaltigen

Flugstaub zur Herstellung weisser Farbe (Bartlett-Prozess) gewinnen, so empfehlen sich die Heerde mit Wasser- und Luftkühlung.

Was nun die Vergleichung zwischen Heerd- und Flammofenprozessen anbetrifft, so hat die Heerdarbeit gegenüber der Flammofenarbeit die Nachteile einer grösseren Bleiverflüchtigung, einer ungesunderen Arbeit und der Nothwendigkeit der Unterhaltung eines Gebläses. In Bezug auf Höhe der Production steht sie gleich mit der Arbeit in grösseren Flammöfen. In Bezug auf Brennstoffverbrauch arbeiten die Heerde nicht ungünstiger als die Flammöfen, dagegen erfordern sie mehr und geschicktere Bedienungsmannschaft als dieselben. Auf der Hütte zu Gailitz in Kärnthen ist man, wie erwähnt, von grossen Flammöfen (Tarnowitzer Prozess) auf die amerikanischen Heerde zurückgekommen.

Grundsätzlich wird man daher die Röst- und Reactionsarbeit in Flammöfen ausführen und die Heerdarbeit nur dann anwenden, wenn die Verflüchtigung eines Theiles Blei, wie bei der Verwendung desselben zur Herstellung von weisser Farbe (Bartlett-Prozess), erwünscht ist oder wenn die motorische Kraft zum Betriebe eines Gebläses billig ist oder wenn nur ein periodischer Betrieb geführt werden kann. Für silberhaltige Bleierze ist die Heerdarbeit wegen der mit derselben verbundenen Silberverluste durch Verflüchtigung nicht zu empfehlen.

### Die Röst- und Reductionsarbeit.

Die Röst- und Reductionsarbeit lässt sich für Bleiglanz mit den verschiedensten Beimengungen anwenden. Man verarbeitet mit Hilfe derselben sowohl an Kieselerde und Basen reiche Erze, welche sich nicht durch die Röst- und Reactionsarbeit zu Gute machen lassen, als auch an Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen reiche Bleiglanze, welche die Niederschlagsarbeit ausschliessen.

Dieselbe besteht in einer Röstung bzw. Entschwefelung der Erze in besonderen Vorrichtungen und in einem Verschmelzen der gerösteten bzw. entschwefelten Erze mit Reductions- und Flussmitteln in Schachtöfen.

Durch die Röstung soll das Schwefelblei nach Möglichkeit in Bleioxyd übergeführt werden. Gleichzeitig sollen die fremden Schwefelmetalle in Oxyde übergeführt und Arsen und Antimon nach Möglichkeit verflüchtigt werden. Nun ist bei der gewöhnlichen oxydirenden Röstung des Schwefelbleis die Bildung erheblicher Mengen von Bleisulfat nicht zu vermeiden. (Plattner<sup>1</sup>) erhielt bei der sorgfältigsten Röstung von gepulvertem Bleiglanz 66,3% Bleioxyd und 33,7% Bleisulfat.) Dieses Bleisulfat, welches im Schachtofen wieder zu Schwefelblei reducirt wird, sucht man in den meisten Fällen am Ende der Röstung in Bleisilicat zu verwandeln.

Nach einem neuen Verfahren der Entschwefelung des Bleiglanzes von

---

<sup>1</sup>) Metallurg. Röstprozesse.

Huntington und Heberlein, bestehend in einer Vorröstung mit gebranntem Kalk und in einer darauf folgenden Vollendung der Entschwefelung durch Verblasen, ist es gelungen, das gesammte Schwefelblei in Bleioxyd überzuführen.

Durch das Schmelzen der gerösteten Erze in Schachtöfen soll das Blei aus dem Oxyd durch Kohle, aus dem Silicat durch Kohle und Eisenoxyd ausgeschieden werden. Im gerösteten Erze noch vorhandenes oder aus dem Bleisulfat reducirtes Schwefelblei soll durch Eisen unter Bildung von Schwefeleisen und Ausscheidung von Blei zerlegt werden. Die fremden Bestandtheile mit Ausnahme von Gold und Silber sollen verschlackt bzw. verflüchtigt werden. Gold und Silber sollen in das Blei übergeführt werden.

Von fremden Bestandtheilen wirken grössere Mengen von Zinkblende besondes nachtheilig bei dem Prozesse.

Schwefelzink geht bei dem Schmelzprozesse theils in die Schlacke, theils in etwa gebildeten Stein über, macht beide Körper strengflüssig und nimmt, wenn Silber in den Erzen vorhanden ist, Schwefelsilber mit sich. In Folge der Strengflüssigkeit trennen sich Schlacke und Stein sehr unvollständig von einander und man erhält sehr oft ein Gemenge von Stein und Schlacke. Beim Vorhandensein von Eisen wird aus der Blende unter Bildung von Schwefeleisen ein Theil Zink ausgeschieden, welches Anlass zur Verflüchtigung von Metallen und zur Bildung von Ofenbrüchen giebt. Durch Oxyde des Eisens und Silicate soll nach Plattner<sup>1)</sup> die Blende zersetzt werden und das hierbei gebildete Zinkoxyd in die Schlacke gehen. Dieser Prozess dürfte aber nur in unvollkommenem Maasse stattfinden.

Da das Zinkoxyd leichter zu verschlacken ist als das Schwefelzink, so muss das letztere durch die Röstung nach Möglichkeit in Zinkoxyd übergeführt werden.

Das Zinkoxyd allein bildet mit Kieselerde ein unschmelzbares Silicat, dagegen wird es leicht von basischen Eisensilicatschlacken aufgenommen. Ist der Gehalt an Zinkoxyd in diesen Schlacken nicht zu gross, so sind dieselben noch hinreichend leichtflüssig, um sich leicht von dem Blei und event. dem Steine zu trennen. Bei grösserem Gehalte an Zinkoxyd werden dieselben strengflüssig und schliessen mechanisch Blei und Bleistein ein. (Bis zu einem bestimmten Grade lässt sich das Eisenoxydul der Schlacke auch durch Baryt und Kalk ersetzen.) Ein nicht unerheblicher Theil des Zinkoxyds entgeht der Verschlackung und wird in dem heissesten Theile des Ofens zu metallischem Zink reducirt. Das letztere verflüchtigt sich, wird beim Emporsteigen im Schachtöfen durch Kohlensäure (und Wasserdampf) oxydirt und setzt sich zum Theil als sogen. Ofenbruch an den kälteren Theilen des Ofens an, wodurch der Ofen in

---

<sup>1)</sup> Berg- und Hüttenm. Ztg. 1854, S. 81.

verhältnissmässig kurzer Zeit so verengert wird, dass er ausgeblasen werden muss. Das Zink, welches sich nicht als Ofenbruch oder Ofengalmei im Ofen ansetzt, tritt aus demselben mit den Ofengasen und reisst Blei und Silber mit sich.

In Folge der gedachten Nachtheile, welche ein grösserer Zinkgehalt der Erze verursacht, muss man sich des Zinks nach Möglichkeit vor dem Verschmelzen der Erze zu entledigen suchen. Soweit dies durch eine geeignete Aufbereitung der Erze nicht möglich ist, muss das Zink aus den gerösteten Erzen entfernt werden. Das kann geschehen durch Verwandlung des Zinks in Sulfat und Auslaugen desselben — sei es durch eine sulfatisirende Röstung der Erze und Auslaugen des neutralen Sulfats mit Wasser, des basischen Sulfats und des Zinkoxyds mit Schwefelsäure, sei es durch ein Totrösten der Erze und Auslaugen des Zinkoxyds mit Schwefelsäure — oder durch Totrösten des Schwefelzinks und Auslaugen des Zinkoxyds durch andere Lösungsmittel oder durch Reduction und Verflüchtigung des Zinks mit einem Theile Blei.

Arsenverbindungen veranlassen, sobald dieselben in grösseren Mengen vorhanden sind, die Bildung von Speise beim Schmelzprozess, in welche ausser Eisen auch Kupfer, Silber und ein Theil Blei übergehen. Die gedachten Metalle sind nur schwierig und unvollständig aus den Speisen zu gewinnen. Ein Theil Arsen wird beim Schmelzprozesse verflüchtigt und disponirt auch Blei und Silber zur Verflüchtigung. Es muss daher das Arsen soweit wie möglich durch Röstung aus den Erzen entfernt werden. Kleine Mengen von Arsen gehen auch in das Blei über.

Antimon hat weniger Neigung, Speisen zu bilden, als in das Blei überzugehen, welches letztere mit Antimon in den verschiedensten Verhältnissen zusammenschmilzt. Zum Theil wird das Antimon beim Schmelzprozesse verflüchtigt und reisst Blei und Silber mit sich. Soweit man daher nicht Antimonblei herzustellen beabsichtigt, muss das Antimon, da es schon in geringen Mengen nachtheilig auf die Weichheit des Bleis einwirkt, nach Möglichkeit durch Röstung aus den Erzen entfernt werden.

Kupfer geht, wenn beim Schmelzprozesse kein Schwefel zur Bindung desselben vorhanden ist, in das Blei über, aus welchem es durch besondere Reinigungsprozesse entfernt werden muss.

Ist es in den Erzen in gewinnbarer Menge vorhanden, so ändert man die Röst- und Reductionsarbeit dahin ab, dass man in Folge schwächerer Röstung der Erze einen Theil Schwefel in denselben lässt und dadurch beim Schmelzprozesse das Kupfer in einen Stein überführt, in welchen gleichzeitig auch 1 Theil Schwefelblei und, wenn vorhanden, 1 Theil Schwefelsilber, sowie sonstige Schwefelmetalle übergehen. Aus diesem Stein werden durch besondere Röst- und Schmelzprozesse Blei und Kupfer gewonnen, wobei das Silber zum Theil in das Kupfer, zum Theil in das Blei geht.

Die Röst- und Reductionsarbeit liefert ein weniger reines Blei als

die Röst- und Reactionsarbeit, weil bei derselben ein Theil der fremden Metalloxyde zu Metallen reducirt wird, welche in das Blei übergehen.

Wir haben nun zu unterscheiden die gewöhnliche Art der oxydirenden Röstung und die Ueberführung des Schwefelbleis in Bleioxyd nach dem Verfahren von Huntington und Eberlein.

### **Die gewöhnliche Art der oxydirenden Röstung.**

Die Erze werden entweder in Pulverform oder in Stückform geröstet. Die Röstung der Erze in Stückform, welche früher häufig angewendet wurde, findet gegenwärtig nur noch unter besonderen Umständen statt.

Bei der Röstung eines schlichförmigen Gemenges von Bleiglanz mit Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Quarz, Spatheisenstein und Erden, wie es gewöhnlich das Material für die Röst- und Reductionsarbeit bildet, wird, sobald die erforderliche Temperatur vorhanden ist, zuerst der Schwefel der Schwefelmetalle in Schweflige Säure verwandelt und die betreffenden Metalle werden oxydirt. Ein Theil der Schwefligen Säure verwandelt sich in Schwefelsäure und bildet mit den Metalloxyden Sulfate. Bei gesteigerter Hitze zersetzen sich nacheinander die Sulfate des Eisens, des Kupfers, zum Theil auch das Zinksulfat und dann das Silbersulfat. Das Zinksulfat verliert nur einen Theil seiner Schwefelsäure und verwandelt sich in basisches Sulfat, welches sich erst in heller Rothglut in Zinkoxyd und Schwefelsäure-Anhydrid bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zersetzt. Die Sulfate des Eisens und Kupfers werden in Oxyde und Schwefelsäure-Anhydrid bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff, das Silbersulfat in Silber, Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt. Das Bleisulfat zersetzt sich in der Rösthitze überhaupt nicht, da es erst in sehr hoher Temperatur (Eisenschmelzhitze) den grösseren Theil seiner Schwefelsäure verliert. Antimon- und Arsenmetalle verlieren einen Theil Antimon und Arsen in der Gestalt von Arseniger Säure und Antimonoxyd, während andererseits grössere Mengen von antimonsauren und arsensauren Salzen gebildet werden, welche sich nicht weiter zerlegen. Spatheisenstein wird in Eisenoxyduloxyd, Calciumcarbonat zum Theil in Calciumsulfat verwandelt, während Schwerspath unverändert bleibt.

Das bei der Röstung entstandene Bleisulfat verwandelt man, falls nicht gewisse Umstände Ausnahmen vorschreiben, am Schlusse der Röstung durch Zuschlag von Quarz — falls derselbe nicht schon in den Erzen vorhanden sein sollte — und durch Erhöhung der Temperatur bis zum Zusammenschmelzen der Massen in Bleisilicat, indem die Schwefelsäure des Sulfats durch die Kieselsäure ausgetrieben wird. Beim Vorhandensein von Kalkspath in den Erzen bzw. von Calciumsulfat und Baryumsulfat in dem Röstgute können hierbei auch Calcium- bzw. Baryumsilicat gebildet werden, während beim Vorhandensein von Spatheisenstein in den Erzen bzw. von Eisenoxyduloxyd im Röstgute Eisensilicat entsteht. Man erhält

bei dieser vereinigten Röstung und Schmelzung, welche man mit dem Namen „Schlackenröstung“ bezeichnet, ein zusammengeschmolzenes Gemenge von Oxyden und Silicaten. Beim Vorhandensein von Zinkblende in den Erzen schlägt man auch wohl eisenoxydhaltige Körper zu, welche mit Zinkoxyd und Bleioxyd zu einer Schlacke zusammenschmelzen.

Will man das in den Erzen enthaltene Kupfer gewinnen, so lässt man hinreichende Mengen von Schwefel in denselben, um bei dem Schmelzprozess in Schachtöfen das Kupfer zu binden. Man vermeidet in diesem Falle die Verwandlung des Bleisulfats in Bleisilicat bzw. das Zusammenschmelzen des Röstgutes am Ende der Röstung und lässt die Erze nur zusammensintern, um den Unbequemlichkeiten des Verschmelzens pulverförmiger Erze in Schachtöfen zu entgehen. Ebenso vermeidet man bei Erzen mit grösserem Silbergehalte zur Beschränkung der Silberverflüchtigung ein Zusammenschmelzen derselben. Man lässt dieselben am Schlusse der Röstung nur zusammensintern oder auch in seltenen Fällen pulverförmig bleiben. Lässt man die Erze ihre Pulverform beibehalten, so wird leicht Erzpulver von den Gasen mechanisch fortgerissen. Auch lässt sich, wie schon erwähnt, das Pulver schwieriger in Schachtöfen verschmelzen als Stückerze. Man nennt die Art der Röstung, bei welcher die Erze zusammengesintert werden, „Sinterröstung“, diejenige Art, bei welcher sie pulverförmig bleiben, „Staubröstung“.

Die Schlackenröstung und die Sinterröstung werden stets in Flammöfen vorgenommen, während die Staubröstung in Flammöfen, Schachtöfen und Gefässöfen ausgeführt werden kann.

Beim Rösten der Bleierze in Stückform ist weder eine vollständige Entfernung des Schwefels noch eine Zerlegung des Bleisulfats möglich. Das Röstgut enthält daher stets noch unzersetzte Schwefelmetalle und Sulfate neben Oxyden der betreffenden Metalle. Diese Art der Röstung wird bei an Blei verhältnissmässig armen, dagegen an Schwefelkies reichen, sowie auch bei an Schwefelkies und gleichzeitig an Zinkblende reichen Erzen angewendet. Sie wird in Haufen, Stadeln und Schachtöfen ausgeführt.

### Die Röstvorrichtungen.

Als Röstvorrichtungen benutzt man Haufen, Stadeln, Schachtöfen, Flammöfen und Gefässöfen.

Grundsätzlich wird man zur Röstung des Bleiglanzes Flammöfen anwenden. Dieselben gestatten eine schnelle und vollkommene Abröstung des Bleiglanzes sowie eine Zerlegung des Bleisulfats durch Kieselsäure, welche, wie erwähnt, ein Zusammenschmelzen der gerösteten Massen voraussetzt. Auch gestatten sie eine theilweise Unschädlichmachung der Röstgase durch Einleiten derselben in hohe Essen. Sie besitzen den Nachtheil, dass sich die Röstgase in Folge ihrer Vermischung mit Verbrennungsgasen und in Folge ihrer grossen Verdünnung durch Verbrennungsgase, Luft und

Stickstoff nicht auf Schwefelsäure verarbeiten lassen. Dieser Nachtheil tritt indess nur dann ein, wenn die Erze grössere Mengen von Kiesen enthalten, da die Röstgase von Bleiglanz allein auch bei Anwendung geeigneter Röstvorrichtungen zu arm an Schwefliger Säure sind, um vortheilhaft auf Schwefelsäure verarbeitet zu werden. Man lässt bei kiesigen Bleierzen der Flammofenröstung daher wohl eine Röstung in Schachtöfen vorausgehen, um die in den letzteren entwickelte Schweflige Säure für die Schwefelsäurefabrication nutzbar zu machen.

Die Röstung in Haufen und Stadeln, deren Vortheile und Nachtheile bereits beim Rösten der Kupfererze (siehe S. 32 und 42) dargelegt sind, findet nur noch ausnahmsweise zur Röstung bleiarmer kiesiger Erze, zur Röstung bleiarmer kiesiger und gleichzeitig blendehaltiger Erze, sowie zum Nachrösten von in Schachtöfen vorgerösteten Stückerzen Anwendung. Früher wurde sie auch zum Rösten von Kupferkies und Fahlerz enthaltenden Bleierzen, welche nur bis zu einem bestimmten Grade abgeröstet werden sollten, angewendet.

Wegen ihrer Nachtheile: lange Dauer, unvollkommene Entfernung des Schwefels und Belästigung der Umgebung der Röststätten durch die Röstgase, ist sie durch die Flammofenröstung verdrängt worden und nur für die Röstung bleiarmer Erze, für welche die Flammofenröstung zu theuer sein würde, sowie zu Nachröstungen bleiarmer kiesiger Erze, welche vorher in Schachtöfen geröstet sind, bestehen geblieben.

Die Röstung in Schachtöfen findet nur Anwendung, wenn dem Bleiglanz Schwefelkies und daneben auch wohl Kupferkies und Zinkblende in solchem Maasse beigemischt sind, dass die Röstgase mit Vortheil auf Schwefelsäure verarbeitet werden können. Die Röstung des Bleiglances in diesen Oefen ist indess unvollständig. Man ist daher genöthigt, der Schachtofenröstung bei Stückerzen eine Nachröstung in Haufen oder Stadeln, bei Erzklein eine Nachröstung in Flammöfen folgen zu lassen.

Gefässöfen finden nur ausnahmsweise zur Röstung kiesiger Bleierzschliche, welche sich wegen zu starken Sinterns nicht gut in Schachtöfen rösten lassen, in solchen Fällen Anwendung, in welchen die Röstgase derselben zur Herstellung von Schwefelsäure dienen sollen. Eine Zerlegung des Bleisilicats durch Kieselsäure ist in diesen Oefen nicht ausführbar.

#### Die Röstung in Haufen.

Der Haufenröstung werden nur Stückerze unterworfen. Schliche kann man in einer gewissen Menge als Decke benutzen. Sollen sie in grösseren Mengen der Haufenröstung unterworfen werden, so müssen sie mit Kalk oder Eisenvitriollauge gemengt zu Stücken geformt werden.

Durch ein einmaliges Feuer wird der Zweck der Haufenröstung gewöhnlich nicht erreicht. Dieselbe muss in der Regel mehrere Male wiederholt werden.

Die Haufenröstung steht mit Vortheil im Unterharz auf Herzog Juliushütte bei Astfeld und auf Frau Sophienhütte bei Langelsheim in Anwendung. Man röstet dort bleiarmer, schwefelkies-zinkblende- und schwerspathhaltige Erze des Rammelsbergs, deren Röstung in Flammöfen zu theuer sein würde, mehrere (3) Male in Haufen. Durch die Röstung soll das Schwefelzink soweit als möglich in neutrales Zinksulfat verwandelt werden, welches aus den gerösteten Erzen durch Wasser ausgelaugt werden soll. (Basisches Zinksulfat löst sich nur in Säuren auf.) Bei dem ersten Feuer wird auch ein Theil des Schwefels aus dem Pyrite gewonnen.

Die Erze bestehen aus:

Bleiglanz	9 — 12	%
Zinkblende	27,5—30	-
Kupferkies	1 — 1,69	-
Pyrit	11 — 16	-
Erden	44 — 47	-

Die Erden bestehen hauptsächlich aus Schwerspath.

Den durchschnittlichen Gehalt der Erze aus den letzten Jahren an Schwefel und Metallen kann man annehmen wie folgt:

S	= 16	— 18	%
Ag	= 0,011	— 0,015	%
Cu	= 0,45	— 0,55	%
Pb	= 9,98	— 10,5	%
Zn	= 18	— 19,5	%
Fe	= 5	— 7	%

Die Erze erhalten drei Feuer. Das in den verschiedenen Feuern erhaltene Röstklein ist reich an Zinksulfat. Dasselbe wird daher vor dem Verschmelzen durch Auslaugen mit Wasser von dem neutralen Zinksulfat und theilweise auch durch Auslaugen mit saurem Wasser bzw. mit verdünnter Schwefelsäure von basischem Zinksulfat und einem Theile Zinkoxyd befreit. Die Lauge wird auf krystallisirten Zinkvitriol verarbeitet, von welchem ein Theil in calcinirten Vitriol verwandelt wird.

Die Sohlen der Röstplätze bestehen aus einer 0,30 m starken Lage von festgestampftem Thon und einer darüber ausgebreiteten 0,10 m starken Lage von geröstetem Erzklein. Die Haufen für das erste Feuer erhalten einen Erzinhalt von 300 bis 500 t. Man errichtet dieselben auf einem 40 bis 50 cm hohen quadratischen Bett von Scheitholz (40 bis 50 Raummeter) und von Wasen (Reisigholz), welches erstere 10 bis 12 m Seitenlänge besitzt. In demselben werden Canäle zur Unterhaltung des Luftzuges ausgespart. Zuerst werden auf dem Bette die größten Stück-erze (Stufferze) ausgebreitet, welche die Hauptmasse des Rösthaufens zusammensetzen, dann folgen Erze von Faustgrösse (Bergkern), dann Erze von Eigrösse (Waschkern), dann Erze von Erbsen- bis Haselnussgrösse

(Gräupel) und dann, wenn vorhanden, Erze von feinerem Korn (Schliche). Der ganze Haufen wird mit Röstklein aus dem ersten Feuer, welches durch Sieben der gerösteten Erze aus dem ersten Feuer erhalten worden ist, bedeckt. Er erhält die Gestalt einer abgestumpften Pyramide von quadratischem Horizontalquerschnitt. Die Seitenlänge derselben beträgt am unteren Ende 11 bis 12 m, am oberen Ende 3,8 m.

Die Gestalt eines solchen Haufens nebst dem Röstbette ist aus den nachstehenden Figuren 309 u. 310 ersichtlich. *r* ist das Röstbett, *D* die

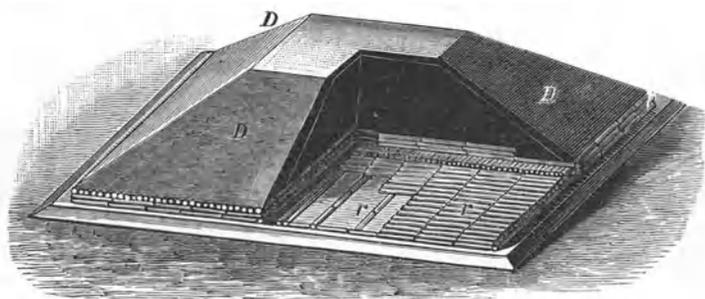


Fig. 309.

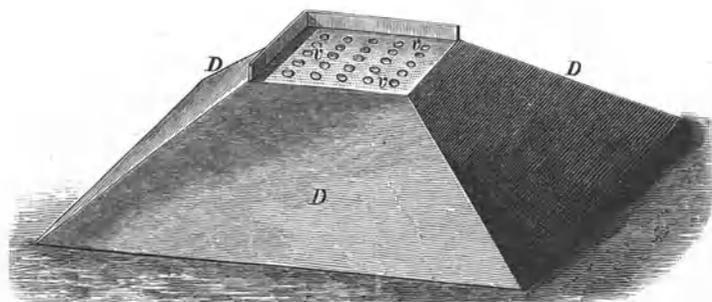


Fig. 310.

Decke. Die halbkugelförmigen Vertiefungen *v* in der Decke am oberen Ende des Rösthaufens dienen zum Auffangen des aus dem Schwefelkies entweichenden Schwefels.

Nach der Fertigstellung wird der Haufen an der dem Winde entgegengesetzten Seite angezündet. Dadurch, dass die Luft nur an der Sohle des Rösthaufens durch die in dem Röstbette ausgesparten Luftcanäle eintreten kann, wird sie in dem unteren Theile des Haufens des grössten Theiles ihres Sauerstoffgehalts beraubt, so dass die in den oberen Theil des Haufens steigenden heissen Röstgase hauptsächlich aus Stickstoff und Schwefeliger Säure bestehen. Diese Gase treiben aus dem Pyrit im oberen Theile des Haufens einen Theil Schwefel aus, welcher sich an der Ober-

fläche des Rösthaufens in flüssigem Zustande condensirt. Derselbe wird in den oben gedachten halbkugelförmigen Vertiefungen in der Decke des Rösthaufens, von 0,2 m Tiefe und Weite, welche mit Hülfe von Bleikolben hergestellt und mit Schwefelkies-Schlich oder Erzklein ausgeschlagen werden, aufgefangen und von Zeit zu Zeit ausgeschöpft. Der erste Schwefel erscheint 14 Tage nach dem Anzünden des Rösthaufens.

Die erste Röstung dauert 6 bis 7 Monate. Dann folgen noch eine zweite und eine dritte Röstung in mit Dächern versehenen Rösthallen. Durch die Röstung in diesen Hallen wird das Auslaugen des Zinksulfats und das Auslöschten der jetzt an Schwefel bedeutend ärmeren Haufen durch atmosphärische Niederschläge verhütet. Die Haufen erhalten rechteckigen Horizontalquerschnitt und über 500 bis 2000 t Inhalt. Eine Bedeckung derselben mit Röstklein ist erst in der neuesten Zeit versucht worden und zwar in der Weise, dass die Haufen für das zweite Feuer vom Fusse aus bis auf  $\frac{2}{3}$  Höhe mit Röstklein aus dem zweiten und dritten Feuer umgeben werden. Die Haufen für das dritte Feuer bleiben unbedeckt.

Nach dem ersten Feuer werden die Stücke durch Sieben von dem Röstklein getrennt und angeschlagen, um dem zweiten Feuer neue Angriffsflächen zu bieten. (Das erhaltene Röstklein dient theils als Decke eines neuen Rösthaufens für das erste Feuer, theils wird es ausgelaugt.) Ebenso verfährt man nach dem zweiten Feuer. Nach dem dritten Feuer trennt man gleichfalls das gutgeröstete Erz durch Sieben vom Röstklein. Die zweite Röstung dauert bis mehrere Monate, die dritte Röstung 4 bis 6 Wochen.

Das Röstklein aus den verschiedenen Feuern enthält grosse Mengen von neutralem Zinksulfat. Dasselbe wird (soweit das Röstklein aus dem ersten Feuer nicht als Decke für die Rösthaufen des ersten Feuers Verwendung findet) durch Auslaugen von dem Zinksulfat befreit und dann nach vorgängiger Trocknung in Flammöfen gemeinschaftlich mit den gerösteten Stückerzen aus dem dritten Feuer, welche nur noch 4 bis 5% Schwefel enthalten, in Schachtöfen verschmolzen.

Analysen des Röstkleins ergaben:

Ag	0,015 %
Cu O	1,34 -
Pb O	14,44 -
Zn O	19,12 -
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,95 -
S O <sub>3</sub>	15,95 -
S	0,60 -
Unlösl. Rückstand	17,08 -
Alkal. Erden, Koh-	} 8,505 -
lensäure, Wasser,	
Spuren von Mn	

Eine Analyse von geröstetem Stückerz ergab:

Ag	0,013 %
Cu O	0,93 -
Pb O	10,02 -
Zn O	28,14 -
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,64 -
SO <sub>3</sub>	16,62 -
S	0,17 -
Schwerspath	24,66 -
Erden	5,807 -

Das Auslaugen des Röstkleins geschieht gegenwärtig in durch Maschinenkraft betriebenen, horizontal liegenden, cylindrischen rotirenden Trommeln mit Mänteln aus Schmiedeeisen und Böden aus Gusseisen von 1,2 m Länge und 1 m Durchmesser. Dieselben fassen gegen 1 bis 1¼ t Erz. Man laugt das Röstklein vom ersten und zweiten Feuer 4 Male aus und zwar die beiden ersten Male mit schwächeren Laugen (10 bis 15° B.) von den letzten Laugungen, die beiden letzten Male mit heissem Wasser.

Hierbei erhält man Laugen von 15° bzw. beim letzten Laugen von 10° B, welche, wie erwähnt, zum Vorlaugen angewendet werden.

Das Klein aus dem dritten Feuer enthält viel basisches Zinksulfat. Beim Auslaugen wird deshalb ein Zusatz von Schwefelsäure zu dem Laugewasser gegeben (Sophienhütte). Auf Juliushütte wird das Röstklein aus dem dritten Feuer in Bleikästen mit Schwefelsäure von 20° B. getränkt und dann mit reinem Wasser ausgelaugt. Hierdurch wird das basische Zinksulfat und ein Theil Zinkoxyd in Lösung gebracht.

Die verschiedenen Laugen (die Lauge vom ersten Laugen hat 40° B. vom zweiten Laugen 20° B.) werden so zusammengemischt, dass man eine Lauge von 30° B. erhält. Die letztere wird in Pfannen aus Walzblei, welche auf einer Platte aus Gusseisen stehen, bis 24 Stunden lang auf 80 bis 90° C. erhitzt und dann 4 bis 6 Tage lang stehen gelassen. Durch diesen Prozess, das sogen. „Schieren“, wird das Eisen als basisches Salz ausgeschieden. Auch fallen Gyps und sonstige schwerlösliche Körper nieder. Die Lauge wird nun in Siedepfannen auf 50° B. eingedampft und dann in Kühlschiffe abgelassen, in welchen der Zinkvitriol während 5 bis 6 Tage auskrystallisirt.

Zur vollständigen Röstung von 100 t Roherz werden 13,9 Raummeter Röstholz (Scheitholz) und 212 Stück Wasen (Reisigholz) verbraucht.

Die Röstung in Stadeln wird ebenso wie die Haufenröstung gegenwärtig nur noch selten angewendet. Sie dient auch zur Nachröstung von in Schächtföfen vorgerösteten Stückerzen.

Der in Freiberg angewendete Wellner'sche Stadel ohne Rostbett ist bereits S. 47 beschrieben worden.

In Fahlun wurden in gewöhnlichen Stadeln von 4 bis 5 m Länge, 3 bis 3,5 m Breite und 1 bis 2 m Höhe mit Kupferkies und Schwefelkies gemengte Bleiglianze mit 6 bis 10 % Bleigehalt in Mengen von 78 t in 3 bis 4 Wochen geröstet. Zur Zerlegung des Zinksulfats wurden Kohlen eingemengt. Auf 78 t Erz wurden 8,5 cbm Holz verbraucht.

#### Die Röstung in Schachtöfen.

Die Schachtöfen finden nur dann Anwendung, wenn die Röstgase von kiesigen bzw. von gleichzeitig kiesigen und blendigen Bleierzen zur Schwefelsäurefabrication benutzt werden sollen bzw. unschädlich gemacht werden müssen. Die betreffenden Erze dürfen nicht zu reich an Blei sein, weil sonst leicht ein Zusammensintern derselben eintritt.

Für die Erze in Stückform wendet man vielfach Kilns an. Kiesbrenner sind hierzu nur dann geeignet, wenn die Erze reich an Kies sind, weil andernfalls bei der geringen Höhe derselben die Beschickungssäule zu niedrig ist und in Folge dessen die Röstung wegen der niedrigen Temperatur sehr unvollkommen ausfällt.

Für Erze in Pulverform wendet man Schüttöfen an. Plattenöfen sind zur Röstung von Bleierzen nirgends angewendet.

Die Röstung der gedachten Erze in Schachtöfen erfordert keinerlei Brennstoff, da die Rösttemperatur durch die Verbrennung des Schwefels unterhalten wird, dagegen hohe Arbeitslöhne und hat noch den besonderen Nachtheil, dass sie unvollkommen ist, so dass derselben noch eine Nachröstung der Stückerze in Haufen oder Stadeln, der zerkleinerten Erze in Flammöfen nachfolgen muss.

Die Röstung kiesiger Stückerze in Kilns findet in Oker und in Freiberg Anwendung.

In Oker werden durch Steinbrecher auf 6 cm Seite zerkleinerte Erze, sogen. „melirte Erze“, welche aus 11 % Bleiglianz, 15 % Kupferkies, 28 % Zinkblende, 25 % Schwefelkies, 14 % Schwerspath und 7 % sonstigen Gangarten bestehen, in Kilns auf 10 bis 12 % Schwefel abgerichtet. Die Einrichtung der Kilns ist bereits auf Seite 55 beschrieben. In 24 Stunden setzt ein Kiln 1,8 bis 2 t Erz durch.

Die gerösteten Erze werden in Mengen von 150 bis 200 t einer zweimaligen Haufenröstung unterworfen, wodurch der Schwefelgehalt auf 6 bis 7 % heruntergebracht wird. Das erste Feuer brennt 4 Wochen, das zweite 3 Wochen.

In Freiberg röstet man kiesige Bleierze gleichfalls in Kilns. Die Einrichtung der Freiburger Kilns ist Seite 56 erläutert. Man setzt da selbst in 24 Stunden 1,5 t Erz durch. Die gerösteten Erze werden, mit anderen Erzen gattirt, in Flammöfen weiter geröstet.

Die Röstung von Erzschlich in Gerstenhöfer'schen Oefen findet in Freiberg statt. Die Gerstenhöfer-Oefen sind bereits Seite 59 beschrieben und durch Zeichnungen erläutert. Erze über 20 % Bleigehalt

dürften sich wegen des Zusammensinterns in der Hitze nur schwierig in Schüttöfen rösten lassen.

In Freiberg röstet man in Gerstenhöfer-Oefen von 3,75 m Höhe, 1,4 m Weite und Tiefe mit 15 Reihen von abwechselnd 6 und 7 Trägern Erze mit 18% Bleiglanz, 60% Schwefelkies und 22% Gangarten auf 6 bis 7% Schwefel ab und lässt dann eine weitere Abröstung in Flammöfen folgen. Man mengt das zu röstende Erz mit der Hälfte bereits gerösteten Erzes, um eine Sinterung desselben zu vermeiden.

In 24 Stunden werden in einem Ofen 1,200 t Erze durchgesetzt.

Von Gefässöfen wendet man zu Oker den oben beschriebenen Hasenclever-Ofen (Seite 110) zur Röstung der Schliche von melirten Erzen an. Dieselben bestehen, wie schon erwähnt, aus 11% Bleiglanz, 15% Kupferkies, 28% Zinkblende, 25% Schwefelkies, 14% Schwerspath und 7% sonstigen Gangarten.

### Die Flammöfen,

welche zur Röstung der Bleierze dienen, sind Heerd-Flammöfen.

Schachtflammöfen sind bis jetzt noch nicht zur Röstung von Bleierzen angewendet worden. Der hierher gehörige Ofen von Stetefeldt bewährt sich vorzüglich bei der chlorirenden Röstung von Silbererzen, dürfte aber für die oxydirende Röstung von Bleierzen weniger geeignet sein, weil den niederfallenden Erztheilen zu wenig Zeit für eine vollständige Röstung gelassen ist.

Die Heerdflammöfen mit feststehender Arbeitskammer verdienen den Vorzug vor Oefen mit beweglicher Arbeitskammer. Die letzteren gestatten nur Staubröstung und sind, wenn Sinterröstung oder Schlackenröstung stattfinden soll, mit feststehenden Arbeitskammern zu verbinden, oder es hat eine Nachröstung in besonders bestrichenen Flammöfen stattzufinden. Dabei hat man den Röstprozess nicht in der Gewalt und es werden erhebliche Mengen von Flugstaub gebildet. Sie stehen nur vereinzelt an Orten mit hohen Arbeitslöhnen in Anwendung.

Die Röstflammöfen sind mit einem ausgedehnten Flugstaubkammer-System zu verbinden, um mitgerissene und verflüchtigte metallhaltige Körper aufzufangen. Besonderes Gewicht ist hierauf beim Schlackenrösten zu legen, wo in Folge der hohen Temperatur an der Feuerbrücke leicht eine Verflüchtigung von Blei, welches durch die Einwirkung von Bleioxyd und Bleisulfat auf Schwefelblei ausgeschieden wird, eintreten kann.

Man unterscheidet die Heerdflammöfen mit feststehendem Heerde in solche mit Handbetrieb und in solche mit Maschinenbetrieb. Bei den letzteren dürfen leicht sinternde und schmelzende Erze nicht angewendet werden und man hat die Röstung nicht in der Gewalt. Sie eignen sich für bleiarmer, pyritische Erze und finden dann bei hohen Löhnen (Vereinigte Staaten von Nord-Amerika, Australien) Anwendung. Sie müssen,

falls eine Sinter- oder Schlackenröstung stattfinden soll, mit Schmelzflamöfen verbunden sein.

Die Heerdflamöfen mit Handbetrieb unterscheidet man in solche mit discontinuirlichem Betriebe, bei welchem die zu röstende Erzpost auf einmal in den Ofen eingesetzt und nach beendigter Abröstung auch auf einmal aus dem Ofen entfernt wird, und in solche mit continuirlichem Betriebe oder Fortschaufelungsöfen. In den letzteren, welche einen langgestreckten Heerd besitzen, wird das Erz am kältesten Theile des Ofens (am Fuchs) eingetragen und von hier aus allmählich in bestimmten Zeitintervallen zum heissesten Theile desselben vorgeschoben, wo es auch nach beendigter Röstung herausgezogen wird.

Gegenwärtig wendet man grundsätzlich Fortschaufelungsöfen an. Die Ofen mit discontinuirlichem Betriebe oder Krählöfen sind wegen hohen Brennstoffsverbrauchs und hoher Arbeitslöhne überall abgeschafft worden und bedürfen daher auch keiner weiteren Erörterung.

Wie beim Rösten der Kupfererze wendet man auch beim Rösten der Bleierze grundsätzlich Fortschaufelungsöfen mit einem Heerde und Arbeitsöffnungen an den beiden langen Seiten an. Getrennt übereinander liegende Heerde sollten wegen der schwierigen und unvollkommenen Arbeit auf dem oberen Heerde, sowie wegen der Nothwendigkeit der Ausserbetriebsetzung des ganzen Ofens bei der Reparaturbedürftigkeit eines der Heerde nur unter zwingenden Verhältnissen, wie bei theurem Grund und Boden oder Mangel an Raum, zur Anwendung gebracht werden.

Da, wo die Röstung als Schlackenröstung geführt wird, also ein Zusammenschmelzen der gerösteten Massen am Ende der Röstung stattfinden soll, endigt der Heerd vor der Feuerbrücke entweder in einen Sumpf zur Aufnahme der geschmolzenen Massen, oder er behält seine ebene Sohle bei und ist durch einen senkrechten oder geneigten Canal mit einem Schmelzflamofen verbunden, dessen Feuergase aus dem Schmelzraum in den Röstofen ziehen und am Ende desselben durch den Fuchs austreten. In Europa endigt der Röstofen vor der Feuerbrücke in einen Sumpf, während in Amerika auf den meisten Hüttenwerken des Westens mit dem Röstheerde ein besonderer Schmelzflamofen verbunden ist. Die letztere Einrichtung, welche zuerst auf den Hüttenwerken des Staates Colorado angewendet worden ist, verdient den Vorzug vor der ersten Einrichtung. Sie gestattet nämlich, das Erz auf dem ganzen Heerde pulverförmig zu halten, so dass sich dasselbe leicht durcharbeiten lässt und die Röstung vollkommen ausfällt. Erst in dem Schmelzheerde tritt eine plötzliche Erhöhung der Temperatur und dadurch ein Zusammenschmelzen der Massen ein. Bei den Röstöfen mit Sumpf vor der Feuerbrücke tritt schon ein Erweichen und darauf folgendes Teigigwerden der Röstmassen auf dem Wege nach dem Sumpfe (vor der dritten bis vierten Arbeitsöffnung vor dem Sumpfe) ein, so dass sich dieselben nur schwierig durchkrählen

lassen und die Röstung unvollkommener ausfällt. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes sucht man die Hitze dadurch im Sumpfe zu concentriren, dass man die Massen vor demselben hoch anhäuft und dann niederschmilzt. Das zusammengesmolzene Erz wird aus dem Sumpfe bzw. aus dem Schmelzflamofen durch Abstechen entfernt. Nur wenn es zähflüssig oder teigig ist, wird es durch die Arbeitsöffnungen herausgezogen.

Das Aufgeben der Erze in den Ofen hat grundsätzlich durch eine Öffnung im Gewölbe desselben zu geschehen.

Die Länge des Heerdes (mit Sumpf, aber ohne Schmelzflamofen) macht man je nach dem Schwefelgehalt der Erze zwischen 12 und 19 m. Bei reinem, von Kiesen freiem Bleiglanz genügt eine Länge von 12 bis 13 m; bei bleiarmlen kiesigen Erzen dagegen geht man bis zwischen 18 und 19 m, da ja der Pyrit als Heizmaterial wirkt. Eine grössere Länge ist zwecklos und vermehrt nur die Anlagekosten des Ofens und die Arbeitslöhne, ohne das Ergebniss der Röstung zu verbessern.

Die Breite des Heerdes soll man möglichst gross machen, da mit derselben die Leistungsfähigkeit des Ofens wächst. Sie darf so gross gemacht werden, als es noch möglich ist, die Erze im Ofen bequem und gut durcharbeiten zu können. Sie sollte nicht unter 3 m sein und nicht über 4,88 m hinausgehen. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika schwankt die lichte Breite des Heerdes zwischen 4,20 und 4,88 m.

Die Gewölbehöhe der Arbeitskammer nimmt man gewöhnlich zu 0,4 bis 0,6 m. Um die Hitze nach Möglichkeit auszunutzen, giebt man wohl dem Heerdgewölbe nach dem Fuchse hin eine kleine Neigung oder man lässt den Heerd nach dem Fuchse hin im Ganzen oder in einzelnen Absätzen (3 bis 4 von 762 mm Höhe) ansteigen. Die Heerdsohle besteht aus gewöhnlichen Ziegelsteinen, nur in der Nähe der Feuerbrücke sind feuerfeste Steine anzuwenden. Den Sumpf zum Ansammeln der flüssigen Massen sowie die Heerdsohle des Schmelzflamofens stellt man am besten aus feuerfesten Steinen her.

Da der Ofen durch die Arbeitsöffnungen an den beiden langen Seiten desselben abgekühlt wird, so ist die Zahl derselben nicht zu gross zu nehmen. Die Entfernung zwischen je zwei benachbarten Arbeitsöffnungen muss so gross sein, dass sich die Erze noch bequem fortschaufeln lassen (nicht unter 1,83 und nicht über 2,44 m). Auch sollen die Ausladungen des Mauerwerks zwischen je zwei Arbeitsöffnungen möglichst klein sein. Die Arbeitsöffnungen können durch Vorsatzthüren aus Eisenblech oder Gusseisen verschlossen werden.

Die Menge der Erze, welche in einem Fortschaufelungsofen in 24 Stunden abgeröstet werden kann, hängt von der Art der Beimengungen der Erze, der Grösse der Oefen und der Art der Röstung — ob Staub-, Sinter- oder Schlackenröstung — ab. Kiesige Erze lassen sich schneller abrösten als blendige Erze. Im Allgemeinen schwankt das Durchsetz-

quantum zwischen 4 und 15 t in 24 Stunden. Der Brennstoffverbrauch schwankt je nach der Art der Erze und der Röstung sowie der Art der Steinkohlen zwischen 15 und 30 % vom Gewichte der Erze. Im grossen Durchschnitte kann man ihn zu 25 % vom Gewichte der Erze annehmen. Die Zahl der Arbeiter an einem Röstofen schwankt je nach der Grösse der Einsätze, der Natur der Erze und der Art der Röstung zwischen 2 und 6. Bei Staubröstung ist dieselbe geringer als bei Schlackenröstung. Gewöhnlich ist ein Ofen mittlerer Grösse bei gutartigen Erzen mit 3 Arbeitern in der Schicht (8 St.) belegt.

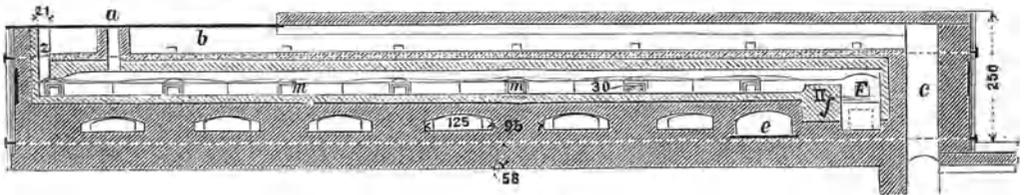


Fig. 311.

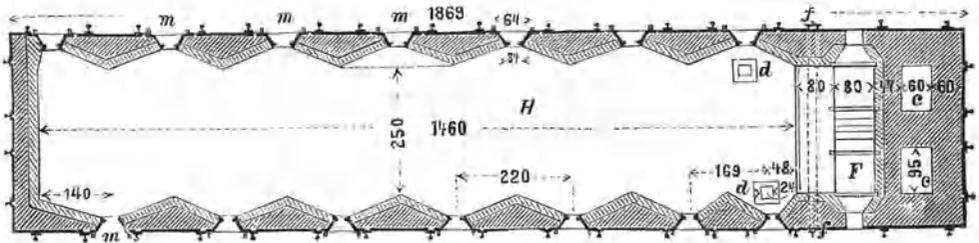


Fig. 312.

Der Bleigehalt der der Flammofenröstung zu unterwerfenden Erze schwankt in weiten Grenzen. Während er in Europa ziemlich hoch ist und selten unter 50 % heruntergeht, röstet man in Amerika silberhaltige Bleierze bis 9 % Blei herunter in Flammöfen ab. In diesem Falle dient das Blei zum Ausziehen von Silber aus Silbererzen.

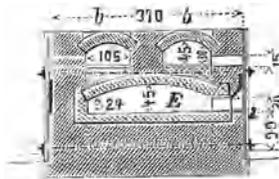


Fig. 313

Die Einrichtung eines Fortschaufelungs-ofens mit ebener Sohle ohne Sumpf vor der Feuerbrücke ergibt sich aus den Figuren 311, 312 und 313. Dieser Ofen steht zum Rösten von blendehaltigen Bleierzen in Prizibram in Böhmen in Anwendung.

E ist die Erhitzungskammer, F die Feuerung, f die hohle, durch Luft oder Wasser gekühlte Feuerbrücke, H der 14,6 m lange und 2,5 m breite Heerd. Die Erze werden durch die verschliessbare, in der Nähe des Fuchses befindliche Oeffnung a im Gewölbe der Kammer in die letztere in Einsätzen von je 1 t eingelassen und von dort allmählich bis

zur Feuerbrücke fortgeschaufelt. Hier werden sie entweder durch die beiden letzten Arbeitsöffnungen ausgezogen oder durch senkrechte (durch Steine verschliessbare) Canäle *d* im Heerde in einen unter demselben befindlichen Raum *e* gestürzt; *m m* sind die Arbeitsöffnungen. Die Feuer-gase durchziehen die Erhitzungskammer in ihrer ganzen Länge und treten dann durch den Fuchscanal *z* in zwei über dem Gewölbe der Kammer und der Rostfeuerung hinlaufende Canäle *b b*, aus welchen sie durch den Canal *c* in die Esse gelangen. In dem Maasse, wie das fertige Röstgut aus der Kammer entfernt wird (alle 6 Stunden 1 t), schiebt man die vor den einzelnen Arbeitsöffnungen befindlichen Theile der Röstmasse vor und bringt eine frische Röstpost vor die beiden ersten Arbeitsöffnungen.

In einem derartigen Ofen sind gleichzeitig 7 Einsätze zu je 1 t, also 7 t Erz, welches 51 bis 58% Bleiglanz und 8 bis 11% Zinkblende, sowie 12 bis 14% Kieselsäure enthält, vorhanden, welche bis auf 1% Schwefelrückhalt abgeröstet werden. Alle 6 Stunden wird eine fertig geröstete Post (à 1 t) ausgezogen, so dass in 24 Stunden 4 t Erz abgeröstet werden. Als Brennstoff dient ein Gemenge von Steinkohlen und Lignit. Auf 100 Gew.-Th. Erz werden hiervon 35 bis 38 Gew.-Th. verbraucht.

Ein Röstofen mit Sumpf vor der Feuerbrücke, wie er auf der Muldener Hütte bei Freiberg im Betriebe steht, ist aus den Figuren 314, 315 und 316 ersichtlich.

*A* ist die Erhitzungskammer, *f* die hohle, durch Luft gekühlte Feuerbrücke, *H* der 13,11 m lange und 3,25 m breite Heerd, welcher letztere zur Verhütung eines Durchsickerns der geschmolzenen Röstmassen auf Platten aus Gusseisen ruht. Der Rost ist durch die hohle, durch Luft gekühlte Mauer *p* in zwei unabhängig von einander gefeuerte Abtheilungen getheilt. In die hohle Mauer *p* (Fig. 316) tritt die Luft am unteren Ende derselben bei *w* ein und strömt durch Oeffnungen in derselben theils über, theils hinter der Feuerbrücke aus; *z* sind die Arbeitsöffnungen, deren sich 10 an jeder langen Seite des Ofens befinden. *S* ist der Sumpf. Durch die Ausziehoffnungen *y* wird das zähflüssige Röstgut aus dem Sumpf in Wagen aus Eisen gezogen. *M* ist der Fuchs, durch welchen die Röstgase und Feuergase in ein System von Flugstaubcanälen und schliesslich in die Esse entweichen. *x* ist die Oeffnung im Gewölbe der Erhitzungskammer, durch welche das zu röstende Erze auf den Heerd gestürzt wird.

In diesem Ofen befinden sich gleichzeitig 5 Einsätze von je  $1\frac{1}{2}$  t. Dieselben bestehen aus verschiedenen, theilweise schon in Schachtöfen vorgerösteten Erzsorten (aus eigentlichen Bleierzen, Silber- und Kupfererzen, gerösteten Kiesen, blendigen Erzen). Die Röstbeschieckung enthält im Durchschnitt 20 bis 30% Blei, 20% Schwefel, nicht über 10% Zink und 20 bis 25% Kieselsäure. Alle 3 Stunden wird ein Einsatz aus dem

Ofen ausgezogen, so dass in 24 Stunden 12 t Erz abgeröstet werden. Der Schwefelrückhalt des abgerösteten Erzes beträgt 3 bis 4 ‰. Dieser Betrag ist zur Bindung des in den Erzen enthaltenen Kupfers beim Schmelz-

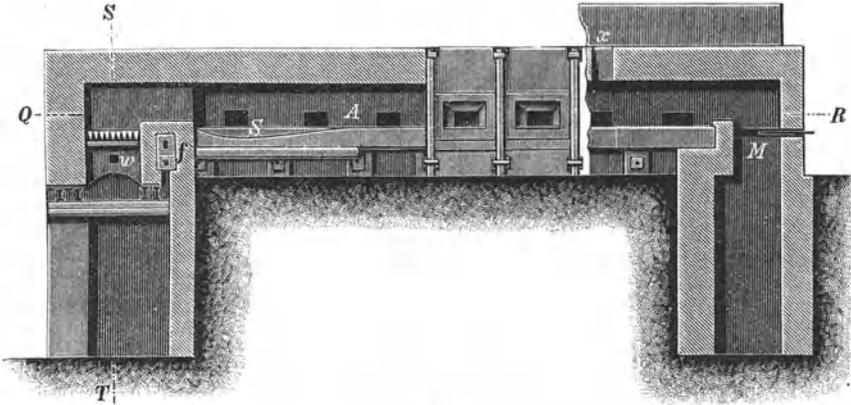


Fig. 314.

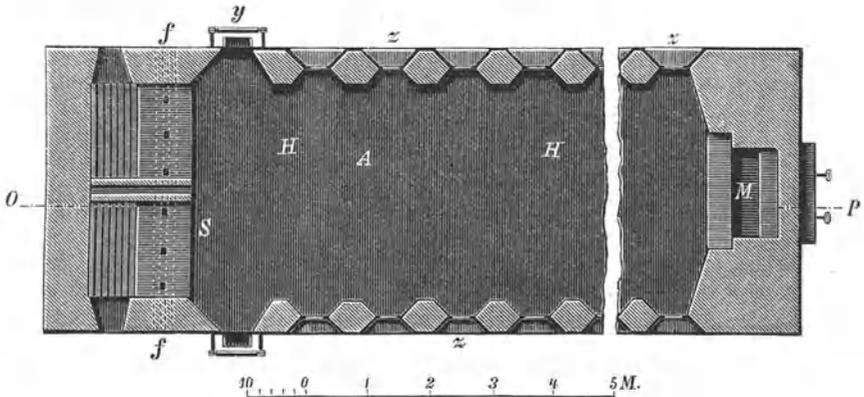


Fig. 315.

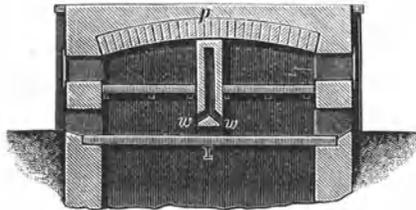


Fig. 316.

prozess erforderlich. Auf 100 Gew.-Th. Erz werden 25 Gew.-Theile Steinkohle verbraucht.

Ein Ofen ist mit 6 Arbeitern belegt.



desselben aus gewöhnlichen Ziegelsteinen, während der gedachte letzte Theil aus feuerfesten Steinen hergestellt ist. Der Heerd des Schmelzofens ist aus feuerfesten Steinen hergestellt (ein Quarzfutter hat sich nicht bewährt). Die Heerdsohle ruht auf 2 Mauerbögen, durch welche der Heerd von unten gekühlt wird. Das Aufgeben der Erze geschieht durch eine Oeffnung im Gewölbe des Ofens in der Nähe des Fuchses. Die geschmolzenen Massen werden aus dem Schmelzofen in Schlackentöpfe gezogen und nach dem Erkalten zerschlagen.

Ein derartiger Ofen röstet bzw. schmilzt in 24 Stunden 6 bis 8 Einsätze Erz im Gewichte von je 1 bis  $1\frac{1}{2}$  t, also 6 bis 12 t bei einem Brennstoffaufwand von 25 bis 30 % Steinkohle. Er erfordert in 12 Stunden 3 Mann Bedienung, von welchen einer an der Feuerung und dem Schmelzofen beschäftigt ist, während die beiden übrigen den Röstofen bedienen.

In einem derartigen Ofen werden beispielsweise auf den vom Verfasser besuchten Omaha & Grant-Smelting works bei Denver in Colorado (Ver. Staaten) in 24 Stunden 11 t Erze mit bis 14 % Blei, 60 bis 75 Unzen Silber per t und 7 bis 10 % Zink, 30 bis 40 % Eisen und bis 30 % Kieselsäure auf 8 % Schwefel abgeröstet und geschmolzen bei einem Steinkohlenverbrauch von 3 t und einer Belegschaft von 3 Mann in der Schicht.

Der Betrieb der Röstöfen wird geführt wie folgt: Das in dünner Schicht (ca. 5 cm) auf dem Heerde ausgebreitete Erz wird, sobald es dunkelroth ist, von Zeit zu Zeit durchgekrählt, um es mit der Luft in Berührung zu bringen. Sobald eine Post, welche  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  t rohem Erz entspricht, aus dem Ofen ausgezogen ist, werden die sämmtlichen im Ofen befindlichen Erzposten unter Wenden und zeitweiligem Durchkrählen derselben nach der Feuerbrücke hin fortgeschaufelt. Sobald der letzte Einsatz vorgerückt ist, wird ein neuer Einsatz in den Ofen gebracht und auf der Stelle des letzten Einsatzes ausgebreitet. Das Ausziehen bzw. das Vorücken und das Nachsetzen des Erzes geschieht je nach den Beimengungen desselben (kiesige Erze rösten schneller als blendige) in Zwischenräumen von je  $2\frac{1}{2}$  bis 6 Stunden. Das Erz wird nun auf seiner Wanderung vom Fuchs nach der Feuerbrücke einer allmählich steigenden Temperatur ausgesetzt. Ist Schlackenröstung beabsichtigt, so wird das Erz, wenn ein besonderer Schmelzofen mit dem Röstofen nicht verbunden ist, vor dem nächst der Feuerbrücke gelegenen Sumpfe aufgehäuft und in denselben niedergeschmolzen. Ist mit dem Röstherde ein Schmelzofen verbunden, so wird der am heissesten Theile des Heerdes befindliche Einsatz durch einen senkrechten Canal auf den Heerd des Schmelzofens niedergelassen und dann bei verstärktem Feuer niedergeschmolzen. Gewöhnlich wird vor dem Transport des Erzes auf den Heerd des Schmelzofens quarziges Erz auf den letzteren gestreut, um die Sohle desselben zu schützen. Da das Schmelzen an der Oberfläche der Erzpost beginnt, so muss dieselbe zeit-

weise durchgerührt werden, um die auf dem Boden befindlichen Theile derselben an die Oberfläche zu bringen. Dieses Durchrühren, welches zuerst in Zeiträumen von  $\frac{1}{2}$  Stunde geschieht, hat zuletzt in Zeiträumen von je 5 bis 10 Minuten zu erfolgen. Sobald die Masse geschmolzen ist, wird sie in Schlackentöpfe oder in sonstige Gefässe aus Eisen abgelassen.

Beim Schlackenrösten setzt man auch häufig dem Erze vor dem Einschmelzen Zuschläge von Eisenoxyd, Eisenfrischschlacke u. s. w. zu, um leichtflüssige Massen zu bilden, welche den Schmelzbetrieb im Schachtofen erleichtern.

Wird Sinterrösten beabsichtigt, so werden die Massen vor der Feuerbrücke nur zusammengesintert und dann aus dem Ofen gezogen, während bei beabsichtigter Staubröstung die Temperatur so niedrig gehalten wird, dass die Massen vor der Feuerbrücke in pulverförmigem Zustande ankommen und dann ausgezogen werden.

Das Durchsetzquantum der verschiedenen Röstflamöfen schwankt, wie schon erwähnt, je nach den Beimengungen der Erze, der Grösse der Ofen, der Art der Röstung, der Zahl der Arbeiter und der Beschaffenheit des Brennstoffs zwischen 4 und 15 t in 24 Stunden.

Die wesentlichsten Bestandtheile verschiedener Erze von der Sinteröstung sowie von der Schlackenröstung in Flamöfen ergeben sich aus der nachstehenden Zusammenstellung. Hierzu ist zu bemerken, dass die Bestandtheile an den punktirten Stellen zum grossen Theile nicht bestimmt sind.

Bestandtheile	Erz von der Schlackenröstung		Erz von der Sinterröstung	
	Freiberg	Mechernich	Rodna in Siebenbürgen	Hall Valley Colorado U. S. A.
Pb	—	62,08	54,27	.....
Pb O	22	—	.....	42,04
Ag	0,13	—	0,061	Ag <sub>2</sub> O = 0,21
Au	—	—	0,0001	.....
Cu	—	0,14 ..	0,02	.....
Cu <sub>2</sub> O	0,3	.....	.....	.....
Cu O	—	.....	.....	1,71
As	—	.....	0,030	.....
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,1	.....	.....	.....
Sb	—	0,08 ..	0,027	.....
Fe	—	0,56 ..	24,06	.....
Fe O	—	.....	.....	3,59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,3	.....	.....	.....
Zn	16	.....	0,87	.....
Zn O	—	.....	.....	.....
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8 ..	4,24 ..	0,23 ..	8,11
Ca O	2,0 ..	1,18 ..	.....	.....
Mg O	0,5 ..	.....	.....	0,42
Ba O .....	— .....	.....	.....	12,05
Si O <sub>2</sub> .....	17,4 ..	22,77 ..	0,80	22,71
CO <sub>2</sub> .....	— .....	.....	.....	—
SO <sub>3</sub>	Spur ..	.....	2,25	6,31
S	3,6 ..	0,60 ..	2,72	2,94
O	— ...	.....	13,41	.....

Der in den Flugstaubkammern der Röstöfen aufgefangene Flugstaub (durchschnittlich 2% vom Erzgewicht) enthielt nach von Hering<sup>1)</sup> angegebenen Analysen 16,27 bis 26,27% Pb, 7,56 bis 46,41% As, 0,45 bis 19,10% Zn, 1,63 bis 4,36% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,53 bis 8,90% Si O<sub>2</sub>, 7,95 bis 28,14% SO<sub>3</sub>, 0,60 bis 1,34% S, 3,40 bis 3,75% S und 1,46 bis 3,27% H<sub>2</sub>O. Der Flugstaub von Przibram enthielt nach Mann<sup>2)</sup> 45,50% Pb O, 1,25% Sb<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 1,06% As<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 2,08% Zn O, 7,20% Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 1,14% Mn O, 23,28% H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, 2,50% C, 14,20% unlösliche Bestandtheile. Der Silbergehalt betrug 46,06 Unzen per t. Der Flugstaub von den Globe Works bei Denver enthielt nach Iles<sup>3)</sup> 12,60 bis 18,70% Pb, 2,70% Cu, 6 bis 6,30% Zn, 13,80% Fe, 16,10% Si O<sub>2</sub>, 18,20% SO<sub>3</sub>, 8,20 bis 8,60% S. Der Gehalt an Silber betrug 37,70 bis 46,60 Unzen per t, an Gold 0,15 bis 0,26 Unzen per t.

Von den Röstflämmöfen mit feststehender Erhitzungskammer und Maschinenbetrieb, d. i. mit Durchrühren und Fortbewegung der Erze mit Hülfe von maschinellen Vorrichtungen, sind anzuführen die bereits beim Kupfer betrachteten Oefen von O'Harrar, Ropp, Pearce, Brown, Keller-Gaylord-Cole und Wethey.

Der Ofen von O'Hara-Brown ist bei der Röstung der Kupfererze S. 81 beschrieben. Derselbe steht zum Rösten von pyritischen Bleierzen mit 10% Kieselsäure und 20% Blei auf den Werken der Pueblo Smelting and Refining Company zu Pueblo im Staate Colorado in Anwendung. Der Heerd ist 27,43 m lang und 3,42 m breit. Die Heizung desselben geschieht durch Naphta-Rückstände. Das Erz gelangt am Ende des unteren Heerdes mit 6% Schwefelgehalt in einen Flammofen mit kreisrundem Heerd, wo es zusammengesintert und mit 3% Schwefelgehalt ausgezogen wird. Das Erz verbleibt 8 bis 10 Stunden im Röstöfen. In 24 Stunden setzt derselbe 35 t Erz durch. Der Brennstoffverbrauch soll hoch sein<sup>4)</sup>.

Der Ofen von Ropp ist S. 91 beschrieben worden. Derselbe steht in den Vereinigten Staaten und in Australien in Anwendung. Von pyritischen Erzen mit 18 bis 30% Kieselsäure, 20 bis 30% Eisen, 0 bis 6% Kupfer, 0 bis 20% Blei, 20 bis 30% Schwefel, 0 bis 10% Zink soll man in einem Ofen von 30,48 m Heerdlänge und 4,26 m Heerdbreite in 24 Stunden 35 bis 50 t Erz, von 45,72 m Heerdlänge und 4,26 m Heerdbreite 45 bis 70 t Erz durchsetzen. Bei dem Heerde von 30,48 m Länge sind 5 Pferdekräfte, bei dem von 45,72 m Länge 6 bis 8 Pferdekräfte erforderlich. Auf die t Erz werden bei der ersten Heerdlänge  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{14}$  t Kohle, bei der zweiten  $\frac{1}{12}$  bis  $\frac{1}{16}$  t Kohle verbraucht<sup>5)</sup>. Der im Jahre 1896

<sup>1)</sup> Die Verdichtung des Hüttenrauches. Stuttgart 1888, p. 34.

<sup>2)</sup> Oesterr. Jahrbuch 1890, S. 15.

<sup>3)</sup> Hofman, The Metallurgy of Lead 1899.

<sup>4)</sup> Hofman, The Metallurgy of Lead 1899, S. 190.

<sup>5)</sup> Hofman, l. c., S. 173.

von Terhune auf den Hanauer Works bei Salt Lake City errichtete Ofen hat 4,45 m Heerdbreite und 39,472 m Heerdlänge, sowie 4 Feuerungen. Die 6 Röstkrähle haben eine Geschwindigkeit von 24,38 m in der Minute. In 24 Stunden werden 25 bis 40 t Erz durchgesetzt. Von Erz mit 10% Kieselsäure, 39,42% Schwefel, 31,52% Eisen, 9,20% Blei, 4,23% Zink wurden in 24 Stunden 39,18 t durchgesetzt unter Abröstung des Schwefels auf 6,37%; bei 33,75 t Durchsetzquantum wurde der Schwefel auf 5,75% und bei 30 t Durchsetzquantum auf 5,10% abgeröstet. Erz mit 26,10% Blei wurde auf 5,4% Schwefel abgeröstet, ohne dass eine Sinterung eingetreten wäre. Die Arbeitskosten pro t Erz betragen 0,237 bis 0,379 Dollar gegen 1,26 Dollar beim Röstofen mit Handarbeit. Die Kosten für Brennstoff betragen für 10,839 t Erz 16,60 Dollars gegen 26,10 Dollars beim Ofen mit Handarbeit<sup>1)</sup>.

Der Ofen von Pearce ist S. 95 beschrieben worden. Nach Hofman<sup>2)</sup> werden in einem derartigen Ofen mit einem einzigen Heerde (von 6 Fuss Weite und 505 Quadratfuss Fläche) in 24 Stunden 14 bis 16 t pyritische Erze mit 18 bis 30% Si O<sub>2</sub>, 20 bis 30% Fe, 0 bis 20% Pb, 0 bis 8% Zn und 25 bis 30% S durchgesetzt. Auf die t Erz werden 333 Pfund Kohlen verbraucht. Das Erz verbleibt 4 bis 5 Stunden im Ofen.

Der Ofen von Brown ist S. 101 beschrieben worden. In dem Hufeisenofen (Horseshoe Furnace) werden nach Hofman<sup>3)</sup> in 24 Stunden 25 t eines Gemenges von Bleiglanz und Zinkblende mit 20 bis 25% Schwefel, 8% Zink und 15% Blei auf 3,5 bis 4% Schwefel abgeröstet, d. i. auf den Quadratfuss Heerdfäche 47,6 Pfund geröstetes Erz. Der Brennstoffverbrauch beträgt 16% Lignit vom Gewichte des rohen Erzes. Das Verhältniss der Heerdfäche zur Rostfläche ist wie 23,3 zu 1. Das Erz bleibt 12 bis 14 Stunden in Ofen.

Der Ofen von Keller-Gaylord-Cole, welcher auf S. 86 beschrieben ist, sowie der auf S. 93 beschriebene Ofen von Wethey sind bis jetzt noch nicht zum Rösten von bleihaltigen Erzen angewendet worden.

#### Die Heerdflamöfen mit beweglicher Arbeitskammer (rotirende Cylinder)

stehen nur ausnahmsweise in Anwendung. Sie setzen nicht sinternde Bleierze voraus und gestatten nur Staubröstung. Das Zusammensintern oder Zusammenschmelzen des Röstgutes muss in besonderen Schmelzöfen vorgenommen werden. Während hiernach eine Röstung nicht sinternder Erze in derartigen Oefen bei gleichmässiger Temperatur wohl zu ermöglichen ist, können sinternde Erze in denselben nur bis zu einem gewissen Grade, also nur unvollständig abgeröstet werden.

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, S. 458.

<sup>2)</sup> l. c., S. 180.

<sup>3)</sup> l. c., S. 185.

Bei langsam röstenden (blendehaltigen) Erzen wird eine wiederholte Röstung in den Oefen der gedachten Art erforderlich sein.

Die Verbindung eines Schlackenheerdes mit derartigen Oefen hat sich in den meisten Fällen als fehlerhaft erwiesen<sup>1)</sup>.

Brückner'sche Cylinderöfen (siehe S. 107), bei welchen man in Folge des intermittirenden Betriebes derselben die Abröstung mehr in der Gewalt hat, dürften sich für die Röstung nicht sinternder Bleierze immer noch besser bewähren als rotirende Cylinder mit continuirlichem Betrieb (siehe S. 108) (Ofen von White, Howell, Hocking und Oxland). Brückner hat für die Röstung von Bleierzen in Utah<sup>2)</sup> mehrere über einander befindliche Cylinder mit einem Schlackenheerde unter dem untersten derselben vorgeschlagen. Dieser Plan ist indessen nicht zur Ausführung gelangt. In Spezzia (Italien) soll ein Brückner-Ofen in Verbindung mit einem Schmelzofen zur Röstung von Bleierzen in Anwendung stehen. Die Feuerung geschieht daselbst durch Gas, welches durch erhitzte Luft verbrannt wird. Durch zeitweise Umkehrung des Gasstromes im Ofen soll die Temperatur gleichmässig erhalten werden.

Ein Nachtheil des Brückner-Ofens ist die Bildung grosser Mengen von Flugstaub in demselben, welche bis 5 % vom Gewichte der Erze betragen sollen<sup>3)</sup>. Nach Hofman<sup>4)</sup> röstet man in den Vereinigten Staaten in demselben Erze mit 2,2 bis 6 % Si O<sub>2</sub>, 9,3 bis 28,7 % Fe, 6 bis 15,5 % Zn, 14,8 bis 43,5 % Pb, 26 bis 33,2 % S und 9 bis 29,4 Unzen Ag per t ab. In einem Ofen von 18 Fuss Länge und 7 Fuss Durchmesser werden in 24 Stunden bei 2 bis 3 Umdrehungen in der Stunde 6 t Erz auf 3 bis 7 % Schwefel abgeröstet. Auf 1 t Erz werden 360 Pfund Kohlen verbraucht. Der Kraftbedarf beträgt 2 bis 3 Pferdekräfte. In einem Ofen von 22 Fuss Länge und 7 Fuss Durchmesser werden bei gleicher Umdrehungszahl und bei gleichem Brennstoffverbrauch und Kraftbedarf in 24 Stunden 7 t Erz auf 3 bis 7 % S abgeröstet. In einem Ofen von 20 Fuss Länge und 6 Fuss Durchmesser werden bei 1½ Umdrehungen in der Stunde in 24 Stunden 8½ t Erz auf 3 bis 4 % S abgeröstet. Auf die t Erz werden 240 Pfund Kohlen verbraucht. Der Kraftbedarf beträgt 3 Pferdekräfte. Die Belegschaft beträgt bei den beiden erstgedachten Oefen in der 12stündigen Schicht ½ Mann, bei dem letzten Ofen ⅔ Mann. In Utah (Salt Lake Valley) werden Erze mit 10 bis 32 % Blei in Oefen von 8,077 m Länge und 2,59 m Durchmesser (bei einer Umdrehung des Ofens in 40 Minuten) geröstet. In 36 bis 48 Stunden werden je nach dem Bleigehalt der Erze 17 bis 72 t Erze durchgesetzt<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Trans. A. I. M. E. 10, p. 42.

<sup>2)</sup> Engineering and Mining Journal, Jan. 15, 1887.

<sup>3)</sup> Hofman, l. c., S. 202.

<sup>4)</sup> l. c., S. 203.

<sup>5)</sup> The Mineral Industry 1899, S. 458.

Man wird bei hochhaltigen Bleierzen den Heerdflamöfen mit feststehender Arbeitskammer den rotirenden Cylindern unter allen Umständen vorziehen. Die letzteren können nur in Frage kommen bei an Blei nicht zu reichen, nicht sinternden, kiesigen oder blendigen Erzen in Gegenden, in welchen die Löhne sehr hoch sind.

### **Die Ueberführung des Schwefelbleis in Bleioxyd nach dem Verfahren von Huntington und Heberlein.**

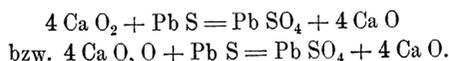
Dieses Verfahren ist in Pertusola bei Spezzia in Italien ausgebildet worden<sup>1)</sup> und wird daselbst mit grossem wirthschaftlichen Erfolge ausgeführt.

Dasselbe besteht in einer Vorrüstung des Bleiglanzes mit gebranntem Kalk in Flammöfen und in einer unmittelbar daran angeschlossenen Behandlung des heissen pulverförmigen Röstgutes mit gepresster Luft in birnenförmig gestalteten Convertern.

Durch die erste Operation, deren Theorie noch nicht hinreichend feststeht, wird Bleisulfat unter Belassung einer gewissen Menge von Schwefelblei im Röstgute gebildet. Durch die zweite Operation wird in Folge der Einwirkung von Bleisulfat auf das unzersetzt gebliebene Schwefelblei bei Luftüberschuss unter Entbindung von Schwefliger Säure Bleioxyd gebildet.

Bei dem ersten Theile des Prozesses setzt man den Erzen je nach dem Schwefelgehalte derselben 6 bis 15 % gebrannten Kalk zu, erhitzt das Gemenge bei Luftzutritt in einem Flammofen auf eine Temperatur von 700° und lässt dieselbe dann auf 500° (nicht unter 450°) herabgehen. Die Rüstung muss so geführt werden, dass wenigstens 5 % von dem Schwefelgehalte des Bleiglanzes an Blei gebunden bleiben. Bei Innehaltung dieser Bedingungen wird der grösste Theil des Bleis in Bleisulfat und nur eine sehr geringe Menge in Bleioxyd übergeführt. Dabei wird kein metallisches Blei ausgeschieden und es tritt auch kein Bleiverlust durch Verflüchtigung ein. (Wird ohne Kalkzusatz geröstet, so werden auf 3 Th. Bleisulfat 4 Th. Bleioxyd gebildet; es wird auch eine gewisse Menge metallisches Blei ausgeschieden und der Bleiverlust durch Verflüchtigung ist beträchtlich.)

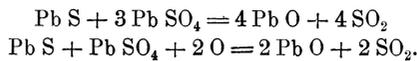
Der chemische Vorgang der Bildung von Bleisulfat in so grossem Maasse bei Anwesenheit von gebranntem Kalk ist zur Zeit noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Es wird wohl angenommen, dass die starke Sulfatation des Bleis auf die Entstehung und Wirkung eines noch problematischen Kalkdioxids oder auf eine katalytische Wirkung des Kalks zurückzuführen sei nach den Gleichungen:



<sup>1)</sup> Revista del Servizio Minerario nel 1898, p. 122. Roma 1899.

Ob und inwieweit diese Annahme zutrifft, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Der zweite Theil des Prozesses wird in birnenförmig gestalteten eisernen Convertern ausgeführt. Man führt das heisse pulverförmige Röstgut in den Converter ein und drückt dann Luft von 2 bis 3 cm Quecksilbersäule Pressung durch dasselbe hindurch. Es tritt in Folge der Oxydation eines Theiles Schwefel eine Erhöhung der Temperatur ein, wobei die zuerst pulverförmige Masse teigig wird und eine Reaction des Bleisulfats auf das noch unzersetzte Schwefelblei unter Bildung von Bleioxyd und Schwefliger Säure eintritt. Diese Reaction soll nach den nachstehenden Gleichungen vor sich gehen:



Der grösste Theil des Kalks wird in Calciumsulfat verwandelt.

Sobald die Reaction beendigt ist, erhärtet die Masse. Das Endzeugniss ist Bleioxyd, gemengt mit Gangart und Calciumsulfat.

Dieses neue Verfahren soll das Schmelzen der entschwefelten Erze in Schachtöfen ganz erheblich billiger gestalten. Auf der Hütte zu Pertusola soll ein Schachtofen mit den nach dem gedachten Verfahren entschwefelten Erzen das Nämliche leisten, was früher 3 bis 4 Schachtöfen mit auf gewöhnliche Weise oxydirend gerösteten Erzen leisteten. An Brennstoff, Arbeitslöhnen und Reparaturkosten sollen 50 % weniger als bei der früheren Art der Arbeit ausgegeben werden und das Ausbringen an Blei und Silber soll grösser sein als bei dem gewöhnlichen Verfahren der Röst- und Reductionsarbeit.

Zur Zeit wird das Verfahren auf einer Reihe von Hüttenwerken des In- und Auslandes versucht bzw. eingeführt. Falls es sich bewährt, dürfte es auf vielen Hüttenwerken die bis jetzt ausgeführte Art der Röst- und Reductionsarbeit verdrängen.

Die Zahlen von definitiven Betriebsergebnissen stehen dem Verfasser zur Zeit noch nicht zur Verfügung.

### **Das Verschmelzen der gerösteten Erze in Schachtöfen oder die Reductionsarbeit.**

Die gerösteten Bleierze enthalten, wenn sie in Flammöfen vollkommen abgeröstet und dann mit Kieselsäure zusammengeschmolzen worden sind (Schlackenröstung), das Blei als Bleioxyd und Bleisilicat. Ist die Abrüstung vor dem Zusammenschmelzen unvollkommen gewesen (wie sie bei einem gewinnbaren Kupfergehalte der Erze beabsichtigt wird), so enthalten sie auch noch unzersetztes Schwefelblei. Bei allen anderen Arten der Röstung enthalten die gerösteten Erze ausser Bleioxyd und unzersetztem

Schwefelblei auch noch Bleisulfat. Die nach dem Verfahren von Huntington und Heberlein behandelten Erze enthalten das Blei nur als Oxyd.

Von fremden Bestandtheilen enthalten die gerösteten Erze gewöhnlich Oxyde, Sulfate und Schwefelverbindungen von Eisen, Zink, Kupfer, Arsen- und Antimonverbindungen, besonders arsensaure und antimonsaure Salze, Quarz, Silicate, Kalk, Magnesia, Baryumsulfat und Calciumsulfat.

Die gerösteten Erze werden mit Kohle, eisenhaltigen und sonstigen geeigneten Zuschlägen, sowie mit Flussmitteln in Schachtöfen verschmolzen, um das Blei als Metall auszuschcheiden, das Kupfer, wenn es in gewinnbarer Menge vorhanden ist, in einen Stein überzuführen, etwa vorhandenes Silber und Gold in dem Blei, bzw. zum geringeren Theile in dem Stein anzusammeln, die übrigen Körper aber zu verschlacken bzw. zu verflüchtigen.

Die Ausscheidung des Bleis aus den gedachten Verbindungen desselben geschieht wie folgt.

Das Bleioxyd wird, wenn es in porösem Zustande vorhanden ist, durch das in dem Schachtöfen emporsteigende Kohlenoxyd schon in den oberen Theilen des Ofens zu Blei reducirt.

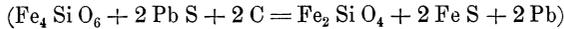
In zusammengesinterte oder zusammengesmolzene Massen kann das Kohlenoxyd dagegen nicht eindringen. Die Reduction des Bleioxyds aus denselben findet daher durch Berührung mit festem, glühendem Kohlenstoff in den unteren Theilen des Ofens statt.

Aus dem Bleisilicat wird durch Kohlenoxyd kein Blei ausgeschieden. Durch Berührung mit festem Kohlenstoff wird aus basischen Bleisilicaten nur ein Theil Blei ausgeschieden, indem sich ein strengflüssiges saures Silicat oder ein Gemenge von freier Kieselsäure mit Bleisilicat bildet. Man scheidet daher das Blei aus den Silicaten durch Eisenoxydul und Kohle ab. Das Eisenoxydul scheidet aus Bleisilicat, indem es sich mit der Kieselsäure desselben verbindet, Bleioxyd ab, welches letztere durch die Kohle zu Blei reducirt wird. Das Eisenoxydul bildet sich im Ofen durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd oder ist bereits in der Form einer einen Ueberschuss von Eisenoxydul enthaltenden Schlacke vorhanden oder wird aus Eisenoxydulsilicat durch Kalk ausgeschieden. Hiernach setzt man zur Ausscheidung des Bleis entweder Eisenoxyd und Kohle oder eine Eisenoxydul im Ueberschuss enthaltende Eisenschlacke und Kohle oder eine Eisenoxydulschlacke, Kalk und Kohle, den Kalk in der Form von Kalkstein, zu den Erzen. Durch Kohle und Kalk allein ohne Eisenoxydulsilicat wird das Blei erst bei sehr hoher Temperatur aus dem Bleisilicat ausgeschieden.

In geringerer Menge wird Blei in dem heissesten Theile des Ofens aus dem Bleisilicat durch etwa vorhandenes Eisen, welches aus den eisenhaltigen Zuschlägen reducirt sein kann, ausgeschieden, indem sich gleichzeitig ein Eisensilicat bildet.

Auch mögen etwa vorhandenes Schwefeleisen, Schwefelbaryum und

Schwefelcalcium sich im heissesten Theile des Ofens mit dort etwa noch vorhandenem Bleisilicat in Blei, Schweflige Säure und Silicate des Eisens bzw. des Baryums und Calciums umsetzen. Die Anwesenheit von Schwefeleisen kann sowohl von unvollkommener Röstung der Erze als auch von der Zerlegung des Schwefelbleis durch Eisen oder durch basische Eisensilicate und Kohle

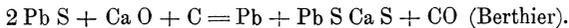


herrühren, während Schwefelbaryum und Schwefelcalcium durch Reduction der betreffenden Sulfate durch Kohle entstanden sind.

Aus dem Schwefelblei, welches in Folge unvollkommener Röstung sowohl als in Folge der Reduction von Bleisulfat im Ofen in der Beschickung vorhanden sein kann, wird das Blei zum bei Weitem grössten Theile in den heisseren Theilen des Ofens durch metallisches Eisen bzw. durch Eisenoxyd und Kohle oder Eisenoxyduloxyd und Kohle oder durch basische Eisensilicate und Kohle abgeschieden, indem sich gleichzeitig Schwefeleisen bzw. Bleistein bildet.

Eine gewisse Menge von Blei wird auch vor dem Zusammenschmelzen der Massen (beim Teigigwerden derselben) durch die Reaktion von Bleioxyd und Bleisulfat auf Schwefelblei, soweit die beiden ersteren Körper nicht schon reducirt sind, ausgeschieden.

Auch Kalk und Kohle sind im Stande, in den unteren Theilen des Ofens aus dem Schwefelblei einen Theil Blei auszuscheiden nach der Gleichung:



Schliesslich können auch Zinkdämpfe, welche durch Reduction von in der Beschickung vorhandenem Zinkoxyd durch Kohle entstanden sind, aus Schwefelblei Blei unter Entstehung von Schwefelzink ausscheiden. (Percy, Smith.)

Hiernach setzt man beim Vorhandensein von Schwefelblei in der Beschickung eisenhaltige Zuschläge und Kohle zu.

Das Bleisulfat wird im Ofen auf verschiedene Weise zerlegt. Der grössere Theil desselben wird durch die Kohle unter Entstehung von Kohlensäure in den unteren Theilen des Ofens zu Schwefelblei reducirt, aus welchem letzteren das Blei in der eben dargelegten Weise ausgeschieden wird. Ein anderer Theil zerlegt sich beim Teigigwerden der Massen mit Schwefelblei in Blei und Schweflige Säure. Ein dritter Theil kann beim Vorhandensein von Kieselsäure oder sauren Silicaten in Bleisilicat verwandelt werden, aus welchem Salze das Blei auf die oben dargelegte Weise abgeschieden wird.

Zur Ausscheidung des Bleis aus dem Bleisulfat hat man hiernach eisenhaltige Zuschläge und Kohle anzuwenden.

Von den übrigen in den gerösteten Erzen enthaltenen Körpern werden die Oxyde des Eisens, wie schon aus den vorstehenden Dar-

legungen hervorgeht, zu Eisenoxydul reducirt und an Kieselsäure gebunden, bzw. soll bei der Nothwendigkeit der Zerlegung von Schwefelblei ein Theil derselben zu Eisen reducirt werden, um aus dem Schwefelblei das Blei auszuscheiden.

Eisensulfate werden im Ofen in Eisenoxyd und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt. Das freigewordene Eisenoxyd wird gleichfalls zu Oxydul reducirt und verschlackt.

Schwefeleisen zersetzt sich theils mit Bleisilicat in der angeführten Weise, theils wird es von der Schlacke aufgelöst. Ist es in grösserer Menge vorhanden, so bildet es mit etwa vorhandenem, noch nicht zersetztem Schwefelblei Bleistein und mit vorhandenem Schwefelkupfer einen kupferhaltigen Stein.

Das Verhalten von Zinkoxyd und Schwefelzink beim Schmelzprozess, sowie die nachtheiligen Einwirkungen dieser Körper auf denselben sind bereits S. 439 dargelegt worden.

Das Zinkoxyd wird durch stark eisenhaltige Schlacken aufgelöst bzw. verschlackt und zwar um so leichter, je reicher an Eisen diese Schlacken sind. Da die Reduction des Zinkoxyds zu Zink wegen der nachtheiligen Einwirkungen der Zinkdämpfe auf die Schmelzarbeit nur in den wenigsten Fällen (nur bei Herstellung einer weissen Farbe aus dem Flugstaub) erwünscht ist, so sucht man das Zinkoxyd durch Herstellung einer leichtflüssigen eisenhaltigen Beschickung und durch Innehaltung einer nicht zu hohen Temperatur nach Möglichkeit zu verschlacken. Wie erwähnt, werden die Zinkdämpfe z. Th. oxydirt (durch Kohlensäure und Wasserdampf) und setzen sich als sogen. Ofengalmei an den Wänden des Ofens fest. Ein Theil des Zinks kann auch in Berührung mit Schwefliger Säure und Kohle in Schwefelzink verwandelt werden, welches sich gleichfalls an den Ofenwandungen festsetzt.

Das in den Erzen vorhandene Schwefelzink wirkt viel nachtheiliger als Zinkoxyd, indem es in viel geringerer Menge in die Schlacke geht als das Zinkoxyd und die letztere sehr strengflüssig macht. Findet eine Steinbildung statt, so geht auch ein Theil des Schwefelzinks in denselben über und macht ihn gleichfalls strengflüssig. In vielen Fällen bilden Stein und Schlacke in Folge des Schwefelzinkgehaltes nicht von einander zu trennende Gemenge (in Schweden Skummas genannt). Nur ein kleiner Theil des Schwefelzinks wird im heissesten Theile des Ofens durch etwa dort vorhandenes Eisen zersetzt, indem unter Bildung von Schwefeleisen Zinkdämpfe ausgeschieden werden.

Zinksulfat wird theils in Zinkoxyd und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zersetzt, theils zu Schwefelzink reducirt.

Kupferoxyd und Kupferoxydul werden zu Kupfer reducirt, welches durch vorhandenen Schwefel gebunden wird und mit Schwefeleisen und Schwefelblei einen Stein bildet. Ist der Stein in geringen Mengen vorhanden, so wird er von der Schlacke aufgenommen, während

er sich in grösseren Mengen selbstständig abscheidet. Fehlt der Schwefel zur Bildung des Kupfers, so geht dasselbe theils in das Blei, theils in die Schlacke über. In den gerösteten Erzen vorhandenes Schwefelkupfer vereinigt sich mit Schwefeleisen und Schwefelblei (event. auch einem Theile Schwefelzink) zu einem Stein. Kupfersulfat wird theils zu Schwefelkupfer reducirt, theils in Schweflige Säure, Sauerstoff und Kupferoxyd zerlegt.

Arsensaure Salze werden theils zu Arsenmetallen reducirt, theils wird ein Theil Arsen aus denselben verflüchtigt. In gewissen Mengen gehen die Arsenmetalle in die Schlacken und event. in den Stein; sind sie in grösseren Mengen vorhanden, so bilden sie Speisen, welche einen Theil Blei und Silber aufnehmen. Kleine Mengen von Arsen werden auch vom Blei aufgenommen. Ausser Arsen ist der Hauptbestandtheil der Speisen Eisen.

Antimonsaure Salze werden theils zu Antimonmetallen reducirt, theils wird ein Theil Antimon aus denselben verflüchtigt. Das Antimon wird von dem Blei aufgenommen, kann aber auch beim Vorhandensein von Kupfer zur Speisebildung beitragen bzw. beim Vorhandensein von Arsenspeise in dieselbe übergehen. Schwefelantimon wird durch Eisen zerlegt, indem Antimon ausgeschieden und Schwefeleisen gebildet wird. Das ausgeschiedene Antimon wird vom Blei aufgenommen.

Das in den gerösteten Erzen enthaltene Gold sowie das Silber werden vom Blei aufgenommen. Beim Vorhandensein von Stein und Speise gehen auch Theile der gedachten Edelmetalle in diese Körper über.

Etwa vorhandene Oxyde des Mangans werden zu Manganoxydul reducirt und gehen in die Schlacke. Die letztere wird durch Manganoxydul leichtflüssiger gemacht, soll aber dadurch an Aufnahmefähigkeit für Zinkoxyd, Magnesia und Schwefelbaryum verlieren<sup>1)</sup>.

Kalk geht in die Schlacke und ist im Stande, in derselben einen Theil des Eisenoxyduls zu ersetzen, so dass bei Zuschlag von Kalk (in der Form von Kalkstein) weniger eisenhaltige Zuschläge erforderlich sind. Indess darf der Zuschlag von Kalk nicht über ein gewisses Maass hinausgetrieben werden, da er, wenn er auch das specifische Gewicht der Schlacken vermindert, doch die Schmelzbarkeit derselben beeinträchtigt und zur Erzielung einer hinreichend flüssigen Schlacke einen erhöhten Brennstoffaufwand verursacht. Je mehr der Kalk in der Schlacke durch Eisen ersetzt ist, um so günstiger wird der Ofen arbeiten.

Bei zinkfreien Beschickungen wird man nicht über 30% Kalkgehalt der Schlacke hinausgehen. Bei einem Zinkgehalte der Beschickung muss der Kalkzusatz möglichst beschränkt werden, da das Zinkoxyd (bzw. Schwefelzink) um so besser von der Schlacke aufgelöst wird, je grösser der Eisengehalt derselben ist. Bei einem höheren Kalkgehalt der Schlacke

<sup>1)</sup> Hofman, „The Metallurgy of Lead“.

(28%) wird überhaupt kein Zink mehr aufgenommen. In Amerika<sup>1)</sup> hält man es nicht für rätlich, bei einem Gehalte von 9 bis 10% Zink in der Beschickung über 16% Kalkgehalt der Schlacke hinauszugehen.

Magnesia wird wie der Kalk in die Schlacke geführt. Dieser Körper macht die Schlacke zähflüssig und ist besonders bei einem Zinkgehalte störend, indem nach amerikanischen Erfahrungen<sup>2)</sup> in einer Schlacke mit 8% Zink und 2 bis 3% Baryt schon 5% Magnesia die Schlacke zum Erstarren disponiren und dadurch den Ofengang stark beeinträchtigen.

Flusspath ist sehr dünnflüssig und hat die Eigenschaft, schwer-schmelzige Körper, besonders Schwerspath und Gyps, unzerstört aufzulösen.

Silicate werden in die Schlacke übergeführt. Zur Verschlackung von sauren Silicaten sind Basen bzw. basische Silicate erforderlich, während basische Silicate saure (d. i. kieselsäurehaltige) Zuschläge erfordern.

Quarz wird in die Schlacke übergeführt.

Schwerspath wird theils zu Schwefelbaryum reducirt, theils bei Anwesenheit von Kieselsäure und Schwefeleisen oder von Kieselsäure und Eisen unter Entweichen von Schwefliger Säure in Baryumsilicat verwandelt, welches sich mit dem gleichfalls gebildeten Eisenoxydulsilicat zu einem leichtflüssigen Doppelsilicat vereinigt. Das Schwefelbaryum geht ganz in die Schlacke, wenn kein Stein vorhanden ist. Ist letzterer vorhanden, so nimmt er einen verhältnissmässig geringen Theil des Schwefelbaryums auf.

Calciumsulfat verhält sich ähnlich wie Baryumsulfat. Schwefelcalcium wird von der Schlacke und besonders leicht von kalkhaltiger Schlacke aufgelöst.

Um die gedachten Reactionen beim Verschmelzen der gerösteten Erze herbeizuführen und um eine vollständige Trennung des ausgeschiedenen Bleis und auch des etwa gebildeten Bleisteins und der Speise von der gebildeten Schlacke zu erreichen, ist die Beschickung so zusammenzusetzen, dass eine leichtflüssige Schlacke von nicht zu hohem spec. Gewichte entsteht, welche hinsichtlich der Silicirungsstufe ein Singulosilicat ist oder demselben nahekommt und als Base hauptsächlich Eisenoxydul neben geringeren Mengen von Kalk enthält. Bei grösseren Mengen von Zink ist die Schlacke Subsilicat oder liegt zwischen Subsilicat und Singulosilicat. Die Schlacke muss um so eisenhaltiger sein, je grössere Mengen von Zinkoxyd und Thonerde zu verschlacken sind. Falls diese letzteren Körper in geringer Menge vorhanden sind, kann auch ein Gemenge von Singulo- und Bisilicat bzw. ein sogen. „Sesquisilicat“ die gedachten erforderlichen Eigenschaften der Schlacke besitzen.

<sup>1)</sup> Hofman, „The Metallurgy of Lead“ S. 141.

<sup>2)</sup> Hofman, l. c.

Bei kiesel säurehaltigen Erzen müssen bedeutende Mengen von basischen Zuschlägen, bei Erzen, welche grosse Mengen von Eisen enthalten, dagegen entsprechende Mengen von Kieselsäure oder von sauren Silicaten oder Schlacken zugeschlagen werden. Als basische eisenhaltige Zuschläge verwendet man besonders basische Eisenschlacken, gerösteten Bleistein, Roth- und Brauneisenstein, Kiesabbrände von der oxydirenden Röstung des Pyrits. Der Kalkstein wird in geringerer Menge als basischer Zuschlag neben eisenhaltigen Zuschlägen verwendet. Derselbe scheidet, wie schon erwähnt, aus basischen Eisenschlacken bei Gegenwart von Bleisilicat Eisenoxydul aus, welches sich mit der Kieselsäure des Bleisilicats verbindet.

Als Flussmittel und für pulverförmige Erze auch als Auflockermittel schlägt man Schlacken von der nämlichen Arbeit zu, falls dieselben nicht zu grosse Mengen von Zink enthalten, und wenn vorhanden, Schlacken von der Verarbeitung der Steine.

Mit dem Kieselsäuregehalt der Schlacken geht man nicht gerne über 36% hinaus. Bei höherem Gehalte bis zu 40% wird die Schlacke zähflüssiger und erfordert einen erhöhten Brennstoffaufwand.

Bei weiter steigendem Kieselsäuregehalt wird die Leistungsfähigkeit des Ofens vermindert; es wird Blei sowohl verschlackt als auch verflüchtigt und es wird, wie schon S. 117 dargelegt ist, Eisen aus der Schlacke reducirt, wodurch zur Bildung von Eisensauen Anlass gegeben wird.

Bei nicht zu hohem Zinkgehalte geht man nicht gerne unter 27 bis 28% Kieselsäure in der Schlacke herunter, weil andernfalls zu grosse Mengen von eisenhaltigen Zuschlägen erforderlich sind und dann auch hier die Gefahr der Reduction von Eisen aus der eisenreichen Beschickung nahe liegt. Auch wird durch einen zu hohen Eisengehalt der Schlacke die Trennung derselben vom Blei und besonders vom Bleistein erschwert.

Bei hohem Zinkgehalt der Erze dagegen geht man erheblich weiter herunter.

Bei einem gleichzeitigen Schwerspathgehalt der Schlacke kann man bis 15% Kieselsäuregehalt heruntergehen, ohne dass die Schlacke ihre guten Eigenschaften verliert.

Der zweckmässigste Kieselsäuregehalt der Schlacke liegt zwischen 27 und 36%.

Den Kalkgehalt der Schlacken lässt man, wie schon S. 466 dargelegt, bei zinkfreien Erzen nicht über 30% gehen, weil andernfalls die Schlacke zu strengflüssig wird und in Folge dessen zu viel Brennstoff erfordert, auch die Reduction von Eisen in Folge der hohen Temperatur veranlasst wird. Besonders ist ein zu hoher Kalkzuschlag bei zinkhaltigen Erzen zu vermeiden, da schon bei 28% Kalkgehalt Zink überhaupt nicht mehr von der Schlacke aufgenommen wird. Bei einem Zinkgehalt der Beschickung von 9 bis 12% sollte man nicht über 16% Kalkgehalt der Schlacke gehen.

Während man in Europa bei der Röst- und Reductionsarbeit Kalk gar nicht oder nur in verhältnissmässig geringen Mengen zuschlägt, setzt man in Amerika in Folge der verhältnissmässig hohen Preise der eisenhaltigen Zuschläge beim Bleierzschmelzen grössere Mengen von Kalk (in der Form von Kalkstein) zu der Beschickung.

Einige neuere Analysen von kalk- und zinkhaltigen Schlacken der Vereinigten Staaten sind nachstehend angeführt.

Nach Canby<sup>1)</sup>

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Si O <sub>2</sub>	27,9	30,0	26,0	27,0	24,5	26,0	27,0	26,4	30,0
Fe O	33,9	29,0	33,4	31,5	29,4	32,1	26,5	22,7	24,5
Ca O	14,8	14,0	14,4	19,0	24,5	19,0	24,3	24,8	22,8
Zn O	16,6	15,5	19,8	15,0	14,5	15,0	14,1	21,0	17,7

Nach Weinberg<sup>2)</sup>

Si O <sub>2</sub>	31,96
Fe O	31,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,77
Ca O	6,80
Pb O	0,24
Zn O	13,84
Zn S	6,71

Den Eisenoxydulgehalt der Schlacken lässt man nicht gerne über 50% hinausgehen, weil sonst die Gefahr der Reduction von Eisen nahe liegt und die Schlacke ein zu hohes specifisches Gewicht erhält. Andererseits geht man nicht gerne unter 24% Eisenoxydulgehalt der Schlacke herunter, weil die Erdbasen, welche in diesem Falle das Eisenoxydul ersetzen müssen, die Schlacke zu strengflüssig machen.

Das spec. Gewicht der Bleischlacken soll nicht über 3,6 gehen.

Das Verhältniss von Kieselsäure zu Eisenoxydul und Kalk in verschiedenen Schlacken, wie es durch die amerikanischen Metallurgen für Schlacken beim Bleierzschmelzen auf verschiedenen Werken in den Vereinigten Staaten als zweckmässig gefunden worden ist, ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle. Hierzu ist zu bemerken, dass die gedachten Schlacken nicht ausschliesslich von der Röst- und Reductionsarbeit herühren, sondern auch beim Verschmelzen roher, Bleicarbonat und Schwefelblei enthaltender Erze gefallen sind.

<sup>1)</sup> Engin. and Min. Journ. v. 26. Sept. 1896.

<sup>2)</sup> Engin. and Min. Journ. v. 19. Decbr. 1896.

Name des Metallurgen	Gehalt der Schlacke an			Summa der Bestandtheile nach Abzug von Thonerde, Zinkoxyd und sonstigen Körpern
	Kieselsäure	Eisenoxydul (Mn O)	Kalk (Baryt, Magnesia)	
Eilers . . .	28	50	12	90
Eilers . . .	30	40	20	90
Schneider . .	33	33	24	90
Raht . . .	35	27	28	90
Hahn . . .	34	50	12	96
Page . . .	33	36	16	85
Livingstone.	30	36	20	86
Hahn . . .	36	40	20	96
Iles . . .	32	33	23	88
Murray . .	40	34	26	100

Die Zusammensetzung verschiedener Schlacken von der Röst- und Reductionsarbeit in Europa ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich:

	Freiberg in Sachsen		
	Aelterer Betrieb		Neuerer Betrieb
	1.	2.	1.
Kieselsäure .	28,14	27,05	27,2
Eisenoxydul .	37,23	41,21	40,0
Zinkoxyd . .	7,60	8,62	10,1
Bleioxyd . .	7,35	3,90	5,7
Kupferoxyd .	0,50	1,00	—
Thonerde . .	5,78	6,85	—
Kalk . . .	7,68	8,84	Nicht
Baryt . . .	3,87	—	bestimmt
Magnesia . .	0,63	0,90	
Schwefel . .	2,47	3,53	

## Freiberg,

## Mulden Hütte. Neuere Analyse

SiO <sub>2</sub>	23,95
S	4,46
PbO	2,87
CuO	0,86
FeO	44,41
MnO	0,92
ZnO	14,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,45
CaO	4,75
MgO	0,54

I. stellt den Durchschnitt von 7 Schlacken aus dem ersten Drittel dieses Jahrhunderts, II. eine Erzschlacke aus dem letzten Drittel dieses Jahrhunderts, wie sie heute häufig erzeugt wird, dar<sup>1)</sup>.

	I.	II.
SiO <sub>2</sub>	34,60 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	27,15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,47 -	2,55 -
FeO	46,10 -	38,58 -
MnO	1,12 -	2,36 -
CaO	3,52 -	3,15 -
BaO	0,40 -	0,32 -
MgO	0,78 -	1,06 -
PbO	4,82 -	3,86 -
ZnO	2,03 -	17,83 -
CuO	0,99 -	0,60 -
SO <sub>3</sub>	1,16 -	—
S	0,32 -	2,27 -

Braubach		Altenau	
SiO <sub>2</sub>	27,85	SiO <sub>2</sub>	30,32
FeO	39,03	BaSO <sub>3</sub>	0,19
MnO	4,74	Pb	1,13
CaO	13,90	Cu	0,18
MgO	3,18	Ag	0,0007
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,33	Sb	0,009
BaO	0,85	FeO	35,72
Cu <sub>2</sub> O	0,13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,20
PbO	0,29	ZnO	7,27
ZnO	4,35	CaO	16,15
S	2,72	K <sub>2</sub> O	0,67
		Na <sub>2</sub> O	0,61
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,04
		S	1,47

Mechernich		
	1.	2.
PbS	1,00	1,13
Cu <sub>2</sub> S	0,04	0,06
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	nicht best.	0,14
Fe <sub>2</sub> S	4,95	2,94
FeO	20,89	32,64

<sup>1)</sup> Kochinke, Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königr. Sachsen, Jahrgang 1899, S. 120.

	1.	2.
MnO	2,23	1,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,71	8,14
CaO	21,77	20,44
MgO	1,13	1,18
SiO <sub>2</sub>	35,05	31,27

Przibram		Unterharzer Hütten (Juliushütte und Sophienhütte)		
		1.	2.	
SiO <sub>2</sub>	37,50	SiO <sub>2</sub>	16,90	13,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,81	FeO	35,05	nicht best.
FeO	28,37	ZnO	19,64	19,09
ZnO	4,07	BaOSO <sub>3</sub>	10,24	19,23
PbO	0,48	(8,13 BaS)		
MnO	2,51	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,31	2,44
CaO	14,70	CaO	6,05	8,12
MgO	1,11	MgO	—	0,60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,11	Pb	—	1,17
S	0,92	Cu	—	0,85
Ag	0,00125	S	—	1,92

## La Pise (Frankreich)

SiO <sub>2</sub>	30
FeO	40
CaO	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 5—6
und	
MgO	
Pb	2—3

Bei gutem Betriebe sollen die Schlacken von der Röst- und Reducionsarbeit nicht über  $\frac{1}{2}\%$  Blei (nach der trockenen Probe) enthalten und nicht über  $\frac{1}{2}$  Unze Silber in der t, vorausgesetzt, dass das Werkblei nicht über 300 Unzen per t enthält.

Als Brenn- bzw. Reducionsstoffe verwendet man verkohlte Brennstoffe, Koks und Holzkohle, und zwar jeden für sich allein oder ein Gemenge von beiden. In Freiberg hat man auch lange Zeit hindurch Torfkoks verwendet<sup>1)</sup>. Rohe Brennstoffe haben sich im Allgemeinen nicht bewährt, weil dieselben bei der im oberen Theile vor sich gehenden Verkohlung Wärme binden und ihr Volumen stark verändern, wodurch ein

<sup>1)</sup> Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen, Jahrgang 1899, S. 113.

unregelmässiger Schmelzgang hervorgerufen und zur Verflüchtigung von Blei Anlass gegeben wird. Anthracit lässt sich nach Versuchen in den Vereinigten Staaten im Gemenge mit verkohlten Brennstoffen bis zu einem bestimmten Grade verwenden<sup>1)</sup>. Ebenso lassen sich Gemenge von bituminöser Kohle mit Koks, mit Holzkohle, mit Holzkohle und Koks nach Versuchen von Austin auf den Germania Works in Utah verwenden<sup>2)</sup>. Da nach den Untersuchungen von Schertel<sup>3)</sup> wegen des zusammengeschmolzenen oder gesinterten Zustandes der gerösteten Erze die Reduction der Bleiverbindungen hauptsächlich durch glühende feste Kohle stattfindet, so ist es nicht erforderlich, dass grosse Mengen von Kohlenoxydgas bei der Verbrennung des Kohlenstoffs gebildet werden. Es ist vielmehr im Interesse der Erzielung einer möglichst grossen Wärmemenge erwünscht, die Kohle vor den Formen möglichst zu Kohlensäure zu verbrennen. Bei der Verwendung von Koks entsteht in Folge der grösseren Dichtigkeit derselben mehr Kohlensäure und in Folge dessen mehr Hitze als bei der Verwendung von Holzkohle, welche letztere in Folge ihrer grossen Porosität mehr Kohlenoxyd entwickelt. Nach den Untersuchungen von Schertel<sup>4)</sup> zeigten die Gichtgase der Freiburger Hochöfen bei der Erzarbeit die nachstehende Zusammensetzung in Volumprocenten.

	I.	II.
N	73,08 V.-%	76,56 V.-%
CO <sub>2</sub>	16,27 -	16,87 -
CO	8,14 -	5,92 -
CH <sub>4</sub>	0,57 -	0,51 -
H	1,84 -	0,56 -

Die Temperatur darf natürlich nicht so hoch gehalten werden, dass erhebliche Mengen von Blei verflüchtigt und grössere Mengen von Eisen aus den Oxyden und Silicaten desselben ausgeschieden werden.

### Der Schmelzofen.

Als Schmelzöfen wendet man grundsätzlich Schachtöfen an. Die letzteren sind entweder Zugschachtöfen oder Gebläseschachtöfen. Die Zugschachtöfen wendet man nur ausnahmsweise bei sehr leichtflüssigen Beschickungen an. Die Regel ist die Anwendung von Gebläseschachtöfen.

Bei den

#### Zugschachtöfen

geschieht die Einführung des Windes in den Ofen entweder mit Hülfe von Essenzug oder mit Hülfe von Exhaustoren.

<sup>1)</sup> Trans. A. I. M. E. XX.

<sup>2)</sup> Engin. and Min. Journ. v. 15. Decbr. 1894.

<sup>3)</sup> Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1880.

<sup>4)</sup> l. c., ferner Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen, Jahrgang 1899, S. 117.

Die Zugschachtöfen der ersteren Art, welche man auch atmosphärische Schachtöfen nennt, standen früher vielfach in der Sierra von Cartagena (Spanien) in Anwendung, sind aber gegenwärtig zum grössten Theile durch Gebläseschachtöfen verdrängt. Diese Oefen sind durch Canäle, welche sich an Bergabhängen in die Höhe ziehen, mit hohen Essen verbunden. Der Wind dringt durch Formen in den Ofen. Da eine hohe Pressung desselben nicht zu erreichen ist (höchstens 5 mm Quecksilbersäule), so kann die Beschickungssäule nur sehr niedrig sein. Die Einrichtung eines derartigen Ofens ist aus Fig. 323 ersichtlich.

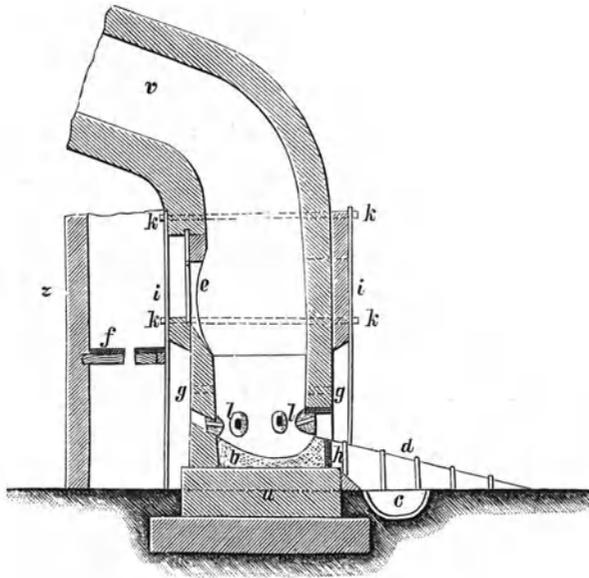


Fig. 323.

Derselbe ist als Augentiegelofen zugestellt, im oberen Theile mit einem Raughemäuer umgeben und besitzt 6 aus Thon hergestellte Formen l. Das obere Ende des Ofenschachtes endigt in einen Canal v, welcher den Ofen mit einer hohen Esse verbindet. Das Einbringen der Beschickung und des Brennstoffes erfolgt durch die Oeffnung e, welche im Interesse der Aufrechterhaltung des Zuges durch eine Thüre verschlossen gehalten wird. Die Schlacke fliesst durch ein Auge auf die im Vorheerd d angebrachte Schlackentrift. Das in dem aus Gestübbe hergestellten Tiegel b sich ansammelnde Blei wird in den Stechheerd c abgestochen. Zur Erzielung einer gleichmässigen Einströmung der Luft in die Formen ist um den unteren Theil des Ofens eine Mauer z aufgeführt.

Diese Oefen sind nur für leichtflüssige Beschickungen verwendbar, erfordern einen hohen Brennstoffaufwand, setzen nur wenig durch und be-

dürfen einer sehr sorgfältigen Ueberwachung, um Versetzungen des Ofens in Folge unregelmässigen Zuges zu verhindern.

Sie können daher nur unter ganz ausnahmsweisen Verhältnissen zur Anwendung kommen.

Von Zugschachtöfen der zweiten Art sind die Herbertzöfen versuchsweise zum Bleierzschmelzen angewendet worden. Bei denselben geschieht das Einsaugen der Luft in den Ofen durch einen über der Gicht desselben ausströmenden Dampfstrahl. Der Wind tritt durch einen ringförmigen Schlitz, welcher erweitert und verengert werden kann, in den Ofen. Diese Erweiterung bzw. Verengung des Schlitzes ist dadurch ermöglicht, dass der Heerd des Ofens mit Hilfe von Schraubenspindeln gehoben bzw. gesenkt werden kann.

Die Einrichtung eines Ofens dieser Art ist aus Figur 324 ersichtlich. A ist der Schacht. Derselbe besteht in seinem oberen Theile aus Mauerwerk m, während er über dem Tiegel t durch eine hohle Eisenwand e mit Wasserkühlung gebildet ist. S sind am Mantel des Schachtes befestigte Ständer. In den Füßen f derselben befinden sich die Schraubenspindeln p, welche den Tiegel t tragen und das Heben und Senken des Heerdes ermöglichen. v ist der ringförmige Windschlitz; w sind Schaulöcher; x ist das Stichloch des Tiegels, y eine Abflussrinne. Die Gase ziehen durch das Rohr r in Condensationsvorrichtungen zum Niederschlagen von Flugstaub bzw. zum Unschädlichmachen von schädlichen Gasen. Das Kühlwasser für die hohle Eisenwand des Ofens tritt aus dem Gefässe G durch das Rohr n in den unteren Theil der Wand ein und am oberen Ende derselben durch das Rohr q aus. Das in diesem Ofen erzielte Vacuum entspricht bei Dampf von 4 bis 5 Atm. Spannung 1 m über der Windeinströmungsöffnung einer Wassersäule von 40—60 mm.

Diese Oefen, welche sich für das Umschmelzen von Roheisen gut bewähren sollen, haben bis jetzt nur versuchsweise zum Bleierzschmelzen in Anwendung gestanden und auch wohl wegen der niedrigen Pressung kaum Aussicht auf weitere Verbreitung.

#### Die Gebläseschachtöfen,

welche grundsätzlich zum Verschmelzen der Bleierze anzuwenden sind, haben in der letzten Zeit erhebliche Aenderungen erfahren.

Die niedrigen Schmelzöfen, welche von der Hüttensohle aus beschickt wurden, die sogen. Krummöfen, sind wegen der mit denselben verbundenen Nachteile — hoher Brennstoffaufwand, starke Bleiverluste durch Verflüchtigung, geringe Leistungsfähigkeit und kurze Campagnen — gänzlich verlassen und durch höhere Oefen (Halbhochöfen) ersetzt worden. Der quadratische und trapezförmige Horizontalquerschnitt der Oefen sind im Interesse der Erhöhung der Leistungsfähigkeit derselben durch den kreisförmigen, rechteckigen oder elliptischen Horizontalquerschnitt verdrängt worden.

An die Stelle von Oefen, deren Innenraum sich von der Gicht nach den Formen hin erweiterte und welche nur in der Hinterwand Formen hatten, sind Oefen getreten, deren Innenraum sich von der Gicht nach den Formen hin verengert und deren Formen symmetrisch um die Formen-

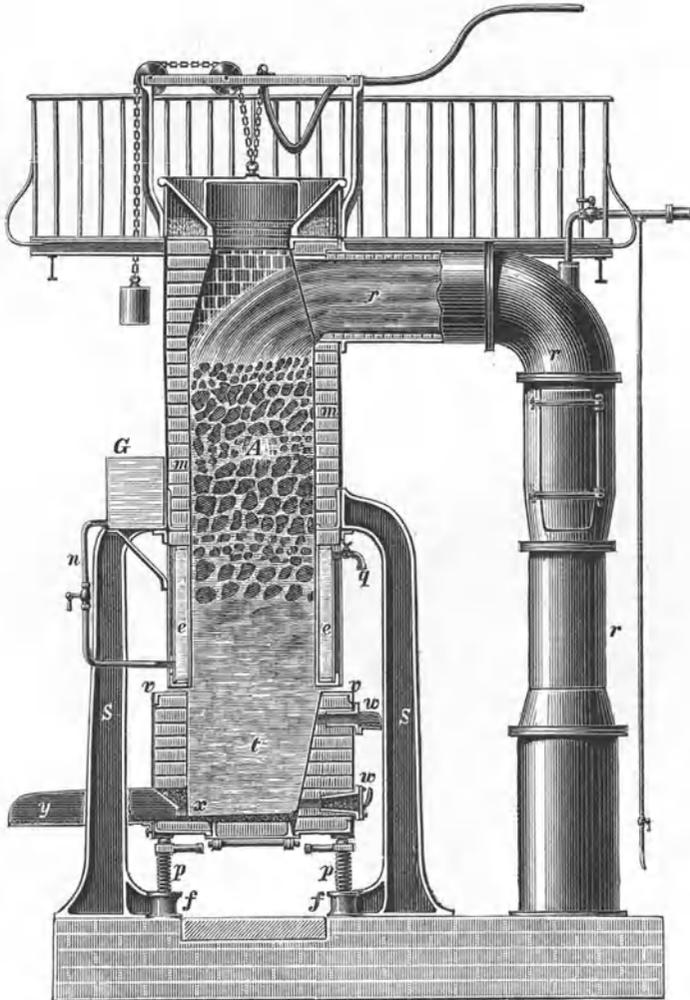


Fig. 324.

ebene vertheilt sind. In einigen Fällen sind auch 2 über einander liegende Reihen von Formen zur Anwendung gelangt.

Durch die Oefen der ersteren Art wollte man die Verflüchtigung von Blei durch Vermeidung einer zu hohen Temperatur im Schmelzraume verhindern und durch den langen Weg, welchen die geschmolzenen Massen

von den Formen bis zur Vorwand des Ofens zu machen hatten, eine gute Trennung von Blei bzw. Bleistein und Schlacke erzielen. Diese Vortheile wurden aber bei Weitem durch die Nachtheile der Ofenconstruction überwogen, nämlich zu niedrige Temperatur im Schmelzraum und in Folge dessen unvollständige Reduction des Bleis aus Schlacken und Bleistein, zu grosse Geschwindigkeit des Gasstroms im verengerten Theile des Ofens, in Folge dessen unvollkommene Wärmeabgabe desselben an die Beschickung und Mitreissen von Flugstaub und Bleidämpfen.

Die Oefen mit verengertem Schmelzraum und Erweiterung nach oben haben die Vortheile, dass bei der hohen Temperatur im Schmelzraum möglichst wenig Blei verschlackt wird, dass die Geschwindigkeit des Gasstroms nach oben hin abnimmt und dadurch die Bleiverflüchtigung vermindert und die Abgabe der Wärme des Gasstroms an die Beschickung und den Brennstoff im Ofen befördert wird. Auch wird hier die Bildung von Ofenbrüchen durch die Reibung der niedergehenden Beschickung an den Ofenwänden theilweise verhindert. Nur in seltenen Fällen lässt man nach der Erweiterung über dem Schmelzraum wieder eine geringe Verengung des Ofens nach der Gicht hin eintreten, um Zinkdämpfe möglichst schnell und gleichmässig durch ein in die Mitte des Ofens eingehängtes Rohr abzuführen.

Anstatt der zusammengekuppelten schwer zugänglichen Oefen hat man freistehende Oefen mit leicht zugänglichem Gestell, anstatt der Oefen mit starkem Rauhgemäuer hat man Oefen mit schwachem Rauhgemäuer, oder Oefen mit Eisenmantel anstatt des Rauhgemäuers, oder Oefen, bei welchen das Mauerwerk ganz oder theilweise durch hohle Eisenwände mit Wasserkühlung (water-jackets) ersetzt ist, eingerichtet.

Die Leistungsfähigkeit der Oefen hat man durch grössere Dimensionen und vermehrte Zahl der Formen sowie durch Vermehrung der einblasenen Windmenge erhöht.

Die Höhe der Oefen ist nach unten sowohl wie nach oben an bestimmte Grenzen gebunden. Sind die Oefen zu niedrig, so tritt Bleiverflüchtigung und unvollkommene Wärmeabgabe des Gasstroms an Beschickung und Brennstoff ein; sind sie zu hoch, so wird Eisen aus der Beschickung reducirt. Man wendet daher für an Eisen reiche Beschickungen niedrigere, für mehr saure und kalkreiche Beschickungen höhere Oefen an.

Bei Anwendung von Holzkohlen sind höhere Oefen anzuwenden als bei Anwendung von Koks, weil sich bei Holzkohlen die Verbrennung stark in die Höhe zieht und daher bei niedrigen Oefen ein Theil Holzkohle an der Gicht unnütz verbrennen würde. Bei Erzen, welche grosse Mengen Zink enthalten, sucht man, falls es nicht gelingt, das gesammte Zink zu verschlacken, einen Theil dieses Metalles zu verflüchtigen, und macht daher die Oefen zur Vermeidung der Bildung von Ansätzen (Ofengalmei) in den oberen Theilen derselben nicht zu hoch.

Die Höhe der neueren Oefen von der Hüttensohle bis zur Gichtöffnung schwankt zwischen  $3\frac{1}{2}$  und  $9\frac{1}{2}$  m.

Die Entfernung von der Formebene bis zur oberen Fläche der Beschickung der Oefen, welche für die Leistungsfähigkeit derselben maassgebend ist, schwankt bei den neueren Oefen zwischen 3 und 7,5 m. So beträgt dieselbe bei einigen Freiburger Pilz-Oefen mit kreisrundem Horizontalquerschnitt (bis zum Gasabführungsrohr) 5,4 m, bei dem neuesten Pilz-Ofen 7,20 m, bei dem Schemnitzer Pilz-Ofen 3,5 m, bei dem neuen Pilz-Ofen zu Friedrichshütte 3,75 m; bei dem Raschette-Ofen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt (Altenau, Harz) 5,07 m, bei den amerikanischen Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt 3 bis 6,096 m. Die gegenwärtig in den Vereinigten Staaten mit Vortheil bei 76 bis 101 mm Quecksilbersäule Windpressung angewendete Höhe ist 5,486 bis 6,296 m.

Versuchsweise hat man im Staate Colorado einen Ofen von 10 m Höhe der Schmelzsäule betrieben. Man ist aber sehr bald von dieser Höhe zurückgekommen, weil sich Eisensauen in grosser Menge bildeten und weil die Brennstoffe im oberen Theil des Ofens verbrannten, während der untere Theil desselben kalt wurde.<sup>1)</sup>

Die Entfernung von der Formebene bis zum tiefsten Punkte des Heerdes (Tiegels oder Sumpfes) schwankt je nach der Art der Zustellung und der Grösse der Oefen zwischen  $\frac{1}{2}$  und 1 m. Ueber 1 m geht man nicht hinaus, weil sonst ein Erkalten des Bleis im Ofen eintritt. Sie beträgt z. B. beim Freiburger Pilzofen 0,60 m, beim Rundofen von Friedrichshütte bei Tarnowitz 0,65 m; beim Raschette-Ofen zu Altenau 0,82 m (0,82 m bis zum Sohlstein), bei den amerikanischen Oefen 0,9 bis 1 m.

In Pertusola und in Freiberg sind Oefen mit zwei über einander liegenden Formebenen eingerichtet worden und haben günstige Ergebnisse geliefert.

Bei dem Freiburger Ofen liegt die untere Formebene mit 12 Formen 75 cm über der Heerdsohle, die zweite mit gleichfalls 12 Formen 10 cm höher.

Den Horizontalquerschnitt der Oefen macht man gegenwärtig kreisförmig oder rechteckig.

Kreisförmige Oefen können nicht über einen gewissen Durchmesser hinausgehen, weil andernfalls der Wind bei der zulässigen Pressung nicht mehr bis zur Ofenachse vordringen kann, so dass ein toter Kern entsteht. Geht man über die zulässige Windpressung hinaus, so wird Blei verflüchtigt, es tritt eine Reduction von Eisen ein und die Schmelzzone rückt im Ofen in die Höhe.

Die Windpressung beträgt bei kreisförmigem Horizontalquerschnitt gewöhnlich zwischen 19 und 40 mm Quecksilbersäule, je nach der Schmelz-

<sup>1)</sup> The Engin. and Min. Journal. 5. März 1898. No. 10.

barkeit der Beschickung und der Grösse des Ofens. Bei grossen Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt geht sie auf 50 bis 101 mm Quecksilbersäule hinauf.

Den Durchmesser des Ofens in der Formebene macht man in der Regel nicht über 1,5 m. So beträgt der Durchmesser des Freiburger Pilzofens auf Muldener Hütte (bei 35 mm Quecksilbersäule Windpressung) 1,5 m, der Durchmesser des Rundofens in Przibram bei 40 mm Quecksilbersäule-Pressung 1,4 m, der Durchmesser des neuen Ofens in Friedrichshütte bei Tarnowitz bei 22,6 mm Pressung 1,25 m, der Durchmesser des Ofens in Schemnitz bei 25 mm Quecksilbersäule-Pressung 1,20 m. In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika geht man nicht gerne über 1,06 m (42 inches) Durchmesser bei einer Pressung von 25 bis 50 mm Quecksilbersäule hinaus. Ein von Probert angegebener Ofen von 2,1 m Durchmesser<sup>1)</sup>, bei welchem die durch Wasser gekühlten Formen je 0,609 m und darüber in den Ofen hineinragten, scheint nicht zur definitiven Anwendung gelangt zu sein. Dagegen steht zu Pertusola bei Spezzia in Italien ein Ofen mit 2,30 m Durchmesser (bei 15 Düsen) mit gutem Erfolg in Anwendung<sup>2)</sup>.

In Freiberg (Muldener Hütte) hat man in der letzten Zeit einen Ofen von 2 m Durchmesser (8,5 m Höhe) mit 20 Formen gebaut. Derselbe arbeitet mit einer Windpressung von nur 10 mm Quecksilber (gegenüber 15 bis 25 mm bei den Oefen mit 1,5 m D., 8,5 m Höhe und 12 Formen) und hat gegenüber den Oefen von 1,5 m D. mit 12 Formen eine Mehrproduction von 10% bei der Erzarbeit und von 20 bis 27,5% bei den Schlackenarbeiten erzielt.<sup>3)</sup>

Die Oefen mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt können hiernach, da der Flächeninhalt der Formebene nicht über eine bestimmte Grösse hinausgehen darf, nur ein bestimmtes Quantum von Erzen durchsetzen.

Bei den Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt dagegen lässt sich der Flächeninhalt der Formebene grösser machen als bei den runden Oefen, indem man unter Innehaltung des angeführten Durchmessers der Formebene der runden Oefen als Maass für die kurzen Seiten des Rechtecks die langen Seiten desselben erheblich grösser machen kann als die kurzen Seiten, ohne dass die erwähnten Uebelstände der kreisrunden Formebene bei zu grossem Durchmesser derselben eintreten.

Für ein grosses Durchsetzquantum verdienen daher die Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt den Vorzug vor den Oefen mit kreisförmigem Durchmesser.

Derartige Oefen werden seit einiger Zeit in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika grundsätzlich zum Bleierzschmelzen angewendet, wäh-

<sup>1)</sup> Eissler, The metallurgy of argentiferous lead, London 1891.

<sup>2)</sup> Heberlein, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1899, S. 189.

<sup>3)</sup> Jahrb. für d. Berg- u. Hüttenwesen im Königreich Sachsen. Jahrgang 1899. S. 132.

rend daselbst die runden Oefen gegenwärtig nur zum Verschmelzen von Nebenproducten der Bleigewinnung benutzt werden. Die kurze Seite des Rechtecks beträgt daselbst zwischen 0,762 und 1,5 m. Die lange Seite betrug zuerst 1,524 m; darauf ging man mit derselben auf 3,048 m, welche Länge gegenwärtig die am häufigsten angewendete ist. Bei einem Ofen von Iles auf den Globe Smelters bei Denver beträgt die grösste Länge des Rechtecks 3,556 m. In der neuesten Zeit hält man 1 m für die vortheilhafteste Breite der Oefen. In Colorado hat man einen Ofen von 4 m Länge und 1,676 m Breite der Formebene (sowie von 10 m Höhe der Schmelzsäule) gebaut, denselben aber in Folge ungünstiger Betriebsergebnisse (Reduction von Eisen, Oberfeuer, Schwierigkeiten bei Aenderungen in der Zusammensetzung der Beschickung) bald wieder abgebrochen.<sup>1)</sup> Die sämtlichen amerikanischen Oefen sind in der Schmelzzone mit water-jackets versehen. Ein Ofen von  $0,838 \times 2,54$  m Flächeninhalt in der Formebene mit 5 Formen von je 82 mm Rüsseldurchmesser an jeder Seite setzt bei 30 mm Quecksilberpressung gegen 40 t Erz in 24 Stunden durch (45 t amerikanisch). Die gegenwärtig gebauten amerikanischen Oefen mit einer Grösse der Formebene von  $1,06 \times 3,048$  m, einer Arbeitshöhe von  $4\frac{1}{2}$  bis 5,1 m über den Formen und 6 Formen von 80 bis 101 mm Rüsselweite an jeder langen Seite des Rechtecks setzen in 24 Stunden 85 bis 100 t Beschickung mit 12% Blei und 3 bis 5% Stein durch.

Der Raschette-Ofen in Altenau hat 0,98 m kurze und 2 m lange Seite des Rechtecks der Formebene.

Der Verticalschnitt der Oefen zeigt eine Zunahme von den Formen nach der Gicht hin. Diese Zunahme tritt entweder allmählich ein oder der Ofen erweitert sich von der Formebene ab auf eine bestimmte Höhe stärker zu einer Rast, über welcher letzteren dann eine schwächere Erweiterung bis zur Gicht eintritt. Manchmal stehen auch die Wände des Ofens über der Rast senkrecht, oder der Ofen zeigt sogar eine gewisse Abnahme nach der Gicht hin. Der letzte Fall ist wohl bei zinkhaltigen Erzen vorhanden. Bei grossem Zinkgehalt der Erze (Unterharzer Oefen) ist auch wohl der Ofen über der Formebene ausgebaucht, um einer zu raschen Verengerung daselbst durch Ansatz von zinkischen Ofenbrüchen vorzubeugen.

Die Oefen mit kreisrundem Horizontalquerschnitt nehmen gewöhnlich gleichmässig von der Formebene nach der Rast hin zu, während die Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt häufig eine Rast besitzen. Die letztere hat sich in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika so gut bewährt, dass man daselbst gegenwärtig die sämtlichen Bleierzschmelzöfen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt grundsätzlich mit Rast baut.

Beispielsweise hat von den Oefen ohne Rast der kreisförmige Pilz-

<sup>1)</sup> The Engin. and Min. Journal 1898 (5. März), No. 10.

Ofen der Muldener Hütte bei Freiberg bei 5,4 m Höhe von der Formebene bis zur Gicht in der Formebene 1,5 m, an der Gicht 2 m Durchmesser, der neuere Ofen von Schemnitz bei 3,5 m Höhe von der Formebene bis zur Gicht 1,20 m Durchmesser in der Formebene und 1,50 m Durchmesser in der Gichtebene; von den Oefen zu Friedrichshütte bei Tarnowitz hat der eine bei 3,75 m Höhe von der Formebene bis zur Gicht 1,25 m Durchmesser in der Formebene, 1,75 m Durchmesser an der Gicht, der andere bei  $4\frac{1}{2}$  m wirksamer Höhe 1,25 m Durchmesser in der Formebene, 2 m Durchmesser an der Gicht.

Von den Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt ohne Rast hat der Raschette-Ofen zu Altenau bei 5,07 m Höhe von der Formebene bis zur Gicht in der Formebene  $0,98 \times 2$  m, in der Gichtebene  $1,36 \times 2,10$  m.

Von den amerikanischen Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt und Rast hat z. B. der Ofen der Omaha and Grand Smelting works bei Denver in der Formebene bzw. an dem unteren Ende der Rast  $0,914 \times 2,04$  m, am oberen Ende der 1,04 m hohen Rast  $1,219 \times 2,34$  m. Von da ab erweitert sich der Ofen bis zur Gichtöffnung bei einer Höhe von 3,73 m auf  $1,473 \times 2,603$  m.

Die Formen werden bei den neueren Oefen symmetrisch an dem Umfange der Formebene vertheilt. Nur selten findet man allein in der Hinterwand der Oefen Formen, wie das früher beim Setzen der Beschickung und des Kohlensatzes in verticalen Säulen und dem hiermit verbundenen Nasenschmelzen der Fall war. Während man früher bei den kleineren Oefen nur 1—3 Formen anwendete, geht man gegenwärtig bei den grösseren Oefen mit kreisförmigem sowohl wie mit rechteckigem Querschnitt auf 12 und sogar auf 20 Formen. Während man beispielsweise bei den älteren Freiburger Pilz-Oefen 8 Formen anwendet, besitzen die neueren Oefen dieser Art 12 Formen. Der neueste Freiburger Ofen mit 2 m Durchmesser der Formebene besitzt sogar 20 Formen. Die Raschette-Oefen besitzen 12 bis 14 Formen, ebenso die amerikanischen Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt. Die geringste Zahl der gegenwärtig angewendeten Formen beträgt 3. Bei den Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt hatte man anfangs auch in den kurzen Seiten je eine Form. Diese Einrichtung ist vielfach in Wegfall gekommen, weil die Formen an diesen Seiten für den Betrieb hinderlich waren. Man hat dieselben in einem gewissen Maasse dadurch ersetzt, dass man die Formen an den langen Seiten bis dicht an das Ende derselben vorgerückt hat.

In der neuesten Zeit hat man mit 2 übereinander liegenden Reihen von Formen (Pertusola, Halsbrücke bei Freiberg) eine Vermehrung des Metallausbringens und eine Verminderung der Schmelzkosten erzielt. Auch auf der Muldener Hütte bei Freiberg ist ein Ofen mit 2 Formreihen von je 12 Formen im Betriebe.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Jahrb. für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen. Jahrgang 1899, S. 134.

Die Abmessungen der zur Zeit auf der Muldener Hütte bei Freiberg betriebenen Schachtöfen sowie die Zahl der Formen ergeben sich aus der nachstehenden Tabelle<sup>1)</sup>:

No. des Ofens	Gesamthöhe m	Durchmesser i/L. m	Zahl der Formen Stück	Cubik-Inhalt cbm
I	5,5	1	4	5
II	5,5	1,5	12	10
III	8	1,5	12	15
IV	8	1,5	12	15
V	8,5	1,5	2 × 12 zweizonig	20
VI	8,5	2	20	35

#### Die Zustellung der Oefen.

Was die Zustellung der Oefen anbetrifft, so ist grundsätzlich die Tiegelofenzustellung anzuwenden. Sumpfofen sollten nur ausnahmsweise bei Beschickungen mit sehr hohem Zink- und Eisengehalte zur Anwendung kommen, welche ein öfteres Ausräumen des Herdes von Ansätzen, Geschur, Gekrätz und Eisensauen erforderlich machen. Die Spurofenzustellung ist von der Anwendung auszuschliessen, weil dieselbe eine weniger vollkommene Trennung der geschmolzenen Massen (im Vorheerde) gestattet als die beiden anderen Arten der Zustellung.

Die Tiegelofenzustellung hat den grossen Vortheil, dass sie die Hitze am besten von allen Zustellungsarten zusammenhält, so dass die verschiedenen im Ofen befindlichen geschmolzenen Massen den für eine gute Trennung derselben von einander erforderlichen Grad der Flüssigkeit erhalten. Besonders kann sich die Schlacke scharf vom Blei absondern. Die Schlacke lässt man entweder ununterbrochen aus dem Ofen durch Schlackenaugen und an dieselben angeschlossene Schlackenrinnen in Schlackentöpfe ausfliessen, oder man sticht dieselben in einer bestimmten Ofenhöhe zeitweise (alle 5—10 Minuten) durch mit Thon- oder Gestübbepfropfen verschlossene Augen ab, an welche gleichfalls kurze Schlackenrinnen angeschlossen sind. Durch das periodische Abstechen der Schlacke, welches grundsätzlich auf den Bleihütten der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika angewendet wird, hält man die Hitze am besten im Ofen zusammen und die Schlacke so dünnflüssig, dass sie mehrere Schlackentöpfe durchlaufen kann und sich auf erhebliche Entfernungen transportiren lässt, ohne zu erstarren. Bei Oefen von mittlerem Durchsetzquantum ist gewöhnlich nur ein Schlackentisch vorhanden, während bei Oefen von grossem Durchsetzquantum sowohl wie bei dem Fall erheblicher Mengen

<sup>1)</sup> I. C. S. 134.

von Schlacke zwei Abstichöffnungen vorhanden sind, aus welchen die Schlacke abwechselnd abgestochen wird. Man legt bei Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt wohl eine Oeffnung in die kurze Vorderwand, eine andere in die Hinterwand des Ofens, um einer Erkaltung der geschmolzenen Massen an der Hinterwand vorzubeugen. (Die Schlackenabstiche sind weiter unten bei den amerikanischen Oefen ersichtlich gemacht.)

Die Entfernung des Bleis aus den Schmelzöfen (Tiegel- oder Sumpfföfen) geschieht entweder periodisch oder continuirlich, während die Entfernung des Bleisteins und der Speise periodisch geschieht.

Das periodische Abstechen geschieht so oft, als sich der Tiegel bzw. Sumpf mit geschmolzenen bleihaltigen Massen (Blei und Stein bzw. Speise) gefüllt haben. Man stellt dann das Gebläse ab und entlässt das Blei (event. auch den Bleistein und die Speise) durch Oeffnen des in dem unteren Theile des Tiegels bzw. Sumpfes angebrachten Stichlochs in einen unter demselben angebrachten Stechheerd. Durch die plötzliche Entfernung dieser Massen aus dem Heerde entsteht ein leerer Raum, in welchen ungeschmolzene Massen aus der Beschickungssäule hereinfallen und dadurch bei geeigneten Beschickungen Anlass zur Bildung von Ansätzen und Sauen im Heerde geben. Diese Ansatz- bzw. Sauenbildung lässt sich einigermassen dadurch beschränken, dass man eine gewisse Menge flüssiges Blei im Tiegel bzw. Sumpfe lässt, so dass die herunterstürzenden Massen auf demselben schwimmen und sich nicht auf der Sohle festsetzen können. Ein weiterer Nachtheil des periodischen Abstechens der metallischen Massen ist der, dass dasselbe durch das Abstellen des Gebläses und die nothwendige Reinigung des Heerdes eine Verzögerung des Schmelzprozesses und eine Abkühlung des Ofens herbeiführt.

Die continuirliche Entfernung des Bleis aus dem Tiegel bzw. Sumpf wird mit Hülfe des Principes der communicirenden Röhren bewirkt, indem man das flüssige Blei im Innern des Ofens den Schenkel einer communicirenden Röhre bilden lässt, welcher mit einem zweiten, ausserhalb des Ofens mündenden Rohr bzw. Schenkel verbunden ist. Das geschmolzene Blei wird sich in dem nach aussen gehenden Schenkel ebenso hoch zu stellen suchen wie im Ofen. Es wird sogar in Folge der Gasspannung im Ofen und in Folge des Druckes der über dem Blei befindlichen flüssigen Massen im äusseren Schenkel noch etwas höher stehen als im Innern des Ofens. Ist der Schenkel ausserhalb des Ofens niedriger als der normale Stand des Bleis im Innern des letzteren, so fliesst das Blei continuirlich aus diesem Schenkel ab. Ist der äussere Schenkel an seinem oberen Ende schüsselartig oder in der Form eines Tiegels erweitert, so kann das Blei hier direct ausgeschöpft und dann in Formen gegossen werden. Auch kann man es hier abstechen oder in einen Heerd laufen lassen, aus welchem es abgestochen wird.

Die Einrichtung der ununterbrochenen Entfernung des Bleis aus dem

Ofen, auch Bleibrunnen oder automatischer Stich genannt, ist von dem Clausthaler Hütteningenieur Arents angegeben und von demselben zuerst in Nevada eingeführt worden. Von hier aus hat sie sich auf die sämtlichen amerikanischen Hüttenwerke und auch auf einen Theil der Hüttenwerke Europas verbreitet.

Die Einrichtung derselben, wie sie gegenwärtig in Amerika angewendet wird, ist aus der nachstehenden Figur 325 ersichtlich. *b* ist der Tiegel, dessen Sohlenplatte zur Verhinderung des Durchdringens von Blei

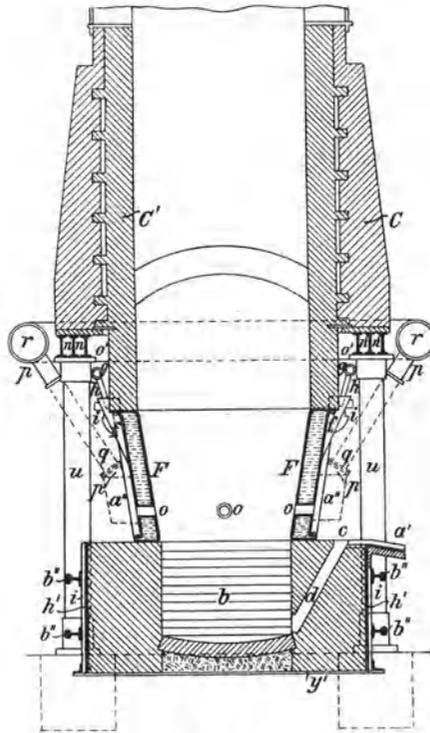


Fig. 325.

aus Kesselplatten besteht; *d* ist das mit demselben verbundene Rohr. Dasselbe endigt in die Schüssel *c*, aus welcher das Blei durch die Rinne *a'* ausfließt. Die Vorrichtung mit Einschluss der Schüssel bzw. des Tiegels liegt bei den amerikanischen Oefen neuester Construction stets in der durch Eisenplatten eingefassten und durch Ankerstangen zusammengehaltenen Heerdwandung, bei welcher Einrichtung das Blei heisser bleibt und das Rohr kürzer ist, während bei den älteren Oefen die Mündung des Rohres ausserhalb der Heerdwandung lag. Das letztere ist auch bei europäischen Oefen der Fall, wie die nachstehende Darstellung des Arents'schen Stiches an dem Rundofen zu Schemnitz (Fig. 326) darlegt. *a* ist das mit

dem Tiegel verbundene, innerhalb der Heerdwandung liegende Rohr; *h* ist der Tiegel, in welchen dasselbe mündet und aus welchem das Blei in den gusseisernen Heerd *w* fließt.

Das Rohr bestand im Anfange aus Gusseisen und mündete in einen gleichfalls aus Gusseisen hergestellten, cylindrischen Behälter, welcher mit Thon gefüttert war. Gegenwärtig wird Gusseisen für das Rohr nicht mehr angewendet, sondern dasselbe besteht aus dem Material der Heerdwandung. In den Vereinigten Staaten, wo die Heerdwandungen lediglich aus feuer-

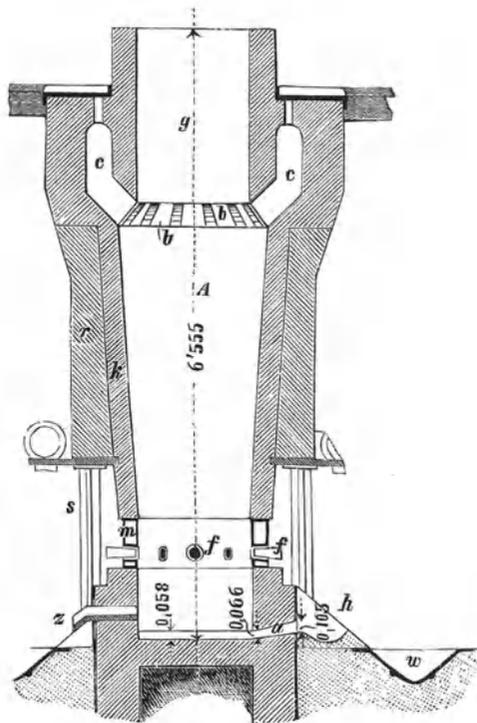


Fig. 326.

festen Steinen bestehen, ist das Rohr sowohl wie die Schüssel in denselben ausgespart und das Rohr hat einen quadratischen Querschnitt von 0,076 bis 0,101 qm Grösse. Die Stärke der Heerdwandungen nimmt man daselbst grundsätzlich nicht unter 0,558 m. Bei Gestübbeheerden mit Vorheerd wird man das Rohr beim Heerdschlagen im Gestübbe aussparen. Zum Entleeren des Bleis aus dem Ofen bei Ausserbetriebsetzung des letzteren kann man das Blei durch einen besonderen, nach aussen gehenden Stichcanal abstechen.

Auch beim Fall von Stein und Speise lässt sich der Arents'sche Stich anwenden. Die gedachten Körper sticht man bei periodischem Abstechen

der Schlacke (wie es in Amerika allgemein der Fall ist) gemeinschaftlich mit der Schlacke in Schlackentöpfe ab und lässt sich in denselben die verschiedenen Körper nach ihren spezifischen Gewichten von einander trennen.

Bei nicht periodischem Abstechen der Schlacke lässt man den Stein durch besondere Sticlöcher unterhalb der Schlackenaugen ab.

Der Arents'sche Stich ist nicht anwendbar bei einem zu hohen Kupfergehalte der Beschickung. In diesem Falle entsteht eine schwer schmelzbare Kupferbleilegirung, welche sich auf dem Boden des Heerdes festsetzt und eine Verstopfung des Rohres, durch welches das Blei austritt, herbeiführt. Man kann dem letzteren Uebelstande bis zu einem gewissen Grade dadurch abhelfen, dass man hinreichend Schwefel in der Beschickung lässt, um mit dem Kupfer einen Stein zu bilden. Sobald der Kupfergehalt desselben aber über eine bestimmte Grenze (10 bis 12%) hinausgeht, lässt sich die Bildung der gedachten Legirung nicht mehr vermeiden.

Die Vortheile des Arents'schen Stiches sind die, dass bei dem continuirlichen Austritt des Bleis aus dem Ofen die ungesunde Arbeit des Abstechens desselben wegfällt, dass stets eine bestimmte Menge flüssigen Bleis im Ofen bleibt und dadurch die Bildung von Ansätzen und Eisensauen auf der Sohle desselben verhindert wird, dass das Reinigen des Heerdes und das Durchblasen des Windes durch denselben wegfällt.

Diese Art der Entfernung des Bleis aus dem Ofen ist daher grundsätzlich überall anzuwenden, wo nicht die Befürchtung einer Verstopfung des nach aussen mündenden Rohres dieselbe unausführbar macht.

Bei den neueren Oefen sind diejenigen Theile der Ofenwände, welche die Schmelzzone umgeben, aus hohlen, mit Wasser gekühlten Eisenwänden, den sogen. water-jackets hergestellt. Die ganze Ofenwandung nennt man „Wassermantel“. Zuerst ist diese Art der Wasserkühlung in Freiberg und zwar schon beim sogen. Stolberger Ofen angewendet worden. Die Kühlzone kann aus Gusseisen, Gussstahl oder Schmiedeeisen bestehen. Erfahrungsmässig bevorzugt man das Schmiedeeisen (Kesselblech) wegen grösserer Haltbarkeit. Auch Gussstahl<sup>1)</sup> soll sich (auf den Hanauer works bei Saltlake City, Utah) sehr gut bewährt haben. In der neuesten Zeit wird in Amerika vielfach Gusseisen angewendet<sup>2)</sup>. Der Wassermantel findet sowohl bei Oefen mit kreisförmigem als auch bei Oefen mit oblongem Horizontalquerschnitt Anwendung. In dem ersten Falle besteht er aus hohlen Segmenten, in dem letzteren Falle aus parallelepipedischen Kästen, welche durch Schrauben mit einander verbunden werden. In den Segmenten bzw. Kästen sind Büchsen angebracht, in welche der Wind eingeleitet wird.

Bei den Oefen mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt steht der

<sup>1)</sup> Trans. A. I. M. E. XVII p. 131

<sup>2)</sup> The Mineral Industry 1899 p. 460.

Wassermantel gewöhnlich senkrecht, während er bei den Oefen mit rechteckigem Querschnitt und Rast geneigt ist. Den geneigten Wassermantel wendet man in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika grund-

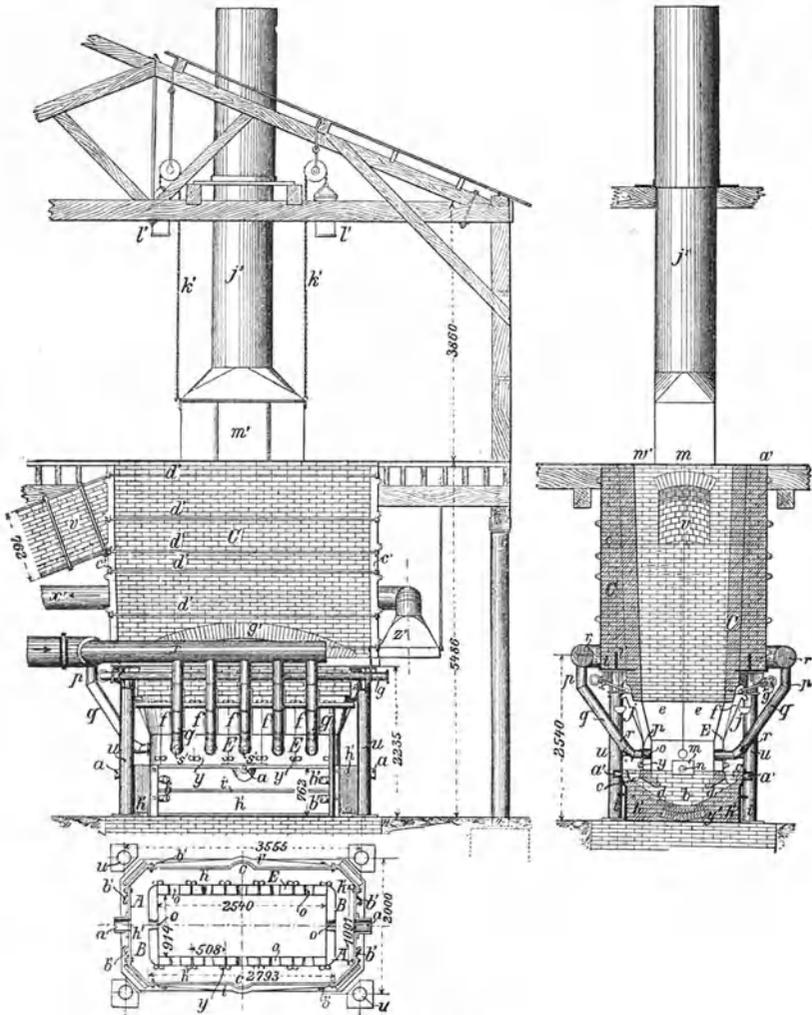


Fig. 327, 328 und 329.

sätzlich bei allen neueren Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt an. Bei Verwendung von Gusseisen ist er dem Rastwinkel entsprechend gebrochen, während er bei Verwendung von Schmiedeeisen ungebrochen, aber dem Rastwinkel entsprechend geneigt ist.

Die Einrichtung eines Ofens mit gebrochenem Wassermantel aus Gusseisen ist aus den Figuren 327, 328 und 329, die Einrichtung eines

Ofens mit Wassermantel aus Schmiedeeisen aus den Figuren 330, 331 und 332 ersichtlich<sup>1)</sup>.

In den erstgedachten Figuren ist E der aus einer Reihe von Gusseisen-Kästen hergestellte Wassermantel. Die lichte Weite der Kästen ist 0,152 m; die Eisenstärke derselben beträgt gegen 0,0127 m.

Die einzelnen Kästen sind in der Nähe ihres oberen und unteren Endes durch in angegossenen Lappen y befindliche Schrauben und Bolzen aneinander befestigt. Das Kühlwasser fließt durch das Rohr g in das einzelne Rohr h und aus dem letzteren durch die aus Gusseisen hergestellten Füttervorrichtungen (feeder) f, welche an die Aussenwand der Kästen angeschraubt sind, in die Kästen. Dasselbe sinkt allmählich nach unten und veranlasst das erwärmte Wasser in den um den Ofen laufenden Trog j zu fließen, aus welchem letzteren es durch ein Rohr abfließt. Durch die Büchsen o wird der Wind in den Ofen geleitet. Die zeitweise Entfernung von Schlamm aus den Kästen geschieht durch am unteren Ende derselben (auf der Zeichnung nicht sichtbare) angebrachte Oeffnungen, welche durch eine angeschraubte Eisenplatte verschlossen gehalten werden. Das Stichloch für die Schlacke bildet eine gleichfalls durch Wasser gekühlte Büchse in dem Kasten n. Der ganze Wassermantel steht auf den oberen Enden der Heerdwände. Die Höhe des Wassermantels beträgt im Mittel 1 m.

Das Mittel der Windbüchsen liegt 0,254 m über dem Boden des Wassermantels. 0,254 m über diesem Mittel beginnt die Brechung (bzw. der Rastwinkel) des Mantels.

Die Figuren 330, 331 und 332 zeigen einen Ofen mit Wassermantel aus Schmiedeeisen. F. ist der Wassermantel. o sind die Windbüchsen; f sind die Vorrichtungen zum Einlassen des Wassers (feeders), welche an die einzelnen Kästen angeschraubt sind; i sind die Rinnen, durch welche das erwärmte Wasser ausfließt. Die Zahl der den Wassermantel zusammensetzenden Kästen beträgt 4, an jeder Seite des Ofens je einen.

n ist der Wasserkasten für das Schlackenabstichrohr m. Dasselbe erweitert sich von 0,063 m auf 0,126 m.

Der Wasserverbrauch zur Kühlung des Wassermantels bei einem amerikanischen Ofen von 0,914 m  $\times$  1,06 m in der Formebene, welcher eine kalkhaltige Schlacke erzeugt, beträgt im Durchschnitt 11 Gallonen (50 Liter) Wasser pro Minute.

Die Oefen mit kreisrundem Horizontalquerschnitt besitzen sowohl gusseiserne als auch schmiedeeiserne Wassermäntel. In Freiberg und in den Vereinigten Staaten wendet man bei solchen Oefen grundsätzlich schmiedeeiserne Mäntel an. Die Zahl der Segmente geht bis 12. Das kalte Wasser tritt durch Röhren im tiefsten Theile des Segmentes ein, während das heisse Wasser im oberen Theile desselben durch besondere

<sup>1)</sup> Hofman. Metallurgy of Lead.

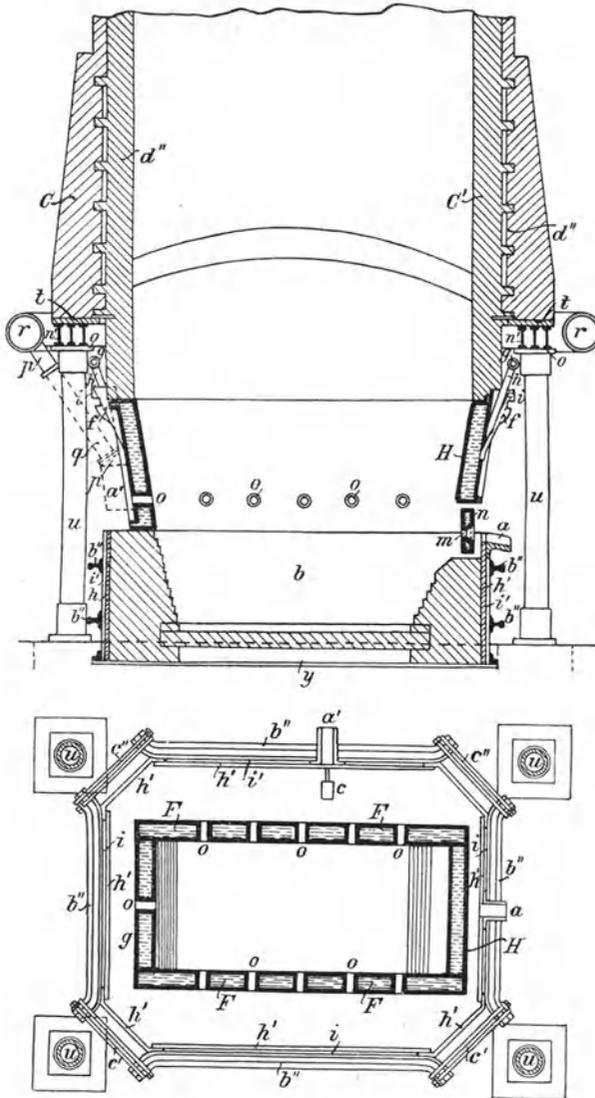


Fig. 330 und 331.

Röhren abfließt. Der Wassermantel der älteren Pilzöfen in Freiberg besteht aus 8 Segmenten, der neueren aus 12 Segmenten aus Eisenblech. Die Höhe derselben beträgt  $\frac{1}{2}$  m, die Weite des Innenraumes 200 mm Die Einrichtung des Freiburger Ofens mit einem aus 8 solcher Segmente bestehenden Wassermantel ist aus den Figuren 333, 334 und 335 ersichtlich.

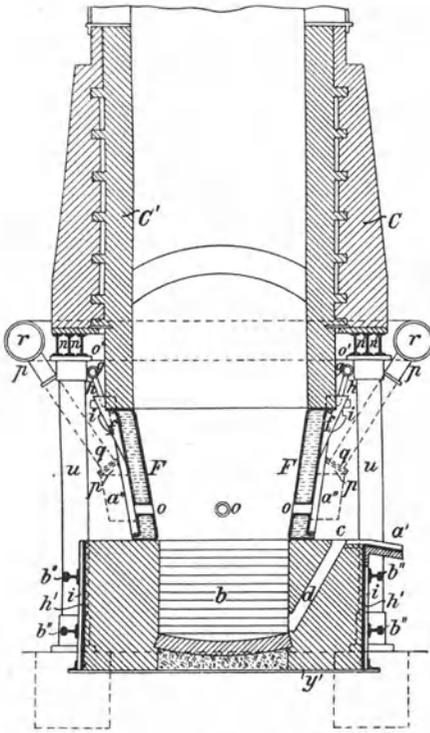


Fig. 332.

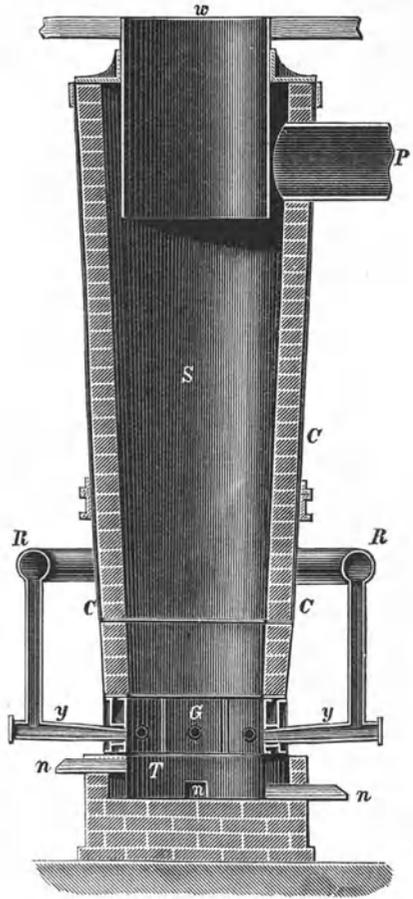


Fig. 333.

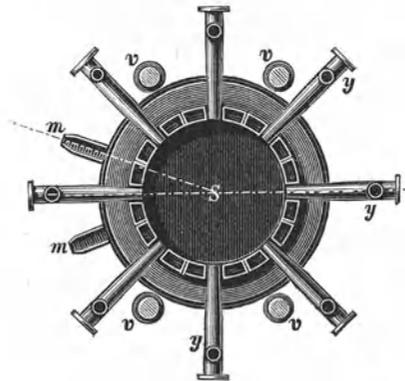


Fig. 334.

Die lichte Weite des Kühlraumes beträgt bei einem Ofen mit 1,5 m D. der Formebene bis 13 cm. Der Verbrauch an Kühlwasser beträgt bei einem Ofen von 1,5 m D. in der Minute 100 Liter, bei dem Ofen von 2,0 m D. 165 Liter<sup>1)</sup>.

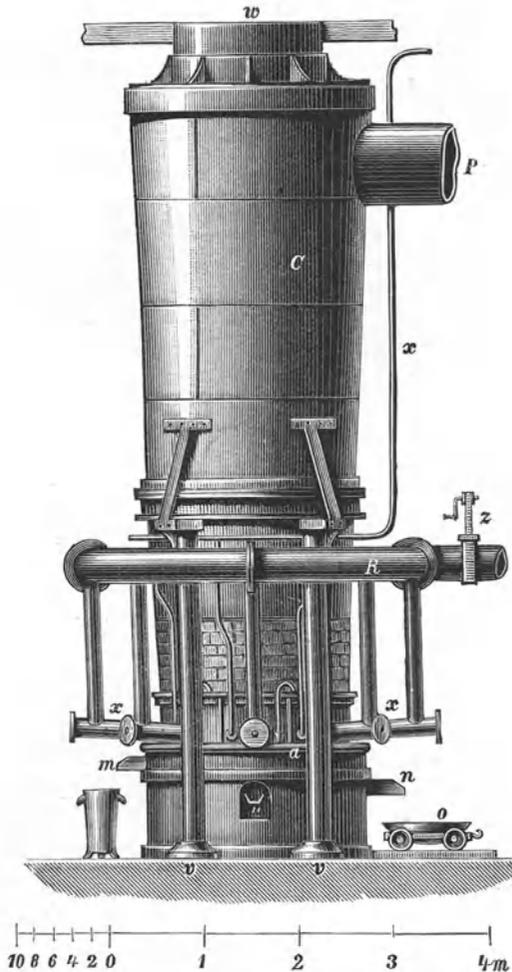


Fig. 335.

Die Wasserkühlung ist grundsätzlich anzuwenden, sobald die erforderliche Menge von reinem Wasser zu Gebote steht.

Die Windpressung schwankt je nach der Art der Beschickung und der Grösse der Oefen zwischen 10 und 101 mm Quecksilbersäule.

<sup>1)</sup> l. c. S. 115.

Den Durchmesser der Windausströmungsöffnung (Formrüssel) nimmt man zwischen 5 und 9 cm. In Amerika nimmt man denselben durchschnittlich zu 7,6 cm.

Nach Hahn<sup>1)</sup> genügt eine Form, deren Oeffnung diese Grösse besitzt, für je 0,1858 qm (2 amerikan. Quadratfuss) der Formebene.

In Freiberg beträgt der Windbedarf für einen Pilz-Ofen pro Minute durchschnittlich 120 cbm.<sup>2)</sup>

Die Erzeugung des Windes geschieht grundsätzlich durch Blower, da diese Vorrichtungen billig und einfach sind und Wind von hinreichender Pressung liefern. In Europa wendet man meistens Root blower an, während in Amerika und Australien hauptsächlich Baker blower und Cycloiden-Blower in Anwendung stehen. Indessen haben in der letzten Zeit auch die Root blower in den Vereinigten Staaten Anwendung gefunden. In Deutschland stehen auch Enke'sche Präzisions-Gebläse mit gutem Erfolge in Anwendung (Silberhütte bei Alexisbad). Ferner sind noch die vervollkommneten Kapselgebläse von Krigar & Ihssen in Hannover zu nennen.

Den Wind leitet man entweder durch Düsen in den Ofen bzw. in die Formbüchsen, oder man bringt auch bei den Waterjacketöfen Windkästen an, welche einerseits mit den einzelnen jackets, andererseits mit den Windleitungsrohren verbunden sind. Aus diesen Windkästen strömt der Wind ohne Vermittelung von Düsen direct in die Formbüchsen. Diese Einrichtung, welche aus den Figuren 330 und 331 ersichtlich ist, gewährt den Vortheil, dass Windverluste nicht eintreten. Der Windkasten hat an der Hinterseite 2 verschliessbare Oeffnungen. Durch die obere derselben kann man mit Gezähstücken in die Formbüchsen gelangen, während durch die untere Wind und Ofengase abgelassen werden können.

Heisser Wind bringt beim Bleierzschmelzen nicht die Vortheile wie bei der Gewinnung des Roheisens, da bei diesem Prozess hohe Temperaturen nicht erforderlich sind. Einer durch die Anwendung heisser Gebläseluft erzielten Ersparniss an Brennstoff steht die durch die erzeugte hohe Temperatur bewirkte Verflüchtigung von Blei und die Bildung von Eisensauen durch die Reduction von Eisen gegenüber. Deshalb wird heisse Gebläseluft bei den Bleihüttenprozessen nicht angewendet.

Nachstehend sollen nun die verschiedenen, nach den vorstehend dargelegten Grundsätzen eingerichteten Oefen durch eine Reihe von Beispielen erläutert werden.

#### Aeltere Oefen.

Die älteren Oefen mit säulenförmiger Satzführung sind gegenwärtig allgemein durch grosse Oefen mit horizontaler Begichtung verdrängt

<sup>1)</sup> „Mineral Resources of the United States“ 1882 p. 336.

<sup>2)</sup> l. c. S. 116.

worden und besitzen daher nur noch historischen Werth. Sie sollen deshalb nur kurz erwähnt werden.

Die Krummöfen stellten niedrige, von der Hüttensohle aus beschickte Öfen mit quadratischem oder trapezförmigem Horizontalquerschnitt und einer oder zwei Formen in der Hinterwand dar. Die Satzführung war säulenförmig. Der Betrieb wurde mit heller Gicht geführt und war mit einem hohen Brennstoffaufwande, hohen Arbeitslöhnen und grossen Metallverlusten verbunden.

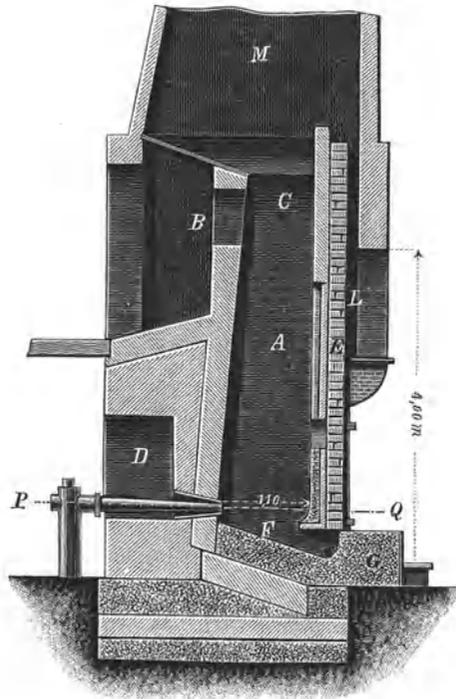


Fig. 336.

Von den älteren jetzt nicht mehr gebräuchlichen Halbhochöfen seien wegen des noch jetzt für dieselben vorhandenen historischen Interesses der ältere Unterharzer Ofen, der Vogl'sche Ofen in der Wellner'schen Modification und der Stolberger Ofen erwähnt.

Der ältere Unterharzer Ofen, welchen die Figuren 336 u. 337 darstellen, ist ein zweiförmiger Sumpfofen mit trapezförmigen Horizontalquerschnitt. Der innere Ofenraum verengert sich in Folge der Neigung der Hinterwand nach oben. A ist der Ofenschacht, F der Sumpf, D das Formgewölbe, B die Aufgabeöffnung, E das Raughemäuer, M ein Rauchmantel zum Abführen der Dämpfe, H der Stechheerd, K die Schlacken-trift, G der Vorheerd. Am unteren Ende der inneren Vorwand befindet

sich der sogen. „Zinkstuhl“. Der letztere besteht aus einer horizontalen, senkrecht zur Vorwand stehenden Schieferplatte, an welche eine senkrecht auf derselben stehende Schieferplatte angeschlossen ist. Auf die horizontale Schieferplatte wurde Holzkohlenklein aufgefüllt, in welchem reducirtes Zink und ein Theil Blei aufgefangen wurden. Diese Metalle flossen durch eine in der Vorwand angebrachte Rinne in einen kleinen Sumpf ausserhalb des Ofens. Als man beim Ofenbetriebe die Holzkohlen durch Koks ersetzte, fand eine Condensation von Zink im Zinkstuhl wegen der hohen Temperatur und der vermehrten Bildung von Kohlensäure, welche letztere oxydirend auf das Zink einwirkt, nicht mehr statt. Beschickung und Brennstoff wurden in verticalen Säulen (die Beschickung an die Rücken-

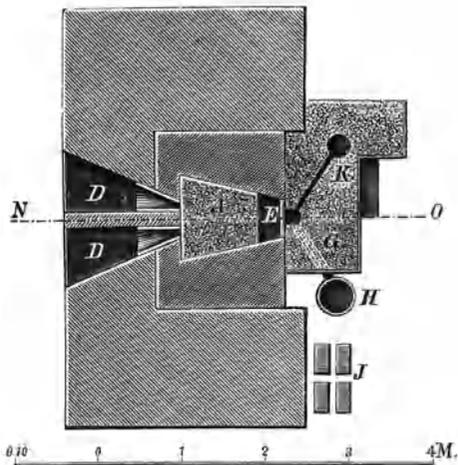


Fig. 337.

wand, der Brennstoff an die Vorwand) gesetzt. Die Windpressung betrug 25 mm Quecksilber. Zur Verflüchtigung des in grossen Mengen in der Beschickung enthaltenen Zinks wurde mit heller Gicht gearbeitet. Das Durchsetzquantum in diesen Oefen betrug 7250 kg Erz oder 11 000 kg Beschickung. Die Campagnen dauerten nur 10 bis 12 Tage, weil sich in dieser Zeit der Ofen durch zinkische Ansätze so verengert hatte, dass ein regelmässiger Betrieb nicht mehr möglich war.

Diese Oefen sind durch die Seite 500 beschriebenen Rundöfen verdrängt worden.

Der Vogl'sche Ofen in der Wellner'schen Modification, wie er früher in Freiberg angewendet wurde, ist aus den Figuren 338 und 339 ersichtlich. Durch Wellner ist dieser Ofen in seinem oberen Theile mit einem gemauerten Scheider b versehen worden, um ein gleichmässiges Herabgehen der in Säulen gesetzten Beschickung und des Brennstoffs zu erzielen. k, l, m sind Abzugsanäle für die Feuchtigkeit. h ist eine

Schlackensole, g eine Lehmsole und e die Gestübbesohle, in welcher der Ofensumpf eingeschnitten ist. n ist die Schlackentrift. i i sind die senkrecht stehenden Ulmen des Ofens. p ist die in ihrem unteren Theile der Erweiterung des Ofenraums entsprechend geneigte Vorwand. o ist die Brustmauer. q ist die Brandmauer, r das Formgewölbe; d sind die Gichtöffnungen, ff die Formen.

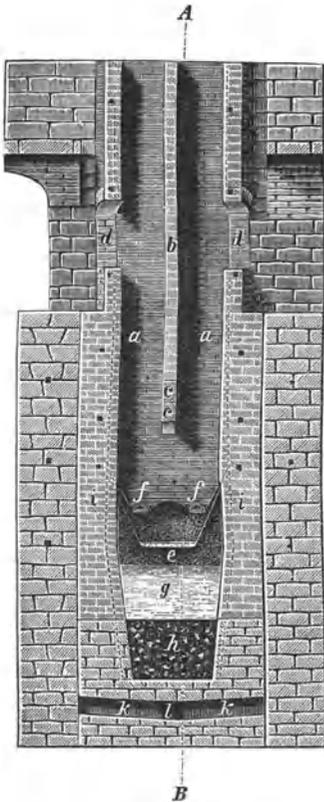


Fig. 338.

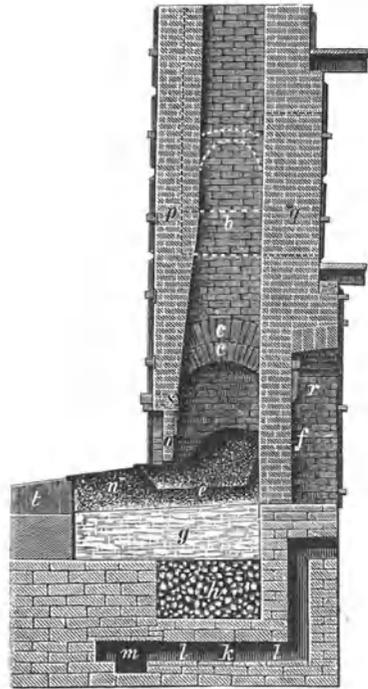


Fig. 339.

Dieser Ofen ist durch den Seite 489 bzw. 497 beschriebenen Pilz-Ofen verdrängt worden,

Der Stolberger Ofen, wie er früher in Freiberg in Anwendung stand, ist aus den Figuren 340, 341 und 342 ersichtlich. Derselbe ist ein Sumpfofen mit trapezförmigem Horizontalquerschnitt und Verjüngung desselben nach dem Gestelle hin. k ist der Kernschacht, r das Raugemäuer, S der Sumpf, H der Vorheerd. MM sind zwei aus Gestübbe hergestellte Stechheerde. N sind die in der Hinterwand befindlichen Formen; Z ist die Aufgabeöffnung; W sind sogen. „Abzüchte“, d. i. Canäle zur Abfüh-

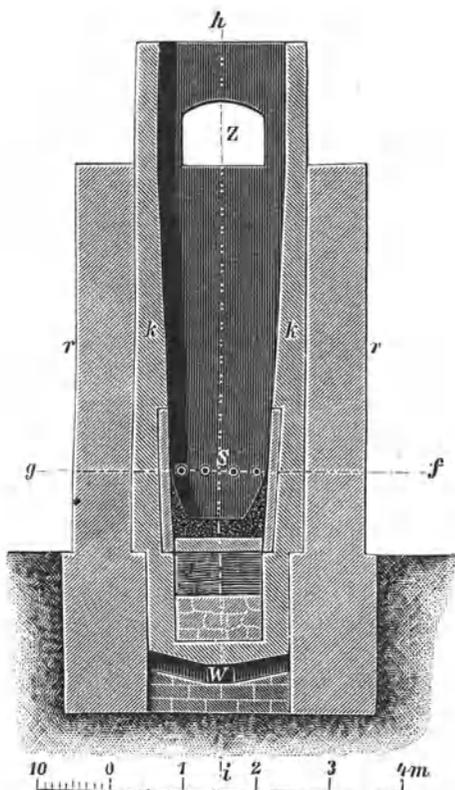


Fig. 310.

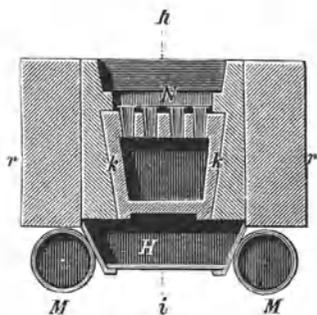


Fig. 341.

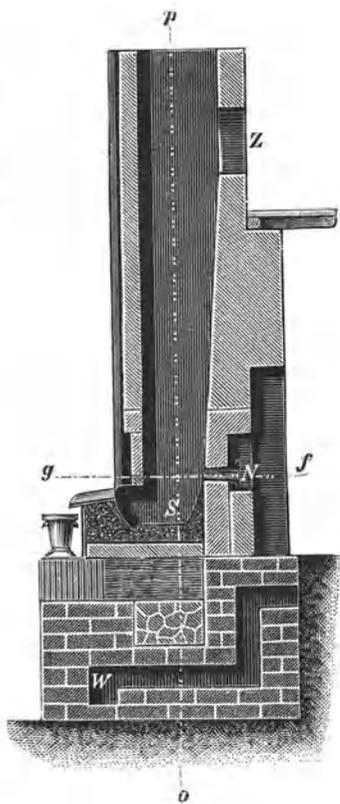


Fig. 342.

nung der Feuchtigkeit. Auch diese Oefen sind in Freiberg durch die Pilzöfen verdrängt worden.

Die Geschichte der Freiburger Schachtöfen, mit dem Jahre 1160 beginnend, ist in einer Abhandlung von Kochinke im Freiburger Jahrbuch 1899 S. 107 bis 138 ausführlich dargelegt.

## Neuere Oefen.

Die neueren Oefen haben kreisförmigen oder rechteckigen Horizontalquerschnitt. Bei beabsichtigter hoher Production wird man den Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt den Vorzug vor den Oefen mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt geben.

Von den Oefen mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt seien erwähnt der Freiburger Ofen (Pilzofen), der Ofen in Prizbram und der neuere Unterharzer Ofen, von den Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt der Raschette-Ofen und die neueren amerikanischen Oefen.

Der Freiburger Ofen (Pilzofen) mit 8 Formen ist bereits in den Figuren 333, 334 und 335 dargestellt worden. In denselben ist S der Schacht, C der den Kernschacht umgebende Mantel aus Schmiedeeisen; v sind Säulen aus Gusseisen, welche den Eisenmantel und den grössten Theil des Mauerwerks tragen. G ist das Gestell, T der Tiegel, dessen Wände aus feuerfesten Steinen bestehen; n sind Rinnen zum Ablassen des aus dem Tiegel abgestochenen Steins bzw. Bleis in darunter gefahrene Gefässe o. m m sind Schlackenrinnen, durch welche die Schlacke abwechselnd abgelassen wird. Das Gestell steht frei und besitzt als Wandung einen Wassermantel. Der letztere besteht aus 8 in Form von Kreissegmenten zusammengesetzten Kühlkästen von je 20 cm Weite und 50 cm Höhe. Die Düsen y liegen in Rohrstützen, welche durch die Wände der Kühlkästen hindurchgeführt sind. w ist ein in die Gicht eingehängter Blechcylinder, welcher die im Ofen aufsteigenden Gase veranlasst, in das Gasabführungsrohr p zu treten. Der ganze Schacht hat 8 m Höhe, 1,95 m Durchmesser an der Gicht und 1,5 m Durchmesser in der Formebene. Die neueren Oefen besitzen anstatt 8 Formen deren 12. Die Höhe derselben von der Hüttensohle bis zur Gicht beträgt 5,2 bis 8,5 m, der Durchmesser an den Formen 1,5, an der Gicht 2 m. In denselben werden in 24 Stunden bei 23 mm Quecksilbersäule Windpressung 25 bis 35 t Erz und eine gleiche Menge Schlacken durchgesetzt. Auf 15 t Beschickung wird 1 t Koks verbraucht, d. i. 22% vom Erzgewicht. Die Beschickung enthält im Durchschnitt 20 bis 30% Blei und 10% Zink.

Wie oben erwähnt, steht seit kurzer Zeit in Freiberg ein Ofen mit 2 m D. und 20 Formen im Betriebe.

Der von dem verstorbenen Freiburger Hüttenbeamten (Bergrath) Pilz construirte und nach ihm benannte Ofen ist das Muster für die Bleierzschmelzöfen auf dem Continent geworden.

Die Entwicklung und Leistung der Freiburger Schachtöfen vom Wellner'schen Ofen an ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Kochinke. Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen, Jahrgang 1899 S. 136.

Benennung	Höhe		Querschnitt		Art der Zustellung
	von der Form bis zur Gicht m	von der Hüttensohle bis zur Gicht m	Grösse qm	Form	
Wellner'scher Doppelofen	3,4	4,20	1,44	trapezförmig	Sumpfofen
Stolberger Ofen	4,18	5,35	1	trapezförmig	Sumpfofen
Rundschachtofen	4,77	6	2	achteckig	Tiegelofen
Pilz-Ofen	7,20	8,5	1,24	rund	Tiegelofen

Benennung	Zahl der Düsen Stück	Durchsetzquantum in 24 Stunden t	Schlackenzusatz, % vom Erzgewicht	1 Gewichttheil Brennstoff trägt Gewichtstheile Beschickung	Belegschaft pro Schicht	Dauer der Campanen	Schmelzkosten pro 100 kg Erz für Löhne und Brennstoff (Schichtlohn 3,50 M., 100 kg Brennstoff = 2,50 M.)
Wellner'scher Doppelofen	2	{ 3,5 t Erz 6,5 t Schlacke	150	6,5	3	13 Wochen	1 M. 70 Pf.
Stolberger Ofen	4	{ 15 t Erz 15 t Schlacke	100	10	4	1/2 Jahr	—,68 -
Rundschachtofen	8	{ 25 t Erz 25 t Schlacke	100	12	6	1 Jahr	—,58 -
Pilz-Ofen	12	{ 30 t Erz 27,5 t Schlacke	90	14,5	5	mehrere Jahre	—,45 -

Hierzu ist zu bemerken, dass die in Freiberg verhütteten Erze in Folge des Rückganges der Förderung der dortigen Bergwerke zum Theil aus dem Auslande bezogen werden, wodurch die Schmelzbeschickung einen hohen Gehalt an Zink, Antimon und Zinn aufzuweisen hat. Durch eine derartige Beschickung wird die Leistungsfähigkeit der Oefen gegenüber der früheren Beschickung erheblich herabgezogen. Die Verminderung der Leistungsfähigkeit durch die zurückgegangene Qualität der Erze lässt sich nach den Erfahrungen der Muldener Hütte auf 25 bis 30 % veranschlagen.<sup>1)</sup>

Auf der Hütte zu Halsbrücke bei Freiberg ist zur Zeit ein Ofen von 1,5 m D mit zwei Reihen übereinander liegenden Formen, je 12 in jeder Reihe, im Betriebe. Die untere Reihe liegt 0,749 m über dem Tiegel, die obere 0,101 m höher. Auf Muldenhütte wird ein gleicher Ofen gebaut.

<sup>1)</sup> l. c. p.119.

Der in den Figuren 343 und 344 dargestellte Ofen zu Prziбраm in Böhmen besitzt ein den Kernschacht umgebendes Raughemäuer, 8 Formen und drei übereinander liegende Reihen von gusseisernen Kühlkästen zur Kühlung des Gestelles; die Entfernung des Bleis aus dem Ofen geschieht

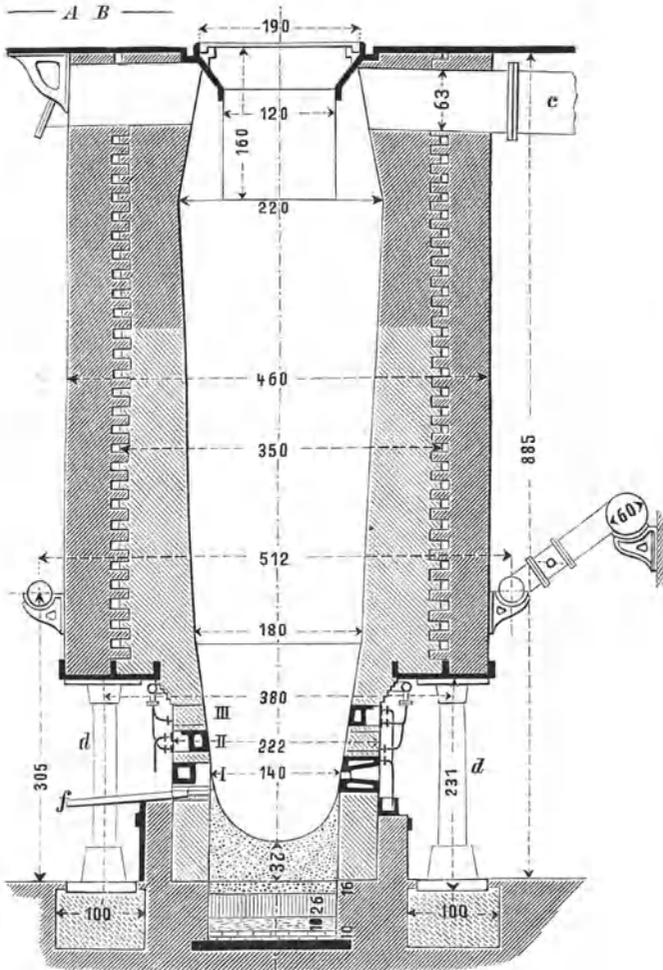


Fig. 343.

continuirlich mit Hilfe des Arents'schen Stiches. *f* ist die Schlackenrinne; *d* sind Tragsäulen, *b* Düsenständer (für zwei Düsen, welche nicht wie die übrigen Düsen auf an den Tragsäulen befestigten Consolen ruhen). Der Tiegel ist in einer Gestübesohle hergestellt. Das Fundament des inneren Ofens wird durch eine starke Eisenplatte gebildet. In einem derartigen Ofen von 8,85 m Gesamthöhe und 1,40 m Durchmesser in der Formebene

werden bei einer Windpressung von 40 mm Quecksilbersäule (bei 60 mm Durchmesser von jeder der 8 Düsen) in 24 Stunden 31 t Erzbeschickung bzw. 22 t Erz durchgesetzt. Auf 100 t Erz wurden 16,39 t Koks und 56,13 Hectoliter Holzkohle verbraucht.

Der neuere Unterharzer Ofen zum Verschmelzen schwerspathhaltiger Bleierze von hohem Zinkgehalt ist in den Figuren 345 bis 350 dargestellt.

Derselbe ist als Sumpfofen mit Gestübbesohle zugestellt (wegen des hohen Zinkgehaltes der Beschickung), hat 5 Formen, ist von der Hüttensohle bis zur Gicht 6 m, von der Formebene bis zur Gicht 5,64 m hoch. Die Formebene liegt 0,36 m über der Hüttensohle. Der Ofen hat über den Formen eine Ausbauchung, um einer allzugrossen Verengerung des

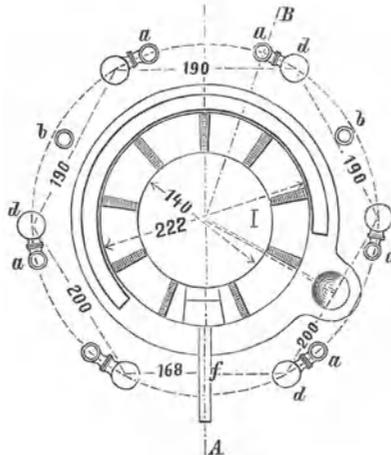


Fig. 344.

Ofenschachtes durch Ansatz von zinkhaltigem Ofenbruch vorzubeugen. Der Durchmesser desselben beträgt auf der Sohle 0,50 m, in der Formebene 1 m, 1 m über der Formebene 1,25 m und an der Gicht wieder 1 m.

Die Verengerung des Ofens nach der Gicht zu hat den Zweck, die Zinkdämpfe, deren Entstehung unvermeidlich ist, möglichst schnell aus dem Ofen abzuführen und dadurch die Bildung von Ofengalmei im oberen Theile des Ofens nach Möglichkeit zu beschränken. Die Abführung der Gase geschieht durch ein in die Gicht eingehängtes Rohr. Die Windpressung beträgt 30 bis 35 mm Quecksilbersäule. Eine Kühlung des Gestelles ist nicht vorhanden. Die Wasserformen, welche 3° Ansteigen und 5 cm Rüsseldurchmesser besitzen, sind sogen. Spritzformen. In einem derartigen Ofen werden in 24 Stunden  $8\frac{1}{2}$  bis 10 t Erz bei 20% Koksverbrauch durchgesetzt.

Ein von Kloz eingerichteter und mit Vortheil betriebener Schacht-ofen zum Verschmelzen von zinkischen Bleierzen (Zn 18%, Pb 7%),

welcher aus wassergekühlten gusseisernen Segmenten zusammengesetzt ist, findet sich im Engin. and Min. Journal vom 2. September 1900 beschrieben.

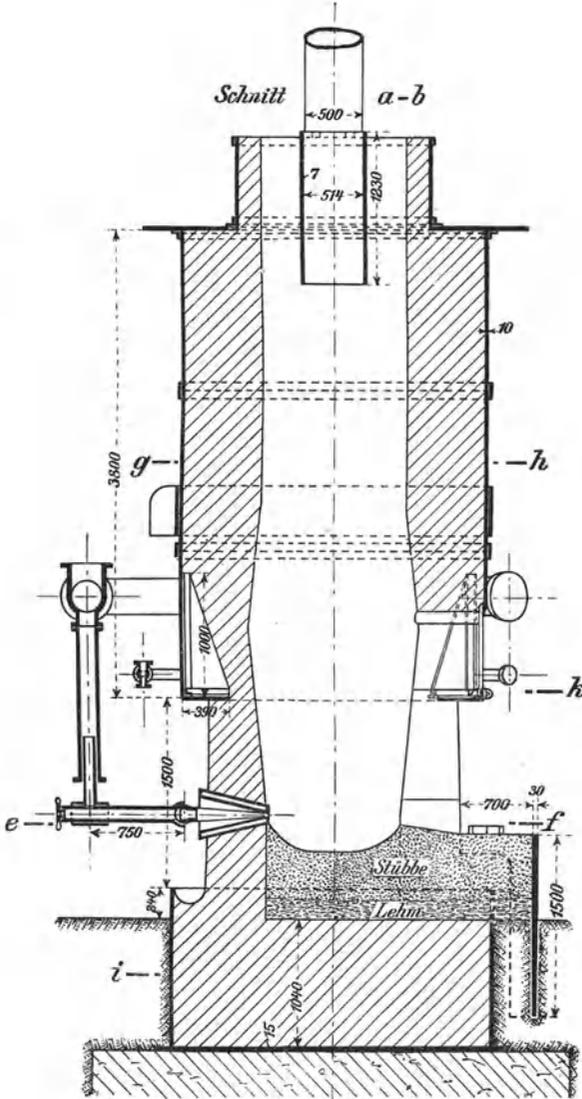


Fig. 345.

Von den Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt ist als der älteste der Raschette-Ofen, nach seinem Erfinder Raschette benannt, anzuführen. Derselbe hat 2 senkrecht stehende kurze und 2 geneigte

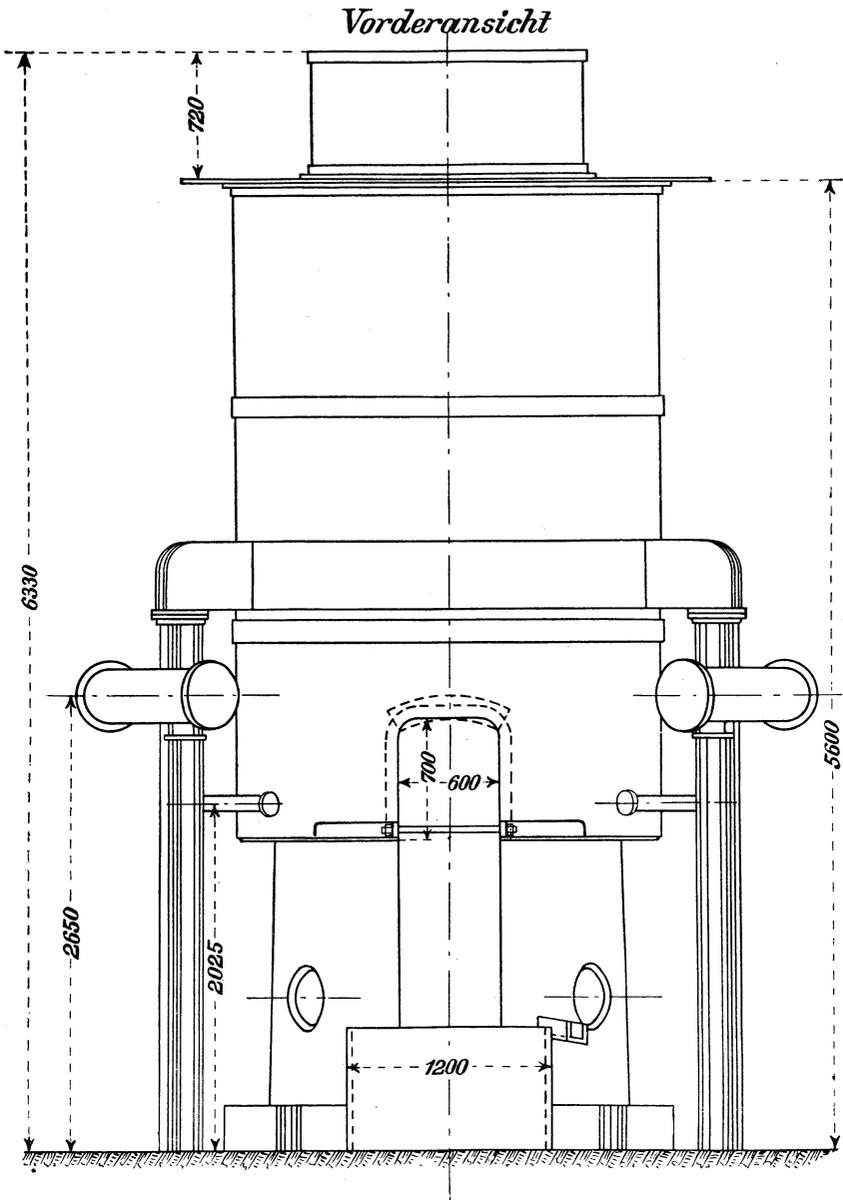


Fig. 346.

lange Seitenwände sowie 2 Sammelbehälter für die geschmolzenen Massen an den kurzen Seitenwänden. Die Zustellung ist gewöhnlich als Sumpfofen mit Gestübesohle, so dass er also 2 Sümpfe besitzt, welche sich in der Mitte der Ofensohle zu einem Sattel vereinigen. Die Formen liegen wechselständig gewöhnlich zu je 5 an den beiden langen Seiten; manche

Ofen besitzen auch an den beiden kurzen Seiten je eine Form. Man legt die Formen an den langen Seiten des Ofens sowohl parallel den Sattelflächen der Sohle als auch in eine horizontale Ebene.

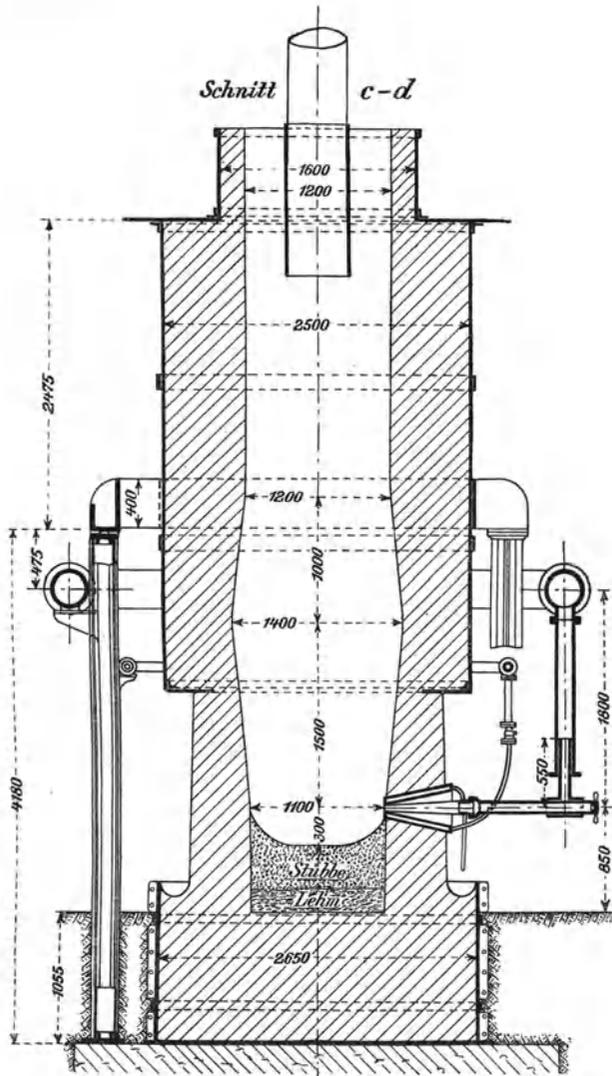


Fig. 347.

Die Einrichtung eines der ältesten Raschetteöfen, zu Altenauer Hütte im Oberharz, ist aus den Figuren 351 und 352 ersichtlich.

ee sind die beiden Sumpfe, vv die beiden Vorwände; hh sind Canäle, welche die an den Arbeitsseiten des Ofens austretenden Bleidämpfe

in die Flugstaubcanäle *b* abführen; *c* sind die Formen; *a* ist die Gichtöffnung.

Die Höhe des Ofens beträgt vom Sohlstein bis zum Formmittel 0,82 m, vom Formmittel bis zur Gicht 5,07 m. Die Formebene ist  $0,98 \times 2$  qm, der Horizontalquerschnitt an der Gicht  $1,36 \times 2,10$  qm gross. Die

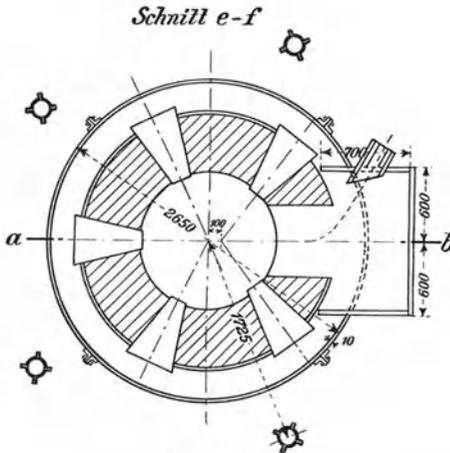


Fig. 348.

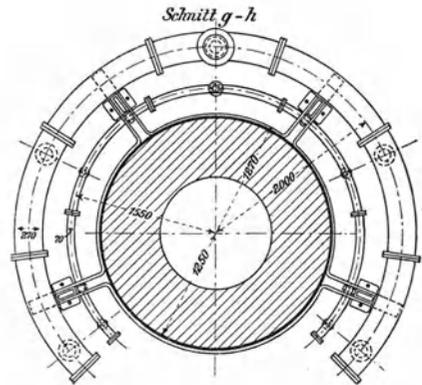


Fig. 349.

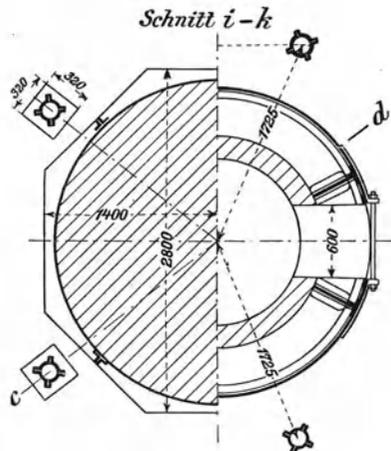


Fig. 350.

Windpressung beträgt 18 bis 24 mm Quecksilbersäule. Der Formrüssel der 10 Formen hat 5 cm Durchmesser i. L. Die Formen liegen gegenwärtig nicht mehr in einer geneigten Ebene, wie auf der Zeichnung, sondern in einer Horizontalebene. In 24 Stunden werden 10 t geröstetes Bleierz durchgesetzt.

Der Koksverbrauch beträgt 32% vom Erzgewicht.

Die Einrichtung der amerikanischen Schmelzöfen ist aus den schon früher gegebenen Figuren 327 bis 332 ersichtlich.

Der Ofen der Globe Smelting works bei Denver in Colorado aus dem Jahre 1891, welche vom Verfasser im Jahre 1892 besucht wurden, erhellt aus den nachstehenden Figuren 353, 354 und 355. Derselbe ist, wie alle neueren amerikanischen Oefen, mit water-jacket in der Schmelzzone und mit Arents'schem Stich versehen. Ausser dem Kernschacht besitzt er ein nach unten zu verstärktes Rauhgemäuer r, welches durch guss-

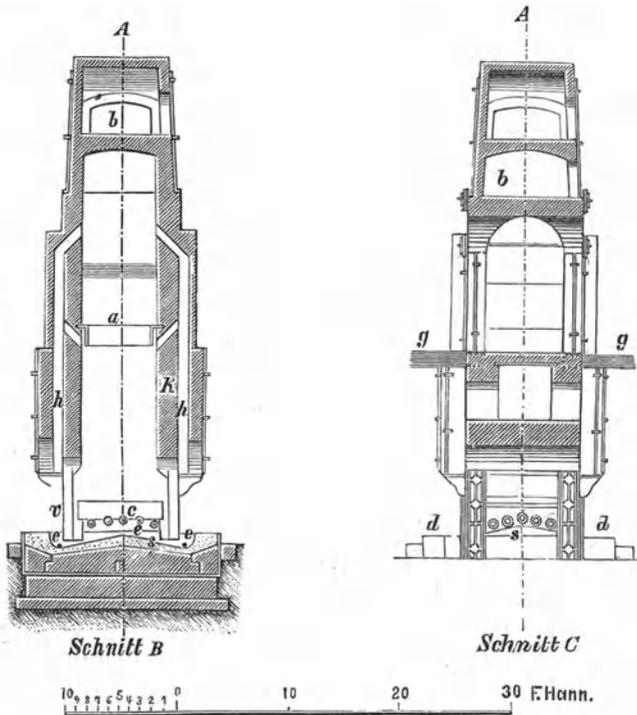


Fig. 351 und 352.

eiserne Säulen getragen wird. Durch die Verstärkung des Rauhgemäuers nach unten soll man erheblich an Brennstoff gespart haben. Es werden daher gegenwärtig alle amerikanischen Oefen mit nach unten verstärktem Rauhgemäuer gebaut. w ist der Wassermantel, h der Heerd, c der Arents'sche Stich mit der schalenförmigen Erweiterung e. l sind die Lappen, mit deren Hülfe die benachbarten Wasserkästen m (Fig. 354) aneinandergeschraubt werden. f sind die Formbüchsen. h ist das Windleitungsrohr, x das Düsenrohr. y ist das Rohr für die Zuleitung des Kühlwassers; z sind die Wasserleitungsrohre für die einzelnen Wasserkästen. u ist das in einem Wasserkasten v angebrachte Stichloch für die Schlacke. r' sind



ebene 0,76 m. Die Zahl der Formen beträgt 12, 6 an jeder langen Seite des Ofens.

Die Einrichtung eines ähnlichen in Colorado in Anwendung stehenden Ofens, welcher in der Formebene 2,54 m i. L. lang und 0,914 m i. L. breit ist, ergibt sich aus den Figuren 356 bis 360.

Die Abmessungen erhellen aus den eingeschriebenen Zahlen.

Einer der grössten Oefen dieser Art war zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers in Colorado auf den Globe smelting works im Bau begriffen. Derselbe hat in der Formebene 3,556 m Länge und 1,06 m Breite.

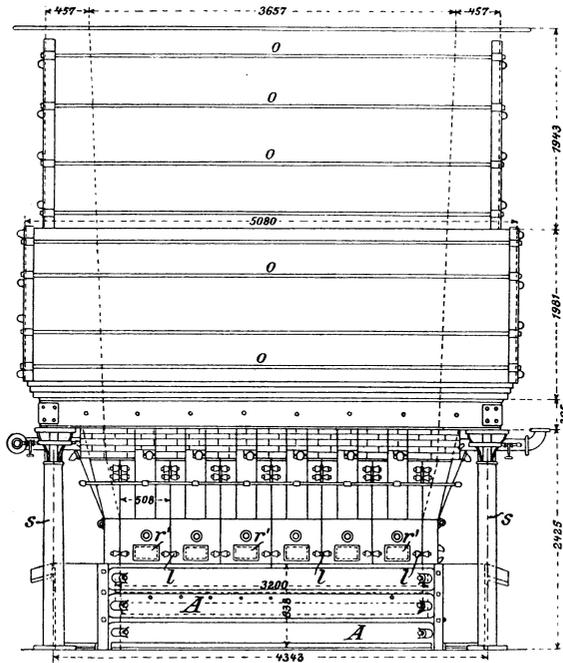


Fig. 355.

Die Höhe von der Formebene bis zur Gicht beträgt 5,486 m. An jeder langen Seite des Ofens befinden sich 7 Formen.

Die neueren Oefen auf den Omaha and Grant Smelters bei Denver (Colorado), welche gleichfalls 1892 vom Verfasser besucht wurden, besitzen 3,657 m Höhe von der Formebene bis zur Gicht, 0,254 vom Formmittel bis zum Boden des Wassermantels, 0,76 m Höhe des Heerdes. Die Länge der Formebene beträgt 2,54 m, die Breite 0,832 m. Die Seiten des Rechtecks vergrössern sich von der Rast bis zur Gicht um je 0,101 m. Der Heerd besteht, wie bei allen amerikanischen Bleiöfen, aus feuerfesten Steinen (nicht aus Gestübbe). Die Zahl der Formen beträgt 11; 5 an jeder Seite und 1 in der Hinterwand. Der Durchmesser derselben beträgt

*Seiten Ansicht u. Verticalschnitt.*

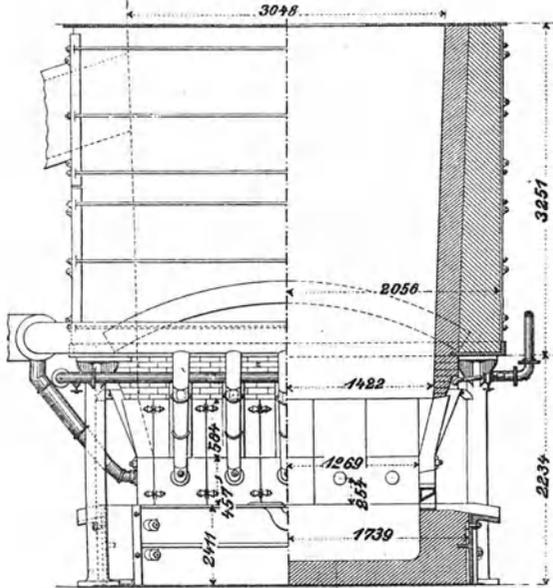


Fig. 356.

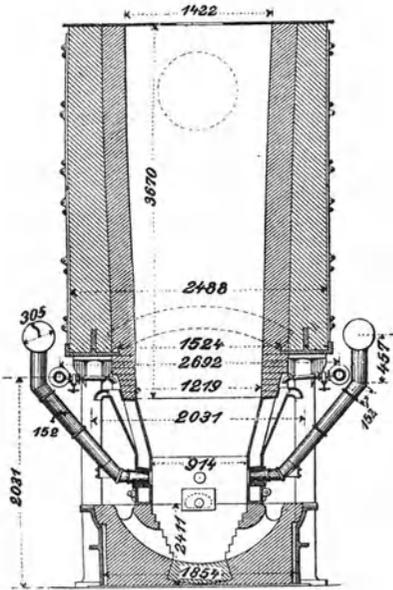


Fig. 357.

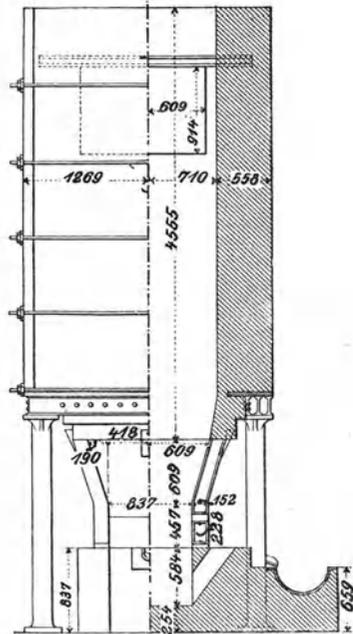


Fig. 358.

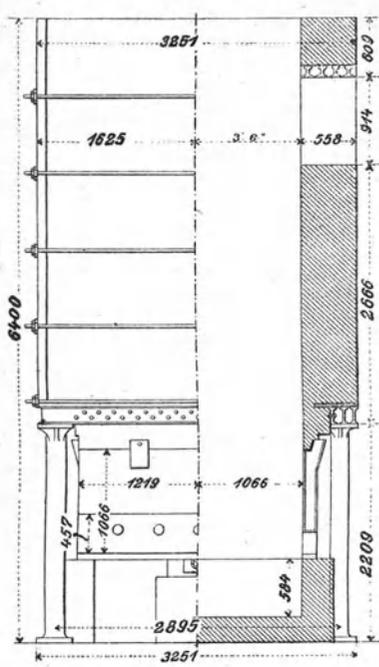


Fig. 359.

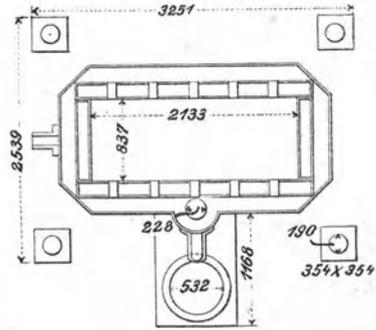


Fig. 360.

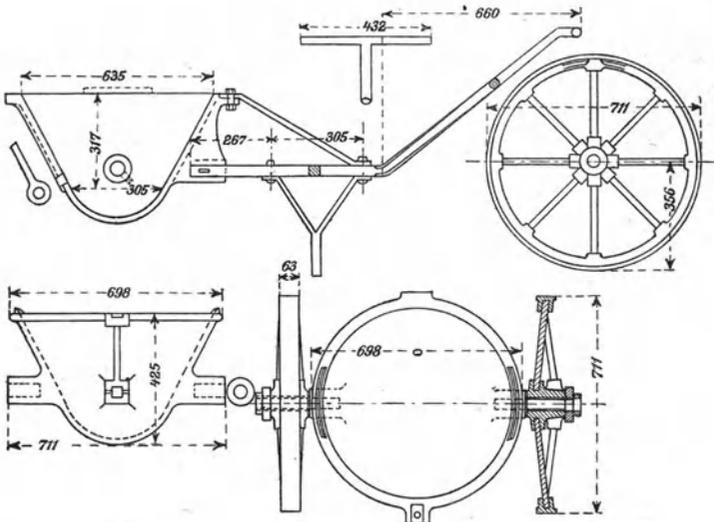


Fig. 361, 362 und 363.

8,8 cm. Der Wassermantel besteht aus 14 gusseisernen Wasserkästen. In diesem Ofen setzt man bei einer Windpressung von 32 mm Quecksilbersäule in 24 Stunden 60 t Beschickung bzw. 40 t Erz durch. Der Brennstoffverbrauch beträgt 30 % Koks und 5 % Holzkohlen vom Erzgewicht.

Der grösste Schachtofen in Utah hat eine Formebene von  $3,657 \times 1,117$  m und eine Schmelzhöhe, d. i. Höhe von der Formebene bis zur Gichtöffnung, von 6 m<sup>1)</sup>.

Zu Dapto in Australien hat man Oefen mit einem Wassermantel auf ganzer Höhe gebaut. Dieselben sind in der Formebene i. L. 4,37 m lang und 1,42 m weit. Man glaubt in denselben in 24 Stunden je 125 t Erz durchsetzen zu können. Ergebnisse sind noch nicht bekannt geworden. (Engin. and Min. Journ. v. 17. Sept. 1898.)

#### Der Betrieb beim Erzschnmelzen.

Der Betrieb richtet sich nach der Natur der Erze, der Art des Brennstoffs und der Gestalt und Grösse der Oefen. Derselbe ist grundsätzlich mit Setzen von Beschickung und Brennstoff in horizontalen Lagen und mit dunkler Gicht zu führen.

Die Grösse der Sätze richtet sich nach der Natur von Erz und Brennstoff und der Grösse der Oefen. So beträgt beispielsweise der Satz bei dem oben beschriebenen Pilzofen auf der Muldener Hütte bei Freiberg 493 kg Beschickung und 33 kg Koks. In den Vereinigten Staaten beträgt gegenwärtig der vereinigte Beschickungs- und Kokssatz 1000 bis 3000 Pfund. Das letztere Gewicht wird am meisten angewendet.

Beschickung, Brennstoffsatz und Windpressung (bei gegebener Formweite) sind so einzurichten, dass die Schlacke nicht über  $\frac{1}{2}$  % Blei enthält. Nur ausnahmsweise (Freiberg) erzeugt man absichtlich (bei sehr rasch geführtem Betriebe) Schlacken, welche wegen ihres hohen Blei- und Silbergehaltes nicht absetzbar sind und deshalb noch einem besonderen Schlackenschmelzen mit schwefelhaltigen und eisenhaltigen Zuschlägen unterworfen werden müssen.

Wenn mit dem Blei gleichzeitig auch Bleistein fällt, hält die Schlacke gewöhnlich Bleistein mechanisch eingeschlossen zurück. Dieser Uebelstand lässt sich durch Anwendung von Schlackentöpfen, in welchen eine Scheidung des Bleisteins von der Schlacke erzielt wird, vermeiden. Derartige Schlackentöpfe stehen in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika in Anwendung und sind wegen der mit ihnen erzielten Erfolge zur allgemeinen Einführung zu empfehlen.

Die Einrichtung derselben erhellt aus den Figuren 361, 362 und 363. Der aus Gusseisen hergestellte, fahrbare Schlackentopf hat in einiger Entfernung (8,8 cm) über dem Boden ein Stichloch, welches durch einen Ring verstärkt ist. Der letztere endigt in eine bis zum Rande des Schlacken-

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, p. 458.

topfes hinaufgehende Verstärkungsrippe. Die Höhe des Stichlochs hängt von der Menge des Steins ab, welcher sich auf dem Boden des Topfes ansammelt.

In diesem Schlackentopf lässt man sich den Stein aus der Schlacke zu Boden setzen. Hierbei erstarrt die Schlacke äusserlich zu einer dünnen Schaale, während der innere Theil derselben flüssig bleibt. Der erstarrte Theil der Schlacke hält noch Stein zurück, während der flüssig gebliebene Theil derselben frei von Stein und daher absetzbar ist.

Nach Ablauf einer kurzen Zeit, sobald sich der Stein zu Boden gesetzt hat, sticht man den flüssig gebliebenen Theil der Schlacke mit Hülfe einer Stange aus Stahl ab. In dem Topfe bleibt der Steinkönig und die erstarrte Schlacke zurück. Die abgestochene Schlacke wird abgesetzt, während die erstarrte Schlacke (shell) zur Ausgewinnung der in ihr enthaltenen Metalle (Pb, Cu, Ag) einem besonderen Schlackenschmelzen zusammen mit Stein unterworfen wird. Beispielsweise enthielt zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers auf den Omaha and Grant Smelters bei Denver die auf die gedachte Weise erhaltene absetzbare Schlacke  $1\frac{1}{4}$  Unzen Silber per t und  $\frac{2}{10}$  % Blei, während die im Topfe zurückgebliebenen Schlackenschaalen 4 Unzen Silber enthielten. Dieselben wurden mit geröstetem Stein unter Zusatz geringer Mengen von quarzigen Erzen auf Blei und kupferreichen Stein verschmolzen. (Die verschiedenen in den Vereinigten Staaten gebräuchlichen Schlackentöpfe sowie Einrichtungen zum Granuliren und zum Transport der Schlacken findet man in Hofman, Metallurgy of Lead, 1899, S. 258 ff.)

Beim Betriebe ist ferner darauf zu achten, dass keine Sauen und Ansätze gebildet werden. Die Eisenausscheidungen, welche zu sogen. Eisensauen zusammenwachsen, entstehen sowohl beim Vorhandensein von zu viel, als auch von zu wenig Kieselsäure in der Schlacke.

Ansätze an den Wandungen des Ofens, welche sich besonders beim Verschmelzen zinkreicher Erze bilden, sind nach erfolgtem Niedergehenlassen der Beschickungssäule von oben abzulösen bzw. niederzustossen.

Das aus den Wasserkästen der Wassermäntel ausfliessende Wasser soll nicht über  $70^{\circ}$  C. haben.

Die Verflüchtigung von Blei ist durch Innehaltung einer passenden Temperatur beim Schmelzen und durch Führung einer dunklen Gicht nach Möglichkeit zu beschränken. Die Bleidämpfe werden theils in der kälteren Brennstoff- und Beschickungssäule des oberen weiteren Ofentheils, theils in Flugstaubkammern oder anderen Condensationsvorrichtungen, welche bei keiner Bleihütte fehlen dürfen, aufgefangen. (Siehe Allgemeine Hüttenkunde.)

#### Erzeugnisse.

Die Erzeugnisse der Röst- und Reductionsarbeit sind Blei, Bleistein und Schlacke, in manchen Fällen ausser Bleistein auch noch Speise, ferner Ofenbruch, Geschur, Gekrätz und Flugstaub.

Das Blei ist in der Regel silberhaltig und wird, wenn es nicht grössere Mengen verunreinigender Bestandtheile enthält, der Entsilberung übergeben und schliesslich raffinirt, andernfalls schon vor der Entsilberung und, wenn erforderlich, noch ein zweites Mal nach der Entsilberung raffinirt. Silberfreies Blei wird direct raffinirt. Der Gehalt des Bleis an Edelmetallen sowohl wie an verunreinigenden Elementen ist sehr verschieden, wie sich aus den nachstehenden Analysen ergibt.

	Freiberg	Mechernitz	Przibram
Pb	95,088	99,513	97,359
Ag	0,470	0,021	0,423
Bi	0,019	...	0,007
Cu	0,225	0,133	0,110
Sb	0,958	0,218	1,524
Fe	0,007	0,030	0,003
Zn	0,002	0,006	0,001
Ni	—	—	0,001
S	...	...	0,030

Der untere Theil der Barren, in welche das Blei gegossen wird, ist nach dem Erkalten reicher an Silber als der obere Theil derselben. Am ärmsten an Silber ist die Mitte der oberen Begrenzungsfläche der Barren.

Der Bleistein der Röst- und Reductionsarbeit ist sehr verschieden zusammengesetzt, je nach dem Schwefel-, Kupfer- und Eisengehalte der Beschickung. Der Bleigehalt geht selten über 25 %<sub>0</sub>, der Kupfergehalt über 20 %<sub>0</sub> hinaus. Gewöhnlich bewegt sich der letztere zwischen 5 und 12 %<sub>0</sub>. Waren die verschmolzenen Erze silberhaltig, so enthält er auch Silber und zwar mehr, als dem Bleigehalte entspricht, wenn man das gesammte Silber als an Blei gebunden annehmen will. Dies rührt daher, dass das Schwefeleisen und Schwefelkupfer des Steins gleichfalls einen Theil Silber aufnehmen. Gold dagegen findet sich im Stein in viel geringerer Menge als im Werkblei.

Die Zusammensetzung einiger Steinsorten von der Röst- und Reductionsarbeit erhellt aus den nachstehenden Analysen.

a) Kupferhaltiger Bleistein vom Verschmelzen der melirten Erze in Oker:

	I.	II.
Fe	30,53	30
Zn	16,35	15
Cu	16,81	21
Pb	5,09	4
S	16,38	18

## Freiberg.

		I.	II.
b)	Pb	15 %	25
	Cu	8—12 %	10
	Ag	0,15—0,20 %	0,20—0,25
	Fe	nicht best.	40
	Zn	nicht best.	1,5

## Mechernich.

c)	Pb S	9,24
	Cu <sub>2</sub> S	1,95
	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,40
	Fe S	32,34
	Fe <sub>2</sub> S	51,97
	Ni S	0,40
	Si O <sub>2</sub>	0,31

## Przibram.

d)	Pb	11,16
	Cu	1,59
	As	0,55
	Sb	0,93
	Ag	0,105
	Fe	41,31
	Zn	11,55
	Mn O	1,40
	Si O <sub>2</sub>	3,06
	Ca O	0,05
	S	22,23
	O	4,79

Da die Existenz des Halbschwefeleisens noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen ist, so kann man in denjenigen Steinen, in welchen die Menge des vorhandenen Schwefels zur Bildung von Einfach-Schwefeleisen nicht ausreicht, das Eisen, soweit es nicht als Einfach-Schwefeleisen vorhanden ist, als im metallischen Zustande vorhanden annehmen. Dass dieser Umstand zutrifft, ergibt sich daraus, dass derartige Steinarten aus Kupfervitriollösung in Folge ihres Gehaltes an Eisen metallisches Kupfer niederschlagen.

Der Stein, welcher bei der Röst- und Reductionsarbeit fällt, wird geröstet und falls er kupferarm ist, beim Erzschnmelzen zugesetzt, andernfalls für sich oder mit reichen Schlacken oder mit silberhaltigen Kupfererzen auf Werkblei und einen kupferreicheren Stein verschmolzen. Der letztere wird in der nämlichen Weise wie der Kupferstein auf Rohkupfer verarbeitet. Das Nähere über die Verarbeitung von kupferhaltigem Bleistein siehe bei der Niederschlagsarbeit. Die Gewinnung des Silbers aus dem Stein siehe bei dem Silber.

## Verarbeitung des Bleisteins.

Die Röstung des Bleisteins erfolgt in der nämlichen Weise wie die Röstung des Kupfersteins in Haufen, Stadeln, Schachtöfen und Flammöfen. Auch finden hinsichtlich der Auswahl der Röstapparate die verschiedenen bei der Röstung des Kupfersteins angeführten Gesichtspunkte Anwendung.

So röstet man den Bleistein in Przibram in Böhmen in Wellner'schen Röststadeln, in Freiberg in Kilns und darauf in Wellner'schen Stadeln. (Die Stadeln in Przibram fassen 65 bzw. 140 t Stein. Derselbe wird durch 3 Feuer auf 8 bis 10% Schwefel abgeröstet. Das erste Feuer dauert bei 65 t 48 Tage, das zweite 43, das dritte 33 Tage. Bei 140 t dauert das erste Feuer 86, das zweite 80 und das dritte 70 Tage.) In Oker röstet man ihn gleichfalls in Kilns. Dieselben sind 4 m hoch, 1,20 m breit und 2,30 m lang. In 24 Stunden setzt man in einem Schacht 4 bis 4,5 t Bleistein (mit 19% Kupfergehalt) durch. In den Vereinigten Staaten röstet man ihn gegenwärtig meistens in Flammöfen. Die letzteren sind ähnlich eingerichtet wie die Flammöfen für die Röstung der Erze, nur enthalten sie keinen Schmelzheerd. Sie sind im Lichten gegen  $12\frac{1}{4}$  m lang und  $4\frac{1}{4}$  m breit und besitzen 4 terrassenförmig untereinander liegende Abtheilungen, welche jede mit  $2\frac{1}{2}$  t Stein besetzt werden. Jede dieser Abtheilungen hat an jeder Seite je zwei Arbeitsöffnungen. In 24 Stunden wird der geröstete Stein 3 Mal aus dem Ofen entfernt. Der Kohlenverbrauch in 24 Stunden beträgt 2 bis 3 t. So werden auf den Omaha and Grant Smelters bei Denver in Colorado in einem derartigen Ofen in 24 Stunden  $7\frac{1}{2}$  t Stein (mit 6% Cu, 8% Zn, 4 bis 5% Pb und 60 Unzen Silber per t) abgeröstet. Die Belegschaft beträgt 2 Mann in der Schicht. Der Brennstoffaufwand in 24 Stunden beträgt 3 t Kohle.

Die Röstöfen mit rotirendem Cylinder haben nur ausnahmsweise zur Bleisteinröstung Anwendung gefunden. Nach Terhune<sup>1)</sup> hat man auf den Germania works bei Salt Lake City in Utah in einem Brückner-Ofen von 5,486 m Länge und 2,133 m Durchmesser in 48 Stunden 8 t Bleistein bei 1 Mann Belegschaft in der 12stündigen Schicht und bei 20% Kohlenversuch auf 4 bis 6% Schwefel abgeröstet.

Das Verschmelzen des gerösteten Bleisteins geschieht in den Erzöfen, wenn er mit den gerösteten Erzen zusammen verschmolzen wird, anderenfalls in besonderen Oefen, welche die Einrichtung der Erzöfen besitzen, häufig aber kleiner sind als dieselben. In manchen Fällen sind die Oefen als Spuröfen zugestellt.

In Freiberg wird der geröstete Stein mit bleireicher Schlacke von der Erzarbeit in Pilzöfen von der nämlichen Einrichtung wie die Erzöfen verschmolzen. Die Beschickung besteht aus 200 kg geröstetem Stein und 300 kg Erzschlacke sowie 4 kg bleiischen Vorschlägen (Glätte, Heerd u. s. w.). Zum Durchschmelzen dieses Quantum von 504 t Beschickung sind 35 t Koks erforderlich. In 24 Stunden werden 60 t Beschickung durchgesetzt.

Auf den Werken der Omaha and Grant Smelting and Refining Company bei Denver im Staate Colorado wurde zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers daselbst der geröstete Stein mit den reichen Schlacken,

<sup>1)</sup> Trans. Am. I. M. E. XVI, p. 19.

welche beim Abstechen der Schlacke aus den Schlackentöpfen als Schaaalen (shells) in den letzteren zurückbleiben, in Schachtöfen mit Spurofen-zustellung und den Dimensionen der Erzöfen verschmolzen.

Die Beschickung bestand aus

600	G.-Th. (pounds)	Schlacke,
300	-	gerösteten Steins,
30	-	kieseligen Blei- und Silbererzen,
120	-	Koks,
20	-	Holzkohle.

In 24 Stunden wurden 104 t Beschickung durchgesetzt. Man erhielt daraus

2 t Blei (mit 600 Unzen Silber per t),

8 t Stein mit 20% Kupfer, 4% Blei und 100 Unzen Silber per t.

Der letztere wird in Omaha auf Kupfer, Silber und Blei verarbeitet. Die Schlacke wird in Töpfen mit Stichloch aufgefangen. Die abgestochene Schlacke ist absetzbar, während die erhaltenen Schlackenschaalen beim Erzschnelzen zugesetzt werden.

Die Speise wird, wenn sie in grösseren Mengen fällt, geröstet, um Arsen und Antimon nach Möglichkeit zu entfernen, und dann mit Schwefelmetallen in Schachtöfen auf Werkblei, Stein und eine noch fallende geringere Menge von Speise verschmolzen, welche wieder in der nämlichen Weise behandelt wird.

Die Schlacke ist bereits oben (S. 468) besprochen worden. Dieselbe wird, wenn sie Blei und Silber in gewinnbarer Menge enthält, für sich oder mit Stein oder mit Erzen geschmolzen, wobei Blei und Silber theils als Werkblei, theils im Stein ausgebracht werden. Ueber Ofenbruch, Geschur, Gekrätz und Flugstaub siehe weiter unten.

Die Röst- und Reductionsarbeit steht beispielsweise in Anwendung auf den Hüttenwerken bei Freiberg in Sachsen, Langelsheim und Astfeld im Unterharz, Altenau im Oberharz, Ems, Braubach, Mechernich, Stolberg, Call, Commern, Ramsbeck, Müsen, Tarnowitz in Preussen, Silberhütte bei Alexisbad (Anhalt), Przibram in Böhmen, La Pise, Pontgibaud, Vialas in Frankreich, Pertusola bei Spezzia in Italien, in den Provinzen Murcia und Almeria in Spanien, in Fahlun in Schweden, im Westen der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika (Colorado, Utah, Nevada, Montana), in Mexico, Australien und Japan. Einige Beispiele mögen dieselbe erläutern.

### Die Röst- und Reductionsarbeit.

Auf Sophienhütte bei Langelsheim und Juliushütte bei Goslar werden die blendehaltigen Bleierze des Rammelsbergs bei Goslar nach einer dreimaligen Haufenröstung, welche bereits oben (S. 444) beschrieben ist, und nach der Auslaugung des bei der Röstung gebildeten Zinksulfates aus

einem Theile des Röstgutes in den gleichfalls oben (S. 500) beschriebenen neueren Schachtöfen auf silberhaltiges Blei verschmolzen.

Im grossen Durchschnitte besteht das Erzgemenge aus:

9	%	Bleioxyd,
25	-	Zinkoxyd,
25	-	Eisenoxyd,
5	-	Schwefel (zum Theil in der Form von Schwefelsäure),
20	-	Schwerspath,
0,75	-	Kupfer,
0,015	-	Silber.

Zur Verschlackung des Zinks wird basische Eisenschlacke von Oker zugesetzt. Auf 100 G.-Th. geröstete Erze setzt man 40 G.-Th. eisenhaltige Schlacke von Oker, 30 bis 50 G.-Th. Schlacke von der eigenen Arbeit und 10 G.-Th. Kalkstein. Das Erz besteht aus nicht ausgelaugtem Stück-erz und aus ausgelaugtem Röstklein in angemessenen Verhältnissen. Die Windpressung beträgt 30 bis 35 mm Quecksilbersäule bei 5 bis 6 Formen von je 5 cm Rüsseldurchmesser. In 24 Stunden werden 8 bis 10 t Erz durchgesetzt bei 20 % Koksverbrauch. Man erhält Werkblei mit 0,10 % Silbergehalt. Das Kupfer geht als Stein in die Schlacke. Die reiche (unreine) Schlacke, welche 2 % der Gesamt-Schlackenmenge ausmacht, enthält 5 bis 7 % Blei in der Form von Stein. Dieselbe wird einer einmaligen Haufenröstung unterworfen und dann zusammen mit Ofenbruch, basischen Eisenschlacken von Oker und Schlacken von der eigenen Arbeit auf Werkblei verschmolzen. Auf 100 t Schlacken und Ofenbrüche setzt man gegen 45 t Schlacken und 5 t Kalkstein. Ausser Werkblei erhält man eine gewisse Menge unreiner Schlacke, welche wieder in der nämlichen Weise behandelt wird, und absetzbare Schlacke.

Die absetzbare Schlacke enthält  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  % Blei.

Die Zusammensetzung derselben ist die nachstehende:

Kieselsäure	16,90 %
Eisenoxydul	35,05 -
Zinkoxyd	19,64 -
Baryumsulfat	10,24 -
Thonerde	6,31 -
Kalkerde	6,05 -

Eine Schlacke aus dem Jahre 1887 hatte die nachstehende Zusammensetzung:

Si O <sub>2</sub>	12,87	Zn	20,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,12	Pb	0,77
Ba O	23,40	Cu	0,87
Ca O	2,10	Mn	1,48
Mg O	0,72	S	6,40
Fe O	20,64		

Der aus den Oefen entweichende zinkhaltige Flugstaub wird in Cänälen und Kammern aufgefangen. Derselbe enthält erhebliche Mengen von Blei und wird deshalb mit Schwefelsäure behandelt, welche das Zink auflöst und das Blei als Oxyd und Sulfat zurücklässt. Das letztere wird beim Erzschnmelzen zugesetzt.

### Freiberg.

Auf den Hüttenwerken bei Freiberg, der Muldenhütte und der Hütte zu Halsbrücke wird die Röst- und Reductionsarbeit in der Weise ausgeführt, dass man mit den gerösteten Bleierzen auch Silbererze und silberhaltige Kupfererze verschmilzt, um den grössten Theil des Silbers im Werkblei, das Kupfer und einen anderen Theil des Silbers in einem Stein anzusammeln. Die nachstehenden Angaben beziehen sich auf die Jahre, in welchen man noch nicht auf die Verhüttung eines Theiles ausländischer Erze angewiesen war, wie es zur Zeit der Fall ist. Durch den hohen Zink-, Zinn- und Antimongehalt der ausländischen Erze hat sich die Erzbeschickung verschlechtert und dadurch einen nachtheiligen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Oefen ausgeübt.

Die Bleierze enthalten 15 bis 80% Blei. Die Erze mit 15 bis 30% Blei werden als bleiische Erze, die Erze mit 30 bis 80% Blei als Glanze bezeichnet. Im Durchschnitte enthalten die Bleierze 40% Blei und 0,35% Silber.

Der Silbergehalt der Erze, welche gemeinschaftlich mit den Bleierzen verarbeitet werden, geht von 0,005% bis zu mehreren Procenten Silber. Diese Erze sind

1. Kupfererze mit 1 bis 10% Kupfergehalt.
2. Zinkblenden. Die Blenden mit mehr als 25% Zinkgehalt werden für sich auf Zink verarbeitet. Die silberhaltigen Rückstände der Zink-Destillation werden gemeinschaftlich mit den Bleierzen verschmolzen.

Die Blenden mit weniger als 26% Zinkgehalt werden mit den Bleierzen geröstet und geschmolzen.

3. Arsenkies und Schwefelkies mit wechselnden Mengen von Silber.
4. Dürrerze. Hierunter versteht man eigentliche Silbererze von quarziger, kiesiger oder quarzig-kiesiger Beschaffenheit, in welchen nur der Silbergehalt bezahlt wird.

Ein Theil der gedachten Erze wird vor der Röstung in Fortschaufelungsöfen von einem Theile des Arsens und Schwefels befreit, welche Körper in der Gestalt von Arsen, von Arsenverbindungen und von Schwefelsäure gewonnen werden.

Der silberhaltige Arsenkies wird zur Gewinnung von Arsen (Fliegenstein) in Thongefässen, sogen. Krügen, welche in einem Galeerenofen liegen, erhitzt. Hierbei wird das Arsen ausgetrieben und sammelt sich in Krystallen in den Vorlagen an.

Die Erze, welche Gemenge von Arsenkies und Schwefelkies darstellen (20 bis 30 % Schwefel, 10 bis 15 % Arsen), werden zur Herstellung von Schwefelarsen (Rothglas) in Thongefässen erhitzt.

Die schwefelhaltigen Rückstände von der Rothglasfabrication werden geröstet, um die hierbei entweichende Schweflige Säure auf Schwefelsäure zu verarbeiten.

Alle Erze, deren Schwefelgehalt so gross ist, dass die Röstgase derselben zur Herstellung von Schwefelsäure geeignet sind (mit 25 % und mehr Schwefel und unter 10 % Arsen), sowie die Abbrände von der Rothglasfabrication, welche letzteren noch einen erheblichen Theil Schwefel enthalten, werden in Kilns bzw. das Erzklein in Schüttöfen (Gerstenhöfer-Oefen) und Muffelöfen vorgeröstet. Da die Erze gewisse Mengen von Arsen enthalten, so entweicht bei der Röstung ausser der Schwefligen Säure auch ein Theil des Arsens als Arsenige Säure. Die letztere wird vor dem Eintritt der Schwefligen Säure in die Bleikammern in grossen, aus Bleiblech hergestellten Flugstaubkammern aufgefangen und auf reine Arsenige Säure (Arsenmehl und Weissglas) verarbeitet.

Aus den rohen und aus den in der gedachten Weise vorbereiteten Erzsorten wird eine Röstbeschickung für den Fortschaufelungssofen hergestellt. Dieselbe besteht aus rohen Bleierzen, Dürrerzen und Kupfererzen, aus den gedachten vorbereiteten Erzen, aus gewissen silber- und bleihaltigen Abfällen und aus Flugstaub.

Sie wird so zusammengesetzt, dass sie im Durchschnitte 20 bis 30 % Blei, 20 % Schwefel, 20 bis 25 % Kieselsäure und nicht über 10 % Zink enthält. Der Kupfer- und der Silbergehalt derselben schwanken je nach den zur Verfügung stehenden Erzsorten. Im Allgemeinen beträgt der Silbergehalt 100 bis 150 g in 100 kg der Beschickung. Durch die Röstung im Fortschaufelungssofen wird der Schwefelgehalt auf 3 bis 5 % herabgebracht. Dieser Rückhalt an Schwefel ist erforderlich, um das Kupfer in einen Stein überzuführen. Die Fortschaufelungsöfen besitzen 13,20 m Heerdlänge, 3,25 m Heerdbreite, 3 m Länge der Feuerung und 0,54 m Breite derselben sowie 0,80 m Breite der Feuerbrücke. (Siehe Zeichnung und Beschreibung S. 454.) Die Röstung wird als Schlackenröstung geführt. Hierbei soll noch vorhandenes Schwefelzink durch ein sich bildendes Doppelsilicat von Blei und Eisen aufgelöst werden. Die Erzposten besitzen 1,5 t Gewicht und werden in Zeiträumen von je 3 Stunden aufgegeben bzw. vorgerückt und ausgezogen. In 24 Stunden werden 9 bis 12 t Erz bei 25 % Steinkohlenverbrauch durchgesetzt. Der Ofen ist in der Schicht mit 6 Mann belegt.

Das Verschmelzen der gerösteten Erze erfolgt in den oben beschriebenen Schachtöfen. Die Höhe von der Hüttensohle bis zur Gicht beträgt 8 bis 8,5 m, der Durchmesser in der Formebene 1,5 m, an der Gicht 2 m, die Zahl der Formen 12. Die Windpressung beträgt bis 23 mm Quecksilbersäule.

Die Beschickung setzt man aus gerösteten Erzen und Schlacken der Erzarbeit zusammen. Die letzteren sind leichtflüssig und hinreichend eisenhaltig, um den Zinkgehalt der Erze aufzunehmen. Das zur Zerlegung der unzersetzten Schwefelmetalle erforderliche Eisen ist als Oxyd in den abgerösteten kiesigen Erzen enthalten. Auf Muldenhütte besteht die Beschickung aus Erz und 90% Schlacke. In 24 Stunden werden 30 t Erz bei einem Koksaufwande von 5,5 t durchgesetzt.

Die Ofen-Campagnen dauern trotz des Zinkgehaltes der Beschickung mehrere Jahre.

In der nämlichen Weise wie auf der Muldenhütte wird der Betrieb auf der Halsbrücker Hütte bei Freiberg geführt.

Ueber die Schachtöfen der Muldener Hütte siehe S. 489, über die Entwicklung und Leistung der Freiburger Schachtöfen vom Wellner'schen Ofen an S. 497.

Die Zusammensetzung der Schlacke ist bereits oben (S. 470) angeführt worden. Dieselbe wird wegen ihres bis 6% betragenden Bleigehaltes nicht abgesetzt, sondern gemeinschaftlich mit dem bei dem Erzschnmelzen gefallenen Stein einem besonderen Schlackenschmelzen unterworfen.

Das Werkblei, welches bis 1% Silber enthält, geht zur Entsilberung.

Der bei dem Erzschnmelzen fallende Bleistein enthält 15 bis 20% Blei, 8—14% Kupfer und 0,14 bis 0,20% Silber. Derselbe wird nach vorgängiger Röstung in Kilns und darauf folgender Röstung in Wellner'schen Stadeln gemeinschaftlich mit der Erzschnlacke unter Zuschlag von bleisohen Vorschlägen und kieselsäurehaltigen Materialien auf Werkblei und einen Kupferstein verschmolzen. Bei hinreichendem Kupfergehalte des Bleisteins (10%) erhält man einen für die Verarbeitung im Flammofen geeigneten Kupferstein, andernfalls wird der Kupferstein zum Herabziehen seines Bleigehaltes geröstet und nochmals im Schachtöfen geschmolzen.

Zuweilen fällt beim Erzschnmelzen auch Speise. Dieselbe besteht hauptsächlich aus Arseneisen mit Nickel, Kobalt, Kupfer, Blei und etwas Silber. Dieselbe wird, sobald sich eine hinreichende Menge davon angesammelt hat, auf Nickel- und Kobaltspeise verarbeitet, welche zur weiteren Verarbeitung an Blaufarbenwerke abgegeben wird.

Die Erzschnlacke und der bei der Erzarbeit gefallene Stein werden der sogen. „Schlackenarbeit“ in Oefen von der nämlichen Einrichtung wie die Erzschnmelzöfen unterworfen.

Vor dem Verschmelzen wird der Bleistein in Kilns und nach der Kilnröstung in Wellner'schen Stadeln geröstet. Der Schwefelgehalt desselben wird durch die Röstung auf 5—8% heruntergebracht.

Die Beschickung wird aus Erzschnlacke, geröstetem Stein, bleihaltigen Vorschlägen, kieselsäurehaltigen Materialien und erforderlichen Falles etwas rohem Stein zur Regulirung des Schwefelgehaltes der Beschickung zusammengesetzt. Zeitweise bestand dieselbe auf Muldenhütte aus:

300 kg Erzschlacken  
 200 - geröstetem Stein  
 4 - Vorschlägen  


---

 504 kg Beschickung,

welche mit 35 kg Koks geschmolzen wurden. In 24 Stunden wurden 60 t Beschickung durchgesetzt.

Man erhält von dieser Arbeit Werkblei (mit 0,40 bis 0,70% Silber) und einen Stein, Kupferbleistein oder Schlackenstein genannt, mit 24 bis 30% Kupfer, 5—8% Blei und 0,08 bis 0,16% Silber sowie Schlacken.

Das Werkblei geht zur Entsilberung. Der Stein wird auf eisenfreien totgerösteten Kupferstein verarbeitet, welcher durch Behandeln mit Schwefelsäure in Kupfervitriol und einen silberhaltigen Rückstand verwandelt wird (siehe Silber).

Die Schlacke enthält 0,0015% Silber und 1,5% Blei. Ein Theil derselben mit höheren Blei- und Silbergehalten wird einem zweiten Schlackenschmelzen in den nämlichen Oefen wie die Erzöfen unterworfen. Man setzt zu den Schlacken nur eine geringe Menge bleihaltiger Vorschläge.

Die Beschickung auf Muldenhütte bestand zeitweise aus

300 kg reichen Schlacken  
 3 - Vorschlägen  


---

 303 kg Beschickung,

welche mit 35 kg Koks geschmolzen wurde. In 24 Stunden wurden 36 t Beschickung durchgesetzt.

Ausser Werkblei, welches zur Entsilberung geht, erhält man absetzbare Schlacke mit 29% Kieselsäure, 37% Eisenoxydul, 9—11% Zink, 1,5% Blei und 0,009 bis 0,0015% Silber.

Beim Verschmelzen der Steine tritt häufig eine Bildung von Speise ein, welche letztere Eisen, Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt und Silber enthält. Dieselbe wird geröstet und dann mit Schlacken im Schachtofen auf Werkblei, Stein und eine zweite Speise verschmolzen. Die letztere wird nochmals geröstet und geschmolzen und liefert dann eine Speise mit 0,05% Silber, 15 bis 20% Nickel und Kobalt und 20% Kupfer, welche an die Sächsischen Blaufarbenwerke verkauft wird.

Auf der Hütte zu

#### Mechernich

werden sogen. Knottenerze aus dem bunten Sandstein verhüttet. Dieselben stellen einen mit Bleiglanzkörnern bis Erbsengrösse durchsetzten Sandstein dar, welcher auch stellenweise Bleicarbonat enthält.

Die Erze werden in Fortschauafelungsöfen der Schlackenröstung unterworfen, wodurch ihr Schwefelgehalt auf 0,6 bis 0,7% heruntergebracht wird. Die Zusammensetzung der gerösteten Erze ist die nachstehende:

Pb	62,08
Cu	0,14
Sb	0,08
Fe	0,56
Ca O	1,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,24
Si O <sub>2</sub>	22,77
S	0,60.

Die gerösteten Erze werden mit eisenhaltigen Zuschlägen (Puddelschlacke, Rotheisenstein) und Kalkstein beschickt in Schachtöfen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt verschmolzen. Ausser Werkblei, welches zur Entsilberung geht, erhält man eine geringe Menge Stein. Derselbe wird, sobald sich eine hinreichende Menge davon angesammelt hat, in Stadeln geröstet und dann für sich auf Blei geschmolzen. Die Schlacke enthält 33% Kieselsäure, 37% Eisenoxydul, 21% Kalk, 8% Thonerde und 0,3 bis 0,5% Blei. Enthält sie mehr als 0,7% Blei, so geht sie in die Schmelzarbeit zurück.

Auf der Hütte zu

#### Altenau im Oberharz

findet zeitweise die Röst- und Reduktionsarbeit auf Bleiglanze mit 11 bis 13% Quarz Anwendung.

Das Erz wird in Fortschaufelungsöfen (von 19 m Länge und 3 m Breite i. L. mit 14 Arbeitsöffnungen an jeder Seite) der Schlackenröstung unterworfen. In 24 Stunden werden 4 Posten von je 1,4 t Erz von 2 mm Korngrösse durchgesetzt. Auf 1 t Erz werden 0,18 t Steinkohle verbraucht. In 12 Stunden ist der Ofen mit 4 Mann belegt.

Das Röstgut wird in dem oben (S. 503) beschriebenen Raschette-Ofen bei 18—24 mm Quecksilbersäule Windpressung mit Kiesabbränden, geröstetem Stein und Schlacken von der nämlichen Arbeit auf Werkblei und einen silberhaltigen Kupferstein verschmolzen.

In 24 Stunden setzt man 10 t Erz bei einem Brennstoffverbrauch von 32—34 t Koks auf 100 t Erz durch. Die Belegschaft eines Ofens in der 8 stündigen Schicht besteht aus 2 Schmelzern, 2 Vorläufern und 2 Schlackenläufern.

Man erhält Werkblei, welches zur Entsilberung geht, und einen Stein, welcher in Kilns geröstet und so lange wieder beim Erzschnmelzen zugesetzt wird, bis sich sein Kupfergehalt auf 12% angereichert hat. Als dann wird er auf Kupfer und Silber verarbeitet. Die Schlacke enthält 31,86% Kieselsäure, 0,18% Kupfer, 6,02% Zinkoxyd, 30,03% Eisenoxydul und einen problemässigen Bleigehalt von 0,50 bis 0,75%. Schlacken über 0,75% Bleigehalt gehen in die Arbeit zurück.

## In Przibram in Böhmen

verarbeitet man silberhaltige, blendige Erze nach der Röst- und Reductionsarbeit. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Erze aus den Jahren 1878 und 1881 war nach Dietrich die nachstehende:

	1878	1881
Schwefelblei	58,88	51,72
Schwefelzinn	—	0,03
Schwefelzink	7,59	11,00
Schwefelsilber	0,353	0,33
Pyrit	3,43	—
Arseneisen	1,02	0,63
Schwefelantimon	1,72	1,10
Schwefelkupfer	0,09	0,90
Eisencarbonat	7,61	10,49
Mangancarbonat	1,46	1,69
Calciumcarbonat	2,67	2,38
Magnesiumcarbonat	1,55	1,22
Thonerde	1,82	2,50
Kieselsäure	11,96	13,90

Die Erze werden auf 50 % Bleigehalt gattirt und in den oben (S. 452) beschriebenen Fortschaufelungsöfen auf 1 % Schwefelgehalt abgeröstet. Alle 6 Stunden werden 1000 kg ausgezogen, so dass in 24 Stunden 4 t abgeröstet werden. Auf 100 t Erz werden 35 bis 38 t eines Gemenges von Steinkohle und Lignit verbraucht.

Die Erze werden mit eisenhaltigen Zuschlägen und Kalkstein beschickt in den oben (S. 499) beschriebenen Rundöfen bei einer Windpressung von 40 mm Quecksilbersäule (bei 60 mm Durchmesser jeder der 8 Düsen) verschmolzen.

In 24 Stunden werden gegen 22 t Erz (bzw. 31 t Erzbeschickung) durchgesetzt. Auf 100 t Erz werden gegen 16,39 t Koks und 56,13 Hectoliter Holzkohle verbraucht.

Das erhaltene Werkblei, welches 0,44 % Silber enthält, geht zur Entsilberung. Der Stein, welcher nur in sehr geringer Menge fällt, wird nach vorgängiger Röstung in Stadeln beim Erzschnmelzen zugesetzt. Die Schlacken, welche unter 1,5 % Blei und 0,0023 % Silber enthalten, werden abgesetzt. Die Schlacken mit höheren Metallgehalten werden beim Erzschnmelzen zugesetzt.

Auf den Werken der Omaha and Grant Smelting and Refining Company bei

## Denver im Staate Colorado

werden silber-, zink- und kupferhaltige Bleierze der Röst- und Reductionsarbeit unterworfen. Im grossen Durchschnitte enthalten die Erze 14 %

Blei, 60—75 Unzen Silber zur t, 7 bis 10% Zink und geringe Mengen von Kupfer. Reiche Bleiglanze unter 12% Zink werden nicht geröstet, sondern beim Verschmelzen des Röstgutes in Schachtöfen zugesetzt.

Die Röstung wird in den oben (S. 455) beschriebenen amerikanischen Fortschaufelungsröstöfen mit Schmelzheerd als Schlackenröstung ausgeführt. In 24 Stunden werden 11 t Erz bis auf 8% Schwefel abgeröstet bzw. geschmolzen. Der Steinkohlenverbrauch hierbei beträgt 3 t. Die Belegschaft beträgt 3 Mann in der Schicht.

Das Verschmelzen des Röstgutes geschieht in den oben (S. 507) beschriebenen Schachtöfen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt, water-jacket um die Schmelzzone und Arents'schem Stich.

Die Beschickung bestand zeitweise aus

250 pounds (Pfund engl.) geröstetem Erz,
80 - geröstetem Stein von der nämlichen Arbeit,
70 - oxydischem Eisenerz von Leadville (mit 5—10 Unzen Silber zur t und 20% Mangan),
115 - Kalkstein,
180 - Schlacke,
120 - Koks,
20 - Holzkohle.

Man setzte in 24 Stunden 60 t derselben bzw. 40 t Erz durch. Der Brennstoffverbrauch betrug 30% Koks bzw. 50% Holzkohle vom Erzgewicht. Die Windpressung war hierbei 32 mm Quecksilbersäule.

Man erhielt Blei mit 300—400 Unzen Silber und 3—4 Unzen Gold zur t, mit 2% Kupfer und 1—2% Antimon. Dasselbe wurde nach vorgängiger Raffination der Entsilberung bzw. Entgoldung unterworfen.

Ausserdem erhielt man einen Stein mit 6% Kupfer, 8% Zink, 4 bis 5% Blei und 60 Unzen Silber zur t, sowie eine Schlacke mit  $1\frac{1}{4}$  Unzen Silber zur t,  $\frac{2}{10}$ % Blei und 8% Zinkoxyd.

Der Stein wird in Fortschaufelungsöfen geröstet. In denselben setzt man bei 2 Mann Belegschaft in der Schicht in 24 Stunden  $7\frac{1}{2}$  t Stein bei einem Brennstoffaufwand von 3 t Steinkohlen durch.

Der geröstete Stein wird mit den beim Abstechen der flüssigen Schlacke aus den Schlackentöpfen erhaltenen Schlackenschaalen in Schachtöfen mit Spurofenzustellung auf Kupferstein und Werkblei verschmolzen. Abgesehen von der Zustellungsart sind die Steinöfen ebenso eingerichtet wie die Erzöfen.

Die Beschickung bestand zeitweise aus:

600 pounds (Pfund) Schlackenschaalen (Shells),
300 - geröstetem Stein,
30 - quarzigen Erzen,
120 - Koks,
20 - Holzkohlen.

In 24 Stunden wurden 104 t Beschickung in einem Ofen durchgesetzt.

Das Blei enthielt 600 Unzen Silber zur t, und ging zur Entsilberung.

Der Stein enthielt 20% Kupfer, 4% Blei und 100 Unzen Silber zur t. Derselbe wurde in Omaha auf Kupfer, Silber und Blei verarbeitet.

Die Schlacke wird durch Abstechen aus den Schlackentöpfen in absetzbare Schlacke und Schaaln geschieden. Die letzteren werden beim Verschmelzen der Erze bzw. des gerösteten Steins zugesetzt.

#### Pennsylvania Smelting Works, Utah.

Auf den Pennsylvania Smelting Works besitzen die Schmelzöfen einen rechteckigen Horizontalquerschnitt von 140 Zoll Länge und 45 Zoll Breite. Die Höhe des Ofens von der Formebene bis zur Gichtebene beträgt 20 Fuss. Die Zahl der Formen beträgt 14. Der Rüsseldurchmesser derselben ist  $3\frac{1}{2}$  Zoll. Die Windpressung beträgt 36 bis 40 Unzen. Die Beschickung bestand 1896 aus 400 G.-Th. Carbonat-Erzen, 200 G.-Th. gerösteten Erzen, 300 G.-Th. kieseligen Erzen, 600 G.-Th. kalkigen und eisenhaltigen Zuschlägen und 250 G.-Th. Schlacke. Der durchschnittliche Bleigehalt derselben war 18 bis 20%. Der Koksuzusatz betrug  $11\frac{1}{2}$ % vom Gewicht der Beschickung. In 24 Stunden wurden 130 bis 160 t Beschickung durchgesetzt. Ausser Werkblei erhielt man Stein mit 12% Blei, 12% Kupfer und 40 Unzen Silber per t. Die Schlacke enthielt 30 bis 36% Kieselsäure, 30 bis 33% Eisenoxydul und Manganoxydul, 18 bis 23% Kalk und Magnesia, 3 bis 4% Thonerde, 3 bis 5% Zinkoxyd,  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$ % Blei und 0,6 bis 0,8 Unzen Silber per t. Der Flugstaub enthielt 20 bis 25% Blei und 20 bis 25 Unzen Silber per t.

#### Die Röst- und Reductionsarbeit in Spanien.

Auf den spanischen Hüttenwerken in den Provinzen Murcia, Almeria und Jaen findet die Röst- und Reductionsarbeit, welche vielfach an die Stelle der dort üblichen Niederschlagsarbeit getreten ist, häufig Anwendung.

Die Erze, welche zum Theil erhebliche Mengen von Silber enthalten, werden in einheerdigen Fortschaufelungsöfen geröstet und dann in Schachtöfen verschmolzen. Auf einigen Werken (Mazarron, San Jacinto bei Garucha, Aguilas) sind neuere grosse Oefen mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt und Eisenblechmantel vorhanden; auf den meisten Werken aber stehen 3förmige, sogen. „Castilianische“ Gebläseschachtöfen in Anwendung. Die letzteren haben die Zugschachtöfen, welche früher allgemein üblich waren, mehr und mehr verdrängt. Ausserdem stehen aber noch einförmige und zweiförmige Oefen von quadratischem, rechteckigem oder rundem Horizontalquerschnitt in Anwendung. Die Gestalt des Ofens ist bei den dreiförmigen castilianischen Oefen cylindrisch.

Zu Mazarron<sup>1)</sup> sind neuere Ofen mit kreisrundem und mit ovalem Horizontalquerschnitt im Betriebe. Dieselben sind als Sumpfföfen zugestellt. Die Rundöfen haben in der Formebene 6 Fuss (englisch) und in der Gichtebene 9 Fuss Durchmesser; die Entfernung zwischen Form und Gichtebene beträgt 18 Fuss. Die Zahl der Formen pro Ofen beträgt 8. Die Rüsselweite beträgt 2 Zoll, der Winddruck 6 Unzen. Der ovale Ofen ist in der Formebene 10 Fuss lang und 6 Fuss breit. Die Höhe desselben beträgt 29 Fuss. Die Zahl der Formen ist 16. Der Wind wird durch Root-Gebläse geliefert. Die Beschickung besteht aus 100 t geröstetem Bleierz, 12 bis 15 t alten Eisenschlacken, 25 bis 35 t Eisenerzen, 20 bis 25 t Kalkstein und 40 bis 50 t Schlacken von der eigenen Arbeit. In einem Rundofen werden in 24 Stunden 110 t Beschickung bzw. 50 bis 55 t Erz, im ovalen Ofen 140 t Beschickung bzw. 65 bis 70 t Erz durchgesetzt. Die Schlacke enthält 31,94 % Si O<sub>2</sub>, 2,57 % Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 35,42 Fe O, 1,52 Mn O, 1,91 Zn O, 20,42 Ca O, 0,78 Mg O, 0,45 K<sub>2</sub> O, 0,34 Na<sub>2</sub> O, 1,88 Pb, 0,54 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,001 Ag, 1,45 S.

Zur Zeit wird der Prozess von Huntington und Heberlein in Mazarron eingeführt.

Auf der Hütte zu

#### Pertusola bei Spezzia in Italien<sup>2)</sup>

werden die gerösteten, vorwiegend aus Sardinien stammenden Bleierze in einem Ofen von 7 m Höhe und 2,30 m Durchmesser an den Düsen verschmolzen. Die letzteren liegen in 2 Ebenen. Ihre Gesamtzahl beträgt 15. Man soll durch diese Lage der Düsen eine grössere Hitze in der Schmelzzone, eine Ersparniss an Koks und eine grössere Leistungsfähigkeit des Ofens erzielen. In 24 Stunden werden 215 t Beschickung durchgesetzt. Der Koksverbrauch beträgt 8,05% vom Gewichte der Beschickung. Aus 100 t Beschickung erhält man 33,75 t Werkblei. Die erzeugte Schlacke ist zusammengesetzt wie folgt.

Si O <sub>2</sub>	26,70%
Fe O	32,95 -
Zn O	12,88 -
Ca O	19,71 -
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,10 -
Mg O	1,80 -
Pb O	1,16 -
S	1,03 -
Ag	0,009%

Zur Zeit ist der Prozess von Huntington und Heberlein zu Pertusola im Betriebe.

<sup>1)</sup> Collins l. c. S. 227.

<sup>2)</sup> Mittheilungen von Herrn Director Heberlein in Pertusola.

Port Adelaide in Australien<sup>1)</sup>.

Auf den Werken der Broken Hill Block 14 Company zu Port Adelaide werden von den Aufbereitungsanstalten dieser Gesellschaft in Broken Hill erhaltene Schliche mit 55 bis 60% Blei, 25 bis 30 Unzen Silber per t und 8 bis 10% Zink sowie Schlämme mit 30 bis 35% Blei, 20 bis 25 Unzen Silber per t und 15 bis 20% Zink zusammen mit kieseligen und eisenhaltigen Bleicarbonaten verarbeitet. Schliche und Schlämme werden vereinigt in Fortschaufelungsöfen auf 7 bis 10% Schwefel bis zur beginnenden Sinterung abgeröstet. Die Länge des Heerdes beträgt 40 Fuss, die Breite 17 Fuss, die Gesamtmfläche desselben 680 Quadratfuss. Das Gewicht eines Einsatzes beträgt 2760 lbs, die Zahl der in 24 Stunden verarbeiteten Einsätze 9, das gesammte Durchsetzquantum in 24 Stunden 24 840 lbs, die Gesammtmenge der im Ofen befindlichen Erzmasse 8280 lbs, die Zeit der Verarbeitung eines Einsatzes 8 Stunden; der Verbrauch an Brennstoff (Steinkohle) beträgt 18 bis 20% vom Gewichte der Erze.

Die Erze werden in rechteckigen Schachtöfen von 160 Zoll Länge und 60 Zoll Tiefe in der Formebene verschmolzen. Die Entfernung zwischen Gichtebene und Formebene beträgt 14 Fuss 8 Zoll. Die Zahl der Formen ist 18. Die Rüsselweite derselben beträgt 3½ Zoll. Die Windpressung beträgt 12 bis 14 Unzen. Die Beschickung besteht aus 250 G.-Th. Bleicarbonat enthaltenden Erzen, 850 G.-Th. gerösteten Erzen, 400 bis 500 G.-Th. kieseligen und eisenhaltigen Zuschlägen, 100 bis 200 Kalkstein, 200 bis 250 Schlacke. Der Bleigehalt der Beschickung beträgt 20 bis 30%. Der Koks Zusatz beträgt 11% vom Gewicht der Beschickung.

In 24 Stunden werden in einem Ofen 95 bis 110 t Beschickung verschmolzen. Die Schlacke enthält 23,5 bis 26% Kieselsäure, 32 bis 34% Eisenoxydul und Manganoxydul, 13 bis 15% Kalk und Magnesia, 2 bis 4% Thonerde, 15 bis 20% Zinkoxyd, 2½ bis 3½% Blei und 1 Unze Silber per t. Der Flugstaub enthält 25 bis 60% Blei.

## Das Verfahren von Ferraris.

Dieses Verfahren steht in der Mitte zwischen der Röst- und Reducionsarbeit und der Röst- und Reactionsarbeit. Nach demselben werden<sup>2)</sup> Erze ungeröstet mit Kohle im Gebläse-Schachtöfen, auf dessen Sohle sich flüssiges Blei befindet, niedergeschmolzen. Auf dem Bleibad sammeln sich die geschmolzenen Sulfide an. Die Entschwefelung der letzteren erfolgt durch Einführung eines Luftstromes von 1 Atmosphäre Ueberdruck (vermittelt ein gusseisernes Rohr oder auch vermittelt zweier durch ein Querrohr verbundener Eisenrohre) in das flüssige rothglühende Blei. Das Blei wird zum Theil in Bleioxyd verwandelt, und dieses wirkt auf

<sup>1)</sup> Collins l. c. S. 228.

<sup>2)</sup> Deutsches Reichs-Patent vom 23. August 1898 No. 102 754.

das Schwefelblei so ein, dass sich Blei unter Entwicklung von Schwefliger Säure ausscheidet. Der Ofen ist als Tiegelofen zugestellt und mit einem Bleibrunnen versehen. Der Heerd des Ofens ist mit Kesselblech gepanzert und mit Chamottesteinen ausgemauert. Die Pressluft wird periodisch und zwar jedes Mal so lange durch das Bleibad hindurchgeleitet, bis das aus dem Bleibrunnen austretende Blei die Regenbogenfarben des raffinierten Bleis zeigt. Alsdann wird die Einführung der Pressluft so lange eingestellt, bis eine neue Sulfidschicht auf dem Blei vorhanden ist.

Als Vortheile des Verfahrens werden angegeben: Wegfall der Röstung, geringer Brennstoffverbrauch in Folge der Ausnutzung der durch die Oxydation des Schwefels entwickelten Wärme, Vermeidung der Bildung von Bleistein.

Das Verfahren lässt sich auch bei der Verarbeitung gerösteter Bleierze zur Vermeidung der Bildung von Bleistein anwenden.

Dasselbe steht mit Erfolg auf der Hütte zu Monteponi auf der Insel Sardinien in Anwendung. Man verschmilzt daselbst die Erze ungeröstet. Der Schachtofen, welcher äusserlich mit Wasser berieselt wird, setzt in 24 Stunden 70 bis 80 t Beschickung (ein Gemenge von Erz, Koks, Limonit und Kalkstein) bei einem Verbrauche von 6,5 bis 7 t Koks durch.

### Die Niederschlagsarbeit.

Die Niederschlagsarbeit bezweckt die Ausscheidung des Bleis aus Schwefelblei durch Eisen, welches letztere sich bei einer gewissen Temperatur mit dem Schwefel des Schwefelbleis verbindet.

Die Zersetzung des Schwefelbleis durch Eisen geht aber erst in hoher Temperatur vor sich und ist nicht vollständig, weil sich stets ein Theil des Schwefelbleis mit dem bei der Zersetzung entstandenen Schwefel-eisen zu Schwefel-eisen-Schwefelblei, dem sogen. „Bleistein“, verbindet. Dieser Bleistein ist um so ärmer an Blei, je höher die Temperatur bei der Zersetzung war.

Das Eisen setzt man entweder als Metall oder in der Gestalt von eisenhaltigen Zuschlägen zu. Bei der Anwendung von Flammöfen und von niedrigen Schachtöfen mit verticaler Begichtung muss das Eisen als Metall zugesetzt werden. Bei höheren Schachtöfen mit horizontaler Begichtung wendet man mit Vortheil anstatt des metallischen Eisens Oxyde und basische Silicate desselben an (wie Brauneisenstein, Rother-eisenstein, Spatheisenstein, Kiesabbrände, gerösteten Bleistein, Puddelschlacken, Frischschlacken, Schweißofenschlacken). Aus den Oxyden bzw. basischen Silicaten wird im Ofen Eisen reducirt und wirkt als solches kräftig zerlegend auf das Schwefelblei ein.

Von fremden Beimengungen der Erze wirken Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen nachtheilig ein, indem dieselben zum grössten Theile durch das Eisen zersetzt werden und dadurch einen un-

nützen Eisenverbrauch veranlassen, auch ein Theil der ausgeschiedenen Metalle derselben in das Blei übergeht und dasselbe verunreinigt.

Kupferkies und Schwefelkies nehmen noch einen Theil Eisen auf und vermehren die Menge des Steins. Zinkblende wird zum Theil durch Eisen unter Ausscheidung von Zinkdämpfen zersetzt, zum Theil geht sie in den Stein und in die Schlacke über und ruft die bei der Röst- und Reductionsarbeit dargelegten Uebelstände hervor.

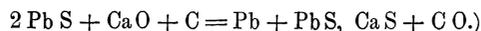
Schwefelantimon wird durch das Eisen zersetzt, indem das Antimon unter Bildung von Schwefeleisen ausgeschieden und in das Blei übergeführt wird. Bei überschüssigem Eisen entsteht auch eine Legirung (Speise) von Antimon und Eisen.

Schwefel-Arsen giebt seinen Schwefelgehalt sowohl wie seinen Arsengehalt an das Eisen ab. Bei einem grösseren Gehalte von Arsen entstehen Speisen, welche auch Kupfer, Blei und Silber aufnehmen.

Nur Schwefelkupfer und Schwefelsilber wirken nicht nachtheilig bei der Niederschlagsarbeit ein. Das Schwefelkupfer kann zwar auch durch Eisen bis zu einem bestimmten Grade zerlegt werden, geht aber, sobald es nicht im Ueberschusse vorhanden ist, unzerlegt in den Stein über. Das Schwefelsilber wird durch Eisen sowohl wie durch Blei zerlegt und wird zum grössten Theile vom Blei aufgenommen. Ein anderer Theil von Schwefelsilber geht unzerlegt in den Stein über. Denkt man sich das Silber des Steins an das in demselben enthaltene Blei gebunden, so findet man das letztere bei Weitem silberreicher als das metallisch ausgeschiedene Blei. Da zu einer solchen Anreicherung des Silbers im Blei des Steines aber keinerlei Grund vorliegt, so muss ein Theil des Silbers vom Schwefeleisen des Steins aufgenommen worden sein. Dies stimmt auch mit der Thatsache überein, dass Schwefeleisen und Schwefelsilber sich leicht mit einander verbinden.

Von sonstigen fremden Körpern sind noch Kalk, Kieselsäure und bleihaltige Zuschläge zu erwähnen.

Kalk, welcher sich öfter in den Erzen findet und manchmal auch absichtlich in nicht zu grosser Menge beim Schmelzen zugeschlagen wird, wirkt direct auf den Bleiglanz gar nicht oder nur höchst unbedeutend ein. (Nach Berthier soll durch Kalk und Kohle aus dem Bleiglanz Blei unter Bildung von Schwefelcalcium, Schwefelblei und Kohlenoxyd ausgeschieden werden nach der Gleichung:



Dagegen scheidet er aus Eisensilicaten Eisenoxydul aus, welches bei Ausführung der Arbeit in Schachtöfen zu Eisen reducirt wird und dann entschwefelnd auf das Schwefelblei einwirkt. Auch scheidet er in hoher Temperatur Bleioxyd aus der Schlacke aus. Die Schlacken selbst werden, wie schon bei der Röst- und Reductionsarbeit erwähnt ist, durch Aufnahme von Kalk strengflüssiger.

Kieselsäure, welche gewöhnlich in den Erzen vorhanden ist, verbindet sich mit den vorhandenen freien Basen sowohl wie mit den Basen zugeschlagener basischer Schlacken zu Silicaten. Bei basischen Erzen müssen zur Verschlackung der Basen Kieselsäure oder saure Silicate oder saure Schlacken zugeschlagen werden.

Bleioxyd und bleioxydhaltige Zuschläge, wie Glätte, Heerd, Abstrich — sowie bleioxydhaltige Erze zersetzen sich, wie bei der Röst- und Reductionsarbeit, mit Schwefelblei in Blei und Schweflige Säure. Ebenso wirken Bleisulfat enthaltende geröstete Erze.

Die gedachten Körper wirken daher günstig bei der Niederschlagsarbeit ein, indem sie das Eisen zum Theil ersetzen.

Die Menge des dem Schwefelblei zuzuschlagenden Eisens wird nach den Erfahrungen am Oberharze so bemessen, dass auf 100 Theile Bleiglanz 20 bis 25 Theile Eisen kommen. Dieses Verhältniss entspricht annähernd dem Verhältniss der Moleculargewichte von Pb S und Fe, welches annähernd wie 100 zu 23,43 ist. Bei geringerem Eisenzusatze wird weniger Blei ausgeschieden, dagegen mehr Blei in den Stein übergeführt. Bei grösserem Zusatze von Eisen tritt nur eine unbedeutende Mehrausscheidung von Blei ein, dagegen wächst der Silbergehalt des Steins mit steigendem Eisengehalte desselben.

Die Temperatur bei der Niederschlagsarbeit muss so hoch gehalten werden, dass der Bleistein nicht über 10% Blei enthält. Zu diesem Zwecke muss die Beschickung den erforderlichen Grad von Strengflüssigkeit besitzen und der Schmelzbetrieb muss in geeigneter Weise in passenden Oefen ausgeführt werden.

Sie lässt sich sowohl in Flammöfen als auch in Schachtöfen ausführen.

Die Ausführung der Niederschlagsarbeit in Flammöfen bedingt die Anwendung von metallischem Eisen als Niederschlagsmittel, sowie einen hohen Brennstoffverbrauch und ist mit erheblichen Bleiverlusten durch Verflüchtigung und Verschlackung verbunden. Sie wird daher nur noch ausnahmsweise in diesen Oefen ausgeführt.

Die Regel ist die Ausführung der Niederschlagsarbeit in Schachtöfen. Dieselben gestatten nicht nur einen billigeren Betrieb als die Flammöfen, sondern auch wegen der in ihnen stattfindenden reducirenden Wirkung den Ersatz des Eisens durch Oxyde oder basische Silicate desselben.

Die Schlacke von der Niederschlagsarbeit muss einen derartigen Grad von Strengflüssigkeit besitzen, dass sie sich dem Bisilicate mehr nähert als dem Singulosilicate. Als Basen derselben sind gewöhnlich Eisenoxydul, Kalk, Magnesia und Thonerde vorhanden.

Der Bleistein, welcher bei der Niederschlagsarbeit fällt, wird geröstet, wodurch das Schwefeleisen desselben in Eisenoxyd verwandelt wird. In diesem Zustande wird er den Erzen als Niederschlagsmittel zugesetzt.

Enthält er grössere Mengen von Kupfer oder hat sich durch seine wiederholte Verwendung als Niederschlagsmittel der Kupfergehalt desselben bis zu einem bestimmten Grade angereichert, so wird er für sich wiederholt geröstet und geschmolzen. Hierdurch wird der Bleigehalt mit einem grossen Theile des Silbergehaltes ausgeschieden, während das Kupfer mit einem Theile Silber als Kupferstein erhalten wird, welcher letztere auf Kupfer und Silber verarbeitet wird.

Die Nothwendigkeit der Anwendung einer hohen Temperatur und die nicht zu vermeidende Bildung von Bleistein sind die Hauptnachteile der Niederschlagsarbeit gegenüber den übrigen Bleigewinnungsmethoden. Die Unterhaltung der hohen Temperatur erfordert einen bedeutenden Brennstoffaufwand und giebt Anlass zur Verflüchtigung von Blei, während die Bildung von Bleistein eine Reihe kostspieliger und mit Metallverlusten verbundener Nacharbeiten zur Ausgewinnung des Kupfers und Silbers aus demselben veranlasst. Trotz der Vortheile der Niederschlagsarbeit — d. i. Wegfall der Erzuröstung und beim Vorhandensein von Silber in den Erzen verhältnissmässig geringe Silberverluste durch Verflüchtigung, ein gutes Bleiausbringen und die Möglichkeit der Gewinnung eines auch nur geringen Kupfergehaltes der Erze — ist dieselbe doch wegen Ueberwiegens der gedachten Nachteile an den meisten Orten durch die Röst- und Reductionsarbeit verdrängt worden. In ihrer Reinheit hat sie sich nur noch unter ganz besonderen localen Verhältnissen, z. B. im Oberharz, aufrecht erhalten. Dagegen findet sie in Verbindung mit dem Schmelzen oxydischer Erze oder in Verbindung mit der Röst- und Reductionsarbeit häufig Anwendung, besonders in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika.

Als Oefen für die Niederschlagsarbeit wendet man gegenwärtig grundsätzlich hohe Oefen mit horizontaler Begichtung an. Bei Anwendung niedriger Oefen und dem damit verbundenen Setzen der Erz- und Kohlensäthe in verticalen Säulen ist eine Reduction des Eisens aus seinen Oxyden nicht zu erzielen. In solchen Fällen muss das Eisen im metallischen Zustande zugeschlagen werden. Man erhielt im Oberharz bei Anwendung niedriger Oefen einen Bleistein mit 20 bis 30 % Bleigehalt, während derselbe bei Anwendung hoher Oefen und horizontaler Begichtung nur 6 bis 12 % Blei enthielt.

Ueber die Einrichtung der Oefen gilt das Nämliche wie für die Oefen der Röst- und Reductionsarbeit. Die Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt leisten auch bei der Niederschlagsarbeit mehr als die Oefen mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt.

Die Erze haben am besten Schlichform, weil die Zersetzung, welche eine unmittelbare Berührung des Eisens mit den Erzen erforderlich macht, in diesem Falle vollständiger ist. Die zerkleinerten Erze bedürfen einer Auflockerung durch Schlackenzuschläge.

Als Brennstoff verwendet man Holzkohlen oder Koks oder Gemenge beider Körper.

Die Windpressung muss nach Möglichkeit niedrig gehalten werden, um die Bildung von Eisensauen aus den eisenhaltigen Zuschlägen zu vermeiden.

#### Die Niederschlagsarbeit im Oberharz.

In grosser Vollkommenheit wird die Niederschlagsarbeit auf den Hüttenwerken zu Clausthal und Lautenthal im Oberharz ausgeführt. Die Umstände, welche dieselbe bis jetzt daselbst gehalten haben, sind das hohe Silberausbringen aus den Erzen, die Verwendbarkeit des gerösteten Bleisteins als Niederschlagsmittel, der geringe Bleigehalt der bei dieser Arbeit fallenden Schlacken und das Ausbringen des geringen Kupfergehaltes der Erze in dem Stein.

Die aus den Aufbereitungsanstalten kommenden Erze, welche der Niederschlagsarbeit unterworfen werden, enthalten nach neueren Analysen 50 bis 74 % Blei, 0,05 bis 0,12 % Silber, 0,02 bis 0,6 % Kupfer, 0,3 bis 7 % Zink, 0,02 bis 0,3 % Antimon, 0,4 bis 4 % Eisen, 8,5 bis 14,2 % Schwefel, 0,07 bis 1,5 % Thonerde, 0,2 bis 1,4 % Kalk und 5,9 bis 32,4 % unlöslichen Rückstand, welcher aus Quarz und Silicaten besteht. Der mittlere Gehalt der Erze an Quarz beträgt 11 %.

Die Niederschlagsarbeit wurde früher in ein- und zweiförmigen Sumpfföfen mit Verjüngung des Schachtes nach oben und säulenförmiger Satzführung unter Anwendung von metallischem Eisen als Niederschlagsmaterial ausgeführt. Das seit dem Jahre 1835 angestrebte Ziel des Ersatzes des metallischen Eisens durch Oxyde und Silicate desselben wurde erst 1864 durch Anwendung des Raschette-Ofens und durch das Schmelzen mit Koks anstatt mit Holzkohlen (welche letzteren bis zum Jahre 1859 in ausschliesslicher Anwendung standen) erreicht. Als eisenhaltiges Material wurden zuerst Schlacken vom Kupfererzschmelzen in Oker mit 17 bis 21 % Kieselsäure, 66 bis 70 % Eisenoxydul und noch 1 bis 2 % Kupfer, welches letztere im Bleistein angesammelt wurde, angewendet. Später wurden dieselben mit grossem Vortheil durch gerösteten Bleistein, welcher grösstentheils aus Oxyden des Eisens besteht, ersetzt. Derselbe bildet auch gegenwärtig noch das Niederschlagsmaterial.

Zur Verschlackung des Kieselsäuregehaltes der Erze dienten zuerst Unterharzer Kupferschlacken und nach deren Erschöpfung sogen. Oker'sche Extractionsrückstände (d. s. ausgelaugte Abbrände von der Röstung kupferhaltiger Kiese, welche zur Gewinnung des Kupfergehaltes nach der oxydirenden Röstung einer chlorirenden Röstung unterworfen und dann durch Auslaugen von dem Chlorkupfer befreit worden sind). Als die Erzeugung der letzteren auf der Hütte zu Oker aufhörte, benutzte man an Stelle derselben Kiesabbrände von Schwefelsäurefabriken, Puddelschlacken, Schweisschlacken und schliesslich auch Brauneisenstein. Diese Körper werden auch gegenwärtig noch angewendet.

Als Schmelzöfen dienen sowohl Raschette-Oefen als auch Rund-

öfen. Die neuesten Rundöfen sind nach Art der Pilzöfen freistehend mit Eisenmantel gebaut und zuerst durch Kast der Niederschlagsarbeit entsprechend eingerichtet worden. Auch hat man in das Gemäuer eines Raschette-Ofens zwei Rundöfen eingebaut (Zwillingsöfen).

Die meisten Oefen sind wegen der schwerschmelzigen zinkhaltigen Beschickung als Sumpföfen zugestellt. Auf der Hütte zu Lautenthal wendet man in der neuesten Zeit mit Erfolg Rundöfen mit Zustellung als Tiegelöfen an. Die Raschette-Oefen sind bereits oben (S. 503) beschrieben und durch Zeichnungen erläutert. Ein früherer Raschette-Ofen der Clausthaler Hütte hatte eine Grösse der Formebene von  $0,87 \times 2,14$  qm, der Gichtebene von  $1,38 \times 2,14$  qm. Die Entfernung zwischen Gichtebene und Formebene betrug 5 m. Die Formebene lag 0,9 m über der Hüttensohle, der Sumpf 0,6 m unter den Formen. Die Zahl der Formen betrug 12, je 5 an jeder der beiden langen Seiten und je eine an jeder der beiden kurzen Seiten. Der Raschette-Ofen auf der Lautenthaler Hütte hat eine Höhe von 6,75 m. Die Grösse der Formebene beträgt  $0,90 \times 2,25$  qm, die der Gichtebene  $1,40 \times 2,25$  qm, die Entfernung zwischen Gichtebene und Formebene 5 m. Die Formebene liegt 0,5 m über dem tiefsten Punkt der Sumpfe und 1,75 m über der Hüttensohle. Die Zahl und Lage der Formen ist die nämliche wie auf der Clausthaler Hütte.

Die älteren Rundöfen auf der Clausthaler Hütte waren von der Hüttensohle bis zur Gichtöffnung 5,7 m hoch und besaßen vier Formen und Raughemäuer. Der Durchmesser derselben in der Formebene betrug 0,9 m, in der Gichtebene 1,46 m. Die Entfernung zwischen Gichtebene und Formebene betrug 4,8 m. Der tiefste Punkt des Sumpfes lag 0,7 m unterhalb der Formebene.

Die neueren freistehenden Rundöfen arbeiteten bis vor Kurzem mit 4 bis 5 Formen und besaßen in der Formebene 0,9, in der Gichtebene 1,65 m Durchmesser. Die Entfernung zwischen Gichtebene und Formebene betrug 5,80 m, die Entfernung zwischen Formebene und dem tiefsten Punkte des Sumpfes 0,75 m. Zwischen verschiedenen Oefen bestanden schwache Abweichungen in diesen Dimensionen.

Die Formen besaßen 60 mm Rüsselweite und ragten je 10 cm in den Ofen hinein.

Die Windpressung betrug 20 bis 24 mm Quecksilbersäule.

Die Einrichtung eines früher angewendeten vierförmigen Rundofens auf der Clausthaler Hütte ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 364 und 365. S ist der Sohlstein, s die gusseiserne Sohlplatte, y eine Schlackensohle im Mauerwerk z, x eine Lehmsohle, w eine Ziegelsohle, v eine Lage Quarzsand; u ist die Gestübbesohle, in welche der Sumpf eingeschnitten ist. r ist die untere Ofenmauer, welche bis auf 0,9 m Höhe aus gewöhnlichen Ziegelsteinen und dann bis auf 10,85 m über der Formebene aus feuerfesten Steinen hergestellt ist. q sind Kühlstücke, o die Wasserformen, p die Düsen. l ist das Hauptwindleitungsrohr, m ist ein

Rohr zur Ableitung der Gase und Dämpfe in Flugstaubkammern. (Das-  
selbe hat 0,5 m Durchmesser und ragt 0,8 m in die Gicht hinein.) *n* ist  
der Vorheerd, *h* der Stechheerd, *i* die Schlackentrift. *b* ist der Blech-

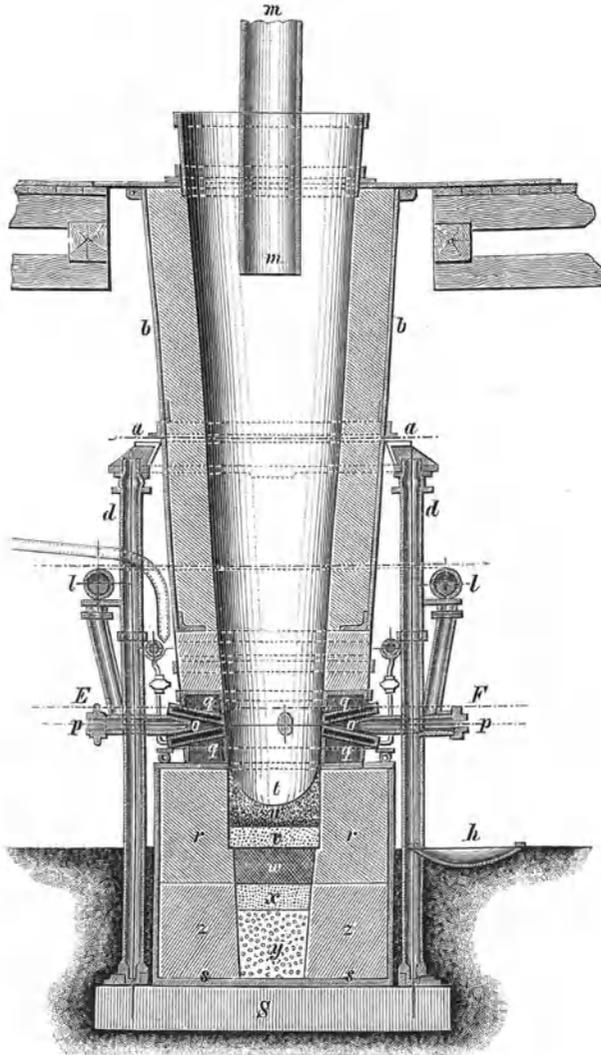


Fig. 364.

mantel, in welchen der Kernschacht eingemauert ist. Der Blechmantel  
ist mit dem Tragrings *a* verbunden, der seinerseits durch die auf der Sohl-  
platte und dem Sohlstein befestigten Säulen *d* getragen wird.

Bei guter Einrichtung und gutem Betriebe werden im Raschette-Ofen  
nahezu doppelt so viel Erze durchgesetzt als im älteren vierförmigen Rund-

ofen; im Rundofen 3 bis  $3\frac{1}{2}$  t, im Raschette-Ofen 6 bis 6,8 t in 24 Stunden. Der Rundofen war in der Schicht mit 3 Mann (1 Schmelzer, 1 Vorläufer, 1 Schlackenläufer), der Raschette-Ofen mit 6 Mann (2 Schmelzer, 2 Vorläufer, 2 Schlackenläufer) belegt.

Gegenwärtig wendet man auf der Clausthaler Hütte Rundöfen mit 7 Formen an, auch ist ein Ofen mit 9 Formen im Betriebe. Die Gesamthöhe des Ofens von der gusseisernen Bodenplatte bis zur Gicht beträgt 6,25 m, die Höhe von der Bodenplatte bis zur Formebene 1,24 m, die Höhe von der Formebene bis zur Gicht 5,01 m. Der lichte Durchmesser des Ofens in der Formebene beträgt 1 m, in der Gichtebene 1,5 m. (Von der Formebene aus erweitert sich der Ofen auf 2,25 m Höhe um 0,20 m

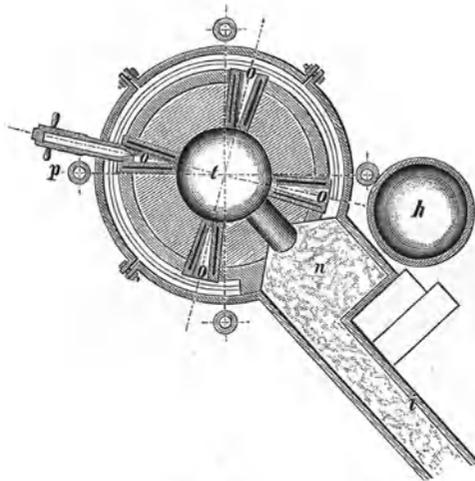


Fig. 365.

und von da ab zur Gicht gleichmässig bis 1,50 m.) Auf der gedachten Bodenplatte des Ofens ist eine 25 cm hohe Thonschiefersohle und darüber eine 15 cm hohe Gestübbesohle festgestampft. Die Windpressung beträgt 20 bis 30 mm Quecksilbersäule. Die Schlacke lässt man nicht mehr auf eine Schlackentrift, sondern durch eine Schlackenrinne in Töpfe laufen. Der Ofen ist in der Schicht mit 2 Mann belegt (ohne die Belegschaft zum Vorlaufen der Beschickung). In 24 Stunden werden 5 t Erz durchgesetzt.

Der sechsförmige Rundofen mit Tiegelfenzustellung in Lautenthal ist von der Hüttensohle bis zur Gicht 5,80 m hoch und hat 1,57 m Durchmesser in der Gichtebene. In der Formebene und im Tiegel hat er elliptischen Horizontalquerschnitt. In der Formebene misst die lange Axe der Ellipse 1333 mm, die kurze Axe 840 mm. Die Formebene liegt 0,55 m über der Tiegelsohle. Die Rüsselweite der Formen beträgt 0,05 m. Das Schlackenauge liegt 0,15 m unter der Formebene. In 24 Stunden werden 6,584 t Erz bzw. 22,525 t Beschickung durchgesetzt. Ohne die

Belegschaft zum Vorlaufen der Beschickung (für 3 Oefen sind hierzu in 24 Stunden 3 Schlackenläufer, 2 Schlichläufer, 2 Steinläufer, 2 Mann bei der Beschickung erforderlich) beträgt die Bedienungsmannschaft des Ofens in 24 Stunden 9 Mann, darunter 3 Schmelzer und 3 Vorläufer.

Die Beschickung wird, wie erwähnt, aus Erz, dem Niederschlagsmittel, den Verschlackungsmitteln für die Kieselsäure und Erden der Erze sowie den Auflockerungsmitteln für das schlichförmige Erz zusammengesetzt. In neuerer Zeit wird auch Kalkstein zugeschlagen. Auch setzt man derselben gewisse blei- und silberhaltige Vorschläge, deren Blei- und Silbergehalt man in dem Werkblei ansammeln will, zu. Die Zusammensetzung der Beschickung wechselt je nach der Natur und den Mengen des zur Verfügung stehenden Verschlackungsmaterials für die Kieselsäure (Kiesabbrände, Puddelschlacken, Schweisschlacken, Eisenstein). In Lautenthal, wo die Entsilberung des Clausthaler Werkbleis stattfindet und grössere Mengen von blei- und silberhaltigen Abfällen entstehen, werden grössere Mengen derselben beim Erzschnmelzen zugesetzt, um ihren Blei- und Silbergehalt im Werkblei anzusammeln.

Auf der Clausthaler Hütte setzt man die Beschickung so zusammen, dass die Schlacke 36 bis 41 % Eisenoxydul, 10,5 bis 11 % Kalk und 30 bis 35 % Kieselsäure enthält.

Die Normalbeschickung besteht zur Zeit (1900) aus:

50	G.-Th. Erz,
30	- geröstetem Bleistein,
20	- Schweissofenschlacke,
5	- Hammerschlacke,
25	- Steinschlacke,
9	- Kalkstein,
30	- Erzschlacke von der eigenen Arbeit
<hr/>	
169	Doppelcentner à 100 kg.

Ausserdem wird noch eine zweite Art Beschickung hergestellt, bei welcher die bei dem Verschmelzen der Normalbeschickung erhaltene Schlacke (Repetirschlacke) wieder zugeschlagen wird.

Diese Beschickung besteht aus:

50	G.-Th. Erz,
30	- geröstetem Bleistein,
10	- Schweissofenschlacke,
25	- Steinschlacken,
8	- Kalkstein,
40	- Erzschlacke (Repetirschlacke)
<hr/>	
163	Doppelcentner à 100 kg.

Die Normalbeschickung (169 Doppelcentner) wird in 21 Gichten zu 8 Doppelcentner geteilt und mit 1 Doppelcentner Koks pro Gicht ver-

schmolzen. Die zweite Beschickung (mit Repetirschlacke) wird in 21 Gichten zu 7,8 Doppelcentner getheilt und mit 1 Doppelcentner Koks pro Gicht verschmolzen. Der Brennstoffverbrauch beträgt hiernach 42 % vom Erzgewicht.

In Lautenthal war die Beschickung im Juli 1899 zusammengesetzt wie folgt:

Schlich	90	t
Schweiss- und Puddel- schlacken	6,2	-
Gerösteter Bleistein	46	-
Kiesabbrände	9,8	-
Blei- und silberhaltige Vor- schläge (Glätte, Abstrich)	16	-
Heerd	1	-
Walzensinter	2,8	-
Bohrspähne	0,96	-
Eisennadeln	0,8	-
Erzschlacke	128,7	-
Steinschlacke	4,3	-
Kalkstein	17	-
Quarz	0,85	-

Der Betrieb wird in ähnlicher Weise geführt, wie bei der Röst- und Reductionsarbeit.

Die Windpressung beträgt 20 bis 30 mm Quecksilbersäule. In 24 Stunden werden in den Raschette-Oefen und den doppelten Rundöfen, sogen. Zwillingsöfen, 6 bis 6,8 t, in den einfachen Rundöfen zwischen 3 und 3½ t, in den neuen Lautenthaler Rundöfen 6,5 t, in den neuen Clausthaler Rundöfen 5 t Erz durchgesetzt. Der Brennstoffverbrauch schwankt je nach der Zusammensetzung der Beschickung und der Natur der Erze zwischen 35 und 43 % Koks vom Erzgewichte. Durchschnittlich wird man auf 100 t Schlich 40 t Koks annehmen können.

Auf 60 G.-Th. Werkblei fallen 65 bis 70 G.-Th. Stein. In Lautenthal, wo grössere Mengen von bleiischen Vorschlägen mit den Erzen verschmolzen werden, ist die Menge des Werkbleis grösser als die des Steins. (Das Verhältniss schwankt je nach der Menge der zugeschlagenen Vorschläge.) So fielen im Betriebsjahre 1892/93 auf 100 Th. Werkblei 87,5 Th. Bleistein. Gegenwärtig fällt auf der Clausthaler Hütte mehr Bleistein als Blei (auf 3,4 t Blei 4,1 t Bleistein).

Werkblei und Stein werden gemeinschaftlich aus dem Sumpfe in einen Stechheerd abgestochen, während die Schlacke beständig aus dem Vorsumpfe ausfliesst. Nachdem der Stein erstarrt ist, wird er aus dem Stechheerde ausgehoben. Das darunter befindliche Werkblei wird in Formen ausgeschöpft.

Das Werkblei enthält im Durchschnitt 0,14 % Silber. Die Zusammensetzung desselben ergibt sich aus den nachstehenden Analysen von Hampe:

	Clausthal	Lautenthal
Pb	98,2944	98,96475
Cu	0,1862	0,2838
Sb	0,7203	0,5743
As	0,0064	0,0074
Bi	0,0048	0,0082
Ag	0,1412	0,1421
Fe	0,0064	0,0089
Zn	0,0028	0,0024
Ni	0,0023	0,0068
Co	0,00016	0,00035
Cd	Spur	Spur

Dasselbe geht zur Entsilberung nach Lautenthal. Das in Lautenthal gewonnene Werkblei ist wegen des Zuschlages silberhaltiger Zwischenproducte reicher an Silber (0,205 % Ag).

Der Bleistein von der Niederschlagsarbeit enthält im Durchschnitt 7 bis 18 % Blei, 2 bis 8 % Kupfer und 0,02 bis 0,042 % Silber.

Der Bleistein enthält nach Hampe (Chemiker-Ztg. 1892, 16, No. 28) auch Sauerstoff, wie die nachstehenden 2 Analysen von Bleistein der Clausthaler Hütte vom Jahre 1878 bzw. 1887/88 darlegen.

	I	II
S	23,921	25,65
Pb	15,500	12,44
Fe	42,940	48,64
Cu	6,295	3,49
Sb	0,120	0,13
Ag	0,044	0,035
Zn	6,000	4,31
Mn	Spur	Spur
Ni	0,260	0,11
Si O <sub>2</sub>	1,560	1,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,770	1,51
Ca O	0,156	0,51
Mg O	0,024	0,05
K <sub>2</sub> O	0,170	0,13
Na <sub>2</sub> O	0,280	0,10
SO <sub>3</sub>	0,220	nicht bestimmt
O	1,500	2,03
	99,760	100,355

Die Menge des Schwefels in diesen Steinen reicht nicht hin, um mit den Metallen ausser Kupfer und Silber (welche als  $\text{Cu}_2\text{S}$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{S}$  in denselben enthalten sind) einfache Schwefelmetalle zu bilden. Eisen und Blei müssen daher entweder theilweise als Metalle in den Steinen gelöst sein oder auf einer niedrigeren Schwefelungsstufe stehen. Wie schon erwähnt, ist die Existenz von  $\text{Pb}_2\text{S}$  und  $\text{Fe}_2\text{S}$  indess noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen (s. Allgem. Hüttenkunde S. 9).

Im Jahresdurchschnitt 1886/87 enthielt der Bleistein der Clausthaler Hütte 11,008 % Pb, 3,81 % Cu und 0,021 % Ag. Vom Bleigehalte der Beschickung wurden ausgebracht:

im Werkblei	80,92 %
im Stein	10,14 -

Vom Silbergehalte der Beschickung wurden ausgebracht:

im Werkblei	87,01 %
im Stein	13,22 -

Bei der gegenwärtigen Beschickung der Clausthaler Hütte enthält der Bleistein 18 % Blei.

Die Verarbeitung des Steins ist weiter unten dargelegt.

Die Schlacke steht hinsichtlich ihrer Silicierungsstufe zwischen dem Singulo- und Bisilicat, welchem letzteren sie näher steht als dem Singulosilicat. In der letzten Zeit sind die Schlacken der Clausthaler Hütte weniger sauer geworden als früher.

Die Zusammensetzung einer älteren Schlacke von Clausthaler Hütte ist die nachstehende:

Kieselsäure	37,908
Eisenoxydul	32,695
Schwefeleisen	1,823
Baryumsulfat	1,508
Thonerde	8,320
Kalk	5,416
Magnesia	1,302
Zinkoxyd	3,948
Bleioxyd	3,896
Manganoxydul	1,020
Kali	0,419
Natron	1,013
Nickel- und Kobaltoxydul	0,038
Kupfer	0,080
Silber	0,0007
Antimon	0,059
Schwefel	0,031
Phosphorsäure	0,708

Eine Schlacke der Clausthaler Hütte aus der neuesten Zeit war zusammengesetzt, wie folgt:

Si O <sub>2</sub>	31,12	%
Ba S	2,91	-
Ca O	11,48	-
Ag	0,0012	-
Pb	1,22	-
Cu	0,11	-
Sb	0,10	-
Fe O	36,71	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,90	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,52	-
Mn O	0,63	-
Zn O	6,80	-
Mg O	0,76	-
K <sub>2</sub> O	0,89	-
Na <sub>2</sub> O	0,71	-
S	2,14	-

Der Kieselsäuregehalt der Schlacke der Clausthaler Hütte schwankt gegenwärtig zwischen 30 und 34 %, der Eisenoxydulgehalt zwischen 38,2 und 40,3 %, der Kalkgehalt zwischen 10,4 und 11,7 %.

Nach der Probe haben die Schlacken 0,25 bis 1 % Blei. Sie werden, soweit sie nicht als Auflockerungsmittel bei dem Erzschnmelzen und als Zuschlag beim Steinschnmelzen Verwendung finden, abgesetzt.

#### Die Verarbeitung des Bleisteins.

Wie schon hervorgehoben ist, dient der Bleistein im gerösteten Zustande als Niederschlagsmittel bzw. als eisenhaltiger Zuschlag beim Erzschnmelzen. Nun reichert sich aber bei wiederholter Verwendung desselben der Kupfergehalt der jedesmaligen Schmelzbeschnickung in ihm an und erreicht bald eine solche Höhe, dass das Werkblei erhebliche Mengen von Kupfer aus demselben aufnimmt. Man sucht daher den Kupfergehalt des Steins nicht über eine gewisse Höhe hinausgehen zu lassen. Dieses Ziel erreicht man dadurch, dass man den Stein der Niederschlagsarbeit entweder periodisch entzieht oder aber kontinuierlich gewisse Mengen desselben aus der Niederschlagsarbeit wegnimmt. Die periodische Entziehung des Steins und der Ersatz desselben durch frischen Stein findet statt, wenn der Kupfergehalt desselben gegen 12 % erreicht hat. Alsdann wird dieser Stein für sich auf Kupferstein verarbeitet. Die kontinuierliche Entziehung besteht darin, dass von dem beim Erzschnmelzen fallenden Stein ein gewisser Theil (auf der Clausthaler Hütte  $\frac{1}{3}$ ) für sich auf Kupferstein verarbeitet wird.

Der sämmtliche bei der Niederschlagsarbeit gefallene Stein wird nun unabhängig davon, ob er wieder zur Niederschlagsarbeit zurückgeht oder ob er für sich weiter verarbeitet wird, einer Röstung unterworfen. Auf der Clausthaler Hütte, wo in Folge der Einwirkung der Röstgase auf die Umgebung der Röststätten schon seit langer Zeit ein umfangreiches Devastationsgebiet vorhanden ist, wird die Röstung in Haufen, in Lautenthal (und auch auf der Altenauer Hütte) dagegen in Schachtöfen ausgeführt.

Vor der Röstung lässt man den Stein an der Luft oberflächlich verwittern, wodurch er mürbe wird und sich daher leicht in kleinere Stücke zerschlagen lässt.

Durch eine einmalige Haufenröstung wird der Stein nicht hinreichend entschwefelt. Man muss mindestens 3, manchmal auch 6 Feuer anwenden, um den Schwefelgehalt bis auf die gewünschte Grenze, 5 bis 6%, herunterzubringen. Hierbei verfährt man so, dass nach jedem Feuer die gut gerösteten Theile des Haufens ausgehalten werden, während die Decke und die schlecht gerösteten Theile nach vorgängigem Zerschlagen der Stücke mit den schlecht gerösteten Stücken anderer Haufen zu einem neuen Haufen vereinigt werden. So erhält man aus dem ersten Feuer gewöhnlich  $\frac{1}{10}$  des Steins schon als gut geröstet, während der Rest desselben in das folgende Feuer geht. Die Haufen werden auf einer Unterlage von Wasen (Reisigholz) und Steinkohlen oder von Scheitholz errichtet. Der Inhalt derselben schwankt je nach der Menge der zur Verfügung stehenden Steinbestände und dem Grade der Abröstung derselben zwischen 150 und 300 t. Ein Haufen im ersten Feuer brennt 2 bis 3 Monate, später kürzere Zeit. Die Zeit, in welcher der gesammte Steininhalt eines Haufens gut geröstet ist, beträgt gegen 6 Monate.

In Lautenthal wird der Stein in Schachtöfen, sogen. Kilns, geröstet, deren 6 zu einem System vereinigt sind. Dieselben besitzen senkrechte Wände, sind 4,22 m hoch, 2,30 m breit und 2,54 m tief. Von der Sohle ab bis zu einer Höhe von 60 cm ist jeder Kiln mit 2 sich kreuzenden Abrutschsätteln versehen, so dass das Röstgut in 4 Theilen ausgezogen wird. Das Ausziehen geschieht durch 2 Thüren an der Vorderseite und 2 Thüren an der Hinterseite der Kilns. Dem frischen Stein wird, um einem Zusammensintern vorzubeugen, nahezu die Hälfte bereits gerösteten Steins zugesetzt. Auf 4 Theile frischen Rohstein setzt man 3 Theile einmal gerösteten Rohstein. Mit Einschluss dieses letzteren Steins werden in 24 Stunden in einem Kiln 2,2 t Stein durchgesetzt. Die Abröstung geschieht bis auf 8% Schwefel. (Kiesbrenner, welche früher in Lautenthal in Anwendung standen, liessen nur eine Abröstung bis auf 13% Schwefel zu.) Die bei der Kilnröstung entwickelten Röstgase besitzen 5 bis 6 Vol.-Procente Schweflige Säure und werden zur Herstellung von Schwefelsäure benutzt.

Der geröstete Stein nun, soweit er nicht zur Niederschlagsarbeit

zurückkehrt, wird mit Erzschlacken beschickt, in als Sumpfföfen zugestellten Schachtöfen auf Werkblei und Kupferstein verschmolzen. Auf der Clausthaler Hütte wendet man gegenwärtig zweiförmige Rundöfen (früher einförmige) mit den Formen in der Hinterwand des Ofens an. Der Durchmesser des Ofens in der Formebene beträgt 0,75 m, in der Gichtebene 1,40 m. Die Höhe der Formebene über der Hüttensohle beträgt 1,27 m, die Höhe der Gichtebene über der Formebene 4 m.

Die Beschickung besteht gegenwärtig (1900) aus

50 G.-Th.	geröstetem Bleistein,
50 -	Erzschlacken,
3 -	Kalkstein
103 Doppelcentner à 100 kg.	

Diese 103 Doppelcentner werden in 24 Gichten zu 4,3 Doppelcentner getheilt und mit  $\frac{1}{2}$  Doppelcentner Koks pro Gicht verschmolzen.

In 24 Stunden werden 9,4 t gerösteter Bleistein (bzw. 20,2 t Gesamtbeschickung) durchgesetzt. Der Brennstoffverbrauch beträgt 24 % vom Gewichte des gerösteten Steins. Der Ofen erfordert in der Schicht 2 Mann Bedienung (1 Schmelzer und 1 Vorläufer). Aus 9,4 t geröstetem Bleistein erhält man 1,44 t Werkblei (Steinwerke) und 1,30 t Kupferstein (vom ersten Durchstechen). Das Werkblei enthält 0,20 bis 0,22 % Silber. Dasselbe wird raffinirt und dann der Zinkentsilberung unterworfen. Der Stein enthält 6 bis 7 % Kupfer, 11 % Blei, 19 % Schwefel und 0,035 % Silber.

Der Bleistein, welcher bereits durch wiederholtes Zurückgeben zur Niederschlagsarbeit an Kupfer angereichert war, fällt natürlicherweise reicher an Kupfer aus. So hatte beispielsweise der Lautenthaler Stein von der Niederschlagsarbeit 7 bis 8 % Kupfer, 10 bis 17 % Blei und 0,03 % Silber. Derselbe wird in vierförmigen Rundschachtöfen mit Sumpfofenzustellung verschmolzen und liefert Werkblei mit 0,16 bis 0,24 % Silber und Stein mit 7 bis 8 % Blei, 0,03 % Silber und 20 bis 24 % Kupfer.

Die Schlacke hält 1,55 bis 2 % Blei. Die Zusammensetzung der auf der Clausthaler Hütte gefallenen Schlacke ergibt sich aus der nachstehenden Analyse:

Si O <sub>2</sub>	24,91	Ni }	
Pb	1,55	Co }	0,13
Cu	0,90	Zn O	6,56
Ag	0,0022	Mn O	0,75
Sb	0,20	Mg O	0,38
Fe O	51,85	Ca O	4,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,50	S	3,86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,69	Na <sub>2</sub> O	0,33
	K <sub>2</sub> O		0,51

Der bei dieser Arbeit, dem sogen. ersten Durchstechen, erhaltene Stein wird geröstet und dann auf Werkblei und einen an Kupfer angeereicherten Stein verschmolzen.

Die Röstung des Steins geschieht in der beschriebenen Weise auf der Clausthaler Hütte in Haufen, auf der Lautenthaler Hütte in Schachtöfen.

Der geröstete Stein wird in den nämlichen Oefen wie der geröstete Bleistein verschmolzen.

Auf der Clausthaler Hütte besteht die Beschickung gegenwärtig aus

50 G.-Th.	geröstetem Stein
	(vom ersten Durchstechen),
50	- Erzschlacke,
3	- Kalkstein.

In 24 Stunden werden 9,58 t gerösteten Steins bei 24 % Koksverbrauch durchgesetzt. Man erhält Werkblei (Steinwerke) und Kupferstein. (Auf Clausthaler Hütte fallen auf 9,88 t gerösteten Steins 0,74 t Steinwerke und 1,10 t Kupferstein.) Das Werkblei (0,24 % Silber) geht nach vorgängigem Raffinieren zur Zinkentsilberung.

Der Stein hat 28 bis 40 % Kupfer, 6 bis 13 % Blei und 0,06 bis 0,08 % Silber. Ein derartiger Stein von der Clausthaler Hütte zeigte die nachstehende Zusammensetzung:

Pb	13,00
Cu	35,72
Ag	0,08
Fe	21,88
Zn	2,23
S	19,49

Die Schlacke von diesem zweiten Stein-Durchstechen auf der Clausthaler Hütte hatte die nachstehende Zusammensetzung:

Si O <sub>2</sub>	27,21	Ni	}	0,06
Ba SO <sub>4</sub>	1,11	Co		
Pb	2,25	Zn O		0,24
Cu	1,39	Mn O		1,07
Ag	0,0012	Mg O		0,52
Sb	0,08	Ca O		5,46
Fe O	54,56	Na <sub>2</sub> O		0,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85	K <sub>2</sub> O		0,64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,85	S		2,34

Dieselbe ist, ebenso wie die Schlacke vom vorhergehenden Durchstechen und den folgenden Durchstechen, Singulosilicat und wird bei dem Erzschnmelzen zugeschlagen.

Der bei diesem zweiten Durchstechen erhaltene Stein wird der Kupferarbeit übergeben. Er wird geröstet und in Schachtöfen mit Spurofen- (Brillenheerd-) Zustellung geschmolzen. Diese Röstungen und Schmelzungen werden 3 bis 4 Male nacheinander ausgeführt. Man erhält bei diesen Arbeiten gewöhnlich kein Werkblei mehr, wohl aber bleihaltige Kupfersteine und ein bleihaltiges Schwarzkupfer. Die Röstung des Steins vom zweiten Durchstechen erfolgt in Haufen oder in Wellner'schen Stadeln, da eine Röstung in Schachtöfen wegen der Leichtschmelzigkeit desselben schwierig ist. In Lautenthal wird aller Stein vom zweiten Durchstechen ab in Wellner'schen Stadeln geröstet.

Der Spurofen (Brillenofen) auf der Clausthaler Hütte hat 1 Form. In der Formebene beträgt der Durchmesser 0,50 m, in der Gichtebene 1,10 m. Die Höhe von der Form- bis zur Gichtebene beträgt 4,5 m. Die Höhe von der Hüttensohle bis zur Formebene beträgt 0,75 m. Auf die gusseiserne Grundplatte des Ofens ist eine 20 cm hohe Thonschiefersohle aufgestampft und hierauf eine 15 cm hohe Gestübbesohle.

Die Beschickung besteht aus

50 G.-Th. Erzschlacke,
50 - geröstetem Kupferstein.

In 24 Stunden werden 4 bis  $4\frac{1}{2}$  t gerösteter Kupferstein durchgesetzt. Der Koksverbrauch beträgt 33 % vom Gewichte des gerösteten Steins. Aus 4,186 t gerösteten Kupfersteins erhielt man auf der Clausthaler Hütte 0,23 t bleiisches Schwarzkupfer und 0,72 t Kupferstein. Das bleiische Schwarzkupfer enthält 60 bis 75 % Kupfer und 22 bis 30 % Blei. Das letztere wird von dem Kupfer in deutschen Treibheerden abgasaigert und dann der Zinkentsilberung unterworfen.

Der Stein hatte zeitweise die Zusammensetzung:

Pb	9,06	Fe	19,98
Ag	0,075	Zn	1,59
Cu	42,30	S	17,89

Die Schlacke hatte zeitweise die nachstehende Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub>	17,43	MnO	0,49
Pb	1,47	ZnO	4,30
Cu	1,90	Co, Ni	0,27
Ag	0,0015	CaO	2,00
Sb	0,09	MgO	0,39
FeO	62,14	K <sub>2</sub> O	0,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,87	Na <sub>2</sub> O	0,33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,43	S	1,47

Der Stein wird nun in der nämlichen Weise noch einem 4., 5. und 6. Rösten und Schmelzen bzw. Durchstechen unterworfen, wobei man Schwarzkupfer und einen an Kupfer angereicherten Stein erhält. Vom

5. Durchstechen ab erhält man gewöhnlich eigentliches Schwarzkupfer, welches nicht mehr gesaigert wird. In vielen Fällen werden das 5. und 6. Durchstechen wegen der geringen Mengen des zur Verfügung stehenden Steins vereinigt.

Auf der Clausthaler Hütte erhielt man beim 4. Durchstechen in 24 Stunden aus 4,100 t geröstetem Kupferstein vom 3. Durchstechen 0,40 t bleisches Kupfer und 2,50 t Kupferstein, beim 5. Durchstechen aus 3,601 t geröstetem Stein vom 4. Durchstechen 0,136 t Schwarzkupfer und 0,140 t Kupferstein, beim 6. Durchstechen aus 4,541 t geröstetem Kupferstein vom 5. Durchstechen 0,85 t Schwarzkupfer und 3,18 t Kupferstein.

In Lautenthal erhielt man zeitweise beim vereinigten 5. und 6. Durchstechen (dort 2. und 3. Durchstechen des Kupfersteins genannt) aus 100 Th. gerösteten Steins 62 Th. Schwarzkupfer und 31 Th. Stein. Das Schwarzkupfer enthielt: 0,34 bis 0,30 % Silber, 10 bis 15 % Blei und 75 bis 78 % Kupfer. Der Stein enthielt 0,1 % Silber, 3 % Blei und 75 bis 78 % Kupfer.

Die Zusammensetzung der auf der Clausthaler Hütte gefallenen Steine vom 4. und 5. Durchstechen im Jahre 1884 und vom 6. Durchstechen im Jahre 1885 war die nachstehende:

	IV 1884	V 1884	VI 1885
Pb	6,32	3,88	2,36
Ag	0,06	0,035	0,020
Cu	58,10	59,86	52,18
Fe	11,01	12,24	19,82
Zn	0,96	0,75	0,59
S	20,15	20,78	20,20

Die Zusammensetzung der auf der Clausthaler Hütte beim 4. und 5. Durchstechen im Jahre 1884 und beim 6. Durchstechen im Jahre 1885 gefallenen Schlacke ergibt sich aus den nachstehenden Analysen:

	IV 1884	V 1884	VI 1885
Si O <sub>2</sub>	17,06	18,97	21,49
Pb	1,02	0,92	0,81
Cu	1,88	1,58	1,66
Ag	—	—	—
Sb	0,34	0,20	0,32
Fe O	65,08	61,84	59,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,36	6,47	8,55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,45	0,47	0,79
Mn O	0,56	0,50	0,52
Zn O	2,55	2,90	2,02
Co, Ni	0,34	0,54	0,38

	IV	V	VI
	1884	1884	1885
Ca O	2,32	2,27	2,56
Mg O	0,24	0,47	0,41
K <sub>2</sub> O	0,63	0,77	0,75
Na <sub>2</sub> O	0,41	0,53	0,47
S	1,02	0,92	1,55

### Vereinigte Röst-, Reductions- und Niederschlagsarbeit.

Die Vereinigung der Röst-Reductionsarbeit mit der Niederschlagsarbeit wird häufig ausgeführt, besonders wenn ein Theil der Erze einen hohen Silbergehalt hat und daher ungeröstet verschmolzen wird.

Auch wird diese Arbeit ausgeführt, wenn eine hinreichende Entschwefelung der Erze, wie z. B. beim Rösten derselben in Stückform, in Haufen und Stadeln nicht erreicht worden ist. In allen diesen Fällen werden die eisenhaltigen Zuschläge so bemessen, dass aus denselben beim Schmelzen im Schachtofen hinreichende Mengen von Eisen zur Zerlegung des Schwefelbleis reducirt werden. Im Uebrigen unterscheidet sich der Prozess hinsichtlich der Ausführung nicht von dem Schmelzprozess der Röst- und Reductionsarbeit und wird auch in den nämlichen Oefen ausgeführt wie der letztere. Ein derartiger Prozess steht z. B. in Ausführung zu St. Andreasberg im Harz (siehe Silbergewinnung), Altenau im Harz (siehe Silbergewinnung) und wurde früher auch auf Victor-Friedrichshütte bei Alexisbad ausgeführt.

Auf den Hüttenwerken zu Juliushütte und Sophienhütte (siehe S. 515), wo die Erze in Haufen geröstet werden und eine vollständige Entschwefelung nicht erreicht wird, ist die Niederschlagsarbeit in einem gewissen allerdings geringen Maasse mit der Röst- und Reductionsarbeit vereinigt. Als Niederschlagsmittel dient hier hauptsächlich das in den gerösteten Erzen enthaltene Eisenoxyd.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika wird reiner silberhaltiger Bleiglanz gewöhnlich ungeröstet den gerösteten Erzen zugeschlagen. Beträgt der Silbergehalt desselben über 100 Unzen per t, so wird er grundsätzlich ungeröstet verschmolzen, in vielen Fällen aber auch schon bei geringerem Silbergehalte. Als Niederschlagsmittel dienen gerösteter Bleistein oder, falls der letztere direct für sich weiter verarbeitet wird, Eisenoxyd enthaltende Erze oder reiner Eisenstein. Der Prozess und die Apparate weichen auch hier nicht von denen der Röst- und Reductionsarbeit ab. (Globe Smelters bei Denver, Grant Smelters bei Denver.)

### Die Vereinigung der Niederschlagsarbeit mit dem Verschmelzen oxydischer Bleierze (Bleicarbonat)

wird häufig ausgeführt, wenn das Bleicarbonat überwiegt, wie es beispielsweise bislang auf manchen Werken im Westen der Vereinigten Staaten

von Nordamerika der Fall war. In früheren Zeiten geschah dies auch, wenn der Bleiglanz im Erzgemenge überwiegend war. Gegenwärtig werden im Westen der Vereinigten Staaten die Erze mit über 15% Schwefelgehalt, welcher letztere ausser von Schwefelblei von Pyriten, Schwefelarsenverbindungen und Zinkblende herrührt, grundsätzlich geröstet, wenn nicht der Silbergehalt eine Ausnahme bedingt. Wie schon erwähnt, findet die Röstung bei Erzen mit einem grösseren Silbergehalte als 100 Unzen per t nicht statt.

Alle Erze dagegen, bei welchen das Bleicarbonat über die Sulfide überwiegt, werden ungeröstet verschmolzen. Die Sulfide mit grösserem Silbergehalte sowie Erze mit geringeren Schwefelmengen werden in angemessenen Verhältnissen mit oxydischen Erzen gattirt. Die letzteren führen auch häufig das für die Niederschlagsarbeit erforderliche Eisen in Gestalt von Eisenoxyd mit sich. Ferner wird der bei dieser Arbeit erhaltene Bleistein geröstet und der Schmelzbeschiebung zugesetzt, so dass sein Gehalt an Eisenoxyd gleichfalls als Niederschlagsmittel zur Geltung kommt. Die Ausführung dieses Prozesses weicht nicht vom Schmelzprozesse der Röst- und Reductionsarbeit ab. Er steht beispielsweise in Anwendung auf den Werken bei Pueblo in Colorado (Pueblo Smelters, Colorado Smelters, Philadelphia Smelters), ferner in Nevada und Utah.

In Tasmania werden gleichfalls Gemenge von Bleicarbonat und Bleiglanz auf den Zeehan and Dundas Smelting Works bei Zeehan verarbeitet. Das Carbonat enthält 10% Kieselsäure, 5 bis 10% Mangan und 25% Blei, während der Bleiglanz sehr rein ist und bis 150 Unzen Silber per t enthält. Die Oefen sind amerikanische Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt, Rast und Waterjacket in der Schmelzgegend. In der Formebene sind sie 1,016 m tief und 3,454 m i. L. lang. Die Höhe von der Hüttensohle bis zur Gicht beträgt 6,096 m. Die Zahl der Formen beträgt 16. Das Erzgemenge enthielt 1892: Kieselsäure 7 bis 8%, Eisenoxydul 21 bis 24%, Manganoxydul 4 bis 6%, Blei 38 bis 41%, Schwefel 2,6%, Silber 25 bis 32 Unzen per t. Die Schlacke enthielt: Si O<sub>2</sub> 30%, Fe O 40%, Ca O 20%. In 24 Stunden wurden 80 t Beschiebung durchgesetzt.

In den Provinzen Murcia und Almeria im südlichen Spanien werden Bleiglanz und Gemenge von Brauneisenstein und Bleicarbonat zusammen verschmolzen, manchmal auch unter Zuschlag von silberhaltigem Brauneisenstein. Hierbei wird der Bleiglanz durch das aus dem Eisenoxyd ausgeschiedene Eisen reducirt. Die Oefen sind Zugschachtöfen oder castilianische Gebläseschachtöfen. Man erhält Werkblei und Stein. Der letztere wurde früher auf die Halde geworfen, während er gegenwärtig geröstet und dann der Erzbeschiebung zugeschlagen wird. Auf den meisten spanischen Hüttenwerken ist gegenwärtig für Bleiglanz die Röst- und Reductionsarbeit eingeführt.

### Die Bleigewinnung aus Bleicarbonat.

Bleicarbonat wird beim Erhitzen mit Kohle oder Kohlenoxyd bis zu der Reductionstemperatur des Bleioxyds (Rothglut) zu Blei reducirt. Die Kohlensäure verliert es bereits bei 200° C.

Die hüttenmännische Verarbeitung des Bleicarbonats auf Blei besteht daher in einem reducirenden Schmelzen dieses Salzes in Flammöfen oder Schachtöfen und in einem Verschlacken der Beimengungen.

Die Verarbeitung des Bleicarbonats in Flammöfen findet nur ausnahmsweise statt, da man ausser Blei stets bleireiche Schlacken erhält, welche in Schachtöfen verhüttet werden müssen.

Man verwendet zur Flammofenarbeit nur ganz reine Erze und Flammöfen mit geneigtem Heerde oder Sumpf. Die Erze werden mit Koks, Holzkohlen, mageren Steinkohlen oder Braunkohlen gemengt und bei reducirender Flamme unter öfterem Durchrühren bis zum Zusammenfrüthen erhitzt. Das reducirte Blei sammelt sich im Sumpfe bzw. an der tiefsten Stelle des Heerdes an. Die Rückstände werden in Schachtöfen auf Blei verarbeitet.

Grundsätzlich verarbeitet man die Bleicarbonat enthaltenden Erze in Schachtöfen. Die Schachtofenarbeit wird im südlichen Spanien, im Westen der Vereinigten Staaten von Nordamerika und in Neu-Süd-Wales in Australien angewendet.

Man verschmilzt die Erze mit geeigneten Zuschlägen für die Schlackenbildung. Da dieselben gewöhnlich quarzig sind, so setzt man Kalk- oder Eisenstein zu. Auch giebt man stets als Fluss- und Auflockerungsmittel eine gewisse Menge von Schlacke der eigenen Arbeit zu.

Die Oefen sind nach den nämlichen Grundsätzen, wie sie bei der Röst- und Reductionsarbeit dargelegt sind, einzurichten. So lassen sich in einem amerikanischen Ofen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt von  $1,524 \times 0,914$  qm in der Formebene (36 by 60 inches) in 24 Stunden 48 t zinkfreie Carbonate mit 40% Bleigehalt oder 18 t derartige Carbonate mit 18 bis 20% Blei durchsetzen.

In der ersten Zeit nach der Entdeckung der Bleierz-Lagerstätten von Leadville (Colorado) wurden daselbst ausschliesslich Carbonate, welche grössere Mengen von Silber enthielten, verschmolzen. Gegenwärtig hat man es daselbst nur noch mit Gemengen von Carbonaten und Sulfiden, sowie mit Sulfiden allein zu thun. Dabei ist der Bleigehalt, welcher früher durchschnittlich 20% betrug, gegenwärtig auf 12% herabgegangen. Das Silber war in den Carbonaten von Leadville theils als Chlorsilber, theils in gediegenem Zustande enthalten. Der Gehalt der Carbonate an Silber betrug 0,06—2%.

Beispielsweise verschmolz man auf dem Werke von Berdell und Witherell bei Leadville Erze mit 30% Blei und 300 g Silber per t in einem Ofen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt und Wassermantel um die Schmelzzone. Die Höhe desselben von der Sohle bis zur Gicht be-

trug 2,60 m, der Querschnitt  $1,20 \times 0,80$  m. Die Zahl der Formen betrug 5 mit je 6 cm Rüsselweite. Je 2 befanden sich an jeder Längswand und eine in der Hinterwand. Die Windpressung betrug 30 mm Quecksilbersäule. Die Beschickung bestand aus 112,5 kg Erz, 21 kg Schlacke, 12 kg eisenhaltigen Erz, welches etwas Gold und Quecksilber hielt, 12,5 kg Koks und 12,5 kg Holzkohlen. Das Durchsetzquantum in 24 Stunden betrug 10 t Erz. Man erhielt Werkblei mit 0,9% Silber, etwas Stein mit 1% Arsen und wenig Antimon und eine Schlacke mit 0,0030 bis 0,0060% Silber.

Gegenwärtig kommt ein grosser Theil der Carbonate, welche im Westen der Vereinigten Staaten verschmolzen werden, aus Mexico. Dieselben enthalten durchschnittlich 20% Blei.

So werden beispielsweise auf den vom Verfasser besuchten Philadelphia works bei Pueblo, Staat Colorado, ausser Erzen aus Colorado und Utah auch Erze aus Mexico verschmolzen. Der durchschnittliche Silbergehalt der Erze beträgt 38 bis 40 Unzen per t. Die Beschickung wird dasselbst so zusammengesetzt, dass sie 13% Blei enthält und ein Werkblei mit 160 bis 300 Unzen Silber per t liefert. Die Oefen besitzen rechteckigen Horizontalquerschnitt und Wassermantel um die Schmelzzone. Sie besitzen eine Gesamthöhe von 6,4 m. Die Höhe von der Formebene bis zur Gicht beträgt 4,57 m. Die Formebene ist 1,06 m breit und 3,048 m lang. Von der Formebene bis zum oberen Theile der Rast erweitert sich der Ofen um 0,254 m an jeder Seite.

In 24 Stunden setzt ein solcher Ofen 60 bis 70 t Carbonate durch.

Die Schlacke enthält  $\frac{1}{2}\%$  Blei und  $\frac{1}{2}$  Unze Silber zur t.

Auf den Werken der Consolidated Kansas City Smelting and Refining Company zu El Paso im Staate Texas werden Carbonate aus der Sierra Mojada in Mexico, welche 25% Blei und 22 Unzen Silber per t enthalten, zusammen mit Erzen von Tombstone in Arizona, welche frei von Blei, aber silberhaltig und reich an Oxyden von Eisen und Mangan sind, verschmolzen.

Die Oefen sind amerikanische Oefen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt, Rast und gusseisernem Wassermantel um die Schmelzzone, sowie mit Arents'schem Stich. Die Zahl der Formen per Ofen beträgt 13. Die Rüsselweite beträgt 0,101 m. Die Formebene ist i. L. 3,048 m lang und 1,066 m breit. Die Höhe von der Formebene bis zur Gichtöffnung beträgt 5,181 m. Die Windpressung beträgt 432 mm Wasser.

Die Beschickung besteht aus:

900 lbs.	Erz,
350	- Kalkstein,
300	- Schlacke von der eigenen Arbeit
<hr/>	
1550 lbs.	Erzbeschickung.
200	- Koks,
40	- Holzkohle.

In 24 Stunden werden durchgesetzt:

40,5 t Erz,
15,5 t Kalkstein,
13,5 t Schlacke,
<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 69,5 t.

Der mittlere Bleigehalt der Beschickung beträgt 11 bis 13%, der mittlere Silbergehalt 40 Unzen per t.

In 24 Stunden werden in einem Ofen 4 t Werkblei mit 200 bis 300 Unzen Silber und  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Unzen Gold per t erzeugt. Ausserdem fallen  $1\frac{1}{2}$  t Stein mit 80 bis 100 Unzen Silber per t. Die Schlacke enthält  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}\%$  Blei und  $\frac{3}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Unzen Silber per t, ferner 32% Kieselsäure, 38% Eisenoxydul und 20% Kalk, daneben noch Zinkoxyd, Thonerde, Schwefel, Blei etc.

Das Werkblei geht zur Entsilberung. Der Stein wird zuerst in Stadeln, dann in Fortschaufelungsöfen geröstet und darauf mit quarzigen Kupfer- und Silbererzen auf einen zweiten Stein verschmolzen, welcher in Kansas City (Argentine works) auf Kupfer und Silber verarbeitet wird.

In Australien wurden bis vor Kurzem zu Broken Hill in Neu-Süd-Wales grosse Mengen von silberhaltigem Bleicarbonat mit silberhaltigen kieseligen und kaolinhaltigen Erzen, welche letzteren nur geringe Mengen von Bleicarbonat enthielten, verarbeitet. Das Silber ist in diesen Erzen als Chlorsilber und gediegen Silber, in geringeren Mengen als Jodsilber und Bromsilber enthalten. Die mächtigen gangartigen Lagerstätten, auf welchen die gedachten Erze vorkommen, gehen in der Tiefe in blende haltige Sulfide über, so dass auch hier das in so grossem Umfange betriebene Verschmelzen der Carbonate zum grössten Theil aufgehört hat und mit der Zeit ganz aufhören wird. Die Oefen auf sämtlichen Broken-Hill-Werken sind amerikanische Oefen mit oblongem Horizontalquerschnitt, gusseisernem Wassermantel um die Schmelzzone und Arents'schem Stich. In der Formebene sind sie i. L. 1,524 m breit und 2,844 m lang. Die Zahl der Formen beträgt 12, je 5 an jeder langen Seite und je 1 an jeder kurzen Seite des Ofens. Die Einrichtung der Oefen ergibt sich aus den Figuren 366 bis 369.

Die auf den Werken der grössten Gesellschaft, der Broken Hill Proprietary Company zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers daselbst (1891/92) verschmolzene Erzgattung enthielt 15 bis 18% Blei und 32 bis 39 Unzen Silber per t.

Dieselbe bestand aus:

51,5% Carbonat-Erzen,
47 - kieseligen kaolinhaltigen und eisenschüssigen Erzen,
1,5 - silber- und bleihaltigen Eisenerzen.

Dieser Erzgattung wurden 32% Kalkstein und 3,1% Eisenstein zugesetzt. In einem Ofen wurden in 24 Stunden ca. 50 t Erzgattung

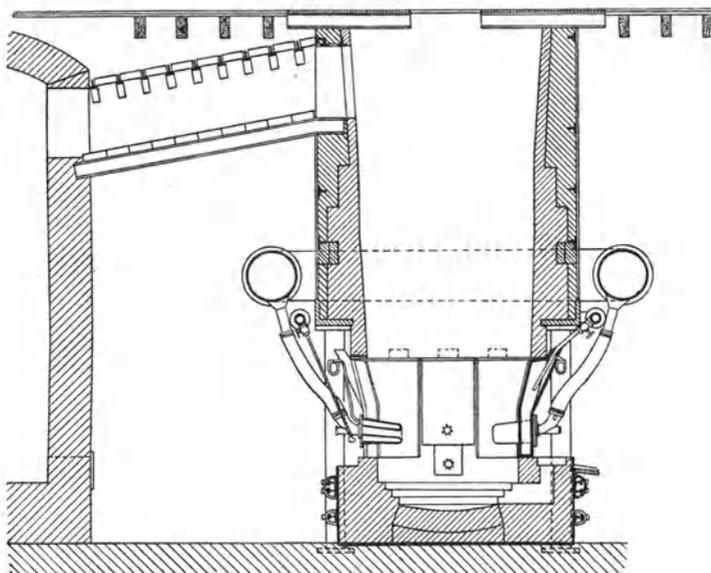


Fig. 366.

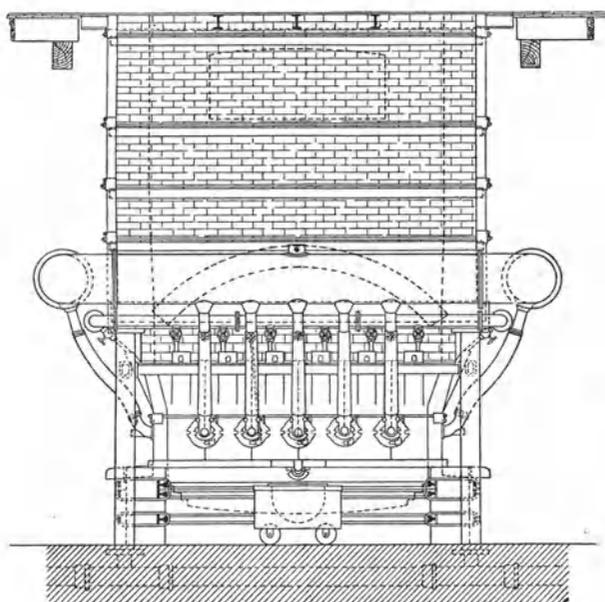


Fig. 367

durchgesetzt. An Brennstoff wurden 18% Koks und 2,8% Holzkohle vom Gewichte der Erzgattung verbraucht. An einem Ofen waren in der Schicht 7 Arbeiter beschäftigt.

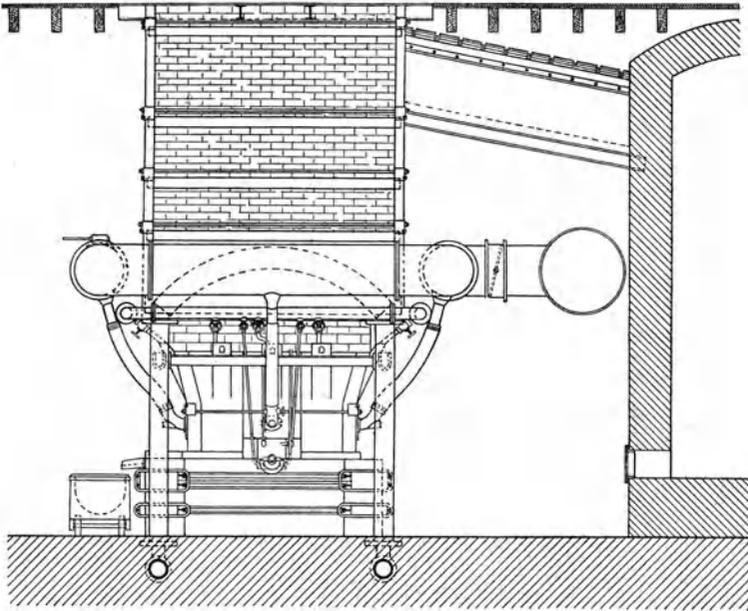


Fig. 368.

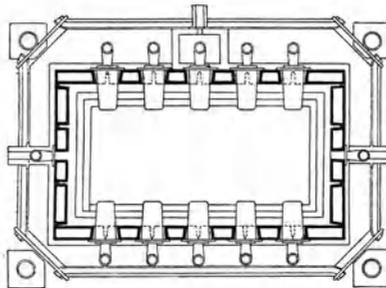


Fig. 369.

Im Jahre 1891/92 wurden auf den Werken der Proprietary Company 246 907 t Erz verschmolzen und lieferten 39 390 t Blei mit 9 269 022 Unzen Silber.

Im Jahre 1896<sup>1)</sup> bestand die Beschickung auf den Werken der Broken Hill Proprietary Company aus 125 G.-Th. Carbonaterzen, 425 G.-Th. kieseligen Erzen, 175 G.-Th. eisenhaltigen Erzen, 275 G.-Th. Kalkstein

<sup>1)</sup> Collins l. c. S. 233.

und 10% (vom Gewichte der Beschickung) Schlacke. Der Bleigehalt der Beschickung betrug 9 bis 15% vom Gewichte derselben. Der Koks-zusatz betrug  $12\frac{1}{2}\%$  vom Gewichte der Beschickung. Das Durchsetz-quantum an Beschickung pro Ofen in 24 Stunden betrug 70 t. Ausser Werkblei erhielt man Stein mit 20 bis 30% Blei, 6 bis 15% Kupfer und 150 bis 160 Unzen Silber per t. Die Schlacke enthielt 40,4%  $\text{SiO}_2$ , 26,5%  $\text{FeO}$  und  $\text{MnO}$ , 14,8%  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$ , 9,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5,4%  $\text{ZnO}$ ,  $2\frac{1}{2}$  bis 3%  $\text{Pb}$  und 2 Unzen Silber per t.

Der grössere Theil der sulfidischen Erze von Broken Hill wird zur Zeit am Seeufer in Süd-Australien (Dry Creek bei Adelaide und Port Pirie) nach den Grundsätzen der Röst- und Reductionsarbeit verschmolzen.

### Die Bleigewinnung aus Bleisulfat.

Das Bleisulfat kommt nur ausnahmsweise in solchen Mengen vor, dass es selbstständig auf Blei verarbeitet werden kann. Gewöhnlich wird es gemeinschaftlich mit anderen Bleierzen zu Gute gemacht.

Die selbstständige Verarbeitung des Bleisulfats geschieht am besten in Flammöfen. Steht Bleiglanz zur Verfügung, so setzt man soviel davon zu, dass sich Schwefelblei und Bleisulfat, wie bei der Röst- und Reactionsarbeit, in Blei und Schweflige Säure zersetzen. Andernfalls setzt man dem Bleisulfat eine gewisse Menge Kohle zu, um dasselbe theilweise zu Schwefelblei zu reduciren. Das Schwefelblei und das unzersetzt gebliebene Bleisulfat zerlegen sich dann gegenseitig in Blei und Schweflige Säure. Dieser Prozess liefert stets Rückstände, welche einer weiteren Verarbeitung in Schachtöfen bedürfen.

Eine weitere Art der Verarbeitung des Bleisulfats in Flammöfen besteht darin, dasselbe durch Schmelzen mit Quarz in Bleisilicat zu verwandeln. Das letztere wird am besten mit eisenhaltigen Zuschlägen und Kalkstein in Schachtöfen geschmolzen, ähnlich wie das bei der Röst- und Reductionsarbeit erhaltene Bleisilicat.

Schliesslich lässt sich das Bleisulfat mit Kohle und metallischem Eisen in Flammöfen sowohl, wie mit Kohle und Oxyden oder basischen Silicaten des Eisens in Schachtöfen verschmelzen. Hierbei wird das Bleisulfat zu Schwefelblei reducirt und das letztere durch das metallische Eisen bzw. durch das aus den eisenhaltigen Zuschlägen reducirt Eisen unter Ausscheidung von Blei und Bildung von Bleistein zerlegt.

Schnedermann (Percy-Rammelsberg, S. 297) schlägt vor, Bleisulfat mit 67% Calciumcarbonat, 37% Flussspath und 12 bis 16% Kohle in Flammöfen zu verschmelzen. Hierbei soll sich das Blei unter Bildung von Calciumsulfat ausscheiden, welches letztere mit dem Flussspath eine Schlacke bildet.

Zu Bagilt in Flintshire (England) wurden australische Bleierze mit 57,5% Bleisulfat und 0,96% Silber in Mengen von je 1275 kg mit

76,5 kg Kohlenklein, 28 kg Roheisen und 51 kg Kiesabbränden im Flammofen auf Werkblei verschmolzen. Die gedachte Beschickung wurde in 8 Stunden durchgesetzt.

Man erhielt ausser Werkblei mit 3,98% güldischem Silber eine geringe Menge (38 kg) Bleistein mit 13,50% Blei, 5% Kupfer und 0,08% Silber. Der letztere wurde geröstet und auf Werkblei und Kupferstein verschmolzen.

### **Die Gewinnung des Bleis aus bleihaltigen Hütten-Erzeugnissen.**

Die bleihaltigen Hütten-Erzeugnisse fallen bei der Bleigewinnung, beim Raffiniren des Bleis und bei der Scheidung des Bleis vom Silber. Diese Erzeugnisse sind hauptsächlich: Rückstände von der Röst- und Reactionsarbeit, Bleistein, Schlacken, Ofenbruch, Geschur, Gekrätz, Flugstaub, Glätte, Heerd, Abzug und Abstrich.

#### Rückstände von der Röst- und Reactionsarbeit.

Die Rückstände von der Röst- und Reactionsarbeit enthalten Bleioxyd, Bleisulfat, Bleisilicate, Schwefelblei und die Beimengungen des Bleiglanzes. So enthält die graue Schlacke von den Werken in der Nähe von Leadhills und Warlock in Schottland nach Sexton<sup>1)</sup> 5,63% Schwefelblei, 10,36% Bleisulfat, 34,88% Bleioxyd, 10% Kalk, 0,95% Zinkoxyd, 18,20% Thonerde und Eisenoxyd und 26% Kieselsäure. Dieselben werden in Schachtöfen nach den Principien der Röst- und Reductionsarbeit oder der vereinigten Röst-, Reductions- und Niederschlagsarbeit verschmolzen. Im letzteren Falle wird das Schwefelblei durch zugeschlagenes Eisen oder durch aus eisenhaltigen Zuschlägen während der Schachtofenarbeit reducirtes Eisen zerlegt.

In England stehen auf einigen Werken niedrige, aus Gusseisenplatten zusammengesetzte, 1 m hohe einförmige Schachtöfen, sogen. „Schlackenheerde“, in Anwendung. Dieselben sind hinsichtlich der Zustellung Spurofen (die Sohle des Heerdes besteht aus einer auf die Sohlplatte aufgestampften Cinderlage) und besitzen einen Vorheerd, in welchem sich ein Spurtiegel und ein vor demselben angebrachter Schlackentiegel, beide aus Gusseisen hergestellt, befinden. In den Schlackentiegel fliesst die aus dem Spurtiegel austretende Schlacke und wird daselbst durch zufließendes kaltes Wasser zerstäubt, so dass die von ihr eingeschlossenen Bleikörner leicht gewonnen werden können. Das Blei wird entweder aus dem Spurtiegel ausgeschöpft oder in einen Stechheerd abgestochen.

Die Einrichtung eines derartigen Heerdes (mit eingeschriebenen Zahlen in englischem Maasse) ist aus den Figuren 370 und 371 zu ersehen.

<sup>1)</sup> The Engin. and Min. Journal vom 23. Februar 1892.

d ist die Vorwand, e die Hinterwand, a die Sohlplatte, b der Spurtiegel, c der Schlackentiegel, g die Lutte, welche das Wasser zum Zerstäuben der Schlacke zuführt, d ein Stechheerd. Die Sohle, der Spurtiegel und der Schlackentiegel sind mit Cinderlagen bedeckt. In einem derartigen Ofen werden in Keldhead in 6 Stunden gegen 4 t Rückstände durchgesetzt.

Am besten ist es, die Rückstände in hohen Schachtöfen, wie sie bei der Röst- und Reductionsarbeit beschrieben sind, zu verschmelzen.

Ein Beispiel hiervon liefert die Friedrichshütte bei Tarnowitz, wo die Rückstände von der Röst- und Reactionsarbeit (Tarnowitzer Prozess)

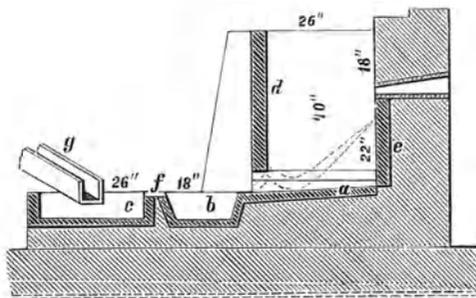


Fig. 370.

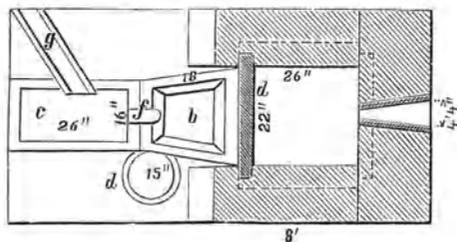


Fig. 371.

in den nämlichen Ofen verschmolzen werden wie die in Fortschaufelungsöfen gerösteten Erze (Röst- und Reductionsarbeit).

Die Windpressung beträgt 22,5 mm Quecksilbersäule.

Die Beschickung bestand zeitweise aus:

2,5 bis 3 t	Rückständen von der Röstreactionsarbeit
0,151 t	Heerd
0,05	- bleiischen Vorschlägen
4	- reichen Schlacken
0,6	- geröstetem Bleistein
1	- Eisenfrischschlacken
0,20	- Kalkstein

Summa 8,20 t

In 24 Stunden wurden 25 t Beschickung bzw. 7,5 bis 8 t Rückstände bei 22,5 mm Quecksilbersäule Windpressung durchgesetzt.

Auf 12 Theile Beschickung wurde 1 G.-Th. Koks verbraucht.

#### Bleistein. Schlacken.

Die Verarbeitung des Bleisteins ist bereits bei der Röst- und Reductions- sowie bei der Niederschlagsarbeit dargelegt worden.

Die Schlacken werden bei der Erzarbeit und bei den Steinarbeiten zugeschlagen. Sind sie in solchen Mengen vorhanden, dass sie den Gegenstand einer selbstständigen Verhüttung bilden müssen, wie die Schlacken von der Röst- und Reductionsarbeit in Freiberg, die Schlacken des Laurion-Gebirges in Griechenland, so werden sie am besten in Schachtöfen verschmolzen.

In Freiberg werden die reichen Schlacken von der Röst- und Reductionsarbeit, wie bereits S. 519 dargelegt ist, in Pilzöfen mit geröstetem Bleistein auf Werkblei und Kupferstein verschmolzen.

Die Laurion-Schlacken wurden früher in Heerden, sogen. Schlackenheerden, mit Kalk und Eisenstein verschmolzen. Diese unvollkommenen Apparate sind später durch neuere Schachtöfen verdrängt worden. Bis zu Anfang der neunziger Jahre wurden vierförmige Rundöfen angewendet. Zur Zeit sind Rundöfen mit 7 Formen und Tiegelfenzustellung im Betriebe.

Die Laurionschlacken, welche aus der Zeit Solon's und Xenophon's und theilweise auch aus Strabo's Zeit (66 vor Chr.) stammten, besaßen nach Diez die nachstehende Zusammensetzung:

Kieselsäure	27,50 bis 35,70%
Bleioxyd	8 - 15,36 -
Zinkoxyd	2 - 9 -
Eisenoxyd	14 - 25 -
Kalk	10 - 28 -
Magnesia	1 - 3 -
Thonerde	3 - 9 -

Bei Anwendung der 4 förmigen Rundöfen enthielten die Schlacken vom Schlackenschmelzen in Laurion 0,5 bis 1% Blei. 1 Th. Koks trug 6,6 Th. Beschickung. Zur Herstellung von 1 t Blei wurden 1,9 t Koks verbraucht.

Die gegenwärtig angewendeten 7 förmigen Rundöfen besitzen in der Formebene 1,6 m Durchmesser; die Höhe von der Formebene bis zur Gichtöffnung beträgt 4,457 m. In 24 Stunden werden 50 t Beschickung durchgesetzt. Dieselbe besteht zur Hälfte aus Schlacken, welche seit dem Jahre 1865 beim Verschmelzen der alten Schlacken gefallen sind und gegen 1% Blei enthalten. Die andere Hälfte besteht aus Erzen, Briquettes und thonigen Schlämmen. Die Briquettes enthalten 15 bis 16% Kieselsäure, 13,71% Eisen, 18,40% Kalk, 4,68% Magnesia, 7,60% Thonerde, 3,60% Zink und 7% Blei. Die thonigen Schlämme enthalten

27,20% Kieselsäure, 11,15% Eisen, 7% Kalk, 7,50% Thonerde, 5,04% Zink und 4,65% Blei. Der Durchschnittsgehalt der Erzbeschickung ist  $5\frac{1}{2}$  bis 6% Blei. Das erzeugte Werkblei hat 730 Unzen Silber per t<sup>1)</sup>.

#### Ofenbruch. Geschur und Gekrätz. Flugstaub.

Unter Ofenbruch versteht man Ansätze an den Wänden der Oefen, welche aus rohen und halbgeschmolzenen Theilen der Beschickung sowie aus verflüchtigtem Schwefelblei und aus Theilen des Ofenmauerwerks bestehen, unter Geschur und Gekrätz unreine Schlacken und bleihaltige erstarrte Massen, welche beim Reinigen des Heerdes erhalten werden. Diese Körper werden entweder direct oder nach vorgängiger Aufbereitung beim Verschmelzen der Bleierze zugesetzt.

Flugstaub. Mit jeder nach den Grundsätzen der neueren Technik betriebenen Bleihütte müssen ausgedehnte Vorrichtungen zum Auffangen der aus den Röst- und Schmelzvorrichtungen entweichenden verflüchtigten Metalle und Metallverbindungen sowie von mitgerissenen Theilen der Erzbeschickung verbunden sein. (Siehe Schnabel, Allgemeine Hüttenkunde.) Leider wird auch gegenwärtig in dieser Hinsicht noch vielfach gesündigt, indem derartige Vorrichtungen entweder gar nicht oder in ungenügendem Maasse vorhanden sind.

Das in diesen Vorrichtungen angesammelte Erzeugniss, der Flugstaub, besteht hauptsächlich aus Bleisulfat, Bleioxyd, Schwefelmetallen und Theilen der Beschickung und des Brennstoffs. Bei der Verarbeitung zinkhaltiger Erze befinden sich auch erhebliche Mengen von Zinkoxyd in dem Flugstaub.

Die Zusammensetzung des Flugstaubs von verschiedenen Hüttenwerken ergibt sich aus den nachstehenden Analysen:

	Pueblo (St. Colorado)	Oberharz	E m s		Freiberg
			I.	II.	
Pb	—	34,8	60,48	67,04	35,2
Pb O	37,65	18	—	—	—
Pb <sub>2</sub> Si O <sub>4</sub>	—	2,9	—	—	—
Zn	—	1,0	3,17	4,22	5,28
Zn O	5,32	1,5	—	—	—
Cd O	—	—	—	—	1,30
As	—	} 3,0	0,24	0,16	28,3
Sb	—		0,42	0,31	—
Ag	0,04		—	—	—
Fe	—	—	0,003	0,003	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,98	1,0	} 2,12	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,31	4,5		1,00	1,57
Ca O	5,26	—		1,15	0,61
Mg O	—	—	—	—	0,25
Si O <sub>2</sub>	8,63	12,3	—	—	6,19
S	2,53	7,8	6,22	5,42	—
SO <sub>3</sub>	1,61	2,8	14,78	14,07	3,38
H <sub>2</sub> O	} 11,20	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>		—	—	—	—
C		2,5	8,00	5,80	1,17

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, p. 454.

Der Flugstaub wird gewöhnlich in Thon oder Kalk eingebunden beim Verschmelzen der Bleierze in Schachtöfen zugesetzt. Auch wird er uneingebunden beim Verschmelzen der Erze in Flammöfen (Röst- und Reactionsarbeit, siehe Tarnowitzer Prozess) zugesetzt. Auf den Unterharzer Hütten wird er wegen seines hohen Zinkgehaltes zuerst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche das Zinkoxyd auflöst, das Blei dagegen im Rückstande lässt. Dieser Flugstaub hat die nachstehende Zusammensetzung:

Zn O	28,90
Pb O	20,26
Cu O	0,72
Ag	0,07
Ca O	0,45
S	5,43
Unlöslicher Rückstand	18,14
Glühverlust	9,58

Der ausgelaugte Flugstaub wird beim Erzschnmelzen zugesetzt, während die Lauge auf Zinkvitriol verarbeitet wird. Soll der Flugstaub für sich verarbeitet werden, so muss er mit Hülfe eines Bindemittels zu Stücken vereinigt oder zu Ziegeln geformt und gepresst werden. Am besten bewähren sich die bitumenhaltigen Bindemittel (z. B. Schieferkläre, Steinkohlenpech). Auf den Mansfelder Kupferhütten erhält man einen Flugstaub mit 14 % Bleigehalt. Derselbe wird mit Kupferschieferklein (Schieferkläre) angebatzt, in einer Presse zu Ziegeln geformt und dann mit dem Kupferschiefer gebrannt. Der so behandelte Flugstaub wird mit eisenreichen Schlacken in Schachtöfen (auf Eckarthütte) auf Werkblei mit 0,3 bis 0,4 % Silber verschmolzen.

#### Schlicker. Glätte. Heerd. Abzug. Abstrich.

Bei der Scheidung des Bleis vom Silber (dem Abtreiben) und bei der dieser Scheidung vorausgehenden Anreicherung des Silbers im Blei (mit Hülfe von Zink oder mit Hülfe des Pattinson-Prozesses) erhält man eine Reihe von bleihaltigen Nebenproducten, welche durch ein reducirendes Schmelzen auf Blei verarbeitet werden. Diese Producte sind kupfer- und silberhaltige Abzüge, sogen. Schlicker, Glätte, Heerd, Abzug und Abstrich.

Die Schlicker erhält man aus kupferhaltigem Blei nach dem Einschmelzen desselben zum Zwecke der Entsilberung. Dieselben enthalten metallisches Blei, Oxyde des Bleis, Kupfer und gewisse Mengen von Silber. Man unterwirft dieselben zuerst einer Saigerung, um einen Theil silberhaltiges Blei aus denselben auszusaigern, und setzt sie dann beim Erzschnmelzen oder besser noch bei den Steinarbeiten zu. Sind sie in solcher Menge vorhanden, dass sie selbstständig verarbeitet werden müssen, wie beispielsweise beim Ueberwiegen der Entsilberung über das Erzschnmelzen

oder auf Entsilberungsanstalten ohne Erz- und Steinarbeit, so verschmilzt man sie in Schachtöfen unter Zuschlag von Pyrit oder Bleiglanz auf Werkblei und kupferhaltigen Bleistein, welchen letzteren man durch Rösten und Schmelzen in Schachtöfen auf Kupferstein verarbeitet.

Die Glätte erhält man beim oxydirenden Schmelzen des silberhaltigen Bleis zum Zwecke der Silbergewinnung, dem sogen. Treibprozess. Ein Theil des Heerdes, auf welchem dieser Prozess ausgeführt wird, saugt einen Theil Glätte ein und muss daher ebenfalls auf Blei und Silber verarbeitet werden.

Gegenwärtig wird auf den meisten Hüttenwerken das silberhaltige Blei durch die gedachten Anreicherungsarbeiten in einen grossen Theil silberarmen und in einen kleinen Theil silberreichen Bleis zerlegt. Es kommt deshalb nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des Bleis zum Treibprozess. Nur solches Blei, welches wegen grosser Unreinheit, besonders in Folge eines Kupfergehaltes, die Anreicherungsarbeiten zu theuer macht, kommt direct zum Treibprozess.

Die Glätte nun, welche beim Abtreiben silberreichen Bleis erhalten wird, setzt man wegen ihres Silbergehaltes beim Verschmelzen silberhaltiger Erze zu, oder man verarbeitet sie, falls Erze nicht verschmolzen werden, für sich oder zusammen mit Heerd oder mit geröstetem silberhaltigen Stein durch ein reducirendes Schmelzen auf Werkblei.

Die Glätte, welche beim Abtreiben silberarmer Werkbleie fällt und daher silberarm ist, wird entweder in den Handel gebracht oder durch ein reducirendes Schmelzen auf Handelsblei verarbeitet. Man nennt das reducirende Schmelzen der Glätte, mag sie nun auf Werkblei oder auf Handelsblei verarbeitet werden, das „Frischen“ derselben.

Ebenso wie die Glätte wird auch der Heerd verarbeitet. Ist er silberreich, so wird er beim Verschmelzen silberhaltiger Erze oder Steine zugesetzt oder mit Glätte zusammen auf Werkblei verfrischt. Ist er silberarm, so wird er mit der Glätte zusammen auf Handelsblei verarbeitet.

Das Frischen der Glätte kann in Heerdöfen, Flammöfen und Schachtöfen ausgeführt werden.

Das Frischen der Glätte in Heerdöfen ist wegen der hierbei eintretenden Metallverluste und wegen des grossen Brennstoffaufwandes ein unvollkommener Prozess, welcher nur ausnahmsweise ausgeführt wird. Eine besondere Art der Heerdöfen ist der sibirische Glättfrischheerd, in welchen die flüssige Glätte unmittelbar aus dem Treibofen eingelassen wird. Derselbe ist ein unten mit einem offenen Auge versehener Blechkasten, welcher mit glühenden Holzkohlen gefüllt vor die Glättgase des deutschen Treibofens gestellt wird. Die aus dem Treibofen austretende Glätte fliesst in den Blechkasten und wird beim Durchfliessen durch die glühende Schicht von Holzkohlen zu Blei reducirt, welches durch das offene Auge des Ofens ausfliesst. Durch das letztere tritt die für die Verbrennung der Holzkohle erforderliche Luft ein. Durch eine derartige Einrichtung wird, da sich die

Glätte bereits in flüssigem Zustande befindet, an Brennstoff gespart, indess werden die Arbeiten im Treibofen erschwert und die Arbeiter durch die aufsteigenden Bleidämpfe belästigt. Ausserdem erhält man Rückstände, welche im Schachtofen verarbeitet werden müssen. Dieser sibirische Frischheerd stand vor Kurzem noch in Schemnitz in Ungarn und im Altai in Anwendung.

Das Frischen der Glätte in Flammöfen wird häufig ausgeführt. Durch richtige Regulirung der Temperatur lässt sich die unvermeidliche Verflüchtigung von Blei erheblich einschränken und der Uebergang fremder Metalle in dasselbe vermeiden. Man erhält indess auch hier bleihaltige Rückstände, welche in Schachtofen verarbeitet werden müssen.

Die Flammöfen sind von ähnlicher Einrichtung, wie die Flammöfen der Röst- und Reactionsarbeit. Am besten giebt man denselben einen geneigten Heerd mit Ausflussöffnung (wie die Kärnthener Blei-Flammöfen) oder mit einem Sumpf. Im ersteren Falle fliesst das Blei continuirlich ab, während es im zweiten Falle periodisch abgestochen werden muss. Auf manchen Werken dienen auch die deutschen Treiböfen zum Frischen der Glätte. In diesem Falle müssen dieselben mit einem Stichloch versehen sein. Der Heerd der Flammöfen wird aus schwerem Gestübbe hergestellt.

Die Glätte wird nicht innig mit Kohle gemengt, sondern in abwechselnden Schichten mit Kohle in den Ofen eingesetzt. Als Kohle verwendet man gewöhnlich magere Steinkohle. Nach dem Einsetzen wird schwach gefeuert und die Temperatur bis zur Dunkel-Rothglut gebracht. Von Zeit zu Zeit werden die Massen umgerührt. Ist die Reduction der Glätte nahezu beendigt, so steigert man die Temperatur, um aus den verbliebenen Rückständen noch einen Theil Blei auszugewinnen. Alsdann entfernt man die Rückstände und bringt einen neuen Einsatz in den Ofen. Die Rückstände bestehen aus einem Gemenge von Bleioxyd, Kohle, Verunreinigungen des Bleis, Asche und Bestandtheilen des Heerdes. Dieselben werden entweder für sich oder mit anderen bleihaltigen Producten in Schachtofen auf Blei oder, wenn sie Antimon enthalten, auf Hartblei verschmolzen. Die Abzüge (Bleidreck, Frischkrätze), welche sich auf dem Blei nach der Entfernung desselben aus dem Ofen bilden, werden mit der Glätte in den Ofen zurückgegeben.

Zu Deebank in Nordwales wurden nach Angaben von Rivot in einem Ofen von 3,5 m Länge und 2,3 m Breite in 24 Stunden 4 Einsätze Glätte zu je 3 t verfrischt. Der Brennstoffverbrauch in dieser Zeit betrug 1,4 t, der Verbrauch an Reduktionskohle 1,2 t Steinkohle. Das Bleiausbringen betrug 90%. Die Menge der Rückstände betrug 3% vom Gewicht der Glätte. Der Bleigehalt derselben betrug 40 bis 50%. Auf der Hütte zu Pertusola bei Spezzia (Italien) werden in 24 Stunden in einem Flammofen 30 t Glätte verfrischt bei einem Bleiausbringen von 90%.

Das Frischen der Glätte in Schachtöfen geschieht am besten in neueren Schachtöfen von der nämlichen Grösse und der nämlichen Einrichtung wie die Erzschnmelzöfen. Die Zustellung ist am besten die der Tiegelöfen. Früher hat man auch beim Glättefrischen Spuröfen mit verdecktem Auge angewendet, ist aber wegen der schwierigen Zustellung davon zurückgekommen.

Man beschickt die Glätte zum Schutz des aus derselben reducirten Bleis gegen die Einwirkung der Gebläseluft mit Schlacken von der eigenen Arbeit.

Als Brennstoff verwendet man Koks oder Holzkohlen.

Man erhält von der Arbeit Blei bzw. Werkblei und Frischschlacken. Das beim Frischen silberarmer Glätten erhaltene Handelsblei ist im Vergleich zum Handelsblei, welches man bei den Entsilberungsarbeiten mit Hilfe von Zink oder beim Pattinson-Prozesse erhält, ziemlich unrein, wie aus den nachstehend angeführten Gehalten des früher im Oberharz dargestellten Frischbleis an fremden Bestandtheilen ersichtlich ist.

Frischblei der		
Lautenthaler Hütte nach	Streng	Clausthaler Hütte nach Hilgenberg
Cu	0,07	0,081
Sb	0,240	0,023
Fe	0,005	0,0086
Zn	0,015	0,013

Die Frischschlacken sind reich an Blei (8 bis 50 %) und müssen deshalb bei der Frischarbeit wieder zugegeben werden. Dieselben schliessen auch etwa unreducirt in den Heerd gelangte Glätte mechanisch ein. Ebenso wie die Schlacken werden auch die Abzüge, welche sich im Stechheerde auf der Oberfläche des Bleis bilden, der sogen. Bleidreck, beim Frischen zugesetzt.

Im Oberharz wurde, so lange das Blei ohne vorgängige Anreicherung des Silbers direct zum Treibprozess kam und man silberarme Glätte erhielt, das Frischen der Glätte in grossem Umfange ausgeführt. Gegenwärtig wird das gesammte Werkblei vor dem Abtreiben an Silber angereichert, so dass man nur noch sehr geringe Mengen von silberarmer Glätte erhält, welche zusammen mit Nebenproducten von der Zinkentsilberung verfrischt oder auch beim Erzschnmelzen zugesetzt werden.

Das Glättfrischen wurde daselbst in 5 m hohen, mit einer Form versehenen Sumpfföfen bei 15 bis 16 mm Quecksilbersäule Windpressung ausgeführt. 100 Th. Glätte wurden mit 11,5 Th. Frischschlacken beschickt. In 7 Stunden wurden 9 t Glätte durchgesetzt. Der Brennstoffverbrauch war 11% vom Gewichte der Glätte an Koks.

Im Unterharz wurden in 24 Stunden in zweiförmigen Sumpfföfen bei 10 mm Quecksilbersäule Windpressung 10 t Glätte mit 2 t Koks durchgesetzt.

In Freiberg geschieht das Frischen der Glätte in achtförmigen Pilzöfen. In 24 Stunden werden in einem Ofen 65 t Glätte mit 33% Schlacken bei einem Brennstoffaufwand von 4,5 bis 5 t Koks verfrischt. Die Frischschlacken enthalten 10% Blei.

Der Heerd des Treibofens, welcher aus einem Gemenge von Kalk und Thon oder aus natürlich vorkommendem Mergel oder aus Knochenasche oder Cement hergestellt wird, saugt beim Abtreibeprozess Bleioxyd und Silber ein. Derselbe wird in Stücke zerschlagen und beim Verschmelzen silberhaltiger Erze oder Steine oder silberhaltiger Glätte auf Werkblei in Schachtöfen zugesetzt. Er ist in der Regel nicht in solchen Mengen vorhanden, dass er den Gegenstand der selbstständigen Verarbeitung auf Werkblei bilden könnte. In diesem Falle würde man ihn am besten mit Flussmitteln in Schachtöfen auf Werkblei verfrischen.

Abzug. Hierunter versteht man die beim Einschmelzen von unreinem Werkblei im Treibofen auf der Oberfläche des Metallbades sich ausscheidende Kruste, welche die mechanisch vom Blei eingeschlossenen Verunreinigungen, besonders Stein, Schlacke, sodann Kupfer, Werkblei, Bleioxyd und Oxyde der leicht oxydirbaren Metalle enthält. Der Abzug wird seines Silber-, Blei- und Kupfergehaltes wegen bei den Erz- oder Steinarbeiten zugesetzt. Ist er in grösserer Menge vorhanden, so kann er für sich unter Zuschlag von Pyrit auf Werkblei, Abzugswerke genannt, und auf Stein verschmolzen werden, welcher letztere auf Kupfer, Silber und Blei verarbeitet wird.

In Freiberg, wo zinnhaltiges Blei dem Abtreiben unterworfen wird, erhält man das Zinn in den ersten strengflüssigen Abzügen. Dieselben werden nach einem von Plattner angegebenen Verfahren auf Zinnblei verarbeitet<sup>1)</sup>.

Die Zusammensetzung der zinnhaltigen Abzüge ist die nachstehende:

Pb O	70,35%
Sn O <sub>2</sub>	12,53 -
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12,50 -
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,73 -
Cu O	0,61 -
Ag	0,25 -

Dieselben werden zuerst in einem Raffinir-Flammofen mit 5% Reduktionskohle auf Werkblei und silberfreien Abstrich verarbeitet, welcher letztere 11,5% Zinn und 14,5% Antimon enthält. Dieser Abstrich wird in Pilzöfen mit 150% Schlacken bei 25% Koks aufwand auf Zinnblei mit 11,8% Zinn, 10,3% Antimon und 3,5% Arsen verfrischt. Das Zinnblei wird durch oxydirendes Schmelzen im Raffinir-Flammofen auf zinnhaltigen Abstrich und Antimonblei mit 15% Antimon verarbeitet. Der zinnhaltige Abstrich, welcher den Namen „erster Zinnpuder“ führt, wird im

<sup>1)</sup> Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen in Sachsen, 1883.

Schachtofen mit 200% Schlacken von der eigenen Arbeit oder mit Schlacken vom ersten Zinnfrischen bei einem Brennstoffaufwand von 60% Koks auf „zweites Zinnfrischblei“ verschmolzen. Dasselbe wird durch oxydirendes Schmelzen im Flammofen wieder auf Antimonblei mit 18% Antimon, 1% Arsen und 0,5% Zinn und auf „zweiten Zinnpuder“ mit 44 bis 50% Blei, 24 bis 27% Zinn, 11 bis 13% Antimon, 0,48 bis 0,95% Kupfer und 0,95 bis 2,72% Arsen verarbeitet. Der „zweite Zinnpuder“ wird in 2,3 m hohen Sumpfföfen mit 2 Formen in Sätzen von je 12,5 kg und 2,5 kg Koks auf Zinnblei mit 33% Zinn, 14% Antimon und 1% Arsen verschmolzen. Die hierbei fallende Schlacke enthält erhebliche Mengen von Zinn sowohl mechanisch eingeschlossen als auch chemisch gebunden. Sie wird ohne Zuschlag in einem Schachtofen mit 20% Koks auf sogen. „Schlackenzinnblei“ verschmolzen, welches ähnlich zusammengesetzt ist wie das Zinnblei. Man erhält hierbei eine absetzbare Schlacke mit 5,30 bis 8,8% Zinnsäure.

Der Abstrich ist ein Gemenge von Bleioxyd, antimonsaurem Blei, antimonsaurem Antimonoxyd und Oxyden der übrigen, im Blei enthaltenen unedlen Metalle. Man erhält denselben beim Abtreiben von silberhaltigem Blei sowohl wie beim Raffinieren von silberhaltigem Blei zum Zwecke der Entsilberung und schliesslich beim Raffinieren von silberfreiem oder von entsilbertem Blei.

Der Abstrich wird in der Regel zuerst einer Saigerung unterworfen, um möglichst viel Blei bzw. bei silberhaltigem Abstrich möglichst viel silberhaltiges Blei aus ihm zu entfernen und dadurch gleichzeitig seinen Antimongehalt zu concentriren. Der gesaigerte Abstrich wird, wenn er hinreichende Mengen von Antimon enthält, durch ein reducirendes Schmelzen, das sogen. „Abstrichfrischen“, auf eine Blei-Antimonlegirung, das sogen. „Hartblei“, verarbeitet. Ist der Abstrich arm an Antimon, so setzt man ihn beim Erzschnelzen oder bei den Steinarbeiten zu.

Das Abstrichsaigern wird in Flammöfen mit Gestübbesohle, in Blei-Raffiniröfen und auch wohl in Treiböfen mit Gestübbesohle ausgeführt. Man schmilzt ihn entweder auf der Heerdsohle oder auf einer auf der Heerdsohle ausgebreiteten Holzunterlage (sogen. Wasen oder alte Bretter) ein. Auch mengt man dem Abstrich wohl zur Reduction des Bleioxyds eine gewisse Menge Kohle bei. Die Holzunterlage wirkt gleichfalls reducirend auf das Bleioxyd. Zuerst sticht man das flüssige Blei ab und lässt später den flüssig erhaltenen Abstrich, sobald das Blei aus dem Stechheerde ausgeschöpft ist, in den letzteren nachfolgen. Auch lässt man wohl den ganzen flüssigen Inhalt des Ofens in einen Stechheerd laufen. Das Blei sammelt sich im Stechheerde an, während der leichtere, auf dem Blei schwimmende Abstrich über den Rand des Stechheerdes auf die Hüttensohle fliesst. Das ausgesaigerte silberhaltige Blei, die sogen. „Abstrichsaigerwerke“, wird abgetrieben oder nach vorgängigem Raffinieren durch Zink entsilbert.

Zu Lautenthal im Oberharz wurde früher das Saigern des Abstrichs, welcher beim Abtreiben des bei den Steinarbeiten gefallenen Werkbleis erhalten wurde, in einem deutschen Treibofen mit Gestübbesohle, Stichloch und Stechheerd aus Gestübbe ausgeführt. Das Gestübbe bestand aus 24 G.-Th. Koks und 6 G.-Th. Thonschiefer. Der Einsatz betrug 4 t Abstrich, welche im Heerde auf einer Unterlage von Reisigholz (sogen. Wasen) ausgebreitet wurden. Die Feuerung wurde mit Unterwind betrieben. Als Brennstoffe verwendete man Steinkohlen und Reisigholz (Wasen). Die Saigerung des Einsatzes (4 t) dauerte 10 Stunden. Zuerst wurde das flüssige Blei in den Stechheerd abgestochen. Nachdem dasselbe ausgekelt war, erweiterte man das Stichloch und liess den flüssigen Abstrich gleichfalls in den Stechheerd ab.

Beispielsweise erhielt man aus 16 t Abstrich 9,70 t ausgesaigerten Abstrich und 6 t Abstrichsaigerwerke. Hierbei verbrauchte man 100 Stück Wasen und 3,6 t Steinkohlen zur Feuerung sowie 1 t Koks zur Herstellung des Gestübbes. Bei einer anderen Saigerung in Lautenthal erhielt man aus 3300 kg Abstrich mit 86% Blei 600 kg Abstrichsaigerwerke und 2500 kg gesaigerten Abstrich. Gegenwärtig wird das bei den Steinarbeiten gefallene Werkblei in Flammöfen raffiniert und dann durch Zink entsilbert.

In Freiberg wird der silberhaltige Abstrich mit 20% Kohlen gemengt und dann in einem Flammofen für das Raffinieren des Werkbleis vor der Entsilberung desselben gesaigert. In 24 Stunden werden 7 t Abstrich bei einem Brennstoffaufwand von 15% Steinkohlen und 5% Braunkohlen gesaigert. Man erhält 1,9 t Saigerwerke und 3 t gesaigerten Abstrich mit 10 bis 14% Antimon<sup>1)</sup>.

Das Frischen des Abstrichs auf Hartblei geschieht in den nämlichen Oefen wie das Frischen der Glätte. Bei der Strengflüssigkeit desselben geschieht das Frischen am besten in Schachtöfen neuerer Construction. Man beschickt den Abstrich mit Schlacken von der eigenen Arbeit und Schlacken vom Erz- oder Steinschmelzen. Durch das reducirende Schmelzen wird der Antimongehalt des Abstrichs in das Blei übergeführt, indem das antimonsaure Blei zu Antimonblei reducirt und von dem überschüssigen Blei aufgenommen wird.

Der Antimongehalt des Hartbleis schwankt sehr je nach dem Antimongehalte des verschmolzenen antimonhaltigen Materials. Gewöhnlich beträgt er 10 bis 20 %. In seltenen Fällen geht er bis 40 %. In vielen Fällen wird das Hartblei noch einer Reinigung durch Einschmelzen in Kesseln und Behandlung mit Wasserdampf (Oberharz) oder Polen unterworfen.

Ausser dem gesaigerten Abstrich bilden das antimonhaltige Material für die Hartbleigewinnung noch eine Reihe antimonhaltiger Nebenerzeugnisse, welche beim Raffinieren des entsilberten Werkbleis (silberfreier

<sup>1)</sup> Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen in Sachsen pro 1883.

Abstrich), bei dem Reinigen eines aus unreinen Nebenerzeugnissen der Entsilberung (arme Oxyde) und der Glätte vom Vertreiben des Werkbleis aus der Steinarbeit erzeugten Bleis, des sogen. guten Muldenbleis (Schlicker vom Muldenblei), und schliesslich beim Reinigen des Hartbleis (Abstrich vom Hartblei aus dem Stechheerd und Schlicker vom Reinigen des Hartbleis in Kesseln) erhalten werden.

In Lautenthal wurde zeitweise Hartblei in einförmigen Sumpfföfen bei einer Windpressung von 22 mm Quecksilbersäule erzeugt.

Die Beschickung bestand zeitweise aus:

- 4,500 t ausgeseigertem Abstrich vom Vertreiben der Steinwerke,
- 60,250 t Abstrich vom Raffiniren des entsilberten Bleis,
- 10,000 t Schlicker vom Reinigen des Hartbleis im Gusseisenkessel,
- 4,500 t Abstrich vom Hartblei im Stechheerd,
- 4,760 t Schlicker vom Muldenblei (einem Handelsblei zweiter Qualität).
- 12,700 t Schlacken vom Erzschnmelzen,
- 25,150 t Schlacken von der eigenen Arbeit,
- 1,950 t geröstetem Kupferkies.

Man erhielt hieraus bei einem Verbrauch von 12,750 t Koks 64 t Hartblei und 4,500 t Abzug aus dem Stechheerd.

In 24 Stunden wurden 10 t antimonhaltiges Material durchgesetzt.

Das gedachte Hartblei wurde in Mengen von je 11 bis 12 t in Kesseln aus Gusseisen eingeschmolzen. 4 Stunden nach dem Einsetzen wurden die an die Oberfläche getretenen Verunreinigungen, die sogen. Schlicker, gezogen und dann wurde noch 10 bis 15 Minuten lang Wasserdampf durch das Metallbad, dessen Temperatur nicht viel über 400° geht, durchgeleitet, worauf das gereinigte Blei ausgeschöpft wurde. Man setzt dem Hartblei im Kessel stets eine gewisse Menge Kupfer zu. Zur Erzielung eines gleichmässigen Bruches setzt man dem Hartblei wohl arsenhaltiges Rohhartblei mit 2% Arsen zu. Aus 100 t rohem Hartblei erhielt man beispielsweise 78 t Antimonialblei und 22 t Schlicker. Der Brennstoffverbrauch hierbei betrug pro t rohes Hartblei 73,77 kg Kohlen und 0,028 Raummeter Holz.

Der durchschnittliche Antimongehalt des raffinierten Hartbleis beträgt 17 bis 19%, der Silbergehalt 0,001 bis 0,002%.

Die Zusammensetzung des Oberharzer raffinierten Hartbleis (Antimonialbleis) ergibt sich aus den nachstehenden Analysen:

	1890/91	1891/92	1892/93
Pb	81,71	82,44	82,08
Sb	17,69	16,90	17,34
Cu	0,62	0,68	0,62

In Freiberg<sup>1)</sup> wird der Abstrich von dem der Entsilberung vor-  
ausgehenden Raffiniren des silberhaltigen Bleis in Raffinir-Flammöfen

<sup>1)</sup> Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen in Sachsen, 1883.

unter Beimengen von 2 % Reductionskohle gesaigert und dann im Pilz-Ofen verfrischt. Der gesaigerte Abstrich, welcher 10 bis 14 % Antimon enthält, wird mit einer gleichen Menge armer Bleischlacken oder Schlacken von der eigenen Arbeit in Pilz-Ofen verfrischt. In 24 Stunden setzt man 22 bis 23 t Abstrich bei einem Brennstoffverbrauch von 0,9 t Koks durch und erhält 3,5 t Hartblei mit 18 % Antimon, 3 % Arsen und 0,4 % Zinn. Dasselbe wird in Mengen von 15 t in Kesseln aus Gusseisen eingeschmolzen und 4 Stunden lang gepolt. Der ganze Reinigungsprozess dauert 7 Stunden. Aus 100 G.-Th. rohem Hartblei erhält man 85 G.-Th. raffiniertes Hartblei und 15 G.-Th. Schlicker. Der Brennstoffverbrauch beträgt 3 % Braunkohlen und 3,5 % Steinkohlen vom Gewichte des rohen Hartbleis.

Das raffinierte Hartblei enthält 15 % Antimon, 2,5 % Arsen und 0,3 % Zinn.

Die beim Raffiniren des Hartbleis erhaltenen Schlicker werden einer Saigerung im Blei-Raffinierofen unterworfen, wodurch man einen grossen Theil Hartblei (72,5 %) mit 13,2 % Antimon, 2,8 % Arsen und 0,1 % Zinn aus denselben aussaigert. Die bei der Saigerung verbliebenen Rückstände (Saigerdörner oder Abzüge genannt) werden wegen ihres Zinngehaltes beim Verfrischen des Zinnabstrichs (siehe Seite 561) zugeschlagen.

Die bleireichen Schlacken vom Verfrischen des Abstrichs werden für sich in Schachtöfen auf sogen. „Schlackenhartblei“ verschmolzen. Dasselbe wird, wie das Hartblei vom Frischen des Abstrichs, einer Reinigung durch Einschmelzen in Gusseisenkesseln und Polen unterworfen.

Beim ersten Verschmelzen der Schlacken erhält man Schlacken, welche wegen ihres Blei- und Antimongehaltes noch nicht absetzbar sind. Dieselben werden unter Zuschlag von 10 % Kalkstein in Schachtöfen auf Schlackenwerkblei und absetzbare Schlacken mit 2,5 % Antimongehalt verschmolzen. Bei diesen Arbeiten setzt man in 24 Stunden 25 t Schlacken bei einem Brennstoffaufwand von 20 % Koks durch.

Die beim Raffiniren des Bleis fallenden Nebenerzeugnisse sind kupferhaltige Schlicker, Saigerdörner und Abzüge, ferner Abstrich, zinkhaltige Oxyde (sogen. arme Oxyde) und Bleidreck.

Die Schlicker, Saigerdörner und Abzüge werden bei den Erz- und Steinarbeiten zugesetzt oder für sich mit Pyrit auf Stein und Werkblei verschmolzen. Die silberhaltigen Schlicker werden vor dem Verschmelzen noch einer Saigerung unterworfen, wobei man silberhaltiges Blei und gesaigerte Schlicker erhält. Der Abstrich sowie alle antimonhaltigen Nebenerzeugnisse vom Raffiniren werden in der nämlichen Weise wie beschrieben auf Hartblei verarbeitet. Die zinkhaltigen Oxyde werden beim Schmelzen silberarmer Erze zugesetzt oder für sich mit basischen Eisenschlacken, event. auch unter Zusatz silberarmer Glätte auf Handelsblei verfrischt. Stellen diese Oxyde ein pulverförmiges Ge-

menge von Zinkoxyd, Bleioxyd und Bleikörnern dar, wie es beim Entzinken zinkhaltigen Bleis mit Hülfe von Wasserdampf erhalten wird, so wird vor dem Verfrischen derselben ein möglichst grosser Theil von Zinkoxyd aus denselben ausgewaschen. Das ausgewaschene Zinkoxyd ist stets mit einer grösseren Menge Bleioxyd gemengt und wird als Farbe verwerthet.

Der Bleidreck wird beim Erzschnmelzen oder Verschnmelzen silberarmer Oxyde oder beim Verfrischen silberarmer Glätte zugeschlagen.

### Das Raffiniren des Bleis.

Das nach den beschriebenen Gewinnungsmethoden erhaltene Blei ist in den meisten Fällen noch durch verschiedene Elemente verunreinigt, welche, sobald sie in bestimmten Mengen vorhanden sind, einen nachtheiligen Einfluss auf die Eigenschaften des Handelsbleis ausüben. Diese Elemente — Kupfer, Arsen, Antimon, Zink, Eisen, Wismuth, Zinn, Schwefel — müssen daher, sobald sie eine bestimmte Menge im Blei erreichen, aus demselben entfernt werden, ehe es in den Handel gebracht wird.

Aber nicht nur allein das silberfreie Blei, sondern auch das silberhaltige Blei, das sogen. Werkblei, welches der Entsilberung unterworfen wird, bedarf, sobald es bis zu einem bestimmten Grade durch fremde Elemente — besonders durch Kupfer, Antimon und Arsen, bei der Zinkentsilberung auch noch durch Nickel und Kobalt — verunreinigt ist, vor der Zinkentsilberung einer Reinigung von diesen bei dem Entsilberungsprozesse schädlich wirkenden Bestandtheilen.

Auch nach der Entsilberung bedarf das durch Zink entsilberte Blei, mag es nun vor der Entsilberung gereinigt sein oder nicht, noch einer Reinigung von Zink und anderen in demselben enthalten gewesenen oder in dasselbe hereingebrachten Körpern, um ein gutes Handelsblei abzugeben.

Wir haben hiernach zu unterscheiden:

1. die Reinigung von silberfreiem Blei,
2. die Reinigung von silberhaltigem Blei,
3. die Reinigung von entsilbertem Blei.

Die Art der Reinigung dieser Bleisorten hängt von der Natur und Menge der im Blei enthaltenen Elemente ab und wird bei gleicher Art und Menge derselben bei allen drei Bleisorten in gleicher Weise und in den nämlichen Apparaten ausgeführt.

Von den das Blei verunreinigenden Elementen besitzen die meisten, nämlich Arsen, Antimon, Zinn, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Schwefel, eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff als das Blei selbst. Dieselben lassen sich daher durch ein oxydirendes Schmelzen aus dem Blei entfernen. Nur Kupfer und Wismuth besitzen eine geringere Verwandtschaft

zum Sauerstoff als das Blei und können daher durch oxydirendes Schmelzen nicht gut aus demselben entfernt werden.

Das Kupfer hat dagegen die Eigenschaft, mit dem Blei eine schwerer als das Blei selbst schmelzbare Legirung zu bilden, welche beim Einschmelzen des Bleis als Kruste, Schlicker oder Abzug genannt, an die Oberfläche desselben tritt oder beim Saigern des kupferhaltigen Bleis als feste Masse, „Saigerdörner“ genannt, zurückbleibt. Auch Nickel und Kobalt gehen zum grössten Theile in diese Legirung über sowie auch ein kleiner Theil des Arsens. — Ausserdem hat das Zink die Eigenschaft, das Kupfer aus kupferhaltigem Blei auszuziehen, indem es mit demselben gleichfalls eine Legirung bildet, welche bei der Abkühlung des Metallbades bis zu einer bestimmten Temperatur an die Oberfläche desselben tritt.

Das Wismuth lässt sich durch die gedachten Mittel nicht aus dem Blei entfernen. Bei der Anreicherung von silberhaltigem Blei durch den Pattinson-Prozess concentrirt es sich mit dem Silber in dem silberreichen Blei und geht beim Abtreiben desselben in die zuletzt erfolgende Glätte über.

Aus silberfreiem oder durch Zink entsilbertem Blei lässt es sich dagegen — wenn man nicht das Blei von ihm abtreiben und die erhaltene wismuthfreie Glätte frischen will — nicht entfernen. Glücklicherweise kann nach den Erfahrungen in Freiberg das Blei mit einem so grossen Wismuthgehalte, wie er nur ausnahmsweise vorkommt — 1,9 % —, noch ebenso gut verwalzt werden, wie wismuthfreies Blei. Man kommt daher bei dem seltenen Vorkommen dieses Metalles, wenn man nicht auf die Wismuthgewinnung aus dem Blei besonderes Gewicht legt, kaum in die Lage, bei dem Raffiniren des Bleis auf die Entfernung dieses Elementes Bedacht nehmen zu müssen.

Nach dem Gesagten nun wird man das Kupfer durch langsames Einschmelzen oder durch Saigern oder durch Zinn, die übrigen Elemente aber — ausgenommen Wismuth und die Edelmetalle — durch oxydirendes Schmelzen aus dem Blei entfernen.

Sind die Mengen des Kupfers im Blei verhältnissmässig gross, so wird man das Blei vor der weiteren Reinigung desselben einer Saigerung in besonderen Saigeröfen unterwerfen. Andernfalls wird man die Reinigung des Bleis von Kupfer mit der Reinigung desselben von den übrigen Bestandtheilen bzw. mit der Entsilberung verbinden, indem man das Blei in Raffinir-Flammöfen oder in den Entsilberungskesseln langsam einschmilzt und die an die Oberfläche des Metallbades tretende Legirung (Schlicker, Stachelköpfe) so lange von derselben abzieht, als sie sich bildet. Dann lässt man die weitere Reinigung des Bleis durch längere Zeit hindurch fortgesetzt oxydirendes Schmelzen bzw. die Entsilberung desselben eintreten. Bei der Entsilberung des Werkbleis durch das sogen. Pattinson-Verfahren ist ein wiederholtes Umschmelzen des Bleis bei ver-

hältnissmässig niedriger Temperatur erforderlich, wodurch eine gute Reinigung des Bleis von in demselben vorhandenen, auch geringen Kupfermengen bewirkt wird, indem die letzteren in die an der Oberfläche des Kupfers sich bildenden Abzüge übergehen.

Bei der Entsilberung des Bleis durch Zink tritt eine vorzügliche Reinigung des Bleis vom Kupfer ein, indem die letzten Antheile desselben, mit dem Zink legirt, an die Oberfläche des Metallbades treten.

Das oxydirende Schmelzen wird grundsätzlich mit Hülfe der Luft bewirkt. Bei gewissen Elementen können auch andere Oxydationsmittel, nämlich Wasserdampf oder Bleioxyd, zu Hülfe genommen werden.

Eisen, welches nur in sehr geringer Menge im Blei enthalten ist (0,02 bis 0,07 %), oxydirt sich leicht, sobald das rothglühende geschmolzene Metallbad mit Luft in Berührung kommt, ebenso Nickel und Kobalt, soweit diese Metalle nicht in die Abzüge übergegangen sind, sowie Schwefel.

Zink oxydirt sich sehr leicht bei Berührung des rothglühenden Metallbades mit der Luft. Ebenso wird es durch Einleiten von gespanntem Wasserdampf in das rothglühende Metallbad oxydirt, indem sich unter Entbindung von Wasserstoff Zinkoxyd bildet. Auch lässt es sich durch Schmelzen mit Bleioxyd in Flammöfen oxydiren oder, wie es früher geschah, durch Schmelzen des zinkhaltigen Bleis mit Puddelschlacken in Schachtöfen in eine Schlacke überführen. Auch durch Schmelzen mit Chlor abgebenden Körpern, wie Kochsalz, Abraumsalzen, lässt es sich als Chlorzink aus dem Blei entfernen.

Gegenwärtig wendet man hauptsächlich Luft, in zweiter Linie Wasserdampf als Oxydationsmittel für das Zink an. Nur ausnahmsweise entfernt man es durch Chlorationsmittel aus dem Blei.

Zinn oxydirt sich leicht bei Rothglut und tritt in Form von Krätzen an die Oberfläche des Metallbades.

Arsen und Antimon lassen sich durch Erhitzen des Bleis bis zur Rothglut (Kirschrothglut) und Einwirkenlassen von Luft auf die geschmolzenen rothglühenden Massen entfernen, indem diese Elemente als Krätzen in der Form von antimonsaurem Antimonoxyd, von antimonsaurem und arsensaurem Blei an die Oberfläche des Metallbades treten. Die Entfernung lässt sich durch Anwendung von Gebläsewind und auch durch Anwendung von Bleioxyd als Oxydationsmittel befördern. Besonders beim Vorhandensein grösserer Mengen dieser Elemente ist die Anwendung von Gebläsewind erforderlich.

Die Entfernung gelingt um so besser und schneller, je öfter die Oberfläche des Metallbades erneuert wird. Um die Oberfläche desselben zu vergrössern, leitet man auch Wasserdampf durch das Blei oder führt eine Stange frischen Holzes in dasselbe ein (Polen). In beiden Fällen wird das Metallbad in eine emporwirbelnde, vielfach zertheilte Masse ver-

wandelt, welche der Einwirkung der Luft eine sehr grosse Oberfläche bietet.

Früher hat man auch wohl als Oxydationsmittel Salpeter, Soda und Natronhydrat angewendet.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass man auch durch die Elektrolyse von silberhaltigem Blei (Verfahren von Keith) das Blei reinigen kann, dass aber dieses Verfahren aus wirthschaftlichen Gründen nicht zur Anwendung im Grossen gelangt ist.

Die Apparate nun, in welchen die Reinigung des Bleis vorgenommen wird, richten sich nach dem Grade der Reinheit des zu raffinirenden Bleis.

Dieselben sind Stechheerde, in welchen das Blei unmittelbar nach dem Abstechen desselben gereinigt wird, oder Kessel aus Gusseisen oder Gussstahl oder Flammöfen.

Die Reinigung im Stechheerde wendet man nur bei reinen Bleisorten an, aus welchen noch geringe Menge von Kupfer oder Zink zu entfernen sind. Auch geringe Mengen von Antimon lassen sich durch Polen des in den Stechheerden befindlichen rothglühenden Bleis entfernen.

Die Reinigung in Kesseln wendet man bei Bleisorten an, welche nicht zu erhebliche Mengen von Kupfer und verhältnissmässig geringe Mengen von Antimon und ganz besonders von Arsen enthalten. Dagegen dürfen sie Zink bis zur Sättigung enthalten.

Die Reinigung in Flammöfen wendet man grundsätzlich bei allen Bleisorten an, welche grössere Mengen von Kupfer, Arsen, Antimon und Zinn enthalten. Auch wendet man sie ebenso wie die Kessel zur Entfernung des Zinks aus mit Hülfe von Zink entsilbertem Blei an. Enthalten die Bleisorten grössere Mengen von Kupfer, so unterwirft man sie zuerst einer Saigerung in besonderen Saiger-Flammöfen und dann einer weiteren Reinigung in sogen. Raffinir-Flammöfen. Andernfalls erfolgt die Befreiung des Bleis vom Kupfer in den Raffinir-Flammöfen vor der Entfernung der übrigen Verunreinigungen.

#### Die Reinigung im Stechheerde

beruht darauf, dass das Blei im rothglühenden Zustande in denselben abgestochen wird und dass sich beim Erkalten desselben auf die für das Ausschöpfen desselben in Formen erforderliche Temperatur der Kupfer- und Zinkgehalt desselben als schwer schmelzbare Legirungen an der Oberfläche in Form einer Haut oder Kruste (Krätze, Bleidreck oder Schlicker genannt) ausscheiden.

Diese Haut wird mittelst einer Kratze oder mit Holzbrettern so oft entfernt, als sie sich bildet. Grössere Kupfermengen lassen sich indess, da das Blei ziemlich schnell auf die Ausschöpftemperatur kommt, auf diese Weise nicht entfernen. Kleine Mengen von Antimon und Arsen

lassen sich aus dem rothglühenden Blei im Stechheerde durch Polen desselben mit einer Stange frischen Holzes oder mit zusammengebundenen frischen Holzreisern entfernen.

### Die Reinigung in Kesseln

dient sowohl zur Entfernung von Kupfer (bzw. Nickel und Kobalt) als auch zur Oxydation der übrigen Elemente. Das Kupfer (bzw. Nickel und Kobalt) scheidet sich beim Einschmelzen an der Oberfläche des Metallbades (Schlicker) aus.

Die letzten Antheile von Kupfer lassen sich durch Einrühren von Zink in das Metallbad entfernen, indem das Kupfer mit dem Zink legirt beim Erkalten des Metallbades als Kruste an die Oberfläche desselben tritt.

Zur Entfernung der übrigen Elemente (Zinn, Arsen, Antimon, Zink) muss das Metallbad bis zur Rothglut erhitzt und in möglichst ausgedehnte Berührung mit der Luft gebracht werden. Zu dem letzteren Zwecke bringt man entweder eine Polstange in das Metallbad oder man leitet gespannten Wasserdampf durch dasselbe. Bei dem Durchleiten von Wasserdampf bedeckt man den Kessel mit einer Haube aus Eisenblech, welche mit einem Abzugsrohre für den Dampf versehen ist und Luftzugsöffnungen besitzt. Enthält das Metallbad Zink, so wird das Wasser zersetzt und es wird unter Entbindung von Wasserstoff Zinkoxyd gebildet. Bei einem Zinkgehalte ist daher beim Durchleiten von Wasserdampf der Zutritt der Luft nicht erforderlich. Antimon und Arsen dagegen zersetzen das Wasser nicht und bedürfen daher des Zutrittes der Luft zur Oxydation.

Die Kessel finden besonders Anwendung bei der Verbindung der Entsilberung des Bleis mit der Reinigung desselben.

Bei der Entsilberung des Bleis durch den sogen. Pattinson-Prozess (siehe Silber) werden höhere Temperaturen nicht angewendet. Dieser Prozess beruht darauf, dass geschmolzenes silberhaltiges Blei bei der Abkühlung bis zu einer bestimmten Temperatur silberarme Krystalle ausscheidet, während der flüssig gebliebene Theil des Bleis, die sogen. Mutterlauge, silberreicher wird. Durch Wiederholung des Einschmelzens der Krystalle erhält man schliesslich silberarmes Blei, während man durch fortgesetzte Ausscheidung von Krystallen aus den Mutterlaugen silberreiches Blei erhält. Durch die mit diesem Prozesse verbundenen wiederholten Umschmelzungen des Bleis, welche in Kesseln aus Gusseisen ausgeführt werden, scheidet sich das Kupfer zum grossen Theile aus, ebenso Nickel und Kobalt. Das Wismuth geht mit dem Silber und sammelt sich im silberreichen Blei an. Die übrigen Elemente bleiben aber zum grössten Theil im Blei, weil eine Erhitzung des Metallbades bis zur Rothglut bei dem Prozess nicht stattfindet. Sind diese Elemente daher in grösserer Menge vorhanden, so muss dem Pattinsonprozess ein Raffiniren und bei grösserem Kupfergehalte auch ein Saigern des Bleis vorausgehen.

Aus den nachstehenden Analysen von Hampe, Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preussen, XVIII, p. 203, die sich auch auf die Zinkentsilberung beziehen, ergibt sich, wie weit das Blei des Oberharzes durch ein einmaliges Umschmelzen in Kesseln bei niedriger Temperatur (ohne zur Rothglut gebracht zu werden) gereinigt wird. Dieses Blei ist verhältnissmässig rein und bedarf daher keiner Raffination vor der Entsilberung.

	Clausthal		Lautenthal	
	Vor Entfernung des Abzugs	Nach Entfernung des Abzugs	Vor Entfernung des Abzugs	Nach Entfernung des Abzugs
Pb	98,9294	99,0239	98,9647	99,1883
Cu	0,1862	0,1096	0,2838	0,0907
Bi	0,0048	0,0050	0,0082	0,0083
Ag	0,1412	0,1420	0,1413	0,1440
As	0,0064	0,0053	0,0074	0,0032
Sb	0,7203	0,7066	0,5743	0,5554
Fe	0,0064	0,0042	0,0089	0,0048
Zn	0,0028	0,0017	0,0024	0,0015
Ni	0,0023	0,0017	0,0068	0,0038
Co	0,00016	Spur	0,00035	Spur

Die Entsilberung des Bleis durch Zink setzt Blei von verhältnissmässig geringem Kupfergehalte voraus, weil andernfalls das Zink durch das Kupfer verbraucht wird. Bei erheblichem Kupfergehalte ist eine vorgängige Aussaigerung des Kupfers in Saigeröfen erforderlich. Auch die anderen Elemente, besonders Arsen und Antimon, dürfen nur in verhältnissmässig geringer Menge vorhanden sein. Sind sie in grösserer Menge vorhanden, so ist eine vorgängige Entfernung derselben durch oxydirendes Schmelzen in Flammöfen erforderlich.

Die Entsilberung des Bleis durch Zink beruht darauf, dass Zink, welches in silberhaltiges Blei eingeschmolzen wird, sich mit dem Silber legirt und beim Erkalten der geschmolzenen Massen bis zu einem gewissen Grade mit dem gesammten Silber als eine schaumige Kruste an die Oberfläche des Metallbades tritt. Das Blei nimmt aber bei diesem Verfahren gegen  $\frac{1}{2}$  % Zink auf, welches es während des Entsilberungsprozesses nicht wieder loslässt.

Da das Zink zum Kupfer eine noch grössere Verwandtschaft besitzt als zum Silber, so wird das Blei bei der Zinkentsilberung durch die verschiedenen hierbei erforderlichen Zinkzusätze vollständig vom Kupfer gereinigt. Die übrigen Elemente, besonders Antimon und Arsen, verbleiben zum grösseren Theile beim Blei und müssen, ebenso wie das vom Blei aufgenommene Zink, nach der Entsilberung aus demselben entfernt werden. Es geschieht dies durch Erhitzen des Metallbades bis zur Kirschrothglut und durch Einleiten von Wasserdampf in dasselbe. Zuerst entfernt man das Zink durch Einleiten von Wasserdampf bei Luftabschluss, dann die

übrigen Elemente, besonders Antimon und Arsen, durch Einleiten von Wasserdampf in das Metallbad bei Luftzutritt. Das Zink kann man sowohl als ein pulverförmiges Gemenge von Zinkoxyd und Bleioxyd als auch als eine geflossene Masse erhalten. Das Antimon erhält man in der Gestalt einer schwarzen geflossenen Masse (Abstrich). Auch kann man Zink und Antimon zusammen in einer einzigen Masse erhalten.

Man hat auch versucht, das Zink durch Einleiten von Luft in das Metallbad zu entfernen, dabei aber eine zu starke Oxydation des Bleis erreicht.

Ferner hat man versucht, das Zink allein durch Einleiten von Kohlensäure in das rothglühende Metallbad als Oxyd zu entfernen. Obwohl die

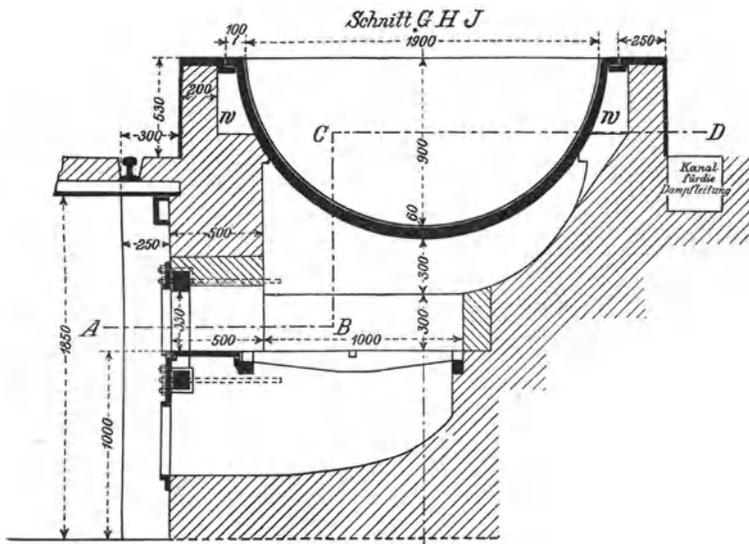


Fig. 372.

hierauf gerichteten Versuche in kleinem Maassstabe gut ausfielen, so stellten sich doch der Ausführung im Grossen, als man Gase mit 15 bis 20 Volumprocenten Kohlensäure anwendete, Schwierigkeiten entgegen.

Dagegen lässt sich das Zink durch Polen des Metallbades mit Kochsalz oder Abraumsalzen als Chlorzink entfernen, ein Verfahren, welches gegenwärtig nur noch ausnahmsweise angewendet wird.

Das Raffiniren im Kessel verläuft schnell; es dauert bei Kessel-füllungen von  $12\frac{1}{2}$  bis 20 t je nach der Reinheit des Bleis  $\frac{3}{4}$  bis 3 Stunden — dagegen erfordert es bei der Nothwendigkeit der Erhitzung des Kesselinhaltes auf Rothglut einen erheblichen Aufwand an Kesseln und Brennstoff und liefert grössere Mengen von Oxyden und Krätzen als das Raffiniren im Flammofen. Besonders bei einem Arsengehalte werden die Kessel an dem oberen Rande des Metallbades in der kürzesten Zeit und

bei grösserem Antimongehalte schnell zerfressen. Dagegen sind die Bleiverluste in den Kesseln geringer als in Flammöfen.

Die Entfernung des raffinierten Bleis aus den Kesseln geschah früher durch Ausschöpfen. Gegenwärtig wird das Blei am besten ausgehebert oder, falls die Lage des Kessels ein Aushebern nicht gestattet, vermittelst der Rösing'schen Bleipumpe ausgepumpt.

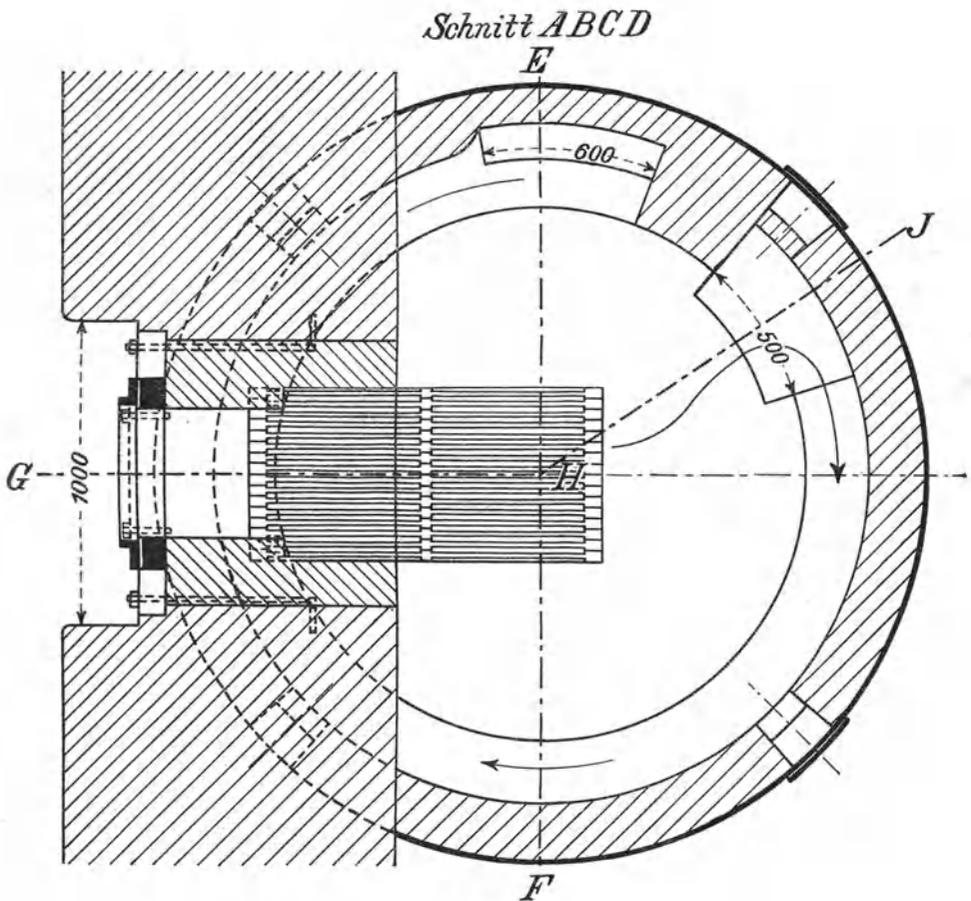


Fig. 373.

Die Einrichtung eines Kessels für 15 t Einsatz ist aus den Figuren 372 bis 375 ersichtlich. Die Feuergase erhitzen zuerst den Boden des Kessels, steigen durch eine Oeffnung im Mauerwerk in den die obere Wand des Kessels umziehenden Canal w, fallen, nachdem sie den Kessel umspült haben, am Ende dieses Canals in einen absteigenden Canal y, welcher sie in den Essencanal z führt.

Man hängt in neuerer Zeit auch wohl die Kessel frei ein.

Die schmiedeeiserne Haube des Kessels erhellt aus der Figur 376. t sind vier in der Seitenwandung der Haube angebrachte Thüren, welche bei der Entfernung von Antimon und Arsen geöffnet werden. r ist das Rohr zum Ableiten des Wasserdampfes.

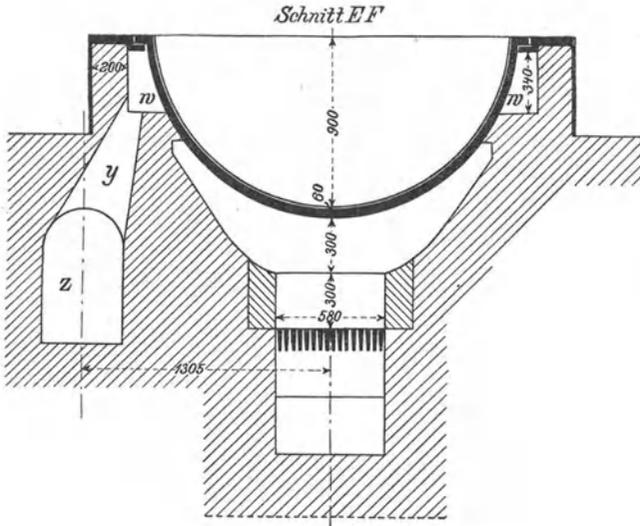


Fig. 374.

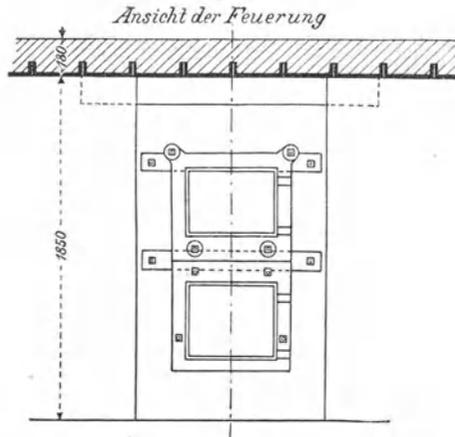


Fig. 375.

Die Einführung des Wasserdampfes in den Kessel ist aus den Figuren 377 und 378 ersichtlich. Das gusseiserne Rohr z wird an einen Stutzen m der Dampfleitung d angeschraubt. So lange Wasserdampf nicht erforderlich, ist der Rohrstutzen d durch einen Blindflansch verschlossen.



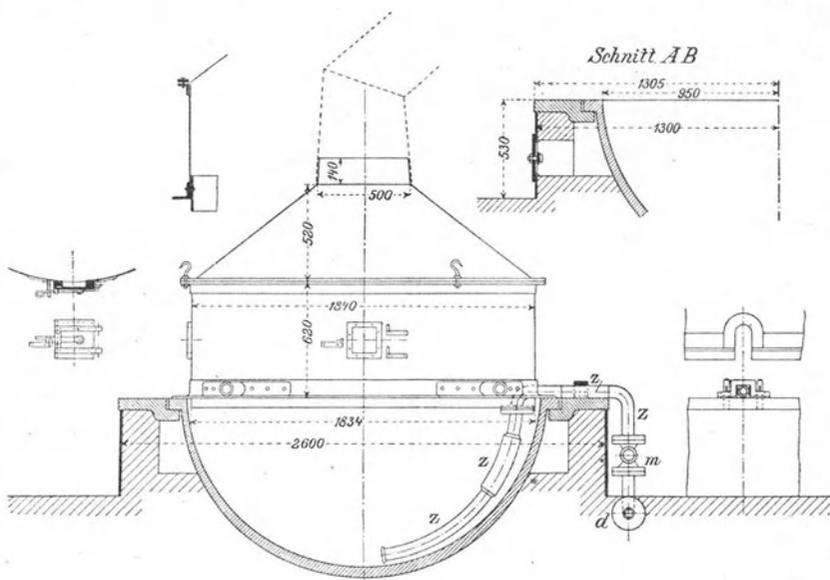


Fig. 377.

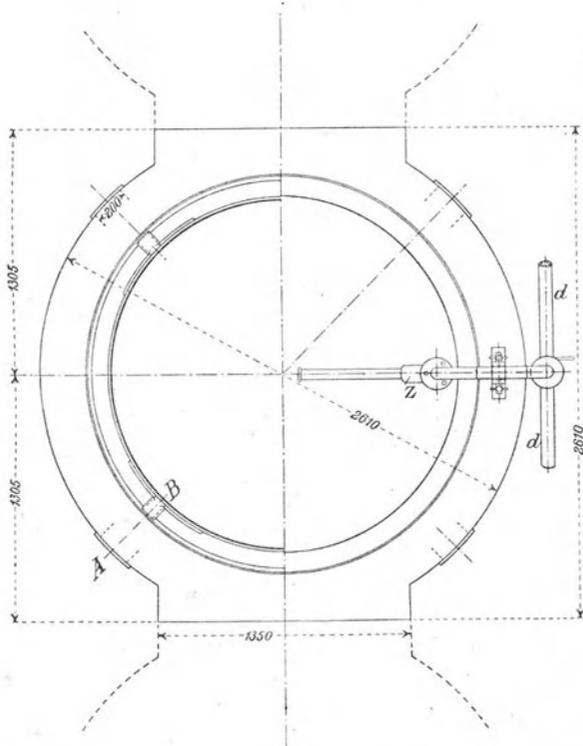


Fig. 378.

Als Beispiel des mit der Entsilberung vereinigten Reinigens des Bleis im Kessel möge das Verfahren im Oberharz dienen. Das hier verarbeitete Blei hat nach Hampe die nachstehende Zusammensetzung:

	Clausthaler Hütte	Lautenthaler Hütte	Altenauer Hütte
Pb	98,2944	98,9647	98,8378
Cu	0,1862	0,2838	0,2399
Sb	0,7203	0,5743	0,7685
As	0,0064	0,0074	0,0009
Bi	0,0048	0,0082	0,0039
Ag	0,1412	0,1421	0,1400
Fe	0,0064	0,0089	0,0035
Zn	0,0028	0,0024	0,0025
Ni	0,0023	0,0068	0,0028
Co	0,0001	0,0003	0,0001

Dasselbe wird in Gusseisenkesseln, welche zur Zeit 16 t (früher 12 $\frac{1}{2}$  t) Werkblei fassen, in 8 Stunden eingeschmolzen. In dieser Zeit hat sich der grösste Theil des Kupfers in Gestalt kupferhaltiger Krätzen (sogen. Schlicker) auf der Oberfläche des Metallbades ausgeschieden und wird abgezogen. Es folgt nun die Entfernung des Silbers aus dem Blei mit Hülfe von Zink (siehe Silbergewinnung), wobei durch das letztere Metall auch der Rest des Kupfers (bis auf äusserst geringe Mengen; siehe Analyse unten) aus dem Blei entfernt wird. Nach der Entsilberung hat das Blei 0,7 % Zink aufgenommen und enthält noch den grössten Theil des Antimons. Die Entfernung dieser Körper aus dem Blei erfolgt im unmittelbaren Anschlusse an die Entsilberung in dem nämlichen Apparate wie dieselbe, und zwar entfernt man zuerst das Zink mit Hülfe von Wasserdampf bei Luftabschluss, dann das Antimon mit Hülfe von Wasserdampf bei Luftzutritt. Zu diesem Zwecke wird das von der Entsilberung her noch kalte Metallbad durch vierstündiges starkes Feuern in dunkle Rothglut gebracht. Dann setzt man zur Erzielung des Luftabschlusses die oben erwähnte Haube auf den Schmelzkessel und leitet durch das in Fig. 377 dargestellte gusseiserne Rohr Wasserdampf von 2 bis 2 $\frac{1}{2}$  Atm. Spannung auf den Boden des Kessels. Das Zink zerlegt den Wasserdampf und tritt als Zinkoxyd (unter Freiwerden von Wasserstoff) an die Oberfläche. Da die Luft nicht vollständig abgehalten werden kann, indem dieselbe theils mit dem Wasserdampf, theils durch undichte Stellen der Verschlussvorrichtung, theils durch das weite Abzugsrohr selbst zu dem Metallbade gelangt, so wird ausser dem Zink auch Blei und ein geringer Theil von Antimon oxydirt. Verschiedene, von Kuhle mann untersuchte Proben ergaben nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Durchleiten von Wasserdampf durch das Metallbad 0,402% Zn, nach 1 $\frac{1}{2}$  stündigem Durchleiten von Wasserdampf bei Blei, welches nur noch wenig lappte, 0,116 % Zn und bei Blei, welches nicht mehr lappte, so wie bei völliger Trockenheit der Oxyde 0,0004 % Zink. In dem letz-

teren Falle ist die Entzinkung, welche in der Regel 2 Stunden dauert, beendigt. Man entfernt nun nach Abnahme der Haube das ein gelbes Pulver bildende Gemenge von Zinkoxyd, Bleioxyd und Bleikörnern vermittelt einer Kelle von dem Metallbade, setzt die Haube wieder auf den Kessel, öffnet die 4 Thüren derselben und leitet dann abermals Wasserdampf durch das Metallbad. Bei dem jetzt durch die Thüren bewirkten Eintreten von Luft in die Haube oxydirt sich das Antimon und tritt in Gestalt einer schwarzen geflossenen Masse an die Oberfläche. Dieses Erzeugniss, Abstrich genannt, ist ein Gemenge von antimonsaurem Blei- und antimonsaurem Antimonoxyd. Die Dauer des Prozesses beträgt 2 Stunden. Sein Ende ist durch die Bildung von Bleiglätte (Federglätte) auf dem Metallbade erkennbar. Nach der Entfernung des Abstrichs ist das Blei rein. Man lässt dasselbe 1 Stunde lang erkalten und bringt es mit Hülfe der Bleipumpe in gusseiserne Formen. Zur Zeit hält ein Kessel bis 60 Einsätze aus.

Die chemische Zusammensetzung des Bleis ergibt sich aus den nachstehenden, im Königl. Laboratorium zu Clausthal ausgeführten Analysen:

	Fraatz	Fraatz	Rösing	Blei aus dem Jahre 1899
Bi	0,00737	0,00437	0,00858	0,00110
Cu	0,00072	0,00061	0,00028	0,00055
Sb	0,00441	0,00406	0,00497	0,00200
Ag	0,00060	0,0005	0,00030	0,00080
Cd	Spur	Spur	0,00082	0,00060
Fe	0,00116	0,00096	0,00126	0,00046
Ni	Spur	Spur	0,00018	—
Zn	0,00050	0,00030	0,00086	0,00018
Sn	—	—	—	0,00031
Pb	99,98524	99,98920	99,98275	99,9870

Vor der Einführung des Zinkentsilberungsprozesses auf dem Oberharz wurde das Handelsblei daselbst durch den oben gedachten Pattinson-Prozess hergestellt. Dieses Blei war erheblich unreiner wie das Blei von der Zinkentsilberung, wie sich aus den nachstehenden Analysen ergibt:

	Altenauer Hütte Streng	Clausthaler Hütte Hampe	Lautenthaler Hütte Hampe
Cu	0,020	0,039	0,0374
Sb	0,040	0,004	0,0016
Fe	0,0035	0,004	0,0044
Zn	0,008	—	—

Der Rückhalt an Silber bei diesem Blei betrug 0,0025 %.

#### Die Reinigung in Flammöfen

ist die billigste Art der Reinigung, welche besonders bei arsen- und antimonhaltigen Bleisorten anzuwenden ist. Bei grösserem Kupfergehalte

lässt man, wie erwähnt, dem oxydirenden Schmelzen in Flammöfen eine Saigerung des kupferhaltigen Bleis in besonderen Saiger-Flammöfen vorausgehen.

Die Saigeröfen besitzen einen geneigten Heerd, welcher aus Lehm, Gestein oder feuerfesten Steinen hergestellt ist. Das Blei sammelt sich entweder am Ende des Heerdes in einem Sumpfe an, aus welchem es zeitweise abgestochen wird, oder es fließt beständig auf der geneigten Heerdsohle aus dem Ofen in einen vor demselben befindlichen geheizten Kessel.

Saigeröfen mit Ansammlung der geschmolzenen Massen innerhalb des Ofens sind z. B. die Öfen zu Przibram und Freiberg.

Der Przibramer Ofen ist in den Figuren 379, 380 und 381 dargestellt.

Der Heerd H ist aus Mergel hergestellt und endigt in einen aus Gestein geschlagenen Sumpf s, aus welchem das Blei zeitweise durch den Stichcanal t abgelassen wird. Das dem Saigern zu unterwerfende kupferhaltige Blei wird durch die Arbeitsöffnungen a a auf den Heerd gebracht. Das Blei saigert daselbst aus und fließt in den Sumpf, während das Kupfer mit einem Theile Blei legirt sowie Nickel und Kobalt als feste Masse (Saigerdörner oder Saigerkrätzen) auf dem Heerde zurückbleiben und durch die Arbeitsöffnungen aus dem Ofen entfernt werden. r ist der Rost, v der Fuchscanal, w der Essencanal.

Der Freiburger Saigerofen ist in den Figuren 382 und 383 dargestellt. Derselbe wird mit Unterwind betrieben. H ist der Heerd, r der Rost. v ist das Rohr zum Zuführen von Unterwind unter den Rost; s ist der Sumpf; z ist der Fuchscanal; w ist die Esse; m m sind die Arbeitsöffnungen; u ist eine aus Gusseisen hergestellte Rinne zum Ablassen des Bleis aus dem Sumpfe.

Das Blei, welches in Freiberg (Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr 1882) vor der Entsilberung nach dem Pattinson-Verfahren gesaigert wird, ist nach Schertel zusammengesetzt wie folgt:

Ag	0,544	Ni }	0,055
Cu	0,940	Co }	
Bi	0,066	Fe	0,027
As	0,449	Zn	0,022
Sb	0,820	S	0,200
Sn	0,210		

In 12 Stunden werden 12 t Blei bei einem Brennstoffverbrauch von 4 hl geringwerthigen Steinkohlen verarbeitet. Man erhält 2 bis 5 % vom Gewichte des Bleis an Saigerdörnern und eine entsprechende Menge Saigerblei. In die Saigerdörner gehen 96 % des Nickelgehaltes, 93 % des Kupfergehaltes und 25 % des Arsengehaltes des Bleis über.

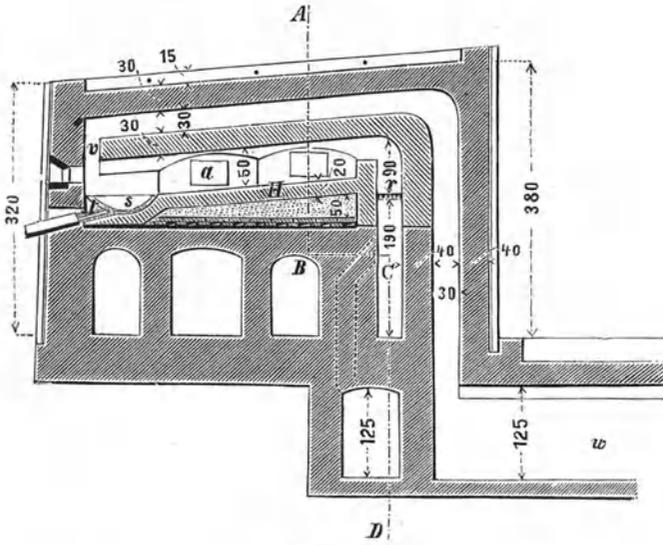


Fig. 379.

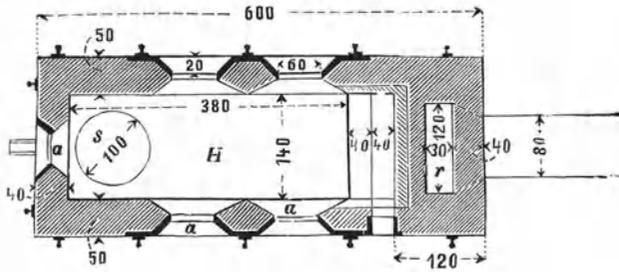


Fig. 380.

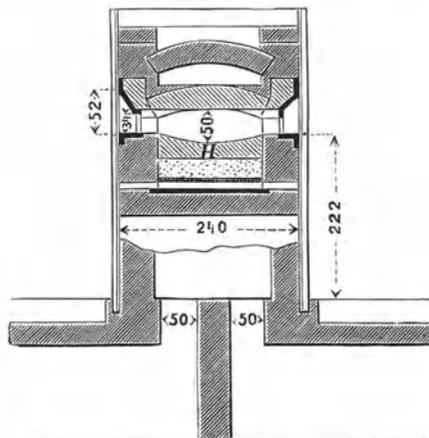


Fig. 381.

Die Saigerdörner, welche aus dem Blei von der oben angegebenen Zusammensetzung erhalten wurden, zeigten nach Schertel die nachstehende Zusammensetzung:

Ag	0,17	Sb	0,98
Pb	62,40	Sn	0,04
Cu	17,97	Ni	} 1,09
As	2,32	Co	

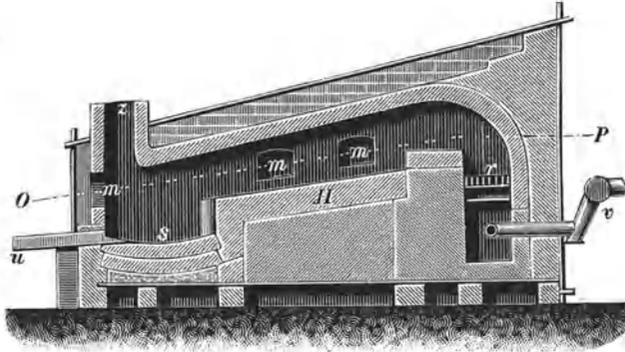


Fig. 382.

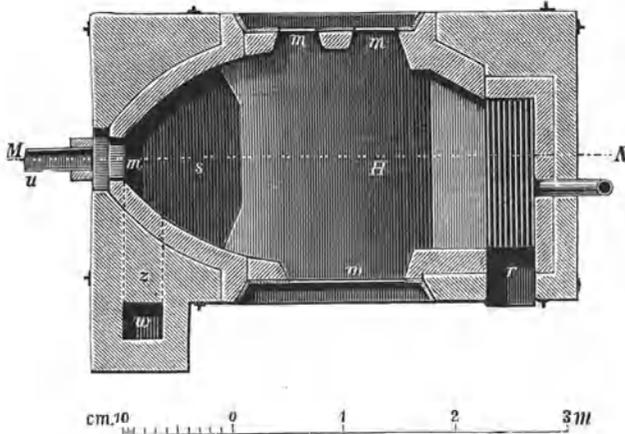


Fig. 383.

In Przibram werden in dem beschriebenen Ofen in 24 Stunden 13 t Blei, welches 0,07 bis 0,10 % Kupfer enthält, gesaigert. Man erhält dasselbst gegen 6 % Saigerdörner, in welche 80 bis 90 % des Kupfergehaltes der Saigerdörner übergegangen sind.

Die Raffinir-Flammöfen dienen sowohl zur Entfernung des Kupfers aus dem Blei als auch zur Entfernung der übrigen Verunreinigungen desselben durch oxydierendes Schmelzen.

Bei starkem Betriebe, wie er in den Entsilberungsanstalten der Vereinigten Staaten von Nordamerika die Regel bildet, wird das Kupfer in den Abzügen der Raffinir-Flammöfen angesammelt. Diese Abzüge werden dann noch einer Saigerung in einem besonderen Flammofen unterworfen, wobei man noch einen erheblichen Theil silberhaltigen Bleis und kupferhaltige Krätzen erhält. Das silberhaltige Blei wird der Entsilberung unterworfen, während die kupferhaltigen Krätzen mit Bleiglanz auf einen Kupferbleistein verschmolzen werden, welcher auf Kupfer, Silber und Blei verarbeitet wird.

Die Flammöfen arbeiten mit Essenzug. Bei grosser Unreinheit wird Gebläsewind auf das geschmolzene Blei geleitet. Die älteren Oefen fassen 10 bis 20 t, die neueren 30 bis 35 t. Ausnahmsweise hat man auch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika Oefen eingerichtet, welche 50 und 60 t fassen. Die Gestalt des Heerdes ist elliptisch oder rechteckig. Die Länge des Heerdes beträgt das Anderthalbfache bis Doppelte von der Breite desselben. Die Tiefe beträgt 0,279 bis 0,406 m, nur ausnahmsweise geht sie bis 0,550 m. Bei den neueren Oefen ist der Heerd zur Vermeidung des Austrittes von Blei aus demselben in eine eiserne Pfanne gelegt. Dieselbe wurde zuerst aus Gusseisen hergestellt. Da dieses Material in Folge der Temperaturwechsel aber leicht Risse erhält, so stellt man gegenwärtig die Pfannen grundsätzlich aus Schmiedeeisen her. Die Heerdmasse selbst besteht aus Mergel oder aus feuerfesten Steinen. Da die Heerdmasse durch Bleioxyd und antimonsaures Blei leicht weggefressen wird, so stellt man dieselbe aus zwei Lagen von feuerfesten Steinen her. Um das Wegfressen der Heerdmasse zu verlangsamen, umgibt man entweder den ganzen Heerd oder nur die Seitenwände desselben mit einem Wassermantel. Im ersteren Falle ist die den Heerd enthaltende Pfanne aus Schmiedeeisen mit einer zweiten schmiedeeisernen Pfanne umgeben. In dem Zwischenraum zwischen beiden Pfannen, welcher 0,076 bis 0,101 m beträgt, circulirt das Kühlwasser. Bei den neuesten Pfannen hat man die Bodenkühlung des Heerdes als überflüssig fortgelassen und kühlt nur noch die Seitenwände desselben.

Die Einrichtung eines älteren Ofens ohne Kühlung mit Mergelheerd, welcher zu Przibram in Böhmen in Anwendung steht und Einsätze von 22 t erhält, ist aus den Figuren 384 bis 387 ersichtlich. Derselbe wird mit Gebläsewind betrieben. h ist der aus Mergel hergestellte Heerd, m ist die Erhitzungskammer, r der Rost, f der Fuchscanal; a sind die Windleitungsröhren zu beiden Seiten des Heerdes, n ist die hohle, durch Luft gekühlte Feuerbrücke, gg sind die Arbeitsöffnungen, w ist der Stichcanal, durch welchen das raffinirte Blei aus dem Ofen abgelassen wird. Unter dem Heerde ist eine eiserne Pfanne zum Auffangen von etwa durchgegangenem Blei angebracht.

Die Einrichtung eines neueren amerikanischen Ofens mit

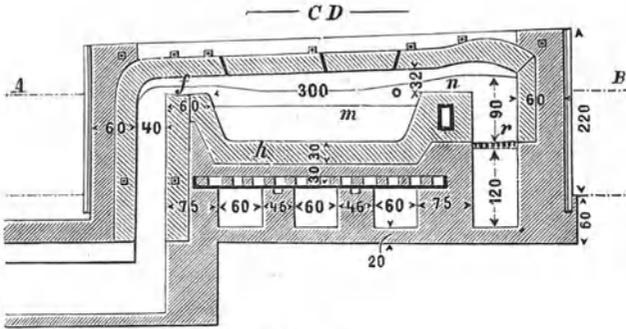


Fig. 384.

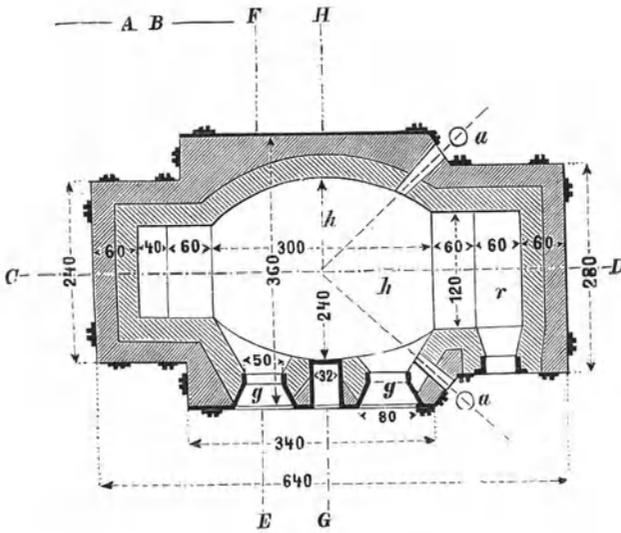


Fig. 385.

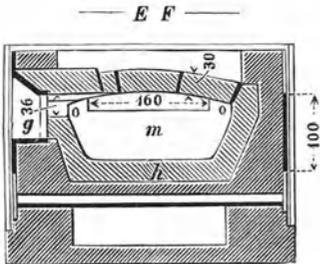


Fig. 386.

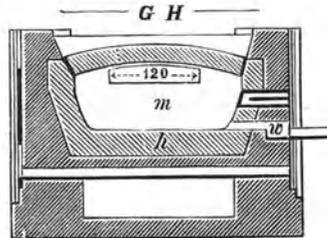


Fig. 387.

Pfanne aus Schmiedeeisen und Wasserkühlung der Seitenwände des Heerdes ist aus den Figuren 388 bis 392 ersichtlich<sup>1)</sup>.

a ist die Rostfeuerung; c ist die aus Kesselblech von  $9\frac{1}{2}$  mm Stärke angefertigte Pfanne, welche den Heerd bis zur Höhe der Arbeitsöffnungen (1,066 m hoch) umgiebt. b ist der gleichfalls aus Kesselblech von  $9\frac{1}{2}$  mm Stärke hergestellte, an der Pfanne angenietete Wassermantel. Die lichte Weite desselben beträgt 76 mm, die Höhe 0,533 m. In denselben tritt das Wasser durch ein Rohr von 32 mm Weite ein und durch ein Rohr von gleicher Weite aus. Die Länge des Heerdes mit dem Wassermantel beträgt 4,87 m, die Breite mit dem Wassermantel 2,43 m. d ist die hohle, durch Luft gekühlte Feuerbrücke. f ist der Fuchs, durch welchen die Feuergase in den Canal g und aus dem letzteren in den Essencanal ziehen. An der einen langen Seite des Ofens befinden sich 3 Arbeitsöffnungen i, an der gegenüberliegenden Seite dagegen nur 2 Oeffnungen h. Durch die letzteren erfolgt das Eintragen des Bleis in den Ofen, während durch die Oeffnungen i die Abzüge und Krätzen von dem Bleibade entfernt werden. Die Oeffnungen i sind 76 mm in den Wassermantel eingelassen, während die Oeffnungen h nur bis zum oberen Rande desselben reichen. Die Pfanne ruht auf I-Eisenträgern j j, welche ihrerseits auf den Mauern z liegen. Die Pfanne hat am Boden eine Lage Ziegelmehl, dann folgen zwei Lagen feuerfester Steine o und p. Die untere Lage o kann weniger feuerfest sein, während die obere Lage p aus den besten feuerfesten Steinen herzustellen ist. Die Steine sind so dicht wie möglich aneinander zu legen und durch einen Mörtel von feuerfestem Thon zu verbinden. q sind die aus feuerfesten Steinen hergestellten Seitenwände des Heerdes, welche bis zur unteren Lage o der feuerfesten Steine der Sohle reichen. Das Ausfressen des Heerdes beschränkt sich nur auf die obere Lage p der Sohle und auf eine gewisse Tiefe der Seitenwände q. Der Heerd ist nach dem Stichcanal t hin geneigt. Der letztere stellt ein conisches Rohr aus Eisen dar, welches durch den Wassermantel hindurchgeht und an die gusseiserne Rinne e angeschlossen ist. Er wird gewöhnlich durch eingestampften Thon verschlossen. Auch verschliesst man ihn wohl durch einen mit Thon bestrichenen Eisenpflock.

Der Betrieb der Raffiniröfen wird so geführt, dass man das Blei einschmilzt und dann die Krätzen, welche auf der Oberfläche des Metallbades erscheinen (Schlicker oder Abzug genannt), entfernt. Dann erhitzt man das Blei zur Dunkelrothglut und lässt, wenn vorhanden, das Gebläse an. Es oxydirt sich nun zuerst das Zinn und wird in der Gestalt von Krätzen entfernt. Dann folgen Antimon, Arsen und die sonstigen leicht oxydirbaren Elemente.

Da die Oxydation des Antimons ziemlich langsam von statten geht, so befördert man sie auf vielen Werken durch Zusatz von Glätte. Auch

<sup>1)</sup> Hofman l. c.



Die antimonhaltigen Krätzen (Abstrich) lässt man vor dem Ziehen derselben abkühlen, damit sie eine feste Kruste bilden. Zur Erreichung dieses Zweckes werden die Thüren des Ofens geöffnet. Die Entfernung dieser Krätzen erfolgt bei geringem Antimongehalte des Bleis nur einmal, andernfalls mehrere Male. Die Refinement des Bleis ist beendet, wenn der Abzug lediglich aus Glätte besteht. Nach der Entfernung des Abzugs von dem Bade lässt man dasselbe bei geöffneten Thüren abkühlen und sticht dann das Blei ab. Am besten ist es, dasselbe in einen Kessel fließen zu lassen, aus welchem es mit Hülfe von Hebern in die Formen gegossen wird. In manchen Fällen lässt man es auch in einen drehbaren Löffel und aus dem letzteren in die im Halbkreise um denselben herumgestellten Formen fließen. Die Menge der erhaltenen Schlicker und Krätzen hängt von dem Gehalte des Bleis an beiden Bestandtheilen ab. So betragen die Schlicker im grossen Durchschnitte 4% von dem Gewichte des eingesetzten Bleis, die Krätzen gegen 5% vom Gewichte desselben. An Brennstoff verbraucht man bei den neueren Oefen auf 1 t eingesetzten Werkbleis 71 kg Steinkohlen.

In den Oefen der gedachten Art findet sowohl das Raffiniren des zu entsilbernden Bleis als auch die Reinigung des entsilberten Bleis und die Reinigung silberfreien Bleis statt. Bei der Reinigung des durch Zink entsilberten Bleis erhält man 4 bis 5% zinkische Krätzen vom Gewichte des Werkbleis mit 90% Blei. Ein Einsatz von 30 t wird in 14 Stunden entsilbert. Auf 1 t Urwerkblei werden 55 kg Steinkohle verbraucht.

In den oben beschriebenen Ofen von Przibram setzt man 22 t gesaigerten Bleis ein, welche in 24 bis 26 Stunden raffinirt werden. Der Brennstoffaufwand beträgt 9% Steinkohle vom Gewichte des eingesetzten Bleis. Man erhält 81% raffinirtes Blei. Das raffinirte Blei von Przibram hat die nachstehenden Bestandtheile ausser dem Blei<sup>1)</sup>:

	1.	2.	3.	4.
Ag	0,00015	0,0014	0,00170	0,0013
Cu	0,00090	0,0021	0,00119	0,0012
Bi	0,00220	0,0018	0,00185	0,0021
Fe	0,0010	0,0010	0,0011	0,0017
Sb	0,0016	0,0029	0,0032	0,0029
Zn	Spur	0,0008	0,0012	0,0011

In Freiberg geschieht das Raffiniren des silberhaltigen Bleis für den Pattinson-Prozess nach vorgängiger Saigerung desselben in dem oben beschriebenen Saigerofen in Oefen mit Gebläse und Chamottefutter, welche eine ähnliche Einrichtung besitzen wie der Ofen zu Przibram. Man bringt das Blei in mehreren Einsätzen (der erste 6 t; nach dem Einschmelzen

<sup>1)</sup> Oesterr. Zeitschrift 1885, S. 208.

desselben ein zweiter zu 10 t und dann noch ein dritter zu 5 t) in den Ofen. Man erhält zuerst mehrere Zinn und Arsen enthaltende Abzüge, welche in der oben dargelegten Weise auf Zinn verarbeitet werden, und dann antimon- und arsenhaltige Abzüge, welche auf Hartblei verarbeitet werden. Die Zeit des Raffinierens hängt von der Menge der im Blei enthaltenen Verunreinigungen ab und geht (für 21 t) bis 36 Stunden.

In dieser Zeit verbraucht man 7 hl Braunkohle und 3 hl Steinkohle und erhält 85 % raffiniertes Blei mit 0,5 bis 0,7 % Silber.

In Lautenthal geschieht das Raffinieren von unreinem Blei für die Entsilberung (Steinwerke, Ofenbruchwerke, Repetitionsblei von den verschiedenen Saigerungen) in einem amerikanischen Ofen der beschriebenen Art. Der Heerd, welcher in einer Pfanne aus Schmiedeeisen ruht, ist 3200 mm lang und 2000 mm breit. In der Pfanne befindet sich zu unterst eine Lage Ziegel, dann folgen 2 Lagen feuerfester Steine von je 120 mm Stärke und dann eine Lage von feuerfestem Thon. Die Feuerbrücke besitzt Wasserkühlung. Der Einsatz beträgt 22 t Werkblei. Das Einschmelzen des Bleis dauert 5 Stunden, das Abziehen der Schlicker und des Abstrichs 17 Stunden, das Entleeren des Ofens von Blei 2 Stunden. Pro t Werkblei werden 29,8 kg Steinkohlen und 0,005 Raummeter Holz verbraucht. Die Bedienung des Ofens besteht aus 2 Mann und einem Mann als Hilfe beim Einsetzen des Bleis und beim Abstechen des raffinierten Bleis. Aus 100 t unreinem Blei erhält man 90,5 t raffiniertes Blei, 8,3 t Schlicker, 6,9 t Abstrich und 1 t Bleikrätze.

Auf Silberhütte bei Alexisbad ist ein grosser amerikanischer Raffinierofen mit 50 t Einsatz eingerichtet und in Betrieb gesetzt worden.

In Port-Pirie in Süd-Australien wird das silberhaltige Blei von Broken Hill in Neu-Süd-Wales vor der Zinkentsilberung (ohne vorgängige Saigerung) raffiniert. Die Einrichtung der Raffinieröfen, deren Heerd mit seitlicher Wasserkühlung versehen ist und aus Chamottesteinen besteht, ergibt sich aus den Figuren 393 bis 397. Der Einsatz beträgt 22 t Blei mit 250 bis 350 Unzen Silber per t, welche in 14 bis 16 Stunden raffiniert werden. Der Brennstoffverbrauch auf 22 t Blei beträgt 1,5 t Steinkohle. Der Ofen ist in der Schicht mit 1 Mann und während des Einsetzens des Bleis, welches  $1\frac{1}{2}$  Stunden in Anspruch nimmt, mit zwei weiteren Gehülfen belegt.

Die Gesamtmenge der Abzüge beträgt  $2\frac{1}{2}$  bis 3 t auf 22 t Blei. Der erste Abzug (Schlicker) ist kupferhaltig und wird mit Bleiglanz in Schachtöfen auf Kupferstein verschmolzen. Die weiteren Abzüge (2., 3. und 4. Abzug) sind antimonhaltig. Dieselben werden gesaigert und dann auf Hartblei verarbeitet.

In Cheltenham bei St. Louis (Missouri) werden 38 bis 40 t silberhaltiges Blei ohne vorgängige Saigerung eingesetzt und je nach der Unreinheit des Bleis in 15 bis 30 Stunden raffiniert. Der Kohlenverbrauch (Steinkohlen) beträgt je nach der Dauer des Prozesses  $1\frac{1}{4}$  bis  $2\frac{1}{2}$  t in

24 Stunden. Der Ofen ist in der 12stündigen Schicht mit  $1\frac{1}{2}$  Mann belegt.

Nach der Entsilberung durch Zink wird das Blei zur Entfernung des Zinks in Ofen von der nämlichen Einrichtung einer Raffination unterworfen. Der Einsatz beträgt 36 t, die Dauer des Raffinirens 12 bis 18 Stunden, der Kohlenverbrauch auf 36 t (mit Einschluss der Kohlen zum Heizen des Auskellkessels) im Durchschnitt  $2\frac{1}{5}$  t. Der Ofen erfordert in der 12stündigen Schicht  $1\frac{1}{2}$  Mann Bedienung.

Auf den Werken der Omaha & Grant Smelting and Refining Company zu Omaha im Staate Nebraska sind grosse Raffiniröfen vorhanden,

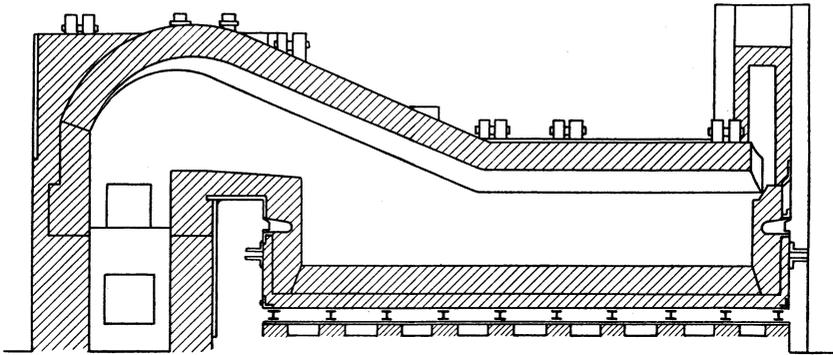


Fig. 393.

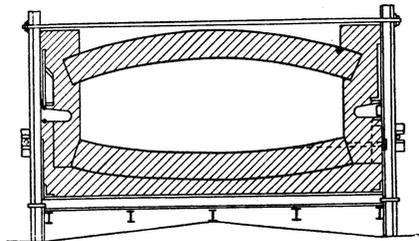


Fig. 394.

welche je 45 t Blei fassen. In denselben wird Blei mit 300 Unzen Silber per t vor der Zinkentsilberung raffinirt. Die Raffination der 45 t erfordert 12 Stunden bei einem Brennstoffverbrauch von  $1\frac{1}{2}$  t Kohle. Man erhält Schlicker, welche mit Bleiglanz auf einen Kupferbleistein und Werkblei verschmolzen werden, und antimonhaltige Krätzen, welche nach vorgängiger Saigerung auf Hartblei verschmolzen werden.

Auf den National works bei Chicago (Illinois) wird der Raffinir-Ofen mit Naphtarückständen (flüssige Rückstände von dem Abdestilliren des Petroleums aus Rohnaphta) betrieben. Der Einsatz beträgt 37 t silberhaltiges Blei mit 2 bis 3% Antimon. Man setzt dem zu raffinirenden Blei zur

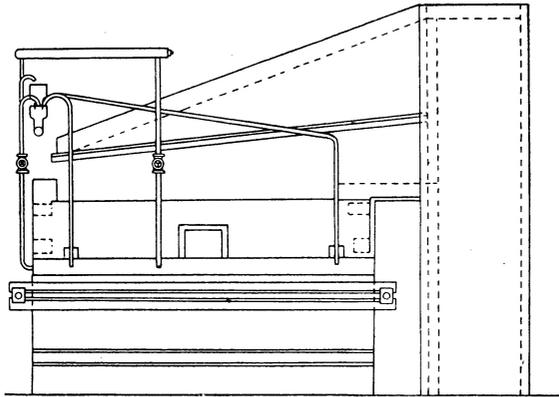


Fig. 395.

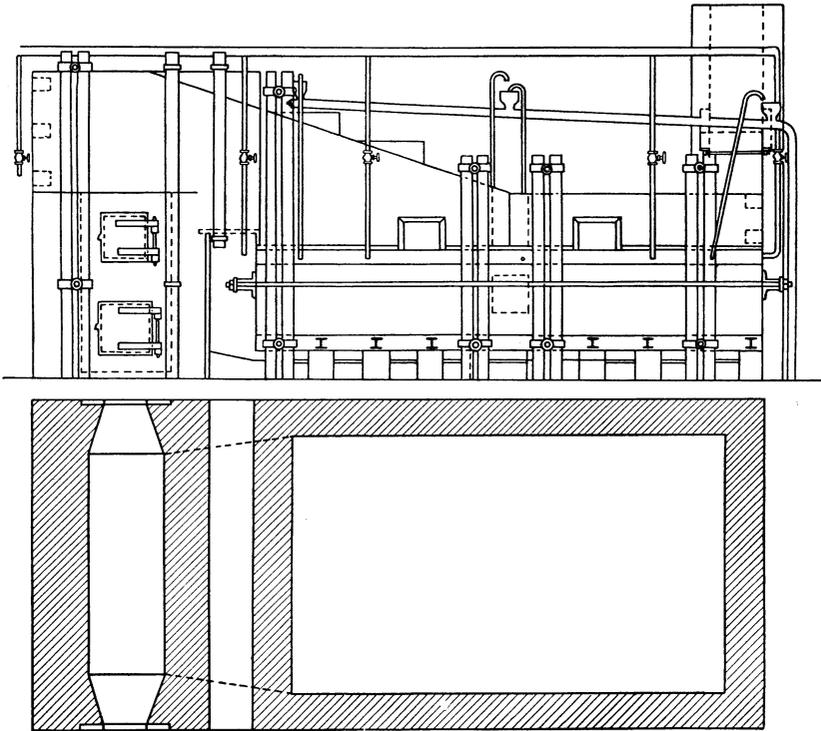


Fig. 396 und 397.

rascheren Entfernung des Antimons Bleiglätte zu. Der ganze Prozess dauert 12 Stunden. Man erhält 32 bis 35 t raffiniertes Blei. Die hierbei erhaltenen kupferhaltigen Schlicker werden mit Bleiglanz in Flammöfen verschmolzen. Man erhält Glätte und einen Kupferblestein. Der letztere

wird im Treibofen verblasen, wobei man eine Bleischlacke und einen concentrirten Kupferstein erhält. Der letztere wird nochmals verblasen. Man erhält nun Bleischlacke und silber- und goldhaltiges Rohkupfer, sogen. bottoms.

Die antimonhaltigen Krätzen werden gesaigert und dann auf Hartblei verarbeitet.

### Das Ausgiessen des raffinirten Bleis.

Das raffinirte Blei wird in Formen gegossen. Man lässt dasselbe soweit abkühlen, bis es die für das Giessen erforderliche Temperatur hat. Früher wurde es, sei es aus dem Ofen, sei es aus den Kesseln, mit Löffeln ausgeschöpft und dann in die Formen gegossen. Gegenwärtig findet das Auslöffeln nur noch ausnahmsweise statt. Man sticht entweder das Blei aus dem Ofen in ein im Halbkreise drehbares Rohr ab, durch welches es in die im Halbkreise angeordneten Formen fließt, oder man sticht es in

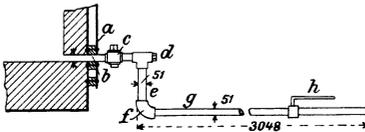


Fig. 398.

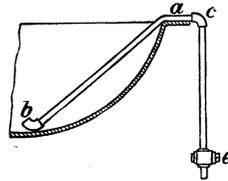


Fig. 399.

einen mit einer Feuerung versehenen Kessel ab, aus welchem es in die Formen abgehebert wird, oder man pumpt es mit Hülfe der Rösing'schen Bleipumpe in die Formen. Am besten ist es, das Blei aus dem Ofen in einen Kessel abzustechen und dasselbe aus dem letzteren auszuhebern. Auch das in Kesseln raffinirte Blei wird am besten ausgehebert, falls die Lage des Kessels es gestattet. Andernfalls ist die Rösing'sche Bleipumpe anzuwenden.

Die Einrichtung zum Abstechen des Bleis in ein im Halbkreise drehbares 50 bis 51 mm weites Rohr, wie sie in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika gebräuchlich ist, erhellt aus Figur 398<sup>1)</sup>. In das Stichloch ist ein mit einem Hahn c versehenes Rohr eingeschraubt, welches mit dem Rohr e und dem daran befestigten drehbaren Stücke f verbunden ist. In das letztere kann ein 2 bis 3 m langes Rohr g so eingeschraubt werden, dass es vermittelst der Handhabe h im Halbkreise bewegt werden kann. Will man abstechen, so erwärmt man den Hahn durch ein darunter angezündetes Feuer und dreht ihn dann um. Das Blei fließt nun durch das Rohr g in die vor dem Ende desselben befindliche Form. Ist dieselbe gefüllt, so dreht man das Rohr g so, dass es vor die zweite Form kommt u. s. f., bis alle Formen gefüllt sind.

<sup>1)</sup> Hofman l. c.

Gewöhnlich wärmt man auch das Rohr *g* vor dem Einschrauben in das bewegliche Stück *f* dadurch an, dass man es in das Bleibad des Raffinirofens eintaucht. Den Hahn öffnet man zuerst ganz, um das Blei nicht in dem Rohre erstarren zu lassen, dann schliesst man ihn theilweise, um das Blei nicht zu stürmisch ausfliessen zu lassen.

Diese Art des Abstechens hat den Nachtheil, dass das Blei im Raffinirofen auf die Giesstemperatur abgekühlt werden muss, wodurch der Ofen abgekühlt und die Leistungsfähigkeit desselben verringert wird.

Grundsätzlich soll man daher das Blei in einen geheizten Kessel abstechen und nach erfolgter Abkühlung vermittelst Heber in die Formen bringen.

Die Einrichtung eines Hebers zur Einführung des entsilberten Bleis aus dem Entsilberungskessel in den Raffinirofen, wie sie von Steitz auf amerikanischen Entsilberungsanstalten eingerichtet ist, ergibt sich aus Figur 399. Der Heber besteht aus einem gebogenen Gasrohr *a* von 0,050 bis 0,063 m Weite, welches einerseits bis auf den Boden des Kessels reicht, andererseits durch den Krümmer *c* mit einem senkrechten Rohre verbunden ist. Das letztere hat an seinem Ende einen Hahn *e* aus Gusseisen. Das Rohr *a* hat an seinem in den Kessel eintauchenden Ende einen Krümmer *b*, mit welchem es auf dem Kesselboden aufliegt. Das Blei fliesst nach Oeffnung des Hahnes *e* in eine Rinne aus Gusseisen, welche es in den Raffinirofen führt.

Will man aus den Kesseln in die Formen giessen, so ist das senkrechte Rohr an seinem unteren Ende mit einem im Halbkreise drehbaren Horizontalrohre versehen, aus welchem das Blei, wie beim directen Abstechen desselben in ein derartiges Rohr, in die im Halbkreise angeordneten Formen gegossen wird. Zwei solcher Einrichtungen sind aus den Figuren 400 und 401<sup>1)</sup> ersichtlich.

In Figur 400 stellt *a* den längeren ausserhalb des Kessels befindlichen Schenkel des Hebers von 0,0381 m Durchmesser dar, welcher im unteren Theile durch den gusseisernen Hahn *b* geöffnet bzw. geschlossen werden kann. An seinem unteren Ende ist er durch zwei Krümmer mit dem Ausflussrohre für das Blei *x* verbunden. Das letztere kann um das Centrum *c* so gedreht werden, dass es horizontal liegt. In der horizontalen Lage kann es um das Centrum *d* im Halbkreise gedreht werden, so dass das Blei in die im Halbkreise angeordneten Formen ausfliessen kann. *e* ist ein ringförmig um das Mauerwerk des Kessels gelegtes Eisenband, dessen beide Enden bei *f* *h* umgebogen sind und durch die Bolzen *f* und *h* zusammengehalten werden. Ein zweites gleichartiges Band befindet sich in einer Entfernung von 0,067 m über dem ersteren. Durch die beiden Vierecke *f* *h*, welche durch die Enden der Ringe und die Bolzen *f* *h* gebildet werden (und von denen der Bolzen *h* herausgezogen werden

<sup>1)</sup> Hofman l. c.

kann), wird der Heberschenkel a durchgesteckt, so dass während des Giessens eine Aenderung der Lage des Hebers nicht eintreten kann.

In Figur 401 ist i der ausserhalb des Kessels befindliche längere Schenkel des Hebers. j ist ein gusseiserner Hahn zum Oeffnen bzw. Verschliessen des Rohres. Am unteren Ende des Rohres befindet sich ein drehbares Stück, in welches das 3 m lange Rohr p eingeschraubt ist. Durch die Handhabe q kann dieses Rohr im Halbkreise bewegt werden. Das drehbare Stück trägt an seinem unteren Ende einen Zapfen, welcher sich in dem Zapfenlager o dreht.

Die Rösing'sche Bleipumpe kommt zur Anwendung, wenn die Lage des Kessels ein Abhebern des Bleis nicht gestattet, wie es der Fall ist, wenn die Kessel zu ebener Erde liegen. Bei derselben wird das Blei

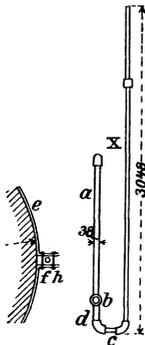


Fig. 400.

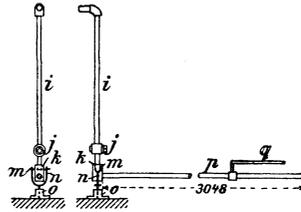


Fig. 401.

mit Hilfe von Wasserdampf ausgedrückt und gelangt in ein im Halbkreise drehbares Gasrohr, aus welchem es in die Formen fliesst. Diese Pumpe bewährt sich recht gut.

Die Einrichtung derselben ist aus den Figuren 402 und 403 ersichtlich. B ist die in den Kessel A einzusetzende Pumpe. Dieselbe besteht aus einem gusseisernen Cylinder, welcher an seinem oberen und unteren Ende geschlossen ist. Im Boden befindet sich eine Oeffnung mit Kugelventil k. D ist ein Dampfrohr, durch welches Wasserdampf in den Cylinder eingeführt wird. Durch einen Dreiwegehahn F kann der Cylinder einerseits mit der Dampfleitung, andererseits mit der äusseren Luft in Verbindung gesetzt werden. E ist das Dampfventil. G ist ein bis etwas über den Boden des Cylinders reichendes oben gekrümmtes Rohr, durch welches das Blei in das im Halbkreise drehbare Gasrohr H gedrückt wird. Das dem Rohr G zugekehrte Ende desselben ist trichterförmig gestaltet. Durch das Rohr H wird das Blei den Formen N zugeführt. Die Pumpe wird in dem Kessel durch zwei Eisenstangen M festgehalten, welche durch im Deckel des Cylinders angebrachte Oesen gesteckt oder unter die Deckelflanschen gelegt und an ihren Enden durch aufgelegte Bleibarren beschwert werden.

Soll nun ein Kessel entleert werden, so wird das Innere des Cylinders zuerst durch den Dreiwegehahn mit der Atmosphäre in Verbindung gesetzt. Dann wird der Cylinder in den Kessel eingetaucht und befestigt. Beim Eintauchen desselben in das Blei wird durch den Druck des letzteren das Kugelventil im Boden geöffnet und das Blei dringt in den Cylinder

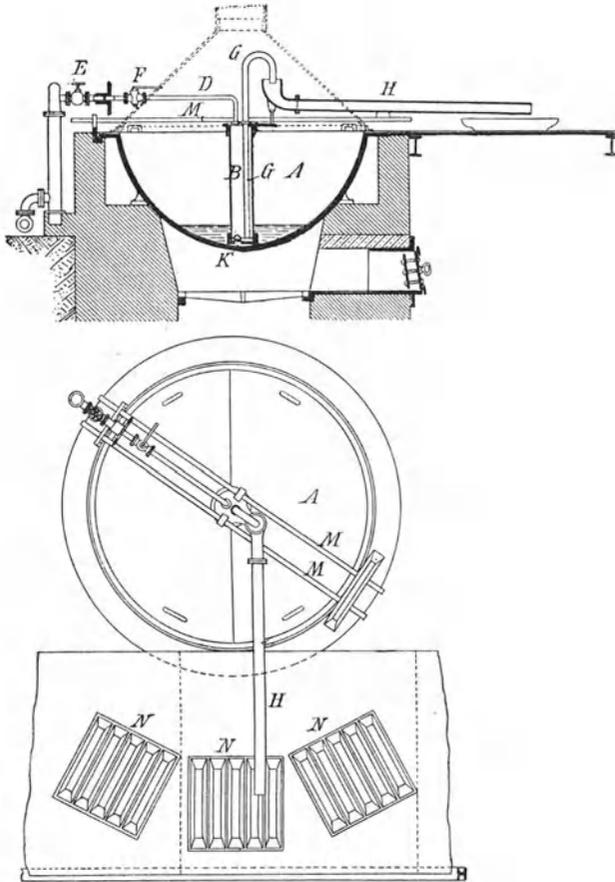


Fig. 402 und 403.

und das Steigrohr G. Man lässt nun Dampf zutreten, dessen Druck das Kugelventil schliesst und das Blei durch das Rohr G ausdrückt. Sobald das Blei im Cylinder bis unter die untere Oeffnung des Rohres G gesunken ist, entweicht der Dampf durch das Rohr G und der Druck desselben im Cylinder sinkt soweit, dass der Druck des Bleis im Kessel die Ueberhand gewinnt, das Kugelventil öffnet und soviel Blei in den Cylinder einführt, dass das untere Ende des Rohres G wieder geschlossen wird. Nun bekommt der Dampfdruck wieder das Uebergewicht und

drückt das Blei wieder in das Rohr G. Dieses Spiel wiederholt sich (und zwar gegen 30 Male in der Minute) so lange, bis der grösste Theil des Bleis aus dem Kessel entfernt ist. Der Rest des Bleis, und das ist ein Nachtheil, muss aus dem Kessel ausgeschöpft werden.

Die Formen, in welche das Blei gegossen wird, besitzen je nach den Anforderungen des Handels verschiedene Gestalt. In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika benutzt man die in den Figuren 404 bis 406 abgebildeten Formen, welche eine rasche Entfernung des Bleis aus denselben gestatten<sup>1)</sup>. Das eine Ende derselben ruht auf Rädern,

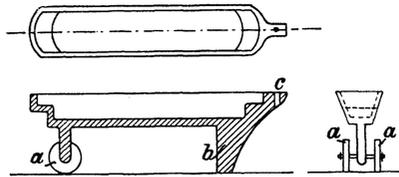


Fig. 404, 405 und 406.

das andere Ende auf dem Träger b. Durch das Loch c wird ein Haken gesteckt und dann die Form weggefahren und umgekippt, worauf man dieselbe wieder an ihren Platz fährt.

Die Zusammensetzung von durch Zink entsilbertem und dann raffiniertem amerikanischem Handelsblei ergibt sich aus den nachstehenden Analysen:

	Pennsylvania Lead Co.	Consol. Kansas City Smelting and Refining Co.	
	I <sup>2)</sup>	II <sup>3)</sup>	III <sup>3)</sup>
Cu	0,00007	0,00022	Spur
Ag	0,00042	0,00020	0,0004
Bi	—	0,00308	—
Sb	0,00051	0,00127	0,0004
Fe	Spur	0,00178	0,0006
Zn	0,00038	0,00075	0,0013
Mn	—	0,00021	—
S	0,00018	—	—
Pb	99,99844	99,99249	99,9963

<sup>1)</sup> Hofman l. c.

<sup>2)</sup> Trans. A. I. M. E. 111 p. 322.

<sup>3)</sup> Engin. and Min. Journal July 14., 1882.

## Die Verarbeitung inniger Gemenge von Sulfiden des Bleis, Zinks und Silbers.

Es kommen öfters Gemenge von silberhaltigem Bleiglanz und silberhaltiger oder silberfreier Zinkblende vor, welche sich durch die gewöhnliche Art der Aufbereitung nicht vollständig in Bleiglanz und Zinkblende zerlegen lassen. Ausgedehnte Lagerstätten dieser Gemenge von silberhaltigem Bleiglanz und silberhaltiger Zinkblende sind z. B. zu Broken Hill in Neu-Süd-Wales aufgeschlossen. Zur Verarbeitung derartiger Erze sind die verschiedensten Verfahren vorgeschlagen worden, ohne dass indess bis jetzt die beste Art der Verarbeitung derselben festgestellt worden wäre. Eine Reihe dieser Verfahren ist nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen, während andere derselben bis jetzt lediglich Vorschläge geblieben sind.

In Broken Hill hat man mit Hülfe der gewöhnlichen Aufbereitung die Trennung von Bleiglanz und Blende in dem erwünschten Maasse nicht erreicht. Zur Zeit sind Versuche mit magnetischer Aufbereitung im Gange, von welchen man ein gutes Ergebniss und damit die endliche Lösung der Frage der besten Verarbeitung der Erze erhofft. Gegenwärtig wird der grösste Theil der Erze dem gewöhnlichen Aufbereitungsverfahren unterworfen, wobei man eine erhebliche Menge zur Zeit noch nicht verwertbarer zink- und bleihaltiger Zwischenproducte erhält. Die durch die Aufbereitung erhaltenen Bleischliche werden der Röst- und Reductionsarbeit unterworfen. Die Röstung wird meistens in Ropp-Oefen, die Reduction des Röstgutes in Wassermantel-Schachtöfen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt ausgeführt.

Von den Methoden, welche die Trennung auf chemischem Wege bewirken wollen, seien erwähnt das Verfahren von Fry, von Ellershausen, Ganelin, Ashcroft, Siemens & Halske, Ashcroft und Swinburne, von Cowper-Coles, von Clancy-Marsland, von Mohr und von Neuendorf.

Nach dem Verfahren von Fry werden die Erze nach vorgängiger Zerkleinerung oxydirend geröstet. Am Schlusse der Röstung setzt man denselben  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichtes Natriumsulfat oder Natriumbisulfat zu, welche Körper schmelzen und sich mit dem Röstgut agglomeriren. Das so agglomerirte Röstgut wird mit  $\frac{1}{8}$  seines Gewichtes an Eisenoxyd (Kies-Abbrände) beschickt in Schachtöfen verschmolzen. Der Schmelzprozess soll sehr rasch verlaufen und eine leichtflüssige Schlacke liefern. Von dem Bleigehalte der Erze sollen hierbei 90% als Metall mit dem gesammten Gold- und Silbergehalte derselben ausgebracht werden. Die Schlacke soll nach dem letzten Patent von H. E. Fry und Robert Addie<sup>1)</sup> im Zustande feinsten Vertheilung mit nicht bituminöser Kohle oder Koks gemischt in einem Flammofen mit Gasfeuerung, am besten Siemens-Feuerung, verschmolzen

- <sup>1)</sup> Engl. Patent von 1898 No. 4911.

werden, wobei das Zink reducirt, verflüchtigt und oxydirt wird. Das Zinkoxyd soll aufgefangen werden. Die verbliebene geschmolzene Schlacke wird abgestochen. Der Heerd des Flammofens besteht bei basischer Schlacke aus gebranntem Dolomit, welcher mit entwässertem Theer gemengt ist. Dieser Heerd ist von dem Mauerwerke des Ofens durch eine Schicht von Chromeisenstein mit einem hohen Gehalte von Chromoxyd getrennt. Zur möglichsten Entfernung des Zinks muss der geschmolzene Einsatz umgerührt, oder gepolt werden. Das Auffangen des Zinkoxyds soll mit Erfolg in mit Wasser berieselten Thürmen geschehen. — Zu Swansea in England sind nach diesem Verfahren 20 000 t Broken-Hill-Erze verarbeitet und 500 t Zinkoxyd gewonnen worden. (Der in der Schlacke verbliebene Theil des Zinks soll demnächst auf einem im Bau begriffenen Werke am Manchester-Canal ausgewonnen werden.) Das letztere enthielt 55% Zink und wurde an Zinkhütten abgegeben. Man hofft den Zinkgehalt desselben durch Verringerung der Unreinigkeiten (Blei, Soda, Schwefel) auf 60% bringen zu können. Eine grössere Anlage für die Ausführung des Verfahrens ist zu Ellesmore Port, England, errichtet worden und steht zur Zeit im Betriebe<sup>1)</sup>. In Deutschland ist das Verfahren auf der Silberhütte bei Alexisbad versucht worden<sup>2)</sup>.

Das Verfahren von Ellershausen besteht ursprünglich in dem Erhitzen der Erze mit 50% ihres Gewichtes Eisen- oder Manganoxyd und 25% Kohle auf helle Rothglut in Flammöfen. Die hierbei entwickelten Dämpfe von Blei, Zink (bzw. Zinkoxyd) und Schwefeliger Säure und die mit denselben gemischten Verbrennungsgase werden in eine Kammer geleitet, in welcher sie mit Wasserdampf und Luft gemischt werden. Hierdurch wird die Bildung von Zinksulfat und Bleisulfat herbeigeführt, welche Körper sich in der Kammer niederschlagen. Aus dem Gemenge von Bleisulfat und Zinksulfat wird das letztere durch Wasser ausgelaugt. Die als Rückstand im Flammofen verbliebene Schlacke hält einen Theil Blei und den grösseren Theil des Silbers der Erze zurück. Das Bleisulfat geht in den Flammofen zurück und wird nebst dem in ihm enthaltenen Silber in die gedachte Schlacke übergeführt, welche letztere nun als Bleierz behandelt und auf Blei verarbeitet wird. Das Zinksulfat soll in irgend einer Weise auf Zink verarbeitet werden. Nach dem Vorschlage von Ellershausen soll man aus demselben durch Schwefelnatrium Schwefelzink niederschlagen. Bei diesem Verfahren soll der grösste Theil des Silbers mit dem Gold- und Kupfergehalte der Erze und ungefähr 2% des Blei und Zinkgehaltes desselben in der oben gedachten Flammofenschlacke verbleiben. Der Prozess ist versuchsweise zu Llanelly in Süd-Wales ausgeführt worden. Er ist dahin abgeändert worden, dass das Verschmelzen anstatt im

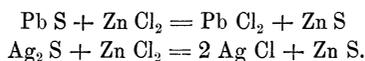
<sup>1)</sup> Die Beschreibung derselben von Julius L. F. Vogel befindet sich im Engin. and Min. Journal v. 29. September 1900.

<sup>2)</sup> The Mineral Industry 1899 p. 741.

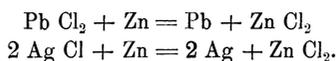
Flammofen im Schachtofen ausgeführt wird. Das Auffangen der metallischen Dämpfe geschieht in Kammern. Aus dem niedergeschlagenen Flugstaub wird das Zink mit Hilfe von wässriger Schwefliger Säure oder Schwefelsäure gelöst und durch Schwefelnatrium als Sulfid niedergeschlagen. Das letztere wird durch Filterpressen von der Flüssigkeit getrennt und durch Rösten in Oxyd übergeführt.

Gegenwärtig soll das Schmelzen in Schachtöfen mit den gewöhnlichen Flussmitteln bewirkt und silberhaltiges Blei erhalten werden. Aus den Dämpfen soll das Zink noch als Schwefelmetall, aber nicht mehr mit Hilfe von Schwefelnatrium erhalten werden. Aus dem Schwefelzink wird durch Röstung Zinkoxyd hergestellt. Nach Ellershausen sollen aus den Dämpfen 90% des Zinkgehaltes der Erze gewonnen werden<sup>1)</sup>

Das Verfahren von Ganelin besteht im Behandeln der gepulverten Erze mit geschmolzenem Zinkchlorid-Chlornatrium und metallischem Zink in einem mit Rührwerk versehenen Eisengefäße. Das Chlorzink verwandelt hierbei das Schwefelblei und Schwefelsilber in die entsprechenden Chloride unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelzink, während das bereits in den Erzen vorhandene Schwefelzink unverändert bleibt. Dieser Prozess verläuft nach den Gleichungen:



Durch das metallische Zink wird darauf aus den Chloriden des Bleis und Silbers das Blei und Silber unter gleichzeitiger Rückbildung von Chlorzink ausgeschieden nach den Gleichungen:



Das Blei nimmt das Silber auf und sammelt sich auf dem Boden des Schmelzgefäßes an, während das in den Erzen vorhandene Schwefelzink sowohl als auch das durch die gedachte Umbildung aus dem metallischen Zink entstandene Schwefelzink in dem geschmolzenen Doppelsalz suspendirt bleiben. Das Blei und das Doppelsalz mit dem in ihm suspendirten Schwefelzink werden getrennt abgestochen und angesammelt. Das silberhaltige Blei wird dem Zinkentsilberungsprozesse unterworfen. Das Doppelsalz wird mit Wasser oder schwacher Lauge behandelt und geht in Lösung, während das Schwefelzink als Rückstand verbleibt. Der letztere wird in bekannter Weise auf Zink verarbeitet. Die Lösung des Doppelsalzes wird eingedampft, wodurch man dasselbe zurückerhält und im entwässerten Zustande zur Behandlung neuer Mengen von Erz verwendet. Ueber dieses in London versuchsweise ausgeführte Verfahren ist nichts Weiteres bekannt geworden.

Es ist auch vorgeschlagen worden, die Erze zu rösten, dann das

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899 p. 742.

Zink in Retorten mit basischem Futter abzudestilliren und den Rückstand in Schachtöfen auf Blei und Silber zu verarbeiten.

Das Verfahren von Ashcroft besteht in der oxydirenden Röstung der Erze, in der Behandlung des Röstgutes mit Eisenchloridlösung, wodurch das Zinkoxyd als Chlorzink in Lösung gebracht wird, während sich das Eisen als Hydroxyd niederschlägt, im Verschmelzen des ausgelaugten Rückstandes auf silberhaltiges Blei und in der Elektrolyse der Lauge zuerst zwischen Anoden von Gusseisen und Kathoden von Zinkblech, wobei unter Bildung von Eisenchlorür ein Theil des Zinks niedergeschlagen wird, dann zwischen Anoden von Kohle und Kathoden von Zinkblech, wobei unter Niederschlagen des grössten Theiles des in der Lauge verbliebenen Zinks das Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt bzw. das Lösungsmittel regenerirt wird. Dieses Verfahren ist in Cockle Creek in Neu-Süd-Wales in grossem Maassstabe zur Ausführung gebracht, indess nach kurzer Betriebsdauer wegen ungünstiger technischer und ökonomischer Ergebnisse aufgegeben worden. Das Laugen war schwierig wegen der schleimigen Beschaffenheit des Eisenhydroxyds, das Zink fiel vielfach schwammförmig aus, der Kraftaufwand war bedeutend und die mit dem Eisenhydroxyd durchsetzten Laugenrückstände liessen sich nur schwierig verhütten.

Das Verfahren von Siemens & Halske besteht in der Behandlung der ungerösteten Erze mit Chlor, wodurch Chloride des Zinks, Silbers und Bleis gebildet werden, in der Behandlung der chlorirten Erze mit Wasser, welches das Zink und einen Theil des Chlorbleis auflöst, das Chlorsilber aber intact lässt, und in der Elektrolyse der erhaltenen Lösung bei Anwendung unlöslicher Anoden und metallischer Kathoden, wodurch das Zink an den Kathoden ausgeschieden wird, während das Chlor an den Anoden aufgefangen und zur Behandlung neuer Mengen von Erz verwendet wird. Zur Erhaltung einer hinreichenden Menge von Chlor in dem Elektrolyten (da die Elektrolyse nicht bis zur vollständigen Zersetzung der Chloride getrieben werden darf) wird dem Elektrolyten Kochsalz zugesetzt. Die abfliessende Bäderlauge wird als Auslaugungsmittel für die frisch gebildeten Chloride verwendet.

Ueber die Ausführung dieses Verfahrens hat nichts verlautet.

Nach Ashcroft und Swinburne (D.R.P. 116 863) soll man in die genügend erhitzten Sulfide Chlor einleiten, wodurch die Metalle unter Entweichen von Schwefel in Chloride verwandelt werden. Anstatt des Chlors schlägt Swinburne auch Chlorschwefel vor.

Nach dem Verfahren von Cowper-Coles<sup>1)</sup> soll das fein gepulverte Erz durch eine oxydirende Röstung in Oxyd und Sulfat verwandelt und zur Auflösung des Zinks mit Wasser bzw. mit einer sauren nicht gesättigten Zinksulfatlösung behandelt werden. Das Auslaugen geschieht

---

<sup>1)</sup> Engl. Patent No. 5943 von 1898.

in mit einem Filter versehenen Fässern und lässt sich mit Hilfe eines durch die Säure hindurchgeführten elektrischen Stromes unter Anwendung einer unlöslichen Anode und einer Kathode aus Zink befördern. Bei kupferhaltigen Erzen geht auch das Kupfer in Lösung und wird in Bottichen, deren Boden mit Kohlenstücken und Eisen oder Zink bedeckt ist, metallisch auf dem Eisen bzw. Zink ausgeschieden. Aus der Zinklösung wird das Zink nach vorgängiger Anreicherung derselben auf 15 bis 20% Zinksulfat (durch wiederholte Benutzung derselben als Löseflüssigkeit) mit Hilfe des elektrischen Stromes ausgefällt. Als Anoden dienen Bleiplatten, als Kathoden rotirende Scheiben aus Eisenblech.

Das vom Zink befreite Erz wird wiederholt ausgewaschen und dann zur Auflösung des Bleis als Natriumplumbat mit 20%iger Natronlauge behandelt. Aus der Lauge wird das Blei gleichfalls mit Hilfe des elektrischen Stromes gewonnen. Will man Bleiweiss gewinnen, so wird unter Druck Kohlensäure in die Lauge geleitet. Gold und Silber sollen durch Behandlung des Rückstandes mit Cyankaliumlösung gewonnen werden.

Dieses Verfahren hat versuchsweise zu Hayde, Cornwall in Anwendung gestanden. Ueber die definitive Einführung desselben ist nichts bekannt geworden<sup>1)</sup>.

Nach Clancy-Marsland sollen die Sulfide durch Erhitzen mit Bleisulfat entschwefelt werden. Das hierbei gebildete Zinkoxyd soll durch Schwefelsäure ausgelaugt werden. Der Rückstand soll verschmolzen werden.

Bernhard Mohr zieht aus den gerösteten Erzen das Zink mit einer Lösung von Natriumbisulfat, wodurch er eine mit neutralem Natriumsulfat gesättigte Lösung von Zinksulfat erhält. Durch die Elektrolyse dieser Lösung erhält er an der Kathode Zink, während an der Anode das Natriumbisulfat regenerirt wird. Die durch das Auslaugen der gerösteten Erze erhaltene Zinklösung soll frei von Eisen sein und das Zink soll an der Kathode in compacter Form (ohne Schwammbildung) niedergeschlagen werden. Ueber die Anwendung dieses Verfahrens ist nichts bekannt geworden<sup>2)</sup>.

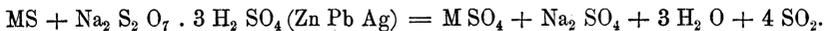
Neuendorf<sup>3)</sup> schmilzt die Erze mit Polysulfaten, welche letzteren durch Erhitzen von saurem Alkalisulfat mit Schwefelsäure hergestellt werden. Dieses Verfahren soll vor dem Aufschliessen mit Bisulfat den Vortheil haben, dass hohe Temperaturen, bei welchen der Sulfidschwefel nur theilweise zu Schwefliger Säure verbrennt, theilweise aber sublimirt oder in der Schmelze verbleibt, nicht erforderlich sind. Dabei ist bei Anwendung von Bisulfat die Schweflige Säure wegen der Beimengung von Schwefel nicht gut verwerthbar. Wendet man Natriumpentasulfat (her-

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899. S. 747.

<sup>2)</sup> The Mineral Industry 1899. S. 749.

<sup>3)</sup> D. R. P. No. 103934 v. 11. Decbr. 1898.

gestellt durch Erhitzen von 2 Mol. Bisulfat mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, so verläuft die Reaction nach der Gleichung:



Hierbei erhält man reine Schweflige Säure und eine aus 1 Molecül Metallsulfat auf 1 Molecül Alkalisulfat bestehende Schmelze. Die Temperatur bei der Reaction beträgt 90 bis 100°. Wendet man zur Aufschliessung Polysulfate von einem geringeren Gehalte an Schwefelsäure an, so scheidet sich Schwefel aus. Jedoch ist die Temperatur beim Aufschliessen so niedrig, dass weder die Sublimations- noch die Entzündungstemperatur dieses ausgeschiedenen Schwefels erreicht wird. Man erhält daher hier ebenfalls reine Schweflige Säure. Auch lässt sich der ausgeschiedene Schwefel aus der ausgelaugten Schmelze leicht ausschmelzen<sup>1)</sup>.

Ueber die Anwendung des Verfahrens ist nichts bekannt geworden.

### **Verarbeitung von bleihaltigen Erzen auf verkäufliche Verbindungen des Bleis.**

Aus einem Gemenge von Bleierzen und Zinkerzen gewinnt man in manchen Fällen ein als Farbstoff benutztes Gemenge von Bleisulfat, Bleioxyd und Zinkoxyd.

Zu den Verfahren für die Gewinnung eines solchen Productes gehört der in Heerden ausgeführte, bereits bei der Röste- und Reactionsarbeit Seite 437 betrachtete Prozess von Joplin in Missouri, bei welchem von dem Bleigehalte gegen 68% als Metall ausgebracht werden, während der Rest grösstentheils in den Farbstoff übergeht.

Ein anderer Prozess, bei welchem das gesammte Blei, soweit es nicht verschlackt wird, in den Farbstoff übergeht und welcher in eigenthümlichen Apparaten ausgeführt wird, ist der Bartlett-Prozess. Derselbe verdient eine nähere Betrachtung<sup>2)</sup>. Der Bartlett-Prozess wird zu Canoncity im Staate Colorado der Vereinigten Staaten ausgeführt und bezweckt aus Edelmetalle führenden Gemengen von Bleiglanz und Blende das Blei und Zink in Gestalt eines Gemenges von Bleisulfat und Zinkoxyd zu gewinnen, die Edelmetalle dagegen in einem kupferhaltigen Stein anzusammeln.

Die Behandlung der Erze richtet sich nach dem Zinkgehalte derselben. Erze über 20% Zinkgehalt werden auf Rosten unter Zufuhr von Gebläsewind, in den sogen. Sinter- oder Aufblaseöfen (sintering oder blowing up furnaces) behandelt, wobei unter Verflüchtigung fast des gesammten Bleis und des grössten Theiles des Zinks eine gesinterte Masse von Blei und Stein entsteht, welche in Schachtöfen auf Flugstaub und Stein verarbeitet wird. Erze mit weniger als 20% Zink werden direct

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Electrochemie 1899. No. 50.

<sup>2)</sup> Hofman. The Metallurgy of Lead p. 138.

in Schachtöfen auf Flugstaub und Stein verarbeitet bzw. bei der Verarbeitung der gesinterten Massen zugesetzt.

Der Sinterofen ist aus den Figuren 407 und 408 ersichtlich. Der Rost besteht aus den 2 Treppenrosten *a* und dem Planroste *b*. (Der Gesamtrost ist 6 Fuss lang und  $3\frac{1}{2}$  Fuss breit, in Figur 407 ist nur die Hälfte des Rostes sichtbar.) Er ruht mit seinen Enden im Seiten-Mauerwerk des Ofens, über welchem sich ein Gewölbe erhebt. *c* ist der durch das Thor *f* verschlossene Aschenfall. *h* ist das Arbeitsthor. *g* ist der Canal zum Abführen der Gase und der in die Höhe geblasenen festen Körper. Die Seitenwände des Ofengewölbes ruhen auf hohlen Eisensäulen *k*, welche in der neuesten Zeit durch Wassermäntel ersetzt worden sind. Die Säulen besitzen nach der Innenseite des Ofens zu Oeffnungen, durch welche gepresste Luft auf die Charge gelangt. *i* sind Aufgebetaschen, aus welchen die Charge zwischen den Säulen *k* hindurch auf den Rost ge-

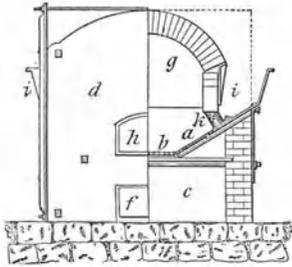


Fig. 407.

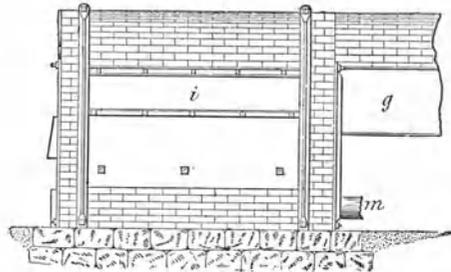


Fig. 408.

langt. *m* ist das Rohr, durch welches der Gebläsewind theils (durch den Planrost und den Treppenrost) in die Charge, theils (durch die hohlen Eisensäulen) auf dieselbe gelangt.

Das Erz wird mit 15 bis 20% Steinkohlenklein aufgegeben, welches letztere in dem unteren Theile der Aufgebetasche und auf dem oberen Theile des Treppenrostes in Koks verwandelt wird. Der Einsatz wird, nachdem er auf den Planrost gelangt ist, durch einen Arbeiter von dem Arbeitsthor aus 6 Zoll hoch auf dem ersteren ausgebreitet, worauf die entleerten Aufgebetaschen wieder gefüllt werden. Alsdann wird der Wind zugelassen. Die Koks entzünden sich in dem von der Verarbeitung des vorhergehenden Einsatzes noch rothglühenden Ofen. Die aufsteigenden Flammen sind zuerst von Kohlenoxyd bläulich, dann von den verbrennenden Blei- und Zinkdämpfen weiss gefärbt. Nach 30 Minuten ist fast das gesammte Blei und der grösste Theil des Zinks ausgetrieben, während eine zusammengesinterte Masse von Stein und Schlacke zurückbleibt. Diese Masse, Klinker genannt, wird ausgezogen, worauf der Ofen mit einer neuen Charge besetzt wird. Die Windpressung beträgt 4 bis 8 Unzen auf den Quadrat Zoll. In 24 Stunden werden 6 t Erz durchgesetzt. Ein

Mann bedient 2 Oefen. Die Klinker, deren Stein den grössten Theil der Edelmetalle aufgenommen hat, enthalten unter 1% Blei. Im Uebrigen enthalten sie 30 bis 50% Eisenoxydul, 27 bis 31% Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ), 7 bis 11% Schwefel, 3 bis 3,5% Kohlenstoff, 10 bis 20% Zink und 0 bis 2% Kupfer.

Die Klinker werden zur Austreibung des Zinks und zur Gewinnung eines die Edelmetalle enthaltenden Steins in einem niedrigen Schachtofen verschmolzen. Mit denselben werden die Erze unter 20% Zink verarbeitet. Es werden den Klinkern Sulfide von Blei, Kupfer und Zink sowie Kalk und quarzige Erze in einem solchen Maasse zugeschlagen, dass die Beschickung 17 bis 20% Zink,  $2\frac{1}{2}$  bis 4% Kupfer, 3 bis 10% Blei, 15 bis 20% Schwefel und 10% Kalk enthält. Der Rest ist Kieselsäure und Eisen.

Der Koks Zusatz beträgt je nach der Menge des auszutreibenden Zinks 6 bis 15% vom Erzgewicht.

Die Einrichtung des Ofens ist aus den Figuren 409 und 410 ersichtlich. Derselbe hat einen rechteckigen Horizontalquerschnitt von  $108 \times 36$  Zoll. a ist das verankerte Fundamentmauerwerk des Ofens, b ist das Windleitungsrohr. Dasselbe mündet in einen Windkasten, aus welchem der Wind durch Schlitze c von  $8 \times 1\frac{1}{4}$  Zoll Grösse in den Ofen gelangt. Das Windleitungsrohr ist zur Vorwärmung des Windes durch den Flugstaubcanal geführt. d ist der Wassermantel, das Wasser fliesst durch die Rohre e in denselben ein und durch die Rohre f aus. g sind Aufgebetaschen, von welchen aus die Beschickung in den Ofen eingelassen wird. h ist der Schacht. k ist ein Canal, welcher die Dämpfe und den Staub von 2 Oefen nach den Kühlkammern führt. m ist eine Rinne zum Abführen der geschmolzenen Massen in Schlackentöpfe. Die Sohle des Ofens ist nach dieser Rinne hin geneigt, so dass die geschmolzenen Massen direct aus dem Ofen abfliessen. Die Windpressung beträgt 12 Unzen auf den Quadratzoll. Das Durchsetzquantum des Ofens in 24 Stunden beträgt je nach dem Zinkgehalte der Beschickung 40 bis 75 t. So werden bei 20% Zinkgehalt 40 t, bei 12% 75 t in 24 Stunden durchgesetzt.

Zur Bedienung des Ofens sind 3 Mann in der Schicht erforderlich. Die Ofencampagnen dauern 4 Wochen, nach welcher Zeit die Flugstaubcanäle gereinigt werden müssen. Aus 10 bis 12 t Erz erhält man 1 t Stein, welcher durchschnittlich 40% Kupfer und per t 125 Unzen Silber und 2 Unzen Gold enthält.

Die Schlacken enthalten bis 15% Zinkoxyd. Im Durchschnitt sollen sie nicht über 7 bis 8% Zinkoxyd enthalten, da ein höherer Zinkgehalt Silber in die Schlacke führt. Der Silbergehalt der Schlacke beträgt 0,25 bis 1,25 Unzen per t. Je kalkreicher die Schlacken, um so geringer ist ihr Silbergehalt. Basische Eisenschlacken lösen 20 bis 25% Zinkoxyd auf. Ein Kalkgehalt der Schlacke bis zu 15% ist für die Auflösung des

Zinkoxyds erforderlich, darüber hinaus aber verhindert er die Aufnahme von Zink.

Die Dämpfe von dem Sinterofen sowohl wie von dem Schmelzofen werden durch einen Ventilator zuerst in eine Kammer gesaugt, in welcher sie sich mischen und auf gleiche Temperatur gebracht werden. Zur Beförderung der Abkühlung werden sie durch in die Kammern eingesaugte kalte Luft verdünnt. Die gemischten und abgekühlten Gase gelangen in eine Kammer aus Eisenblech, in welcher sie, am Boden eintretend und dann gegen das Dach stossend, eine erhebliche Menge Flugstaub fallen lassen. Von hier aus ziehen sie in 2 Kühl-Canäle aus Eisenblech, welche

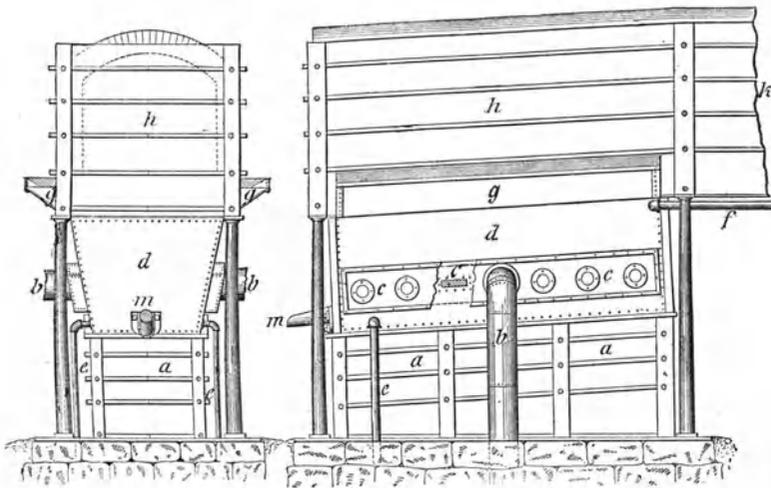


Fig. 409.

Fig. 410.

je  $8 \times 3$  Fuss weit und 1480 Fuss lang sind. In denselben schlägt sich des grösste Theil des Flugstaubs nieder und wird durch Seitenthüren entleert. Auf 1 Quadratfuss Rostfläche des Sinterofens rechnet man 25 Quadratfuss Kühlfläche in den Eisenblech-Canälen. Aus den Canälen tritt der Rauchstrom in Filtersäcke, in welchen die noch in demselben enthaltenen festen Theile von den Gasen getrennt werden. Die Säcke bestehen aus Wolle oder Baumwolle, besitzen 20 Zoll Durchmesser und sind 21 Fuss lang. Die Baumwollensäcke halten 18 bis 24 Monate, die aus Wolle 6 bis 10 Jahre. Die Temperatur des Sackhauses darf bei Baumwollen-Säcken  $90^\circ$ , bei Säcken aus Wolle  $120^\circ$  C nicht überschreiten. Auf den Quadratfuss Rostfläche des Sinterofens sind 200 Quadratfuss Wolle oder Baumwolle erforderlich. Bei zweimaligem Entleeren in 24 Stunden liefert 1 Quadrat-Yard Wollfläche 1 Pfund, 1 Quadrat-Yard Baumwollfläche  $\frac{2}{3}$  Pfund Flugstaub.

Der Flugstaub enthält 12% Schwefelblei, 30% Bleisulfat, 14% Zinkoxyd, 40% Zinksulfat, 1% Kohle, 1% Kieselsäure, 2% Schweflige Säure.

Der Flugstaub von den Sinteröfen enthält 4 Unzen Silber per t und der von den Schmelzöfen 8 Unzen Silber per t.

Der Silberverlust wird zu  $\frac{3}{4}$  Unzen per t Beschickung angegeben, wenn der Kupfergehalt derselben 4% beträgt, zu 3 Unzen per t bei 1% Kupfergehalt der Beschickung. Der Zinkverlust wird zu 5% angegeben, während sich an Blei ein kleines Plus über die trockene Probe ergeben soll.

Der rohe Flugstaub wird durch Erhitzen in gusseisernen Cylindern in ein Gemenge von Zinkoxyd und Bleisulfat übergeführt. Die Cylinder, deren je 2 in einem Ofen liegen, besitzen 12 Zoll Durchmesser und sind je 10 Fuss lang. In jedem derselben bewegt sich eine Transportschnecke. Ueber die ganze Länge derselben sind in gleichen Entfernungen von einander 4 Eisenstäbe gelegt, welche bei der Bewegung der Schnecke den Flugstaub in die Höhe führen und wieder fallen lassen. Am Kopfe der Cylinder tritt durch eine kreisförmige Oeffnung Luft in dieselben ein und verlässt sie durch ein am Ende derselben angebrachtes senkrechtes Rohr. Dasselbe mündet in einen horizontalen Blechcylinder, in welchem sich der mitgerissene Flugstaub absetzt und aus welchem die Gase durch ein senkrechtes Blechrohr in das Freie gelangen. Der Flugstaub wird durch die Transportschnecke von dem hinteren nach dem vorderen Ende der Cylinder geschoben und gleichzeitig durch dieselbe zerdrückt. Durch die eingeführte Luft wird die im Flugstaube vorhandene Kohle verbrannt und fremde flüchtige Metalle wie Arsen werden oxydirt und fortgeführt. Die Temperatur in den Cylindern wird auf 815° gehalten. Der Flugstaub wird in 20 Minuten durch die Cylinder geführt. Am Ende derselben fällt er auf eine kleine Transportschnecke, welche ihn auf ein Sieb führt. Auf demselben bleiben die größeren Theile zurück. In einem Cylinder werden täglich 1200 bis 1500 Pfund Flugstaub raffinirt. Aus 5 Raumtheilen rohem Flugstaub erhält man 1 Raumtheil Farbstoff oder raffinirten Flugstaub. Derselbe enthält 47,33% Zink, 24,92% Blei, 2,96% Schwefel, 24,34% Sauerstoff. Er besteht hauptsächlich aus Zinkoxyd und Bleisulfat und hat eine bläulich weisse Farbe.

Zur Verarbeitung von 1 t Erz sind 3,25 Pferdekkräfte und 0,75 Mann Bedienung erforderlich.

---

# Silber.

## Physikalische Eigenschaften.

Das Silber besitzt eine rein weisse Farbe und vollkommenen Metallglanz. Es ist ausserordentlich streckbar und dehnbar und steht nur dem Gold in Bezug auf diese Eigenschaften nach. Seine Härte ist grösser als die des Goldes, dagegen geringer als die des Kupfers.

Das specifische Gewicht des Silbers beträgt bei 14° C. nach G. Rose 10,514 bis 10,619, bei 13° C. nach Matthiessen = 10,468. Es krystallisirt in den Formen des regulären Systems.

Sein Wärmeleitungs-Vermögen verhält sich zum Wärmeleitungs-Vermögen des Goldes nach Despretz wie 100 : 102,8, nach Calvert und Johnson wie 100 : 98, nach Wiedemann und Franz wie 100 : 60. Die specifische Wärme desselben ist nach Regnault 0,05701, nach Bunsen 0,0559.

Es hat von allen Metallen das grösste Leitungsvermögen für Electricität. Setzt man sein elektrisches Leitungsvermögen = 100, so ist dasselbe für Gold = 73, für Kupfer = 72 bis 77 (Matthiessen).

Es schmilzt bei ungefähr 1000° C. Sein Schmelzpunkt liegt nach den Ermittlungen von Becquerel bei 960° C., von Riemsdyck bei 1040° C., Cazin bei 1023°, Violle bei 954° C. Nach den neuesten Ermittlungen von Berthelot liegt er bei 962° C. In hohen Temperaturen, z. B. im Knallgasgebläse, ist es flüchtig und lässt sich sogar destilliren. Seine Dämpfe besitzen eine grünliche Farbe.

Es hat die Eigenschaft, im geschmolzenen Zustande aus der Luft Sauerstoff (bis zu seinem 22fachen Volumen) zu absorbiren und denselben beim Erstarren wieder abzugeben. Der Sauerstoff entweicht hierbei so lebhaft, dass die Oberfläche des Silbers gehoben wird und dass kleine Silberkugelchen mit fortgerissen und umhergeschleudert werden. Man nennt diese Erscheinung das „Spratzen“ des Silbers. Das Spratzen tritt nur bei reinem Silber ein. Beispielsweise wird es durch einen geringen Gehalt des Silbers an Kupfer, Wismuth und Zink verhindert. Bei reinem Silber lässt sich das Spratzen durch Luftabschluss bzw. durch eine Decke von Kohlenstaub, Kochsalz, Pottasche oder von anderen nicht oxydirend wirkenden Körpern verhindern. Durch verhältnissmässig geringe Beimengungen von Arsen, Antimon, Wismuth und Blei wird das Silber spröde gemacht.

### Chemische Eigenschaften.

Das Silber oxydirt sich weder in trockener noch in feuchter Luft, bei gewöhnlicher Temperatur ebensoweeig wie in höherer Temperatur. Aetzende Alkalien greifen das Silber nicht an, ebensowenig Carbonate der Alkalien, Salpeter und Kaliumchlorat.

Durch Salpetersäure wird das Silber leicht aufgelöst; Schwefelsäure löst es nur dann auf, wenn sie concentrirt ist und zum Kochen erwärmt wird. Salzsäure in wässriger Lösung greift es nur oberflächlich an, während Pflanzensäuren es überhaupt nicht auflösen. Schwefelwasserstoff schwärzt das Silber, indem er es in Schwefelsilber verwandelt.

Es verbindet sich mit Chlor zu Chlorsilber. Ebenso wird es durch gewisse Chloride (Kupferchlorid, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid) in Chlorsilber verwandelt.

Beim Ueberleiten von Chlorwasserstoffsäure-Dämpfen über glühendes Silber bildet sich Wasserstoff und Chlorsilber.

Durch Glühen von Silber in feiner Vertheilung mit Kochsalz wird es in Chlorsilber verwandelt.

Durch Zusammenschmelzen mit Schwefel wird es in Schwefelsilber verwandelt.

Mit Blei, Kupfer und Zink legirt sich das Silber leicht in der Schmelzhitze. Mit Quecksilber legirt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel leichter aber in der Wärme.

### Die für die Gewinnung des Silbers wichtigen chemischen Reactionen der Verbindungen dieses Metalles.

Die Oxyde des Silbers, nämlich Silberoxyd ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), Silberoxydul ( $\text{Ag}_4\text{O}$ ) und Silbersuperoxyd [ $\text{Ag}_2\text{O}_2$  ( $\text{Ag O}$ )] spielen in der Metallurgie dieses Metalles keine bedeutende Rolle.

Das Silberoxyd ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) bildet sich auf trockenem Wege beim Erhitzen des Silbers mit gewissen Oxyden (Kupferoxyd, Mennige, Mangandioxyd), mit Nitraten und Sulfaten von Kupfer und Blei sowie mit Arsensäure. Auch hält man das bräunliche Pulver, welches sich beim Durchleiten eines starken elektrischen Stromes durch Silber, sowie beim Erhitzen von Silber im Knallgasgebläse bildet, für Silberoxyd.

Schliesslich soll sich das Silber auch in der Bleiglätte theilweise als Oxyd vorfinden. Da sich nach H. Rose und anderen Autoritäten das Silberoxyd schon zwischen 250 und 300° in Silber und Sauerstoff zersetzt, so ist die Existenz des Silberoxyds in der Glätte, welche längere Zeit hindurch eine Temperatur von 900 bis 1000° C. auszuhalten hat, fraglich.

Für die Existenz des Silberoxyds in der Glätte ist anzuführen, dass nach Sainte Clair-Deville und Debray (Graham-Otto-Michaelis, Anorgan. Chemie 1884, S. 985) sowie nach Troost und Haute-Feuille (ebendasselbst) das Silberoxyd auch bei höheren Temperaturen bestehen können soll. Ferner hat Wait (Trans. A. I. M. E. XV p. 463) mit Hilfe von Essigsäure aus Glätte mit 2,94 % Silber 18,67 und 19,25 % des Silbergehaltes aufgelöst. Da sich metallisches Silber in Essigsäure nicht auflöst, so kann man annehmen, dass sich das aufgelöste Silber in der Glätte im Zustande des Oxydes befunden hat. Bis auf Weiteres müssen daher die Temperaturgrenzen, innerhalb welcher das Silberoxyd beständig ist, als noch nicht feststehend angesehen werden.

Auf nassem Wege erhält man Silberoxyd als bräunliches Pulver durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge, Baryt- oder Kalkwasser zu Silberlösungen.

In Wasser löst es sich nur in geringem Maasse auf. Die Lösung reagirt alkalisch.

Es hat die Eigenschaften einer starken Base.

Aus Lösungen von Kupfersalzen scheidet es Kupferoxyd ab; aus Lösungen der Salze von Nickel, Blei, Cadmium, Zink fällt es die Oxyde dieser Metalle theilweise aus.

Silberoxydul ( $\text{Ag}_4\text{O}$ ) bildet sich beim Erhitzen von Silbersalzen, welche organische Säuren enthalten, im Wasserstoffstrome auf  $100^\circ\text{C}$ . Nach Güntz<sup>1)</sup> bildet sich Silberoxydul durch Erhitzen von Silberoxyd unter Druck. Erhitzt man das letztere hinreichend lange auf  $250^\circ$ , so zerfällt es in Silber und Sauerstoff. Erhitzt man es dagegen längere Zeit in einem Rohre so, dass die Zersetzung durch den Druck des hierbei entwickelten Sauerstoffs aufgehalten wird, so bildet sich Silberoxydul. Güntz ermittelte, dass der hierbei entstandene Druck nach 48 Stunden gegen 49 Atmosphären für die Gleichung  $\text{Ag}_4\text{O} = \text{Ag}_4 + \text{O}$  betrug.

Silbersuperoxyd [ $\text{Ag}_2\text{O}_2(\text{Ag O})$ ] bildet sich bei der Elektrolyse von Silberlösungen an der positiven Elektrode, sowie durch die Einwirkung von Ozon auf Silber oder Silberoxyd.

Schwefelsilber ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) bildet sich sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege. Auf trockenem Wege entsteht es leicht durch Zusammenschmelzen von Silber und Schwefel. Dasselbe ist grau, krystallinisch und identisch mit dem natürlich vorkommenden Schwefelsilber, dem Silberglanz. Auf nassem Wege entsteht es durch Behandlung von Silberlösungen mit Schwefelwasserstoff oder Lösungen der Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden. Schwefelsilber ist für sich nicht schmelzbar, wohl aber schmilzt es leicht in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen (Steine).

Durch Erhitzen bei Abschluss der Luft wird das Schwefelsilber erst in sehr hohen Temperaturen theilweise zersetzt. Nach Mourlot

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1899, No. 20, S. 1101.

(Compt. rend 1897, 124 I 768) verliert es beim Erhitzen durch einen Strom von 300 Amp. und 50 Volt den grössten Theil seines Schwefels. Bei Anwendung eines Stromes von 900 Amp. und 50 Volt liess sich der Schwefel ebenfalls nicht vollständig entfernen. Beim Erhitzen an der Luft dagegen scheidet sich Silber unter Entwicklung von Schwefliger Säure ans. Beim Erhitzen des Schwefelsilbers in Wasserdampf wird gleichfalls Silber ausgeschieden, indem sich Schwefelwasserstoff und Schweflige Säure bilden.

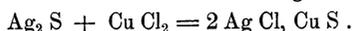
Durch Erhitzen im Wasserstoffstrome wird aus dem Schwefelsilber das Silber ausgeschieden.

Durch dampfförmige Schwefelsäure wird das Schwefelsilber in der Hitze in Silbersulfat verwandelt. Auch lässt sich das mit Schwefelkupfer verbundene Schwefelsilber durch eine vorsichtige oxydirende Röstung in Silbersulfat überführen, während das Schwefelkupfer in Kupferoxyd verwandelt wird. Die Bildung des Silbersulfats erfolgt hier durch die Einwirkung der dampfförmigen Schwefelsäure, welche bei der Zerlegung des durch die Röstung aus dem Schwefelkupfer gebildeten Kupfersulfats frei wird, auf das Schwefelsilber.

Chlor wirkt auf Schwefelsilber in der Kälte merklich ein, sehr stark beim Erhitzen. Das Silber wird hierbei unter Bildung von Chlorschwefel vollständig in Chlorsilber umgewandelt.

Chlornatrium bildet in der Hitze bei Luftzutritt mit dem Schwefelsilber Chlorsilber, metallisches Silber und Natriumsulfat. Durch Rösten mit Kochsalz lässt sich das Schwefelsilber, auch wenn es mit anderen Schwefelmetallen verbunden ist, vollständig in Chlorsilber überführen.

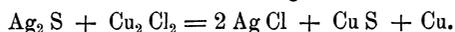
Durch Kupferchloridlösung wird Schwefelsilber in Chlorsilber und Schwefelkupfer zersetzt nach der Gleichung:



Am schnellsten und vollständigsten verläuft diese Zersetzung in der Kochhitze.

Auch auf trockenem Wege wirkt Kupferchlorid zerlegend auf Schwefelsilber ein, indem es sich unter Abgabe von Chlor in Kupferchlorür verwandelt.

Kupferchlorürlösung verwandelt das Silber des Schwefelsilbers gleichfalls in Chlorsilber nach der Gleichung:



Durch Eisenchloridlösung wird das Schwefelsilber nur langsam und unvollkommen in Chlorsilber übergeführt. Durch Eisenchlorür und Quecksilberchlorid wird das Schwefelsilber nicht angegriffen.

Durch Natrium - Kupferthiosulfat ( $4 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 3 \text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 + x \text{aq.}$ ) wird nach Russel das Schwefelsilber rasch zersetzt, indem das Silber unter Ausscheidung von Kupfersulfid aufgelöst wird. Auf 1 g des festen Salzes wurden 0,113 bis 0,136 g Silber in Lösung gebracht.

Durch wässrige Alkalien und Chloralkalien wird das Schwefelsilber nicht gelöst, wohl aber durch Cyankalium.

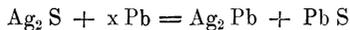
Eisen zersetzt das Schwefelsilber in der Hitze vollständig, indem unter Ausscheidung von Silber Schwefeleisen gebildet wird.

In der Kälte wirkt Eisen nur sehr langsam auf Schwefelsilber ein, vollständiger dagegen bei Gegenwart von Quecksilber. Am schnellsten erfolgt die Reduction des Schwefelsilbers durch Eisen in Gegenwart von verdünnter Chlorwasserstoffsäure.

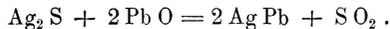
Auch durch Zink wird das Schwefelsilber in Gegenwart von verdünnter Chlorwasserstoffsäure leicht reducirt.

Durch Kupfer wird das Schwefelsilber in der Hitze unvollständig zersetzt, indem metallisches Silber und silberhaltiger Kupferstein entstehen.

Durch Zusammenschmelzen mit Blei wird das Schwefelsilber nach der Gleichung:



zerlegt, aber gleichfalls nicht vollständig, indem ein Theil Schwefelsilber zum Schwefelblei geht und Bleistein mit demselben bildet. Die Zersetzung ist dagegen vollständig beim gleichzeitigen Vorhandensein von Bleioxyd. Das letztere zerlegt sich mit dem Schwefelsilber nach der Gleichung:



In der nämlichen Weise wie Bleioxyd wirkt Kupferoxyd auf das Schwefelsilber ein.

Das Bleisulfat zerlegt das Schwefelsilber nach der Gleichung:



Das Silbersulfat zerlegt das Schwefelsilber in ähnlicher Weise. Durch Quecksilber wird das Schwefelsilber unter Bildung von Silberamalgam zerlegt. Die Zersetzung erfolgt jedoch langsam. Bei Gegenwart von Eisen dagegen erfolgt die Zersetzung rasch, besonders in der Kochhitze.

Durch Zusammenschmelzen mit Kaliumhydroxyd und Soda wird das Schwefelsilber unter Entstehung von Sulfiden und Sulfaten der Alkalien zum grössten Theile zersetzt.

Durch Zusammenschmelzen mit Salpeter wird es vollständig zersetzt.

Mit Silber schmilzt das Schwefelsilber zusammen. Nach Percy können 100 Theile Silber 19,56 Theile Schwefelsilber auflösen.

Mit anderen Schwefelmetallen verbindet sich das Schwefelsilber in der Schmelzhitze zu sog. Steinen. Auch metallisches Silber wird von Steinen aufgelöst. Man bedient sich deshalb der Schwefelmetalle, besonders des Schwefeleisens (Pyrit), um durch Zusammenschmelzen derselben mit schwefelarmen, silberhaltigen Erzen das Silber aus denselben auszuziehen und in einem sog. Rohstein anzusammeln.

Durch Tötröstung von Verbindungen des Schwefelsilbers mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen werden dieselben in ein Gemenge von Kupferoxyd, Eisenoxyd und metallischem Silber verwandelt.

Durch concentrirte Salpetersäure wird das Schwefelsilber leicht zersetzt, indem sich unter Ausscheidung von Schwefel Silbernitrat bildet. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter Bildung von Silbersulfat und Ausscheidung von Schwefel. Durch verdünnte Schwefelsäure dagegen wird es nicht zersetzt.

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure ist ohne Einwirkung auf Schwefelsilber, wohl aber wird es durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure, besonders beim Erwärmen, angegriffen. Es entsteht hierbei Chlorsilber, welches zum Theil in Lösung geht, zum Theil das Schwefelsilber mit einer die weitere Einwirkung der Säure hindernden Hülle umgiebt.

#### Chlorsilber

bildet sich auf trockenem und auf nassem Wege. Auf trockenem Wege entsteht es durch Einwirkung von Chlor auf Silber und auf Schwefelsilber, durch Einwirkung von Chlorwasserstoff und von gewissen Chlormetallen auf Silber und Schwefelsilber in der Glühhitze. Auf nassem Wege entsteht es durch Behandeln von Silberlösungen mit Chlor oder Chlorverbindungen, durch Einwirkung verschiedener Chlormetalle auf Silber, Schwefelsilber, Arsen- und Antimonverbindungen des Silbers.

In der Natur findet es sich als Silberhornerz in Krystallen des regulären Systems. Es schmilzt bei  $260^{\circ}$  zu einer rothgelben Flüssigkeit und ist in starker Hitze in geringem Maasse flüchtig. Es löst sich in einem gewissen Maasse in Chlorwasserstoffsäure, in Chloriden, leichter in wässrigem Ammoniak und sehr leicht in Thiosulfaten des Natriums und Calciums und in Cyankalium.

In geschmolzenen Zustande ist es weit schwieriger löslich, als wenn es durch Ausfällen aus Lösungen erhalten wird.

In diesem letzteren Zustande ist es in käsiger Form wieder löslicher als in gallertartiger, pulveriger und körnig-krySTALLINISCHER Form.

Nach Versuchen von A. Vogel, ausgeführt durch Bernhart, löst ein Liter der nachfolgenden Chlorverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur:

Chlorkalium	0,472 g Chlorsilber
Chlornatrium	0,950 - -
Chlorammonium	1,575 - -
Chlorcalcium	0,930 - -
Chlorbaryum	0,143 - -
Chlorstrontium	0,884 - -
Chlormagnesium	1,710 - -

Ganz unlöslich zeigte sich das Chlorsilber in Zinn-, Quecksilber-, Kupfer-, Zink- und Cadmiumchlorid, Chlornickel und Chlorkobalt.

Durch Versuche von H. C. Hahn und W. M. Curtis wurde die Löslichkeit des Chlorsilbers in einem Liter verschiedener Chlorverbindungen festgestellt wie folgt.

Salzlösung	Salzgehalt in Procenten	Temperatur Celsius	Chlorsilber g	Silber g
Chlorkalium	24,95	19,6	0,914	0,688
Chlornatrium	25,96	19,6	1,270	0,956
Chlorammonium	28,45	30	3,673	2,764
Chlorcalcium	41,26	30	8,350	6,283
Chlorbaryum	27,32	30	0,741	0,558
Chlormagnesium	36,35	30	7,095	5,339
Eisenchlorür	30,70	20	2,395	1,802
Eisenchlorid	37,48	21,4	0,085	0,064
Manganchlorür	43,85	30	2,958	2,226
Zinkchlorid	53,34	30	0,215	0,162
Kupferchlorür	44,48	30	0,833	0,627
Bleichlorid	0,99	30	0	0

Wenn auch die Ergebnisse dieser Versuchsreihe nicht mit denen der Vogel'schen Versuchsreihe übereinstimmen — in beiden Fällen sind die Versuche mit amorphem Chlorsilber ausgeführt worden —, so ist derselben doch zu entnehmen, dass die Lösungsfähigkeit des Chlornatriums für Chlorsilber durch die des Chlorammoniums, des Eisenchlorürs und des Manganchlorürs, bei Weitem aber durch die des Chlorcalciums und Chlormagnesiums übertroffen wird.

Hinsichtlich der Löslichkeit des Chlorsilbers in Chlorkalium hat Hahn in der neuesten Zeit die Versuche wiederholt und die nachstehenden Ergebnisse erhalten. 100 ccm einer bei 0° gesättigten Chlorcalciumlösung enthielten 47,53 g Chlorcalcium. Ein Liter dieser Lösung wurde bei 0° mit Chlorsilber gesättigt und enthielt dann 2,835 g Chlorsilber bzw. 2,134 g Silber; über 0° enthielt die gesättigte Lösung 4,637 g Chlorsilber bzw. 3,566 g Silber. Bei 100° enthielt 1 Liter der gesättigten Lösung 8,147 g Chlorsilber bzw. 6,134 g Silber. In einer concentrirten Chlormagnesiumlösung war das Chlorsilber noch viel mehr löslich als in einer concentrirten Chlorcalciumlösung<sup>1)</sup>.

Nach Versuchen von A. Vogel, ausgeführt durch Bernhart, löste 1 l Salzsäure von 1,165 sp. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur 2,980 g Chlorsilber, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt: 0,560 g, mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt: 0,035 g, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt in der Kochhitze 5,600 g Chlorsilber.

Ueber die Löslichkeit des Chlorsilbers in Natriumthiosulfatlaugen hat Russel Versuche gemacht. Nach demselben löst sich das Chlorsilber in concentrirten Lösungen von Natriumthiosulfat [(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 5 aq.] in höherem Maasse als in verdünnten Lösungen. Dagegen hat die Temperatur keinen Einfluss auf die Lösungsfähigkeit des Salzes. Auf 1 Theil festes Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5 aq. werden 0,485 Theile Chlorsilber bzw. 0,365 Theile Silber gelöst.

<sup>1)</sup> The Engin. and Min. Journal, 9. April 1898, S. 434.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Natriumthiosulfatlauge wird durch Bleisulfat, Natriumsulfat und ganz besonders durch kaustische Alkalien und alkalische Erden beeinträchtigt.

Durch Wasserstoff, durch Metalle sowie durch ätzende Alkalien und Alkalicarbonate wird das Chlorsilber reducirt.

Der Wasserstoff reducirt das Chlorsilber erst bei längerem Erhitzen desselben im Wasserstoffstrom.

Metalle reduciren es sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege. Nach Karsten ist die Reihenfolge, in welcher die Metalle das Chlorsilber reduciren, bei dem am stärksten reducirenden Metalle angefangen, die nachstehende: Zink, Eisen, Arsen, Blei, Kupfer, Antimon, Quecksilber, Zinn, Wismuth. Quecksilber scheidet aus dem Chlorsilber das Silber unter Bildung von Quecksilberchlorür aus.

Am schnellsten erfolgt die Reduction des Chlorsilbers in Gegenwart von etwas Chlorwasserstoffsäure.

Aehnlich wie das Chlorsilber verhalten sich auch Jodsilber und Bromsilber.

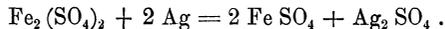
Die Arsen- und Antimon-, sowie die Arsen-Antimon-Schwefel-Verbindungen des Silbers

werden durch chlorirendes Rösten (d. i. durch Rösten mit Chlornatrium) in Chlorsilber übergeführt. Auch wird das Silber dieser Verbindungen durch Behandeln der letzteren mit Kupferchlorid- oder Kupferchlorür-lösung theilweise in Chlorsilber übergeführt.

Durch Zusammenschmelzen mit Blei und Bleioxyd wird das Silber aus den gedachten Verbindungen ausgeschieden und im Blei angesammelt.

Von den Sauerstoffsalzen des Silbers sind das schwefelsaure, unterschweflige, arsensaure und antimonsaure Silber von besonderer Wichtigkeit für den Metallurgen.

Das schwefelsaure Silber ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) entseht beim Auflösen des Silbers in concentrirter kochender Schwefelsäure, sowie bei der Röstung solcher silberhaltiger Schwefelmetalle, welche in der Rösthitze dampfförmige Schwefelsäure entwickeln (silberhaltige Kupfersteine). Es entsteht ferner durch die Einwirkung von Ferrisulfatlösungen auf metallisches Silber nach der Gleichung:



Durch die Gegenwart freier Säure und durch Hitze wird diese Reaction befördert. Bei einer Temperatur, welche höher ist als die Zersetzungstemperatur der Sulfate des Kupfers, Eisens und Zinks, zersetzt sich das Silbersulfat in Silber, Sauerstoff und Schweflige Säure.

Durch Zink, Eisen und Kupfer wird aus Silbersulfatlösungen Silber ausgefällt. Auch Eisensulfat fällt Silber aus den Lösungen des Silbersulfats aus. Das Silbersulfat ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser und sehr leicht löslich in Schwefelsäure. Da

verdünnte Schwefelsäure das Silber nicht angreift, so lässt es sich aus Gemengen von Kupferoxyd und Silber durch Behandeln derselben mit verdünnter Schwefelsäure ausscheiden, wobei das Kupfer als Kupfersulfat in Lösung geht.

Das salpetersaure Silber wird erhalten durch Auflösen von Silber in Salpetersäure. In höherer Temperatur zersetzt sich das Salz unter Ausscheidung von Silber.

Das unterschwefligsaure Silber ( $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) zersetzt sich ziemlich schnell an der Luft in Schwefelsilber und Silbersulfat. Dagegen bildet es haltbare Doppelsalze mit den Thiosulfaten der Alkalien und alkalischen Erden. Natriumthiosulfat und Calciumthiosulfat lösen Chlorsilber unter Bildung eines Doppelsalzes zu einer süsslich schmeckenden Flüssigkeit auf.

Durch Schwefelwasserstoff, sowie durch Schwefelmetalle der Alkalien und alkalischen Erden wird das Silber aus Thiosulfatlösungen als Schwefelsilber niedergeschlagen.

Arsensaures Silber und antimonsaures Silber sind schwer zersetzbar Verbindungen, welche sich beim Rösten arsen- bzw. antimonhaltiger Silbererze bilden. Aus diesen Körpern wird durch Schmelzen derselben mit Blei der grösste Theil des Silbergehaltes ausgeschieden und im Blei angesammelt. Durch Rösten mit Kochsalz wird der grössere Theil des Silbergehaltes in Chlorsilber übergeführt.

Durch Natriumthiosulfat sowohl wie durch Natriumkupferthiosulfat wird das Silber beider Salze in Lösung gebracht. Von arsensaurem Silber, welches sich in mässig warmen Laugen besser löst als in kalten, wurden nach Versuchen von Russel auf 1 Theil festes Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ aq.}$ ) 0,2 Theile Silber gelöst.

Von antimonsaurem Silber, welches sich gleichfalls in mässig warmen Laugen besser löst als in kalten, wurden 1 Theil festes  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ aq.}$  0,05 Theile Silber gelöst.

Die Löslichkeit von arsensaurem und antimonsaurem Silber in den gedachten Laugen wird durch die Anwesenheit von kaustischem Natron erheblich vermehrt.

Durch Quecksilber werden arsensaures und antimonsaures Silber nicht zersetzt.

### Legirungen des Silbers.

Besonders wichtig für den Metallurgen sind die Legirungen des Silbers mit Quecksilber, Blei, Kupfer, Zink und Gold.

Mit dem Quecksilber legirt sich das Silber leicht, besonders in der Wärme. Man nennt die Legirung Silberamalgam. Auch ist das Quecksilber im Stande, das Silber aus Verbindungen desselben mit Chlor, Jod, Brom, Schwefel und Kupfer abzuscheiden und in sich aufzunehmen. Das Quecksilber wird deshalb häufig bei der Silbergewinnung, besonders aus reicheren Erzen, angewendet.

In der Natur findet sich das Silberamalgam in Krystallen des regulären Systems.

Das flüssige Silberamalgam lässt sich beim Pressen durch Zwillich in einen durchfliessenden flüssigen Theil, welcher grösstentheils Quecksilber ist, und in zurückbleikendes plastisches Amalgam trennen.

Im silberhaltigen Quecksilber ist der obere Theil silberreicher, während beim goldhaltigen Quecksilber der untere Theil desselben reicher an Gold ist. Dies beruht darauf, dass das specifische Gewicht des Quecksilbers grösser als das des Silberamalgams, dagegen kleiner als das des Goldamalgams ist.

Durch Glühen bis über den Siedepunkt des Quecksilbers wird das Amalgam in Silber und in sich verflüchtigendes Quecksilber zerlegt.

Mit dem Blei legirt sich das Silber sehr leicht in der Schmelzhitze. Das Blei ist im Stande, das Silber aus seinen Verbindungen mit Kupfer, Schwefel, Antimon, Arsen und mit Säuren mehr oder weniger vollständig abzuscheiden und sich mit demselben zu legiren.

Man wendet dasselbe daher in sehr vielen Fällen als Ansammlungsmittel für das Silber an. Die Abscheidung des Silbers aus den Legirungen desselben mit Kupfer geschieht durch das metallische Blei, aus Schwefel-, Arsen- und Antimon-Verbindungen durch Bleioxyd (unter Umständen auch durch Bleisulfat), da das metallische Blei diese Verbindungen nicht vollständig zersetzt. Das Bleioxyd giebt seinen Sauerstoff an Schwefel, Arsen und Antimon ab, während das so entstandene Blei das ausgeschiedene Silber aufnimmt.

Aus der Blei-Silber-Legirung lässt sich das Blei durch Oxydation zu Bleiglätte, sowie durch den elektrischen Strom abscheiden. Das Silber lässt sich aus der geschmolzenen Legirung mit Hülfe von Zink entfernen, welches Metall eine grössere Verwandtschaft zum Silber besitzt als das Blei.

Das Kupfer legirt sich leicht mit dem Silber. Man erhält silberhaltiges Kupfer beim Verschmelzen silberhaltiger Kupfererze und beim Verschmelzen von Kupfererzen mit Silbererzen.

Die Kupfer-Silberlegirung lässt sich durch den elektrischen Strom in Kupfer und Silber zerlegen. (Siehe Kupfer S. 356.)

Behandelt man die Legirung mit Quecksilber, so wird das Silber vom Quecksilber aufgenommen. Schmilzt man die Legirung mit Blei zusammen, so erhält man eine Kupfer-Silber-Blei-Legirung. Erhitzt man diese letztere Legirung bis über den Schmelzpunkt des Bleis, so schmilzt eine Blei-Silber-Legirung aus, während das Kupfer mit einem geringen Theile Silber in fester Form zurückbleibt. (Saigerprozess.)

Röstet man die zerkleinerte Kupfer-Silber-Legirung mit Kochsalz, so wird das Silber in Chlorsilber verwandelt, während das Kupfer grösstentheils in Kupferoxyd übergeführt wird. Schmilzt man Kupfer-Silber-Legirungen mit Schwefel, so verbindet er sich mit beiden Metallen zu einem

Stein. Setzt man aber nur soviel Schwefel zu, dass er zur Bindung des Silbers nicht ausreicht, so verbindet er sich nur mit dem Kupfer, während sich der grössere Theil des Silbers ausscheidet.

Behandelt man die Kupfer-Silber-Legirung mit verdünnter Schwefelsäure bei Luftzutritt, so geht das Kupfer als Sulfat in Lösung, während das Silber zurückbleibt.

Behandelt man die Legirung mit concentrirter kochender Schwefelsäure oder mit Salpetersäure, so gehen sowohl Kupfer als auch Silber in Lösung.

Das Zink legirt sich sehr leicht mit dem Silber. Dieses Metall hat eine grössere Verwandtschaft zum Silber als das Blei. Aus geschmolzenem, silberhaltigem Blei lässt sich daher das Silber mit Hülfe von Zink ausziehen. Man erhält in diesem Falle ein Gemisch verschiedener Legirungen von Zink, Blei und Silber, aus welchem sich der grösste Theil des Bleis aussaigern lässt. Bei Abwesenheit von Kupfer in dem silberhaltigen Blei und in dem Zink, sowie bei Zusatz einer geringen Menge von Aluminium zu dem zu entsilbernden Blei kann man sogar eine ziemlich reine Zink-Silber-Legirung erhalten.

Aus der Zink-Blei-Silber-Legirung lässt sich das Zink durch Abdestilliren, durch Oxydation, durch Verschlackung, durch Behandlung derselben mit Schwefelsäure entfernen.

Aus der Zink-Silber-Legirung lässt sich das Zink durch Elektrolyse, durch Abdestilliren, sowie durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure entfernen.

Man bedient sich daher des Zinks, um silberarmes Blei in silberreiches Blei zu verwandeln und das Silber in einer Legirung bzw. einem Legirungsgemisch von Blei, Zink und Silber oder aber in einer Zink-Silber-Legirung anzusammeln.

Mit Gold legirt sich das Silber sehr leicht.

Behandelt man Gold-Silber-Legirungen mit kochender concentrirter Schwefelsäure, so geht das Silber als Sulfat in Lösung, während das Gold zurückbleibt.

Behandelt man Gold-Silber-Legirungen, in welchen das Verhältniss zwischen Gold und Silber nicht über 4:7 hinausgeht, mit Salpetersäure, so wird das Silber gelöst, während das Gold zurückbleibt. Ist mehr Gold im Silber, so bleibt Silber beim Golde zurück.

Behandelt man Gold-Silber-Legirungen mit Königswasser, so wird das Gold aufgelöst, während das Silber als Chlorsilber zurückbleibt.

Schmilzt man Gold-Silber-Legirungen mit Schwefelantimon, so wird das Silber in Schwefelsilber, das Gold in Antimongold verwandelt.

Leitet man in eine geschmolzene Gold-Silber-Legirung Chlorgas, so wird das Silber aus dem Golde als Chlorsilber ausgeschieden.

Benutzt man eine Gold-Silber-Legirung als Anode, eine Silberplatte als Kathode des elektrischen Stromes, eine saure Lösung von salpeter-

saurem Silber als Elektrolyten, so wird bei geeigneter Stromdichte das Silber an die Kathode übergeführt, während das Gold an der Anode zurückbleibt.

### Die Silber-Erze.

Das Silber findet sich in der Natur sowohl gediegen als auch in Verbindung mit anderen Körpern. In diesen Verbindungen tritt es entweder als vorwaltender Bestandtheil oder in geringer Menge als nebensächlicher Bestandtheil auf. Für den Metallurgen sind sowohl die eigentlichen Silbererze als auch diejenigen Erze, welche das Silber als Nebenbestandtheil enthalten, von Bedeutung.

Von den eigentlichen Silbererzen sind die nachstehenden anzuführen.

#### Gediegen Silber,

oft in isomorpher Mischung mit anderen Metallen (Gold, Quecksilber, Kupfer), findet sich zu Kongsberg in Norwegen, im Erzgebirge in Sachsen (Freiberg, Schneeberg, Johann-Georgenstadt), am Lake superior im Staate Michigan der Vereinigten Staaten, in Nevada, Vereinigte Staaten, in Mexico (Batopilas), Peru (Coronel- und Loyse-Gruben), Chile, Bolivia, Australien (Broken Hill in Neu-Süd-Wales).

#### Amalgam ( $\text{Ag}^m \text{Hg}^n$ )

enthält wechselnde Mengen von Silber und Quecksilber. Der Silbergehalt schwankt zwischen 26 und 86%. Es findet sich bzw. wurde gefunden zu Moschellandsberg in der Rheinpfalz, zu Rosenau in Ungarn, Allemont in Frankreich, in Chile und Bolivien.

#### Antimonsilber oder Discrasit ( $\text{Ag}_2 \text{Sb}$ bis $\text{Ag}_{13} \text{Sb}$ )

stellt isomorphe Mischungen von Silber und Antimon mit 64 bis 94% Silbergehalt dar. Die Hauptfundorte sind bzw. waren: St. Andreasberg im Oberharz, Wolfach in Baden, Charnarcillo in Chile und Bolivia.

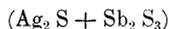
#### Silberglanz oder Argentit ( $\text{Ag}_2 \text{S}$ )

ist eins der wichtigsten Silbererze. Er enthält 87,10% Silber und gewöhnlich geringe Mengen von Blei, Kupfer oder Eisen. Er findet sich, gewöhnlich mit anderen geschwefelten Erzen gemengt, im sächsischen Erzgebirge (Freiberg), in Böhmen, Ungarn, Frankreich (Huelgoat und Chiro-magny), Mexico (in besonders grossen Mengen in den Gruben bei Guanaxuato und Zacatecas), Nevada (in besonders grosser Menge früher auf dem Comstock lode, bei Virginia City), Peru, Chile, Bolivia (Huanchaca).

#### Silberkupferglanz oder Stromeyerit ( $\text{Cu}_2 \text{S} + \text{Ag}_2 \text{S}$ )

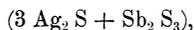
mit 53,1% Silber findet sich in Chile und im Altai (Sibirien).

## Silberantimonglanz oder Miargyrit



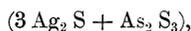
mit 32,8 bis 36,4 % Silber findet sich in Sachsen (Freiberg), im Harz, (St. Andreasberg), in Böhmen (Przibram), in Mexico (Potosi, Parenos).

## Dunkles Rothgültigerz oder Pyrargyrit



mit 59,8 % Silber, findet sich bei St. Andreasberg im Harz, im Erzgebirge, in Norwegen, Ungarn und Spanien, in Nevada und Idaho in Nordamerika, in Mexico und Chile.

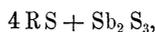
## Lichtes Rothgültigerz oder Proustit



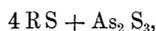
mit 65,4 % Silber, findet sich in St. Andreasberg im Harz, in Sachsen (Freiberg), Spanien (Guadalcanal) und Nevada.

## Fahlerz oder Tetraëdrit.

Dieses Erz, welches das am häufigsten vorkommende Silbererz ist, begreift eine Reihe von Verbindungen des Schwefelantimons oder Schwefelarsens oder von beiden mit Schwefelkupfer, Schwefelsilber, Schwefelzink, Schwefeleisen, Schwefelquecksilber. Je nachdem Schwefelantimon oder Schwefelarsen in den Fahlerzen vorherrschend sind, unterscheidet man Antimon- und Arsenfahlerze. Die Antimonfahlerze haben die Formel:



die Arsenfahlerze:

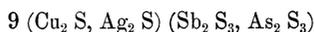


wenn  $\text{R} = \text{Cu}_2, \text{Ag}_2, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Hg}$  ist. Der Silbergehalt schwankt von Bruchtheilen eines Procentes bis 31%. Derselbe ist am höchsten in den Antimonfahlerzen, dagegen sehr gering bis gänzlich fehlend in den Arsenfahlerzen. In den Antimon-Arsenfahlerzen geht er selten über 1% hinaus. Silber und Kupfer vertreten sich in der Regel gegenseitig, so dass mit zunehmendem Silbergehalte der Kupfergehalt abnimmt und umgekehrt. Das Fahlerz findet sich auf Kupfer- und Silbererzlagerstätten in Deutschland, Tyrol, Ungarn, Frankreich, Colorado (Vereinigte Staaten von Nord-Amerika).

## Sprödglasserz oder Stephanit,

auch Melanglanz oder Schwarzgültigerz genannt,  $5 \text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ , mit 68,4 % Silber, findet sich in Sachsen, Ungarn, Mexico.

## Polybasit oder Eugenglanz



mit 64 bis 72,4 % Silber. Das Silber in diesem Erze wird zum Theil durch Kupfer, Eisen und Zink, das Antimon theilweise oder ganz durch Arsen ersetzt.

Es findet sich bei Freiberg in Sachsen, bei St. Andreasberg im Harz, Schemnitz in Ungarn und in Mexico.

Vereinzelt vorkommende Silbererze sind das Schilfglaserz oder der Freieslebenit  $[5(\text{Pb Ag}_2)\text{S} + 2\text{Sb}_2\text{S}_3]$  mit 22,5% Silber, der Sternbergit  $(\text{AgFe}_2\text{S}_3)$  mit 33% Silber und das Tellursilber oder der Hessit  $(\text{Ag}_2\text{Te})$  mit 61% Silber.

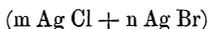
#### Silberhornerz, Hornsilber oder Kerargyrit $(\text{Ag Cl})$

mit 75,2% Silber findet sich öfters in solchen Mengen, dass es den Gegenstand eines selbstständigen Hüttenbetriebes ausmacht. Dasselbe ist ein Zersetzungserzeugniß geschwefelter Silbererze und findet sich desshalb vorzugsweise in den oberen Teufen der Silbererzlagerstätten. Fundstätten sind Mexico, Chile, Peru, Bolivia, der Altai, der Staat Colorado (Leadville) in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, Broken Hill in Neu-Süd-Wales (Australien).

#### Bromsilber oder Bromit $(\text{Ag Br})$

mit 57,45% Silber findet sich unter ähnlichen Verhältnissen wie das Chlorsilber in Mexico, Chile und Australien (Broken Hill).

#### Embolit



mit 60 bis 70% Silber, begreift Mischungen von Chlorsilber und Bromsilber und findet sich vereinzelt unter ähnlichen Verhältnissen wie das Chlorsilber, z. B. zu Broken Hill in Neu-Süd-Wales (Australien).

#### Jodsilber oder Jodit $(\text{Ag J})$

mit 45,96% Silber findet sich unter ähnlichen Verhältnissen wie das Chlorsilber in Mexico, Chile und in der neuesten Zeit zu Broken Hill in Neu-Süd-Wales (Australien).

Die meisten der angeführten Silbererze finden sich zusammen auf den nämlichen Lagerstätten, so dass nicht ein einziges Silbererz, sondern mehrere derselben den Gegenstand des Hüttenbetriebes ausmachen.

In den oberen Teufen der Lagerstätten finden sich Chlorsilber, Jodsilber, Bromsilber, Embolit und gediegen Silber, während in den tieferen Theilen derselben die Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen derselben vorkommen.

Silbererze, welche häufig ohne Begleitung anderer Silbererze vorkommen, sind die Fahlerze.

Erze, welche das Silber als Nebenbestandtheil enthalten, sind Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Magnetkies, Schwefelkies, Bournonit, Kupferglanz, Buntkupfererz, gediegen Arsen, Arsenkies und gewisse Nickel-, Kobalt- und Wismutherze.

Der Bleiglanz enthält Silber oft in so erheblicher Menge (bis 1% Silber), dass der Werth des Silbers grösser ist als der Werth des Bleis.

Aus dem Bleiglanz wird in Europa der grösste Theil des Silbers gewonnen. Auch in Kupfererzen ist Silber oft in erheblicher Menge vorhanden, z. B. in den Mansfelder Kupferschiefen.

#### Silberhaltige Hüttenerzeugnisse.

Ausser den Erzen liefern auch silberhaltige Hüttenerzeugnisse der verschiedensten Art, wie sie bei der Gewinnung verschiedener Metalle fallen, das Material für die Silbergewinnung. Es sind dies besonders Kupfer- und Bleisteine, Schwarzkupfer, silberhaltige Kiesabbrände, Abzüge, Schlacken und Krätzen.

### Die Gewinnung des Silbers.

Wie sich aus der Zusammensetzung der Silbererze und silberhaltigen Hüttenerzeugnisse, sowie aus den oben dargelegten chemischen Reactionen der Verbindungen des Silbers ergibt, kann die Gewinnung des Silbers mit Hülfe der verschiedensten Reactionen erfolgen. So verschieden dieselben auch sein mögen, so wird doch schliesslich das Silber an Blei, Zink, Kupfer oder Quecksilber gebunden oder es wird in Auflösungen gebracht, aus welchen es im metallischen Zustande oder als Schwefel- oder Chlorverbindung ausgefällt wird, oder es wird mit Hülfe der Elektrolyse aus geeigneten Verbindungen metallisch ausgeschieden.

Man kann es daher sowohl

1. auf trockenem Wege, als auch
2. mit Hülfe des nassen Weges, als auch
3. mit Hülfe des elektrometallurgischen Weges gewinnen.

Der nasse Weg ist stets mit dem trockenen Wege in einem gewissen Maasse vereinigt, indem demselben bald Röst- und Schmelzprozesse vorausgehen, bald das auf nassem Wege erhaltene silberhaltige Erzeugniss auf trockenem Wege weiter verarbeitet wird, bald Beides geschieht.

Auch die Vorbereitungen für die Gewinnung des Silbers auf elektrometallurgischem Wege erfolgen in der Regel auf trockenem Wege.

Die Gewinnung des Silbers aus Erzen auf trockenem Wege geschieht durch Ueberführung des Silbers in eine Blei-Silberlegirung. Dieselbe erhält man entweder direct beim Verschmelzen der Erze oder erst aus Steinen, Speisen oder Legirungen, auf welche die Erze verschmolzen werden.

Die Gewinnung des Silbers aus Erzen und den gedachten Hüttenerzeugnissen auf dem vereinigten trockenen und nassem Wege geschieht

1. durch Ueberführung des Silbers in eine Blei-Silber-Legirung,
2. durch Ueberführung des Silbers in eine Quecksilber-Silber-Legirung,
3. durch Ueberführung des Silbers in die Form wässriger Lösungen.

Die Gewinnung des Silbers aus den gedachten Körpern mit Hilfe des elektrometallurgischen Weges geschieht durch Ueberführung des Silbers in die Form von Legirungen (Kupfer-Silber-, Blei-Silber-, Zink-Silber-, Gold-Silber-Legirungen), welche lösliche Anoden des Stromkreises bilden.

Die Auswahl der angeführten Methoden der Silbergewinnung hängt von der Beschaffenheit der verschiedenen Erze und Hüttenerzeugnisse, den Gemengtheilen derselben und von localen Verhältnissen ab.

Die Erze, welche sehr reich an Silber sind, wird man grundsätzlich auf trockenem Wege verarbeiten. Für Erze von mittlerem und geringem Silbergehalte wird man je nach den Gemengtheilen derselben, den Preisen der Brennstoffe und localen Verhältnissen bald den trockenen, bald den nassen Weg anwenden. Man wird dieselben auf Werkblei, auf Steine oder auf Kupfer-Silber-Legirungen verarbeiten. Die Steine wird man auf trockenem Wege (Verbleien) oder auf nassem Wege verarbeiten. Die Kupfer-Silber-Legirungen wird man nassem oder elektrometallurgischem Verfahren unterwerfen. Erze, welche grössere Mengen von Blei enthalten, wird man grundsätzlich auf trockenem Wege verarbeiten. Erze, welche grössere Mengen von Kupfer enthalten, wird man vortheilhafter unter Zuhülfenahme des nassen Weges oder der Elektrolyse auf Silber verarbeiten.

Bei den Erzen, welche frei von Blei und Kupfer sind oder nur sehr geringe Mengen dieser Metalle enthalten, hängt die Art der Verarbeitung derselben von dem Preise der Brennstoffe und der motorischen Kraft, von dem Vorhandensein billiger Bleierze oder bleihaltiger Vorschläge, von der Möglichkeit, die ungerösteten Erze direct mit Quecksilber behandeln zu können, von der Möglichkeit, den grössten Theil des Silbergehaltes der Erze durch eine chlorirende Röstung derselben in Chlorsilber überführen zu können, von dem Verhalten der chlorirend gerösteten Erze zu Quecksilber, zu Thiosulfatlaugen und zu Chlornatriumlauge, von dem Verhalten der ungerösteten Erze zu Kupferchlorid- und Kupferchlorurlösungen, von den Preisen der verschiedenen Reagentien (Kochsalz, Kupfervitriol, Thiosulfate, Quecksilber, Schwefelnatrium, Eisen, Kupfer, Zink) sowie von den Transporteinrichtungen und von der Lage der Hüttenwerke zu den Absatzplätzen und den Bezugsplätzen der Brennstoffe und Zuschläge ab.

Die näheren Gesichtspunkte hierfür sind bei der Darlegung der einzelnen Verfahren angegeben.

Silberhaltige Blei- und Kupfererze werden nach den für die Gewinnung des Bleis bzw. Kupfers bestehenden Verfahren verarbeitet. Das Silber erhält man bei der Verarbeitung von Bleierzen im Werkblei, bei der Verarbeitung von Kupfererzen in den verschiedenen Zwischenerzeugnissen der Kupfergewinnung. Ausnahmsweise werden auch beim Vorhandensein oxydischer Kupfererze eigentliche von Sulfiden freie Silbererze

mit den ersteren auf silberhaltiges Kupfer verschmolzen, z. B. zu Torreon in Mexico (s. Collins, *The Metallurgy of Lead and Silver II*, p. 321).

Für die Verarbeitung der Hüttenerzeugnisse nach den gedachten Verfahren lassen sich allgemeine Gesichtspunkte nicht angeben. Die näheren Gesichtspunkte sind bei der Darlegung der einzelnen Verarbeitungsmethoden angegeben.

Das nach den gedachten Methoden gewonnene Silber ist in vielen Fällen noch nicht rein. Es enthält Elemente, welche die guten Eigenschaften desselben beeinträchtigen (Cu, Pb, As, Sb, Bi, Se), und muss daher durch Schmelzverfahren von denselben gereinigt werden. Man nennt diese Reinigung des Silbers das Raffiniren oder „Feinbrennen“ desselben.

## **Die Gewinnung des Silbers auf trockenem Wege.**

Die Gewinnung des Silbers auf trockenem Wege geschieht durch Ueberführung des Silbers in eine Blei-Silber-Legirung und durch Abscheidung des Silbers aus der letzteren durch ein oxydirendes Schmelzen. Die Ueberführung des Silbers in eine Blei-Silber-Legirung beruht auf der Eigenschaft des Bleis, das Silber aus Erzen und Hüttenerzeugnissen auszuscheiden und in sich aufnehmen zu können. Diese Ueberführung geschieht je nach der Beschaffenheit des silberhaltigen Materials durch Schmelzprozesse allein oder durch eine Verbindung von Röst- und Schmelzprozessen. Man nennt die Ueberführung des Silbers in eine Blei-Silber-Legirung „das Verbleien“ des Silbers und die erhaltene Legirung „Werkblei“. Das oxydirende Schmelzen des Werkbleis nennt man „Treiben“ oder „Abtreiben“ und den betreffenden Prozess „Treibprozess“ oder „Abtreibprozess“.

Wenn der Silbergehalt des Werkbleis nicht so gross ist, dass sich der Treibprozess lohnt, oder wenn es vortheilhaft erscheint, den Silbergehalt von treibwürdigem Werkblei noch weiter zu concentriren, so geht dem Abtreiben eine Anreicherung des Silbers in einem kleinen Theil Werkblei voraus. Dieses Hineindrängen des Silbers in einen verhältnissmässig kleinen Theil Blei erreicht man mit Hülfe besonderer, später zu besprechender Prozesse, nämlich des sogen. Pattinson-Prozesses oder des Anreicherungsprozesses mit Hülfe von Zink.

Wir haben daher bei der Silbergewinnung auf trockenem Wege zu unterscheiden:

1. die Herstellung des Werkbleis,
2. die Anreicherung des Silbers im Werkblei,
3. die Verarbeitung des Werkbleis auf Silber oder den Treibprozess.

Die Verbleiung ist bei allen Arten von Erzen und Hüttenerzeugnissen anwendbar. Sie ist aber, besonders bei kupferhaltigen Erzen und bei blei-

freien silberarmen Erzen und Hüttenerzeugnissen mit einem erheblichen Brennstoffaufwande und mit Silber- und Bleiverlusten verbunden.

In derartigen Fällen wird sie daher oft durch die Silbergewinnung mit Hilfe des nassen Weges oder mit Hilfe der Elektrolyse übertroffen.

Die Verbleiung findet Anwendung, wenn die Silbererze bleihaltig sind, wenn bei billigen Brennstoffen für bleifreie Erze hinreichende Mengen von Bleierzen oder bleiischen Vorschlägen (Glätte, Heerd) zu billigen Preisen zur Verfügung stehen, wenn die Erze sehr reich an Silber sind, so dass sie direct in ein Bleibad eingetränkt werden können. Auf Hüttenproducte findet sie Anwendung, wenn dieselben bleihaltig oder reich an Silber sind, oder sich zur Verarbeitung auf nassem Wege nicht eignen. Bleifreie kupferhaltige Hüttenerzeugnisse werden in den meisten Fällen vortheilhafter unter Zuhülfenahme des nassen Weges oder der Elektrolyse auf Silber verarbeitet.

In allen Fällen setzt die Anwendung des trocknen Weges nicht zu theure Brennstoffe voraus.

### **Die Herstellung des Werkbleis.**

Wir haben zu unterscheiden:

1. die Herstellung des Werkbleis aus Erzen,
2. die Herstellung des Werkbleis aus Hüttenerzeugnissen, und zwar
  - a) aus Steinen,
  - b) aus Speisen,
  - c) aus Legirungen,
  - d) aus sonstigen Hüttenerzeugnissen.

#### **Die Herstellung des Werkbleis aus Erzen.**

Die Verbleiung der Erze wird je nach dem Silbergehalte und den Beimengungen derselben verschieden ausgeführt.

Die eigentlichen Silbererze unterscheidet man in solche mit hohem Silbergehalte, in solche mit mittlerem Silbergehalte und in solche mit geringem Silbergehalte.

Die Erze mit hohem Silbergehalte werden in geschmolzenes Blei, am besten in das Bleibad eines Treibofens eingetränkt. Umständlicher und theurer ist das Zusammenschmelzen derselben mit Blei in Tiegeln.

Die Erze von mittlerem Silbergehalt werden mit bleihaltigen Vorschlägen oder Bleierzen in Schachtöfen auf Werkblei verschmolzen. Enthalten die Erze Schwefel, so werden die ärmeren derselben ebenso wie die schwefelhaltigen Bleierze vor dem Verschmelzen geröstet. Die reicheren Erze setzt man ungeröstet der Beschickung zu. Bei schwefelhaltigen Erzen bildet sich immer Stein, welcher einen Theil Silber zurückhält und daher ebenfalls auf Silber verarbeitet werden muss. Da die Verarbeitung des Steins auf Silber eine Reihe kostspieliger Nacharbeiten erforderlich macht,

so ist die Steinbildung nach Möglichkeit einzuschränken. Die Steinbildung ist unvermeidlich bei kupferhaltigen Silbererzen (z. B. Fahlerzen) sowie bei der Niederschlagsarbeit der Bleigewinnung. In manchen Fällen fällt bei der Verarbeitung dieser Erze auch noch Speise, welche noch schwieriger als der Stein auf Silber zu verarbeiten ist.

Die Erze von geringem Silbergehalte werden, falls sie bleifrei sind, nicht direct der Verbleiung unterworfen, sondern ihr Silbergehalt wird vor der Verbleiung in einem Steine, dem sogen. „Rohstein“, angereichert. Zu diesem Zwecke werden die Erze, falls sie keinen Schwefel enthalten, unter Zuschlag von Pyrit, falls sie aber Schwefelmetalle in geeigneter Menge enthalten, ungeröstet, falls sie grössere Mengen von Pyrit enthalten, nach vorgängiger Röstung in Schachtöfen auf einen Stein verschmolzen. Der letztere wird verbleit. Sind die Erze mit geringem Silbergehalte dagegen bleihaltig, so werden sie direct verbleit.

Silberhaltige Bleierze werden ohne Rücksicht auf ihren Silbergehalt nach den Methoden der Bleigewinnung auf Werkblei verschmolzen.

Silberhaltige Kupfererze werden nur dann verbleit, wenn sie mit Bleierzen innig verwachsen vorkommen, oder wenn sie gemeinschaftlich mit kupferhaltigen Silbererzen (Fahlerzen) verarbeitet werden sollen. In solchen Fällen verschmilzt man sie, erforderlichen Falles nach vorgängiger Röstung, mit gerösteten Bleierzen oder bleihaltigen Vorschlägen (Glätte, Heerd), wenn vorhanden auch mit sonstigen Silbererzen in Schachtöfen auf Werkblei und Stein. Der Stein, Kupferbleistein genannt, enthält eine erhebliche Menge des Silbergehaltes der Erze und wird auf silberhaltigen Kupferstein verarbeitet. Aus demselben wird das Silber entweder gleichfalls durch Verbleiung oder unter Zuhülfenahme des nassen Weges gewonnen.

Dieser Prozess wird wegen der unvollständigen Ueberführung des Silbergehaltes der Kupfererze in das Werkblei, wegen der umständlichen und langwierigen Verarbeitung des bei demselben fallenden Kupferbleisteins, sowie wegen der grossen Metallverluste und Hüttenkosten nur noch in den oben gedachten Fällen angewendet. Es erscheint viel richtiger, wie es auch gegenwärtig meistens geschieht, die silberhaltigen Kupfererze für sich zu verarbeiten und den Silbergehalt in Zwischen- oder Enderzeugnissen des Kupferhüttenprozesses anzusammeln, um aus den letzteren dann das Silber unter Zuhülfenahme des nassen Weges oder der Elektrolyse zu gewinnen.

Silberhaltige Zinkerze werden entweder dann, wenn sie mit Bleierzen innig gemengt sind (Unterharz, Freiberg), oder nach vorgängiger Verarbeitung auf Zink (Retorten-Rückstände in Freiberg) der Verbleiung unterworfen. Im ersteren Falle werden sie nach den Grundsätzen der Röst- und Reductionsarbeit der Bleigewinnung auf Werkblei verarbeitet; im zweiten Falle werden sie, nachdem sie geröstet und der Zinkdestillation unterworfen sind, beim Verschmelzen der Bleierze in Schachtöfen zugesetzt oder mit bleiischen Vorschlägen in Schachtöfen verschmolzen.

Aus silberhaltigen Kobalt- und Nickelerzen hat man früher zu Joachimsthal in Böhmen<sup>1)</sup> das Silber durch Verbleien ausgezogen. Dieser Weg musste jedoch wegen der grossen Silberverluste verlassen und durch Prozesse auf nassem Wege ersetzt werden.

### Die Verbleiung der Erze mit hohem Silbergehalt.

Erze mit hohem Silbergehalt können entweder mit Blei in Tiegeln zusammengeschmolzen oder in ein rothglühendes Bleibad eingetränkt werden.

#### Das Verbleien in Tiegeln

wird gegenwärtig kaum noch ausgeführt, da es viel theurer ist als das Einrühren der Erze in ein Bleibad oder das sogen. „Eintränken“. Als Tiegel verwendet man am besten Graphittiegel. Zur Verschlackung der Erden setzt man Bleiglätte und zur Zerlegung etwa vorhandenen Schwefelsilbers etwas Eisen zu. Als Flussmittel dienen Pottasche, Glas, Borax, Soda.

Die Verbleiung des Silbers wird auf diesem Wege ziemlich vollständig erreicht, wenn eine Steinbildung ausgeschlossen ist. Andernfalls hält der Stein stets Silber zurück. Bei Anwesenheit von Kupfer werden Kupfersteine gebildet, aus welchen das Silber nur durch eine Reihe kostspieliger Nacharbeiten gewonnen werden kann.

Das Verbleien im Tiegel fand früher zu Kongsberg in Norwegen mit Erzen, welche 90 % Silber in gediegenem Zustande enthielten, statt. Die Erze wurden in Mengen von je 150 kg in Graphittiegeln mit Blei, 3 % Eisenfeile und 1 % Borax eingeschmolzen<sup>2)</sup>. Die erhaltene Blei-Silber-Legirung wurde direct fein gebrannt.

#### Das Eintränken der Silbererze in ein Bleibad.

Als Bleibad dient in der Regel das im Treibofen eingeschmolzene, zum Abtreiben bestimmte Werkblei. Das Eintränken geschieht zu Anfang der Glättperiode, nachdem der Abstrich vom Bleibade entfernt und die erste Glätte gezogen worden ist.

Es wird alsdann das Gebläse abgestellt und das Erz wird in einer Portion von 30 bis 50 kg auf das Metallbad geworfen, wobei die Temperatur durch scharfes Feuern gesteigert wird. Das auf dem Metallbade schwimmende Erz wird, falls es Schwefel und Arsen enthält, theilweise abgeröstet; der Silbergehalt desselben wird durch das Blei und besonders durch das Bleioxyd ausgeschieden und von dem Bleibade aufgenommen. Die auf der Oberfläche des Metallbades zurückbleibenden Theile des Erzes

<sup>1)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864 S. 104. Oesterr. Zeitschr. 1857 S. 313.

<sup>2)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1855 S. 49, 99; 1858 S. 101; 1866 S. 172, 250. Preuss. Minist.-Zeitschr. Bd. 14 S. 96.

werden durch das Bleioxyd verschlackt. Sobald die Schlacke hinreichend flüssig geworden ist, wird sie mit dem Streichholz abgezogen, und das Treiben nimmt seinen weiteren Verlauf bis zum Eintränken der nächsten Portion Erz.

Das Eintränken steht in Anwendung in Altenau und St. Andreasberg im Oberharz.

In Altenau werden Erze mit mehr als 2% Silber eingetränkt. Dieselben werden in der Glättperiode in Mengen von 30 — 40 kg vermittelt eines Löffels auf das Metallbad eines deutschen Treibofens, dessen Gewicht beim Einsetzen 11 t betrug, gebracht. Bei scharfem Feuern wird das Erz abgeröstet und dann verschlackt. Nach wiederholtem Umrühren wird das Gekrätz abgezogen. Der ganze Prozess dauert  $\frac{1}{2}$  Stunde bis  $\frac{3}{4}$  Stunden.  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde nach dem Abziehen des Gekrätzes wird eine neue Portion Erz eingetränkt.

Bei dem Vertreiben von 10 t Werkblei werden 0,5 t Erz eingetränkt.

In St. Andreasberg werden Erze mit 10% Silbergehalt und höher eingetränkt. Die Menge des auf einmal einzutränkenden Erzes beträgt 50 kg. Das Bleibad, in welches das Erz eingetränkt wird, enthält zu Anfang des Treibens 0,4% Silber. Das Einsetzen der Erze erfolgt in Zeiträumen von je 2 Stunden.

Die bei der Eintränkarbeit erhaltenen silberhaltigen Schlacken werden mit Silbererzen von mittlerem und geringem Silbergehalt in Schachtöfen verbleit.

In P o u l l a o u e n (Frankreich) soll man früher Erze mit Silberkeraten, Schwefelsilber und gediegen Silber mit im Ganzen 2% Silber in der Glättebildungsperiode in das Bleibad des Treibofens eingetränkt haben <sup>1)</sup>.

### Verbleien der Erze von mittlerem Silbergehalt.

Die Erze von mittlerem Silbergehalt und unter günstigen Umständen auch die Erze von geringem Silbergehalte werden zusammen mit rohen oder gerösteten Bleierzen oder mit bleiischen Hüttenerzeugnissen (gerösteter Bleistein, Glätte, Heerd) nach den verschiedenen Methoden der Bleigewinnung auf Werkblei verarbeitet. Enthalten die Erze Schwefel, Arsen oder Antimon, so werden sie bei nicht zu hohem Silbergehalte vor dem Verschmelzen geröstet. Grundsätzlich verschmilzt man die Erze in Schachtöfen. Flammöfen sind nur ausnahmsweise zur Anwendung gekommen. Bei schwefelhaltigen Erzen erhält man in den meisten Fällen, bei Schwefel und Kupfer enthaltenden Erzen immer, ausser Werkblei einen Stein, welcher gleichfalls einen Theil des Silbergehaltes der Erze aufnimmt.

<sup>1)</sup> Berg- und Hüttenm. Ztg. 1859, S. 351.

Dieser Kupferbleistein wird auf Werkblei und auf silberhaltigen Kupferstein oder auf silberhaltiges Rohkupfer verarbeitet.

Die Herstellung des Werkbleis auf die gedachte Weise unterscheidet sich weder hinsichtlich der Apparate, noch der Methoden und ökonomischen Verhältnisse von der Herstellung des Bleis, wie dieselbe oben dargelegt ist. Da die meisten Bleierze silberhaltig sind, so erhält man bei der Zugutemachung derselben schon Werkblei. In sehr vielen Fällen setzt man den silberhaltigen Bleierzen noch mehr oder weniger grosse Mengen von Silbererzen zu, so dass man ein silberreicheres Werkblei erhält. Es bedarf daher hier keiner ausführlichen Beschreibung der Verbleiungsprozesse für silberhaltige Erze, sondern es braucht nur auf die Bleigewinnungsprozesse verwiesen zu werden. Die Beschickung beim Verbleien der Silbererze setzt man so zusammen, dass das Werkblei nicht über 2% Silber enthält. Andernfalls werden die Silberverluste durch Verschlackung zu gross.

Die Verbleiung von Silbererzen steht beispielsweise in Anwendung:

Für Erze, welche Chlorsilber, Jodsilber und gediegen Silber enthalten, zu Broken Hill in Neu-Süd-Wales (Australien) und zu Port Pirie in Süd-Australien, für Erze, welche das Silber an Schwefel bzw. Arsen und Antimon gebunden enthalten, zu Freiberg in Sachsen, St. Andreasberg im Oberharz, Schemnitz und Kapnik in Ungarn, auf den Bleihüttenwerken in Colorado in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, zu El Paso in Texas, auf verschiedenen Werken in Mexico, für kupferhaltige Erze zu Altenau im Oberharz, auf der Rothenbacher Hütte bei Müsen.

Die Verarbeitung der Erze zu Broken Hill ist bereits S. 549 beschrieben. Die eigentlichen Silbererze sind Chlorsilber, Jodsilber, Bromsilber, Embolith und gediegen Silber, welche sich in Kaolin, in kieseliger Gangart und in Brauneisenstein eingeschlossen finden. Dieselben werden mit silberhaltigem Weissbleierz in amerikanischen Schachtöfen verschmolzen. Die Erzgattirung enthielt im Jahre 1891/92 (zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers in Broken Hill) 15 bis 18% Blei und 32 bis 39 Unzen Silber per t. Sie bestand aus:

- 51,5% Carbonaten,
- 47 - kieseligen, kaolinhaltigen und eisenschüssigen Silbererzen,
- 1,5 - silber- und bleihaltigen Eisenerzen.

Dieser Erzgattirung wurden 32% Kalkstein und 3,1% Eisenstein zugesetzt. In einem Ofen wurden in 24 Stunden 5 t Erzgattirung bei 18% Koksverbrauch durchgesetzt. Das Werkblei enthielt gegen 300 Unzen Silber per t.

Zu Freiberg in Sachsen werden Silbererze mit Bleierzen nach den Grundsätzen der Röst- und Reductionsarbeit der Bleigewinnung verschmolzen. Die nähere Beschreibung der Freiburger Hüttenprozesse ist S. 517 gegeben. Die Bleierze sind Bleiglanze und enthalten im Durchschnitt 40% Blei und

0,15% Silber. Der Silbergehalt der zu verbleienden Erze geht von 0,005% bis zu mehreren Procenten.

Dieselben sind ausser eigentlichen Silbererzen (Dürreerzen) noch silberhaltige Kupfererze (mit 1 bis 10% Kupfergehalt), silberhaltige Zinkblenden mit weniger als 25% Zinkgehalt (die silberhaltigen Zinkblenden mit mehr als 25% Zinkgehalt werden für sich geröstet und dann der Zinkdestillation unterworfen; die bei der letzteren verbliebenen, silberhaltigen Rückstände werden mit den gerösteten Bleierzen verschmolzen), silberhaltige Arsen- und Schwefelkiese. Ein Theil dieser Erze wird zur Gewinnung von Arsen und Arsenverbindungen sowie von Schwefelsäure zuerst Destillations- bzw. Röstprozessen, wie sie oben dargelegt sind, unterworfen. Die in dieser Weise behandelten, sowie die rohen Erze (Dürreerze, Kupfererze) werden nun zusammen mit dem Bleiglanz, sowie mit gewissen blei- und silberhaltigen Abfällen und Flugstaub unter 25% Arsengehalt in Fortschaufelungsöfen geröstet. Die Zusammensetzung der zu röstenden Gattirung ist so, dass sie 20 bis 30% Blei, 20% Schwefel, 20 bis 25% Kieselsäure und nicht über 10% Zink enthält und dass der Silbergehalt 100 bis 150 g in 100 kg beträgt. Durch die Röstung, welche als Schlackenröstung geführt wird, bringt man den Schwefelgehalt auf 3 bis 5% herunter. Der verbliebene Schwefel dient dazu, beim Verschmelzen das Kupfer in einen Stein überzuführen. In 24 Stunden werden 12 t Erz bei 25% Steinkohlenverbrauch abgeröstet.

Die geröstete Erzgattirung wird mit der gleichen Menge Schlacken von der Erzarbeit beschickt und in Pilzöfen geschmolzen.

Man erhält hierbei Werkblei mit  $\frac{1}{2}$  bis 1% Silber, Bleistein mit 15 bis 20% Blei, 8 bis 14% Kupfer und 0,14 bis 0,20% Silber. Derselbe wird auf Werkblei und Kupferstein verschmolzen.

Auf der Hütte zu St. Andreasberg im Oberharz werden ausländische Silbererze mit bis 10% Silber mit silberhaltigen Bleiglanzen nach der vereinigten Röst-, Reductions- und Niederschlagsarbeit zu Gute gemacht. Im Allgemeinen werden Erze unter 1% Silber zusammen mit dem Bleiglanz geröstet, während die Erze mit mehr als 1% Silbergehalt roh mit dem Röstgute verschmolzen wurden. Zur Zeit enthält die Röstgattirung 0,63% Silber. Das Verschmelzen geschieht in Raschetteöfen, wie sie bei der Bleigewinnung beschrieben sind, in älteren Oefen mit trapezförmigem Horizontalquerschnitt und in Rundöfen mit Rast. Man beschickt die Erzgattirung mit basischen Zuschlägen (geröstetem Stein, Steinschlacken, Kiesabbränden, basischen Eisenschlacken, Kalkstein) und Schlacken von der eigenen Arbeit.

Man setzt die Erzgattirung bzw. die Beschickung so zusammen, dass man ein Werkblei mit 2% Silbergehalt erhält.

Ausserdem erhält man Stein mit 0,5 bis 0,8% Silber, 10 bis 15% Blei und 7 bis 15% Kupfer, sowie eine zwischen Singulo- und Bisilicat stehende Schlacke mit 2 bis 5% Blei und 0,008 bis 0,02% Silber.

Der Stein wird in Kilns (von 4,46 m Höhe bzw. 3,30 m Höhe i. L., 2 m Weite und 1,25 m Tiefe) geröstet und geht dann so lange zum Erzschnmelzen zurück, bis sein Kupfergehalt auf 16% angereichert ist. Er wird dann für sich weiter verarbeitet. Zuerst wird er nach vorgängiger Kilnröstung mit Glätte oder Heerd und Erzsclacken auf Werkblei mit 0,5% Silber und einen Stein mit 0,1% Silber, 10% Blei und 25% Kupfer verschmolzen. Der erhaltene Stein wird im Kiln geröstet und dann auf Werkblei und einen Stein mit 35 bis 40% Kupfer verschmolzen. Der letztere wird nach vorgängiger Abröstung im Flammofen in einem Brillenofen auf silberhaltiges Rohkupfer (mit 0,25 bis 0,35%) verarbeitet.

Die Schlacke wird unter Zusatz einer gewissen Menge Stein mit bleiischen Zwischenproducten und Hüttenabfällen auf Werkblei mit 0,4 bis 0,5% Silber, Stein mit 0,10% Silber, 9% Blei, 10 bis 20% Kupfer und eine absetzbare Schlacke mit 0,5% Blei und 0,001 bis 0,002% Silber verschmolzen. Das Werkblei dient als Bad zum Eintränken der reichen Silbererze. Der Stein wird geröstet und so lange zur Schlackenarbeit zurückgegeben, bis er hinreichend arm an Blei und reich an Kupfer ist, um in die Kupferarbeit zu gehen.

In Schemnitz in Ungarn verarbeitet man goldhaltige Silbererze mit Bleierzen.

Die Silbererze in Stückform enthalten das Silber hauptsächlich als Silberglanz ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Sie enthielten zeitweise 30 bis 97% Kieselsäure, bis 20% Thonerde, bis 30% Calciumcarbonat und 0,05 bis 2% Manganoxyd und Mangancarbonat. Der durchschnittliche Silbergehalt betrug 150 g güldisches Silber in 100 kg (0,150%). Der Goldgehalt schwankte im kg güldischen Silbers zwischen 3 und 120 g.

Die Silbererze in Schlichform (Silberschliche) enthielten zeitweise 6 g bis 1 kg Silber in 100 kg (0,06 bis 1% Ag). Der Goldgehalt betrug 10 g bis 400 g im kg güldischen Silbers.

Die Bleierze, welche zur Verbleiung dienen, sind quarzige, Kupferkies und Pyrit führende Bleiglanze. Der durchschnittliche Bleigehalt derselben beträgt 45%, der Kupfergehalt  $\frac{1}{2}$  bis 10%. Je ärmer dieselben an Blei sind, um so grösser ist ihr Kupfergehalt.

Die Bleierzschliche enthielten zeitweise 20 bis 80 g Silber in 100 kg Erz (0,02 bis 0,08%). In 100 kg güldischen Silbers enthielten dieselben 14 bis 280 g Gold.

Die Kiesschliche werden in Malétra - Bode - Oefen abgeröstet. Mit Rücksicht auf den Kupfergehalt derselben lässt man 5% Schwefel im Röstgute. Das letztere wird mit den bleihaltigen Erzen in Fortschaufelungsöfen von 20 m Länge und 4 m Breite dem Schlackenrösten unterworfen. Man gattirt die Erze so, dass der Bleigehalt 10%, der Schwefelgehalt 20% beträgt und dass auf 1 kg Silber 200 kg Blei kommen. Den Eisengehalt macht man durch Zuschlag von pyritischen Gold- und Silbererzen, von

Kiesabbränden und von Brauneisenstein so gross, dass sich beim Schlackenrösten ein Singulosilicat bildet.

Das letztere enthält ungefähr 30% Kieselsäure und 30% Eisen, sowie 10% Blei.

In 24 Stunden werden 13 bis 14 t Röstbeschickung durchgesetzt bei einem Holzverbrauch von 5 bis 7 cbm und 0,5 bis 0,7 t Steinkohle pro 10 t aufgegebenes Erz. In der Schicht ist der Röstofen mit 4 Arbeitern belegt. Das Röstproduct ist ein dem Singulosilicate nahestehendes Eisenbleisilicat mit  $2\frac{1}{2}$ % Schwefelgehalt. Dasselbe enthält mindestens 10% Blei mit über 50 g güldischen Silbers im kg.

Die gerösteten Erze werden in Pilzöfen mit 8 Formen von je 30 mm Düsenweite bei 8 bis 12 mm Quecksilbersäule Windpressung verschmolzen. Die neueren Oefen besitzen in der Formebene 1,20, an der Gicht 1,50 m Durchmesser. Die Entfernung zwischen Formebene und Gicht beträgt  $3\frac{1}{2}$  m. Die Beschickung bestand zeitweise aus 450 kg Röstgut, 30 kg bleiischen Hüttenerzeugnissen, 100 bis 200 kg Schlacken von der eigenen Arbeit.

1893 bestand dieselbe aus 420 kg Röstgut, 10 kg reichen Erzen, 20 kg geröstetem Stein, 20 kg ungeröstetem Stein, 10 kg Gätte, 10 kg Abzug, 20 kg Eisenstein, 10 kg altem Eisen, 180 kg Schlacke und 10 kg Heerd.

1899 bestand dieselbe aus 360 kg Röstgut, 10 kg rohem, weichem Erz, 30 kg rohem und geröstetem Stein, 25 kg geröstetem Flugstaub, 45 kg bleiischen Vorschlägen (Glätte, Heerd, Abstrich), 10 kg Brucheisen und 240 kg eigener Schlacke, in Summa 720 kg.

Das Durchschnittsgewicht einer Gicht beträgt 700 kg. Auf dieses Gewicht der Beschickung werden 50 kg Koks gesetzt. In 24 Stunden werden 65 bis 70 Gichten (45,5 bis 49 t) durchgesetzt. Der Ofen ist in der 12ständigen Schicht mit 6 Mann (2 Beschickungsmacher und 4 Schmelzer) belegt.

Man erhielt Werkblei mit  $\frac{1}{2}$  bis 1% Silber, Stein mit 12 bis 15% Blei, 8 bis 10% Kupfer und 100 bis 300 g Silber (0,1 bis 0,3%) in 100 kg, sowie 1 bis 2 g Gold im kg güldischen Silbers, und Schlacke mit 3 bis 5% Blei und 3,5 bis 15 g Silber in 100 kg.

Die Schlacke wird mit Stein zusammen im Pilzofen auf Werkblei und einen zweiten Stein verschmolzen. Auf 480 kg Schlacken setzte man zeitweise 10 kg armes Erz, 50 kg Rohstein, 40 kg gerösteten Stein, 10 kg Glätte, 10 kg Glattschlacken, 10 kg Heerd, 10 kg Saigerkrätze.

1899 bestand die Beschickung aus: 500 kg Schlacke, 120 kg rohem und geröstetem Bleistein, 20 kg Glätte und Heerd und 10 bis 20 kg Saigerdörnern, zusammen 650 kg.

In 24 Stunden setzte man 50 bis 55 Gichten bei einer Windpressung von 8 bis 10 mm Quecksilbersäule und bei einem Brennstoffverbrauch von 50 kg Koks auf 620 kg Beschickung durch. Man erhielt Werkblei

mit 300 g Silber in 1 kg, Stein mit 10% Blei, 25% Kupfer und 70 bis 80 g Silber in 1 kg, sowie absetzbare Schlacke mit  $1\frac{1}{2}$ % Blei und 2 g Silber pro kg.

Der Stein wird auf Werkblei mit  $\frac{1}{2}$ % Silber und silberhaltigen Kupferstein verarbeitet. Der letztere wird auf Schwarzkupfer verarbeitet, welches auf der elektrolytischen Scheideanstalt zu Neusohl raffinirt bzw. geschieden wird.

Auf den Hüttenwerken im Staate Colorado in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, welche bereits beim Blei betrachtet worden sind, schmilzt man mit den Bleierzen auch eigentliche Silbererze theils nach den Grundsätzen der Röst- und Reductionsarbeit, theils ohne vorgängige Röstung.

Auf den Werken der Consolidated Kansas City Smelting and Refining Company zu El Paso im Staate Texas werden Silbererze aus Tombstone in Arizona mit Carbonaten aus der Sierra Mojada in Mexico verschmolzen (s. S. 548).

Zu Altenau im Oberharz werden kupferhaltige Silbererze sowie andere Silbererze der verschiedensten Art theils geröstet, theils ungeröstet mit bleiischen Vorschlägen in Schachtöfen auf Werkblei und Stein verschmolzen. Der Stein wird auf Werkblei und silberhaltiges Rohkupfer verarbeitet.

Auf der Rothenbacher Hütte bei Müsen, Kreis Siegen, werden geröstete silberhaltige Kupferkiese und Fahlerze gemeinschaftlich mit geröstetem Bleiglanz in Schachtöfen auf Werkblei und silber- und kupferhaltigen Bleistein verschmolzen.

Man setzte früher auf 6 Theile Fahlerze 10 Theile Bleierze, 10 Theile Erzschlacke und eine kleine Menge Eisenfrischschlacke oder beim Mangel an Bleierzen auf 10 Theile Fahlerze 3 Theile Bleiglätte. Der Kupferbleistein wurde durch Verbleien weiter entsilbert und schliesslich auf Rohkupfer verarbeitet.

### **Verbleiung der Erze mit geringem Silbergehalt.**

Sind die Erze mit geringem Silbergehalt bleihaltig, so werden sie in der nämlichen Weise verarbeitet wie die Erze mit mittlerem Silbergehalt. Sind sie dagegen bleifrei und sehr arm an Silber, so werden sie nicht direct verbleit, sondern zum Zwecke der Anreicherung ihres Silbergehaltes, nöthigenfalls mit Hilfe von schwefelhaltigen Zuschlägen, auf einen Rohstein verschmolzen. Der letztere besteht hauptsächlich aus Schwefeleisen, welches die Eigenschaft hat, Silber aufzulösen. Nur ausnahmsweise wird dieser Rohstein vor dem Verbleien noch einer weiteren Concentrationsarbeit durch Rösten und Schmelzen zum Zwecke einer weiteren Anreicherung des Silbergehaltes unterworfen (Kongsberg in Norwegen).

Enthalten derartige arme Silbererze Pyrit oder Magnetkies, so

werden sie entweder direct oder, falls ein Ueberschuss von Pyrit vorhanden ist, nach vorgängiger Abröstung eines Theiles Schwefel auf Rohstein verschmolzen. Sind die Erze schwefelfrei, so muss Pyrit zugeschlagen werden.

Das Schmelzen auf Rohstein, die sog. Roharbeit, führt man grundsätzlich in Schachtöfen, nur ausnahmsweise in Flammöfen aus. Bei dem Schmelzen sollen die fremden Metalloxyde und Erden verschlackt, das Silber aber in einem Stein angesammelt werden. Die Beschickung setzt man so zusammen, dass der Stein nicht über 0,3% Silber enthält, weil andernfalls zu viel Silber in die Schlacke geht. Die letztere hat nämlich die Eigenschaft, stets Steintheilchen mechanisch einzuschliessen. Der erhaltene silberhaltige Stein wird in der nämlichen Weise verbleit, wie der bei anderen Prozessen gefallene silberhaltige Stein. Die Verbleiung des Steins ist des Näheren bei der Verbleiung der Hüttenerzeugnisse unter „Verbleiung silberhaltiger Steine“ beschrieben.

Eine derartige Verarbeitung silberhaltiger Erze auf Rohstein wird bzw. wurde ausgeführt zu Kongsberg in Norwegen, zu Fernezely bei Nagybanya in Ungarn, zu Zalathna in Siebenbürgen, auf der Gawrilow'schen Hütte im Altai.

Zu Kongsberg in Norwegen<sup>1)</sup> wurden Silbererze mit 0,03% gediegenem Silber in kalkiger und quarziger Gangart, mit Schwefelkies und Magnetkies, welche etwas Kupfer enthielten, in 4 $\frac{1}{2}$  m hohen Schachtöfen mit Sumpfofenzustellung unter Zuschlag von Eisenfrischschlacken mit einem Gemenge von Holzkohlen und Koks auf Rohstein mit einem durchschnittlichen Silbergehalt von 0,18 bis 0,30% Silber verschmolzen. Die hierbei fallende Schlacke enthielt 0,002 bis 0,006% Silber und wurde abgesetzt. Der Rohstein, welcher in einen Stechheerd abgestochen und in erstarrten Scheiben aus demselben herausgehoben wurde, kam jedoch noch nicht zur Verbleiung, sondern wurde erst noch einer Concentrationsarbeit unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde derselbe in nussgrosse Stücke zerschlagen, einer 4maligen Stadelröstung unterworfen und dann mit reicheren Erzen (von 1% Silbergehalt) und silberhaltigem Flugstaub in Oefen von der nämlichen Einrichtung wie die Rohöfen auf concentrirten Stein verschmolzen. Dieser concentrirte Stein wurde in einen Stechheerd abgestochen und in demselben sofort verbleit (siehe Verbleiung silberhaltiger Steine).

Zu Fernezely und Strimbul in Ungarn wurden zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers daselbst gold- und silberhaltige Erze durch Röstung und Schmelzung in Schachtöfen auf Rohstein verarbeitet, welcher letztere verbleit wurde.

Die auf der Hütte zu Fernezely zur Roharbeit kommenden Erze waren sogen. Dürrerze, Kiesstufferze und Kiesschliche.

<sup>1)</sup> Percy-Rammelsberg, Silber und Gold, Seite 51. Kerl, Metallhüttenkunde, Seite 259.

Die Dürrerze waren frei von Blei und Kiesen. Sie enthielten das Silber als dunkles Rothgiltigerz, das Gold gediegen bzw. als Gold-Silber-Legirung. In 100 kg enthielten sie 125 g (0,125%) güldisches Silber; der Goldgehalt von 1 kg güldischen Silbers betrug 40 bis 80 g.

Die Stoffkiese waren Pyrite, welche das Silber als Rothgiltigerz, das Gold in gediegenem Zustande enthielten. In 100 kg enthielten sie 30 bis 120 g güldisches Silber. Der Goldgehalt in 1 kg güldischen Silbers betrug 100 g.

Die Kiesschliche waren die goldreichsten Erze. Sie enthielten in 100 kg 20 bis 140 g güldisches Silber. Der Goldgehalt in 1 kg des letzteren betrug bis 200 g.

Die Kiese wurden vor dem Verschmelzen geröstet. Zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers in Fernezely wurden die goldreichsten Kiesschliche in Plattenöfen der Bode'schen Construction geröstet, während der grössere Theil der Kiesschliche und die Kiesstufferze noch in Haufen geröstet wurden. Man beabsichtigte indess, für die Folge die sämtlichen Kiesschliche in Plattenöfen zu rösten.

Die der Haufenröstung unterworfenen Erze erhielten nur ein Feuer. Die Haufen bestanden aus 3 Lagen eines Gemenges von Stufferzen und Schlichen, welche mit Lagen von Holz und Holzkohlen abwechselten. Sie enthielten 120 bis 240 t Erze. Auf je 10 t Erze wurden 11 $\frac{1}{2}$  cbm Holz und 50 hl Holzkohlen verbraucht.

Das Verschmelzen der gerösteten Kiese auf Rohstein geschah in 8 m hohen Schachtöfen mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt. Der Durchmesser betrug in der Formebene 1,58 m, in der Gichtebene 1,74 m. Die Zahl der Formen betrug 4. Die Beschickung bestand aus:

90 G.-Th. gerösteten Kiesen,			
5	-	-	Dürrerzen,
12 bis 13	-	-	Kalkstein.

Als Brenn- bzw. Reductionsstoff dienten Holzkohlen. Die Windpressung betrug 25 mm Quecksilber. In 24 Stunden wurden gegen 3 t Beschickung durchgesetzt. Auf 10 t Beschickung wurden 240 Hectoliter Holzkohlen verbraucht.

Aus 100 G.-Th. Erz erhielt man 33 G.-Th. Rohstein. Derselbe enthielt 90% von dem Gehalte der Erze an güldischem Silber. 10% von dem letzteren gingen in die Schlacke. Dieselbe war ein Singulosilicat und wurde zum grössten Theil bei dem Verbleiungsschmelzen zugesetzt.

Auf der Hütte zu Zalathna in Siebenbürgen verarbeitete man zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers daselbst (1887) gold- und silberhaltige Pyrite in kieselsäurereichem Muttergestein. Das Gold fand sich in denselben hauptsächlich in gediegenem Zustande; nur ein geringer Theil desselben war an Tellur gebunden. Das Silber war theils mit dem Golde legirt, theils an Schwefel gebunden.

Man unterschied die Pyritschliche, welche 92% der zur Hütte angelieferten Erze ausmachten, in arme, mittelreiche und reiche Schliche. Die armen Schliche enthielten 10 bis 29 g güldisches Silber in 100 kg Erz, die mittelreichen 30 bis 50 g und die reichen über 50 g.

Die reichsten, aber nur in sehr geringer Menge angelieferten Erze waren Tellurerze, nämlich Tellurerze I. Klasse mit 1,5 bis 5% güldischem Silber, und Tellurerze II. Klasse mit 0,2 bis 1% güldischem Silber.

Die Schliche wurden theils noch der unvollkommenen Haufenröstung (ein Feuer) unterworfen, theils in Plattenöfen Bode'scher Construction geröstet.

Die Haufen bestanden aus 200 bis 250 t Erz und brannten 4 bis 5 Monate. Auf 10 t Schliche wurden hierbei 5 cbm Holz verbraucht.

Die Plattenöfen (Malétra-Oefen) besaßen je 5 oder 7 Platten. Auf jeder Platte wurden 50 kg Schliche ausgebreitet. In 24 Stunden wurden pro Ofen 800 kg Schliche von 36% Schwefel auf 6% Schwefel abgeröstet. Die Röstgase wurden theils auf Schwefelsäure verarbeitet, theils dienten sie zur Herstellung von Schwefel mit Hilfe von Schwefelwasserstoff.

Die durchschnittliche Zusammensetzung der abgerösteten Schliche war die nachstehende:

S	6,28	Au	0,0044
Fe	56,45	Ca	0,024
Mn	1,73	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,25
Cu	} Spur	Si	19,90
Zn		O	18,15
Ag	0,012		

Das Verschmelzen der Erze geschah in 7 m hohen, als Sumpfföfen zugestellten Schachtöfen mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt (1 m D. in der Gichtebene, 90 cm D. in der Formebene).

Während die in Haufen gerösteten Schliche zusammengesintert waren und daher eines Bindemittels nicht bedurften, musste das Röstgut aus den Plattenöfen vor dem Verschmelzen in Kalkmilch eingebunden werden.

Zur Verschlackung des Eisens beschickte man die Schliche mit saurer Schlacke und, wenn solche vorhanden waren, mit quarzigen Erzen. Die goldreichsten Erze wurden ungeröstet zugeschlagen. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Beschickung im Jahre 1886 war die nachstehende:

- 30 bis 33 % geröstete Schliche aus Plattenöfen,
- 11 - in Haufen geröstete Schliche,
- 8 - ungeröstete reiche Schliche,
- 14 - ärmere Erze und geröstete Steine,
- 30 bis 33 - Schlacke vom Rohschmelzen oder Verbleien.

Als Brennstoff dienten Holzkohlen. Die Windpressung betrug 9 bis 11 mm Quecksilbersäule. In 24 Stunden wurden 7 t Beschickung bzw. 4,54 t Erz durchgesetzt. Auf 100 kg Erz wurden 2,1 Hectoliter Holzkohlen verbraucht.

Auf 100 G.-Th. geröstetes Erz erhielt man 48 G.-Th. Rohstein von der nachstehenden durchschnittlichen Zusammensetzung:

Fe	65,86	Ag	0,028
Ca	0,04	Au	0,011
Zn	Spur	S	28,54
Pb	4,23	Schlacke	1,29

Die Schlacke stand hinsichtlich ihrer Silicierungsstufe zwischen Singulo- und Bisilicat. Sie war zusammengesetzt wie folgt:

Si O <sub>2</sub>	41,60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,42
Fe O	49,95	S	1,02
Mn O	0,82	Ag	0,0007
Ca O	2,66	Au	0,0001
Mg O	0,24		

Die Verbleiung des Steins ist weiter unten (siehe Verbleiung der Hüttenerzeugnisse) dargelegt.

Auf der Hütte von Gawrilow<sup>1)</sup> im Altai, Gouvernement Tomsk, 200 Werst nordöstlich von Barnaul belegen, wurden zeitweise Erze mit 0,027 bis 0,03 % Silber und 0,5 % Blei auf Silber verarbeitet. Die Erze wurden in Schachtöfen auf Rohstein verschmolzen, welcher durch Behandlung mit flüssigem Blei in Heerden entsilbert wurde. Die Erze führten als Gangart Quarz, Schwerspath, Eisenoxyd, geringe Mengen von Kalk und Magnesia, sowie Schwefelkies. Man unterschied sie in quarzig-ockerige Erze mit 42 bis 75 % Kieselsäure, 22 bis 40 % Schwerspath, 5 bis 15 % Eisenoxyd und Thonerde und 0,3 bis 0,5 % Kalk und Magnesia, in-späthig-ockerige Erze mit 10 bis 29 % Kieselsäure, 52 bis 85 % Schwerspath, 3 bis 17 % Eisenoxyd und Thonerde, 0,5 bis 7 % Kalk und Magnesia und in späthig-kiesige Erze mit 6 bis 35 % Kieselsäure, 47 bis 84 % Schwerspath und 4 bis 17 % Schwefelmetallen (Pyrit).

Die Erze wurden mit Koks in zwei- und dreiförmigen Schachtöfen auf einen Rohstein verschmolzen, welcher sich durch seinen hohen Gehalt an Schwefelbaryum (bis 40 %) auszeichnete. Bei dem Schmelzen wurde das Baryumsulfat zum Theil durch die Kieselsäure unter Austreibung von Schwefelsäure in Baryumsilicat verwandelt, zum Theil wurde es zu Schwefelbaryum reducirt und ging in den Rohstein. Die Schlacke trennte sich in Folge ihres durch den Baryumgehalt derselben erhöhten specifischen Gewichtes nur schwierig vom Rohstein, so dass bei nicht richtiger Zusammen-

<sup>1)</sup> Jossa und Kurnakoff: Die Blei-, Silber- und Kupferhüttenprozesse im Altai. Berg- und Hüttenm. Ztg. 1886 (No. 16, 17, 18, 19).

setzung der Beschickung Gemenge von Schlacke und Rohstein entstanden, welche zum Erzschnmelzen zurückgegeben werden mussten. Als die beste Zusammensetzung der Beschickung galt die nachstehende:

Erze	{	quarzig-ockerige	25 bis 30 %
		späthig-kiesige und späthig-ockerige	75 - 80 -
			<hr/> 100 Theile
Entsilberter Rohstein			10 bis 12 %
Eisenerze			3 -
Kalk			5 -
Heerdschlacken (d. i. Schlacken vom Entsilbern des Rohsteins)			5 -
Unreine Schlacken vom Erz- schmelzen (Gemenge von Schlacke und Rohstein)			25 -

Bei normalem Betriebe erhielt man Rohstein mit 0,14 bis 0,17 % Silber und Schlacke.

Die Zusammensetzung des durch seinen Baryumgehalt einzig dastehenden Rohsteins war die nachstehende:

	I	II	III
S	24,29	27,74	25,70
Ba	35,33	35,62	39,66
Fe	20,38	24,97	20,42
Cu	6,66	5,10	6,25
Zn	2,73	1,66	2,54
Pb	0,21	0,51	Spur
Al	0,47	0,62	Spur
Ca	0,89	0,44	1,51
Mg	1,43	0,41	1,52

Die Schlacke war sehr sauer und näherte sich dem Trisilicat. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus den nachstehenden Analysen:

	I	II	III
Si O <sub>2</sub>	45,502	44,978	44,30
Ba O	41,856	40,868	44,42
S	1,773	2,035	1,37
Fe O	7,394	6,180	3,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,650	3,382	3,42
Ca O	2,020	2,742	3,21
Mg O	0,623	0,722	1,98

Der gedachte Prozess ist ein sehr unvollkommener. Die Verarbeitung des bei demselben erzeugten Rohsteins ist weiter unten dargelegt.

Eine ähnliche Verarbeitung kiesiger Erze auf Rohstein, mit dem Unterschiede, dass dieselben vor dem Verschmelzen in Haufen geröstet werden, wurde auf der Pawlow'schen Hütte, 50 Werst westlich von Barnaul gelegen, ausgeführt. Auch wurde der erhaltene Stein durch Eintränken in ein Bleibad entsilbert.

Auf den Selby Works in Californien werden gold- und silberhaltige Pyrite in Propp-Oefen geröstet und dann in Flammöfen von 35 Fuss Länge und 16 bzw. 18 Fuss Breite i. L. bei Anwendung von Petroleumfeuerung verschmolzen. Das Heerdfutter besteht aus Chromeisenstein. Das Durchsetzquantum beträgt 60 bis 70 t täglich. Aus 100 G.-Th. Erz erhält man 7,5 bis 10 G.-Th. Stein. (The Mineral Industry 1899, S. 345.)

## **2. Die Herstellung des Werkbleis aus Hüttenerzeugnissen.**

Von Hüttenerzeugnissen werden Steine, Speisen, Legirungen und sonstige Hüttenerzeugnisse verbleit.

### **Verbleiung von Steinen.**

Die silberhaltigen Steine fallen theils beim Verbleien von Silbererzen, theils beim Verschmelzen von silberhaltigen Bleierzen und Kupfererzen, theils werden sie, wie oben dargelegt, aus armen Silbererzen zum Zwecke der Anreicherung des Silbergehaltes derselben vor der Verbleiung erzeugt.

Die Verbleiung der silberhaltigen Steine geschieht entweder durch Eintränken des Steins in ein Bleibad oder durch Verschmelzen des Steins mit bleihaltigen Vorschlägen (Glätte, Heerd, Bleicarbonat, geröstetem Bleiglanz) in Schachtöfen.

#### **Eintränken des Steins in ein Bleibad.**

Das Eintränken des Steins in ein Bleibad bezweckt die Zerlegung des Schwefelsilbers durch metallisches Blei und die Aufnahme des ausgeschiedenen Silbers in das Blei. Da aber das Schwefelsilber nicht vollständig vom Blei zerlegt wird, so ist eine vollständige Entsilberung des Bleis auf diesem Wege durch eine einmalige Behandlung des Steins mit Blei nicht möglich.

Durch Herbeiführung einer möglichst innigen Berührung zwischen Blei und Stein sowie durch mehrfache Wiederholung des Eintränkens gelingt es indess, dem Steine den grössten Theil seines Silbergehaltes zu entziehen.

Das Verfahren giebt im Allgemeinen ein viel geringeres Silberausbringen als das Verschmelzen des Steins mit bleiischen Vorschlägen in Schachtöfen und sollte deshalb nur ausnahmsweise und dann nur in Verbindung mit der Verbleiung des Steins in Schachtöfen in Anwendung kommen.

Die Ausführung desselben geschieht entweder so, dass man den Stein direct aus dem Ofen, in welchem er erzeugt wird, in flüssigem Zustande in ein Bleibad absticht, oder so, dass man den Stein in einem Heerde einschmilzt und dann das Blei zusetzt, welches schmilzt und durch den Stein hindurchdringt, oder so, dass man den geschmolzenen Stein durch eine Säule von flüssigem Blei hindurchsteigen lässt, oder schliesslich so, dass man Blei in einem Flammofen einschmilzt und den zu entsilbernden Stein in gemahlenem Zustande in das Metallbad bringt und denselben nicht zum Schmelzen kommen lässt.

Die erste Art des Eintränkens geschah zu Kongsberg in Norwegen, die zweite Art auf der Gawrilow'schen und Paulow'schen Hütte im Altai. Die dritte Art ist nur versuchsweise zu Lohe bei Siegen zur Anwendung gekommen. Die letzte Art des Eintränkens, der sogen. Crooke-Prozess, stand zu Pueblo im Staate Colorado, Nord-Amerika, in Anwendung.

Zu Kongsberg in Norwegen wurde der concentrirte Stein, dessen Herstellung bereits oben dargelegt worden ist, aus dem Schachtofen in einen Stechheerd abgelassen, in welchem man ihm Blei im Verhältniss von 1 Theil Blei auf  $3\frac{1}{3}$  Theil Stein zusetzte. Sobald das Blei geschmolzen war, brachte man es durch Umrühren der flüssigen Massen mit einer Eisenstange in innige Berührung mit dem Stein. Darauf liess man sich Stein und Blei nach ihren specifischen Gewichten von einander trennen und hob dann den Stein nach dem Erkalten desselben in Scheiben ab. Das Blei enthielt 5 % Silber, der Stein  $\frac{3}{4}$  bis 1 % Silber. Die Entsilberung war um so vollkommener, je höher die Temperatur des Steins beim Eintragen des Bleis in denselben war. Der auf diese Art theilweise entsilberte Stein wurde mit bleischen Vorschlägen in Schachtöfen weiter entsilbert.

Die zweite Art des Eintränkens stand auf der Gawrilow'schen und Paulow'schen Hütte im Altai in Anwendung. Der Rohstein, dessen Herstellung und Zusammensetzung wir bereits oben kennen gelernt haben, wurde in einem aus schwerem Gestübbe hergestellten Heerde mit Gebläse über Steinkohlen eingeschmolzen. Nach dem Einschmelzen wurde die entstandene Schlacke vom Rohsteinbade abgezogen und dasselbe wurde mit Holzkohlen bedeckt. Auf die Holzkohlen wurde das zur Entsilberung dienende Blei in kleinen Barren gelegt. Dieselben schmolzen und das Blei sank tropfenweise durch den Rohstein auf den Boden des Heerdes, wobei es dem Rohsteine den grösseren Theil seines Silbergehaltes entzog. Um das Blei in weitere möglichst innige Berührung mit dem Rohstein zu bringen, wurde eine Stange frischen Holzes bis an die tiefste Stelle des Heerdes geführt und ungefähr 3 Minuten in den flüssigen Massen belassen. Die aus dem frischen Holze sich entwickelnden Gase brachten die einzelnen Theile des Metallbades in innige Berührung mit einander. Nach der Entfernung des Holzes setzte sich das Blei wieder im unteren Theile des Heerdes ab und wurde durch ein Stichloch im tiefsten Theile des

Heerdes abgestochen. Das Stichloch wurde geschlossen, sobald sich Rohstein in demselben zeigte.

In dieser Weise wurde der Rohstein 4 Male mit Blei behandelt. Das beim ersten Abstechen erhaltene Blei gelangte zum Abtreiben. Das bei den folgenden 3 Abstichen erhaltene Blei wurde von Neuem als Entsilberungsmaterial verwendet. Der Silbergehalt des Rohsteins wurde durch das gedachte Verfahren von 6 Solotnik per Pud auf 1 bis 1,5 Solotnik heruntergebracht. Der entsilberte Rohstein und die Schlacken wurden beim Erzschnmelzen zugesetzt. Der Bleiverlust wurde zu 16 Gewichtstheilen auf 1 Gewichtstheil Silber angegeben, der Silberverlust auf 6% vom Silbergehalte des Steins. In 24 Stunden lieferte ein Heerd 150 bis 160 Pud Werkblei. Das treibwürdige Werkblei hatte 0,32% Silber.

Die dritte Art des Eintränkens, das sogen. hydrostatische Schmelzen, welches im Aufsteigenlassen des flüssigen Steins in einer Säule von geschmolzenem Blei besteht, hat sich nicht bewährt, weil der Stein nicht hinreichend entsilbert wurde und weil das Verfahren wegen der Nothwendigkeit, den Stein in einem besonderen Ofen umschmelzen zu müssen, sich zu theuer stellte. Menzler benutzte bei seinen auf Loher Metallhütte bei Siegen angestellten Versuchen einen Krummofen mit tiefem Vortiegel im Vorheerde. Der Vortiegel war durch eine nahe bis zum Boden desselben gehende Scheidewand aus feuerfesten Steinen in zwei Abtheilungen getheilt. In den Vortiegel wurde flüssiges Blei eingelassen. Durch die Säule des aus dem Krummofen in die nächstgelegene Abtheilung des Vortiegels einfließenden flüssigen Steins wurde das Blei in die erste Abtheilung des Vortiegels gedrängt. Der flüssige Stein stieg durch die hierdurch gebildete Bleisäule hindurch und sammelte sich über derselben an. Beim Hindurchsteigen durch die Bleisäule wurde dem Stein ein Theil seines Silbergehaltes entzogen.

Nach Karsten<sup>1)</sup> gelang es auf diesem Wege nicht, dem Stein mehr als  $\frac{5}{7}$  seines Silbergehaltes zu entziehen.

Das Eintränken von gemahlenem Kupferstein in ein Bleibad, der sogen. Crooke-Prozess, stand zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers in Pueblo (1892) auf den Werken der Pueblo Smelting and Refining Company daselbst in Anwendung, ist aber später aufgegeben worden.

Das Blei wurde in einem Flammofen von der nämlichen Einrichtung wie die Blei-Raffiniröfen in einer Menge von 25 t eingeschmolzen. Dann wurde gemahlener roher Kupferstein auf das Metallbad gestreut und eine Stunde lang in demselben umgerührt. Bedingung des Gelingens war, dass das Metallbad kühl war und dass der Kupferstein nicht zum Schmelzen kam. Andernfalls nahm das Bleibad Kupfer aus dem Stein auf und das Silber ging zum Theil in den flüssigen Stein zurück. Um den gedachten Zweck zu erreichen, wurde das Metallbad durch auf dem Boden desselben

<sup>1)</sup> System der Metallurgie Bd. 5, S. 521.

befestigte Eisenbarren so kühl erhalten, dass der Stein nicht schmelzen konnte, sondern höchstens zum Erweichen kam.

Bei der ersten Behandlung des Steins mit Blei gingen 75 bis 80% des Silbergehaltes desselben in das Blei über. Zur weiteren Entsilberung des Steins war eine wiederholte Behandlung desselben mit Blei erforderlich. Früher wurde der Stein 4 mal hintereinander mit Blei behandelt, während zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers in Pueblo nur eine zweimalige Behandlung stattfand.

Die Anlage bestand aus 4 terrassenförmig untereinander gestellten Flammöfen, welche das Blei in Mengen von je 25 t von oben nach unten durchlief, während der Stein in Mengen von je 1½ t den umgekehrten Weg machte.

In den obersten Flammofen wurde silberfreies Blei oder Blei von dem niedrigsten Silbergehalte eingesetzt, während dasselbe angereichert an Silber und mit einem Kupfergehalte von 2 bis 3% aus dem untersten Flammofen abgelassen wurde. Der frische Kupferstein wurde mit dem Blei im untersten Ofen in Berührung gebracht, während der nahezu entsilberte Kupferstein mit dem frischen Blei des obersten Ofens in Berührung kam und vom grössten Theile des Silbers befreit, aber bleihaltig aus demselben ausgezogen wurde. Die Dauer des Prozesses in einem Ofen betrug gegen 1¼ Stunden. Der Silbergehalt des entsilberten Steins betrug nach den Aussagen der Betriebsleiter unter 1 Unze Silber in der t.

Der Kupferstein wurde auf Kupferraffinad verarbeitet. Er wurde zuerst in Schachtöfen eingeschmolzen, um ihn von dem mechanisch aufgenommenen Blei zu befreien. Dasselbe setzte sich unter dem Stein ab, wodurch der Bleigehalt desselben auf 15% vermindert wurde. Der Stein wurde darauf zuerst in einem Fortschaufelungssofen und dann bei höherer Temperatur in einem mit Gebläse versehenen Flammofen soweit geröstet, dass der Bleigehalt desselben in Bleioxyd und Bleisulfat verwandelt wurde. Bei diesen Oxydationsprozessen durfte ein Schmelzen des Steins nicht eintreten.

Der so behandelte Stein wurde unter Zuschlag von Quarz in einem englischen Flammofen auf Schwarzkupfer verschmolzen, wobei Bleioxyd und Bleisulfat durch den Quarz in eine Bleisilicatsschlacke verwandelt wurden. Dieselbe wurde beim Verschmelzen der Bleierze zugesetzt. Das Schwarzkupfer (blister copper) mit gegen 99% Kupfer wurde im englischen Flammofen raffiniert.

Dieser Prozess ist sehr verwickelt. Ungünstige wirtschaftliche Ergebnisse scheinen die Ursache des Aufgebens desselben gewesen zu sein.

#### Verschmelzen des Steins mit bleihaltigen Vorschlägen.

Beim Verschmelzen des Steins mit bleihaltigen Vorschlägen, d. i. Bleierzen oder bleihaltigen Hüttenerzeugnissen, wird aus den Vorschlägen Blei reducirt, welches das Silber des Steins in sich aufnimmt. Durch ein

einmaliges Schmelzen lässt sich indess der Stein nicht vollständig entsilbern. Man erhält ausser Werkblei stets einen silberärmeren Stein. Derselbe wird in der Regel geröstet und dann abermals mit bleiischen Vorschlägen verschmolzen. Durch Wiederholung dieser Operationen ist man in der Lage, den Stein, falls er nicht grössere Mengen von Kupfer enthält, von dem grössten Theile seines Silbergehaltes befreien zu können. Besonders günstig auf die Ueberführung des Silbergehaltes des Steins in das Werkblei wirkt das Verschmelzen desselben mit bleiischen Erzeugnissen der Treibarbeit, Glätte und Heerd.

Bei kupferhaltigen Steinen muss die Verbleiung oft wiederholt werden, ohne dass es indess gelingt, das Silber vollständig vom Kupfer zu trennen. Es ist daher vortheilhafter, silberhaltige Kupfersteine mit Hülfe deemassen Weges oder der Elektrolyse zu verarbeiten.

Steine, welche gleichzeitig Kupfer und Blei enthalten, die sogen. Kupferbleisteine, wie sie beim Verbleien kupferhaltiger Silbererze und beim Verschmelzen blei- und silberhaltiger Kupfererze fallen, sucht man durch ein- oder mehrmaliges gründliches Rösten und darauf folgendes Verschmelzen von ihrem Bleigehalte zu befreien und verarbeitet die erfolgenden Kupfersteine entweder unter Zuhülfenahme des nassen Weges auf Silber (Freiberg) oder auf trockenem Wege auf Rohkupfer und gewinnt aus dem letzteren dann wieder auf nassem Wege oder mit Hülfe der Elektrolyse das Silber bzw. Kupfer.

Die Verbleiung von Steinen in der gedachten Weise wird beispielsweise ausgeführt zu Fernezely, Kapnik und Strimbul in Ungarn, zu Zalathna in Siebenbürgen, auf der Rothenbacher Hütte bei Müsen, auf den Werken des Oberharzes, auf den Freiburger Hüttenwerken.

Auf der Hütte zu Fernezely im Bergbezirk Nagybanya in Ungarn wurde zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers daselbst die Steinverbleiung ausgeführt wie folgt.

Der Stein (Rohstein) wurde einer zweimaligen Haufenröstung unterworfen und dann mit gerösteten Bleierzen und gerösteten, reichen, quarzigen Erzen dem sogen. Reichverbleiungsschmelzen unterworfen. Die Röstung der Bleierze geschah in einsohligen Fortschaufelungsöfen von 19 m Länge und 2,5 m Breite.

Das Verschmelzen geschah in Oefen von der nämlichen Einrichtung und den Dimensionen der für das Verschmelzen der Erze auf Rohstein dienenden Oefen. Die Beschickung bestand aus:

62	Theilen	gerösteten	Bleierzen,
30	-	geröstetem	Rohstein,
8	-	quarzigen,	reichen Erzen.

Die Menge der bleiischen Vorschläge wurde so bemessen, dass auf 1 kg in der Beschickung enthaltenen güldischen Silbers 200 bis 250 kg Blei in der Gestalt von Glätte und Heerd kamen. Als Brenn- und Re-

duktionsmaterial diente Holzkohle. Die Windpressung betrug 12 bis 16 mm Quecksilber. In 12 Stunden wurden 2 t Beschickung (ohne Vorschläge) durchgesetzt. Auf 10 t Beschickung wurden 210 hl Holzkohlen verbraucht.

Man erhielt Werkblei mit 300 bis 700 g güldischem Silber in 100 kg (0,3 bis 0,7% Silber) und sogen. Reichverbleiungstein mit 80 g Silber in 100 kg Stein (0,08%), 10 bis 12% Blei und 1% Kupfer. Von dem Bleigehalte der Beschickung wurden 90% im Werkblei ausgebracht; der Rest ging in den Stein und in die Schlacke. Der Steinfall betrug 15 bis 16% der Beschickung.

Der Reichverbleiungsstein wurde zur Verbleiung des noch in ihm vorhandenen Silbers und zur Anreicherung seines Kupfergehaltes in zwei Feuern zugebrannt und dann mit bleiischen Vorschlägen in 3 förmigen, als Sumpfföfen zugestellten Schachtöfen (von 5,95 m Höhe, 1,16 m Durchmesser an der Gicht und 1 m Durchmesser in der Formebene) bei 14 bis 17 mm Quecksilbersäule Windpressung verschmolzen. Die Beschickung bestand aus:

- 88 Gew.-Th. geröstetem Stein,
- 9 - Quarz oder quarzigen Erzen,
- 3 - Saigerdörnern (das sind kupferhaltige Rückstände vom Saigern des Bleis),
- 20 - bleiischen Vorschlägen (Glätte, Heerd, Abfälle von der Zinkentsilberung, Abstrich);
- 5 Gew.-Th. Kalkstein.

Die Menge der Vorschläge wurde derartig bemessen, dass auf 1 kg in der Beschickung enthaltenen güldischen Silbers 600 kg Blei kamen.

In 12 Stunden wurden 1,8 bis 1,9 t Beschickung durchgesetzt bei einem Aufwande von 216 hl Holzkohlen auf je 10 t. Man erhielt Reichblei mit 200 bis 290 g güldischem Silber in 100 kg (0,20 bis 0,29%) und sogen. „zweiten Verbleiungsstein“ mit 40 bis 50 g Silber in 100 kg (0,04 bis 0,05%), 5 bis 6% Blei und 5 bis 6% Kupfer. Die fallende Schlacke wurde beim Erzschnmelzen zugesetzt.

Der zweite Verbleiungsstein wurde einer weiteren Verbleiung, dem sogen. „Entsilbern“, unterworfen. Er wurde zu diesem Zwecke in zwei Feuern zugebrannt und dann mit bleiischen Vorschlägen in Oefen von der Einrichtung und den Dimensionen der Oefen für die Verbleiung des Reichverbleiungssteins verschmolzen. Die Menge der Vorschläge wurde dabei wieder so bemessen, dass auf 1 kg güldisches Silber 600 kg Blei kamen. Ausserdem schlug man zur Erhöhung des Kupfergehaltes des bei dieser Arbeit fallenden neuen Steins Kupfererze (bis 3% der Beschickung) zu.

In 12 Stunden setzte man bei einer Windpressung von 12 bis 16 mm Quecksilber 1,2 bis 1,3 t durch. Auf 10 t Stein wurden 230 bis 240 hl Holzkohlen verbraucht.

Man erhielt Werkblei mit 150 g güldischem Silber in 100 kg (0,15% Silber) und sogen. „ersten Entsilberungsstein“ mit 0,018 bis 0,020% güldischem Silber, 4% Blei und 16 bis 17% Kupfer. Die fallende Schlacke wurde abgesetzt.

Der erste Entsilberungsstein wurde einer nochmaligen Entsilberung durch Verbleiung unterworfen. Er wurde in 2 bis 3 Feuern zugebrannt und dann mit bleiischen Vorschlägen in den erwähnten Steinschmelzöfen verschmolzen. Auf 1 kg güldisches Silber setzte man 1500 bis 1600 kg Blei in der Gestalt von Vorschlägen zu. In 12 Stunden wurden bei 6 bis 7 Linien Quecksilbersäule Windpressung 1 bis 1,2 t Beschickung verschmolzen bei einem Holzkohlenverbrauch von 250 hl auf je 10 t. Man erhielt Werkblei mit 50 bis 80 g Silber in 100 kg und Kupferstein mit 30 bis 40% Kupfer und 2 bis 3% Blei.

Derselbe wurde durch Rösten und Schmelzen auf Schwarzkupfer mit 0,008 bis 0,010% Silber verarbeitet. Das letztere wurde gaar gemacht.

Auf der Hütte bei Kapnik wurde zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers daselbst der Rohstein, welcher 40 bis 50 g güldisches Silber in 100 kg und 12% Blei neben einer geringen Menge Kupfer enthielt, in drei Feuern zugebrannt und mit bleiischen Vorschlägen und quarzigen Silbererzen in Schachtöfen verschmolzen. Als bleiische Vorschläge benutzte man Glätte, Heerd, Saigerkrätzen und bleihaltige Abfälle von der Zink-Entsilberung. Die Menge derselben wurde so bemessen, dass auf 1 kg Silber 500 kg Blei kamen. Man erhielt bei dieser Arbeit Werkblei mit 150 bis 170 g güldischem Silber in 100 kg und Stein mit 40 g Silber in 100 kg. Dieser Stein wurde in drei Feuern zugebrannt und dann mit bleiischen Vorschlägen auf einmal entsilberten Stein und Werkblei verschmolzen. Der Bleigehalt der Vorschläge betrug 750 kg auf 1 kg Silber. Der nun fallende Stein wurde nach dreimaligem Zubrennen nochmals auf gleiche Weise verschmolzen, wobei aber der Bleigehalt der bleiischen Vorschläge zu 1350 kg auf 1 kg Silber bemessen wurde. Man erhielt jetzt Werkblei und Kupferstein, welcher letztere auf Schwarzkupfer verarbeitet wurde. Dasselbe wurde in Felsöbanya gaar gemacht.

Auf der Hütte bei Zalathna in Siebenbürgen wurde zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers daselbst ein Theil des Rohsteins dadurch für die Verbleiungsarbeit vorbereitet, dass man ihm eine möglichst grosse Menge Schwefeleisen durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entzog. Ein anderer Theil desselben wurde durch eine viermalige Haufenröstung für die Verbleiung vorbereitet.

Der mit Schwefelsäure zu behandelnde Rohstein wurde zuerst durch einen Steinbrecher zerkleinert und dann in einer Kugelmühle gepulvert. Die Schwefelsäure hatte eine Stärke von 22° B.

Als Apparate für die Behandlung des Rohsteins dienten prismatische Bleikästen (von 1,25 m Höhe, 1 m Länge und 1 m Breite), welche mit einem aus Kupfer hergestellten, an einer stehenden Welle angebrachten

Rührwerk versehen waren. Jeder Bleikasten war mit einem Holzmantel umgeben. In den Zwischenraum zwischen Bleikasten und Holzmantel wurde Dampf von  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre Spannung geleitet, um die Reaction durch Erwärmung zu fördern. Durch den Deckel des Bleikastens gingen zwei mit hydraulischen Verschlüssen versehene Bleirohre, welche in die Flüssigkeit eintauchten und zum Einbringen des Rohsteinpulvers dienten. Das bei der Auflösung des Schwefeleisens entwickelte Schwefelwasserstoffgas entwich durch zwei andere im Deckel des Kastens angebrachte Rohre in einen Fällthurm, in welchem mit Hülfe von Schwefliger Säure Schwefel aus demselben ausgeschieden wurde<sup>1)</sup>.

Der gepulverte Stein wurde in Portionen von 1 bis 1,5 kg in den Kasten eingeführt, bis der volle Einsatz von 150 kg erreicht war, wozu 12 Stunden erforderlich waren. Nach Ablauf dieser Zeit rührte man noch 6 Stunden lang und überliess dann die Flüssigkeit noch weitere 6 Stunden der Klärung, worauf Flüssigkeit und Rohstein durch besondere Oeffnungen entfernt wurden. Die ganze Operation vom Einsetzen des ersten Rohsteins bis zum Ablassen desselben dauerte 30 Stunden. In 12 Stunden wurden durchschnittlich in 6 Zersetzungskästen 488 kg Rohstein verarbeitet. Auf 50 kg Rohstein verbrauchte man 70 kg Schwefelsäure, auf 50<sup>0</sup> B. berechnet. Von 100 G.-Th. Rohstein verblieben 34 G.-Th. Rückstand.

Durch die Schwefelsäure wurde ein Theil des im Rohstein enthaltenen Schwefeleisens zersetzt. Das Eisen ging als Sulfat in Lösung, während der Schwefel Schwefelwasserstoff bildete. Das Schwefelkupfer wurde durch die verdünnte Schwefelsäure nicht angegriffen und verblieb daher, ebenso wie die Edelmetalle, im Rückstande. Der letztere wurde in einem Filterkasten von dem grösseren Theile seines Wassers befreit.

Durch die gedachte Behandlung liess sich das Schwefeleisen nur bis zu einem bestimmten Grade aus dem Rohstein entfernen. Ausserdem enthielt der Rückstand erhebliche Mengen von basischen Salzen, welche sich durch Auswaschen nur unvollkommen entfernen liessen und die Verbleiung in erheblichem Maasse erschwerten. Die Zusammensetzung des Rückstandes war die nachstehende:

Fe	42,57	As	Spur
Cu	2,75	S	8,85
Pb	6,04	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30,04
Ag	0,101	O	6,00
Au	0,038	Schlacke	4,20

Die gedachte Art der Vorbereitung des Rohsteins lässt sich nur unter ganz ausnahmsweisen Verhältnissen rechtfertigen, z. B. wenn Schwefelsäure billig zu haben ist und Eisenvitriol und Schwefel zu sehr hohen Preisen abgesetzt werden können.

<sup>1)</sup> Schnabel, Mittheilungen über österreichisch-ungarische Metallhütten. Minist.-Zeitschr. für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen. XXXVI.

Der gedachte Rückstand sowie der in Haufen geröstete Rohstein wurden mit bleiischen Vorschlägen in Schachtöfen verschmolzen. Bei dem hohen Schwefelgehalte des Steins war es nicht zu vermeiden, dass ein neuer Stein entstand, welcher eine gewisse Menge Edelmetalle zurückhielt. Man beschickte den Rohstein mit reichen ungerösteten Erzen sowie mit einer verhältnissmässig grossen Menge gerösteter Pyritschliche. Die letzteren, welche nur noch 6% Schwefel enthielten, waren zur Erzielung eines guten Schmelzganges erforderlich, da ein solcher mit dem Rohsteinrückstand allein wegen des Gehaltes desselben an basischen Salzen nicht zu erreichen war.

Die bleiischen Vorschläge bestanden aus Glätte und Heerd. Ihre Menge wurde so bemessen, dass auf 1 kg zu verbleienden güldischen Silbers 240 kg Blei kamen. Die Beschickung war im Jahre 1887 zusammengesetzt wie folgt:

32	G.-Th. Rohschlacke,
23	- geröstete Pyrite,
6—7	- ungeröstete quarzige Tellurerze,
5,4	- ungeröstete reiche Pyrite,
9	- Rohstein-Rückstand,
7	- in Haufen gerösteter Rohstein,
10	- bleiische Vorschläge.

Die Schachtöfen waren 6 m hoch und besaßen kreisförmigen Horizontalquerschnitt (an der Gicht 1 m, in der Formebene 90 cm Durchmesser). Sie bliesen mit zwei Formen bei 9 mm Quecksilbersäule Windpressung. Die Zustellung war als Sumpföfen.

In 24 Stunden setzte man 1,95 t Beschickung nebst 1 t Schlacken durch bei einem Verbrauche von 1,97 hl Holzkohle auf 50 kg Gesamtbeschickung. Von dem Gesamtgewichte der Beschickung fielen

Werkblei	5,88%
Stein	25,57 -
Schlacke	68,55 -

Das Werkblei hatte die nachstehende Zusammensetzung:

Pb	99,346	Ag	0,326
Sb	0,018	Au	0,310
Cu	Spur	Fe	Spur

Der Stein enthielt:

Fe	66,33	Au	0,005
Cu	1,18	S	25,98
Pb	5,65	Schlacke	0,78
Ag	0,071		

Das Silber wurde in erheblich grösserer Menge vom Stein aufgenommen als das Gold. Während im Rohstein nämlich der Goldgehalt

nahezu die Hälfte des Silbergehaltes ausmachte, betrug er in dem Steine von der Verbleiungsarbeit noch nicht den zehnten Theil des Silbergehaltes.

Die Schlacke hatte die nachstehende Zusammensetzung:

Kieselsäure	36,65
Eisenoxydul	48,10
Manganoxydul	1,75
Kalk	6,44
Thonerde	1,30
Bleioxyd	5,22
Schwefel	0,54
Silber	0,0024
Gold	0,0004

Dieselbe liegt zwischen Singulo- und Bisilicat.

Der Verbleiungsstein wurde in der nämlichen Weise wie der Rohstein mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Der erhaltene Rückstand wurde in der nämlichen Weise verbleit wie der Rohstein-Rückstand. Man erhielt bei diesem zweiten Verbleien einen an Kupfer angereicherten Stein, welcher in gleicher Weise wie der Verbleiungsstein behandelt wurde. War der Stein bis auf 30% Kupfer angereichert, so wurde er an Kupferwerke abgegeben.

In neuerer Zeit<sup>1)</sup> macht der unlösliche Rückstand 10% vom Gewichte des mit Schwefelsäure behandelten Steins bzw. 3,33% vom Gewichte des ursprünglichen Erzes aus. Der Rückstand enthält 19% Eisen, 16% Blei, 7,4% Kupfer, 0,36% Silber, 0,15% Gold und 22,2% Schwefel. Derselbe wird ohne vorgängiges Auswaschen mit silberhaltigem geröstetem Pyrit und mit Bleierzen auf Werkblei und Kupferstein verschmolzen.

Das Werkblei wird abgerieben. Der Kupferstein wird an Kupferhütten verkauft.

Dieser Prozess lässt sich nur ausnahmsweise bei der Herstellung der Schwefelsäure zu niedrigen Preisen und beim Vorhandensein eines Marktes für Eisenvitriol empfehlen. Andernfalls ist der trockene Weg (Steinconcentration) vorzuziehen.

Auf der Rothenbacher Hütte bei Müsen im Kreise Siegen wurde die Verbleiung des Steins ausgeführt, wie folgt:

Der kupferhaltige Bleistein vom Verschmelzen der Blei- und Fahlerze wurde zweimal in Haufen geröstet und dann in Schachtöfen auf Werkblei mit 0,34—0,40% Silber und zweiten Bleistein mit 20—25% Blei, 15% Kupfer und 0,18% Silber verschmolzen. Der zweite Bleistein wurde zweimal in Haufen geröstet und dann in Schachtöfen auf Werkblei mit 0,35 bis 0,40% Silber und dritten Bleistein mit 18 bis 20% Blei,

<sup>1)</sup> Farbaky, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1894, S. 177.

30 bis 40% Kupfer und 0,17% Silber verschmolzen. Der dritte Bleistein wurde zwei Mal in Haufen geröstet und dann in Schachtöfen auf Werkblei mit 0,35 % Silber und vierten Bleistein oder Kupferstein mit 10 bis 12% Blei, 45 bis 55% Kupfer und 0,17% Silber verschmolzen. Der Kupferstein wurde drei Mal ungeröstet in Schachtöfen mit Glätte und Heerd verschmolzen. Der dreimal entsilberte Kupferstein wurde nun geröstet und nochmals mit Glätte und Heerd verschmolzen. Man erhielt bei diesen Arbeiten Werkblei mit 0,14 bis 0,15% Silber und schliesslich einen Kupferstein mit 0,01% Silber, welcher auf Rohkupfer und Gaarkupfer verarbeitet wurde.

Die Verarbeitung des Steins in Freiberg ist beim Blei (s. Röst- und Reductionsarbeit), im Oberharz gleichfalls beim Blei (s. Niederschlagsarbeit) angegeben.

### **Kupferauflösungsschmelzen und Abdarrprozess.**

Zwei gänzlich veraltete und gegenwärtig nicht mehr ausgeführte Prozesse der Entsilberung von kupferhaltigen Steinen sind das sogen. „Kupferauflösungsschmelzen“ und der „Abdarrprozess“.

Bei beiden Prozessen wird die Entsilberung nicht allein durch Blei, sondern gleichzeitig auch durch Kupfer bewirkt.

Bei der Kupferauflösung wird der geröstete silberhaltige Kupferstein mit Schwarzkupfer und Glätte in Schachtöfen zusammengeschmolzen. Das Kupfer geht hierbei in den Stein über und verdrängt einen Theil des Silbers aus demselben in das durch die Reduction der Glätte gebildete Blei, welches auch gleichzeitig entsilbernd auf den Stein wirkt. Man erhält Werkblei und bleihaltigen Kupferstein. Der letztere wird ungeröstet unter Zuschlag von bleihaltigen Schlacken und Eisen im Schachtöfen auf Kupferstein verschmolzen, welcher letztere zur weiteren Entsilberung in Blei eingetränkt und dann auf Kupfer verarbeitet wird. Dieser Prozess wurde früher in Ungarn (Fernezely) ausgeführt<sup>1)</sup>.

Beim „Abdarrprozess“ wird Kupferbleistein vom Verschmelzen kupfer- und silberhaltiger Erze mit Schwarzkupfer bzw. Kienstöcken von der Saigerarbeit, bleihaltigen Producten und Erzen in Krummöfen auf silberhaltiges Kupferblei (Saigerstücke) und einen silberärmeren Stein verschmolzen. Der letztere wird wieder in der nämlichen Weise behandelt, während die Kupfer-Blei-Silber-Legirung ausgesaigert wird, wobei man Werkblei und bleihaltiges Kupfer, sogen. Kienstöcke, erhält. Die Kienstöcke werden anstatt des Schwarzkupfers bei der weiteren Entsilberung des Steins zugesetzt. Durch vielfache Wiederholung der Operationen erhält man einerseits Kupfer, andererseits Werkblei mit dem grössten Theile des Silbers.

<sup>1)</sup> Karsten, System der Metallurgie. Bd. 5, S. 563.

Dieses Verfahren, welches sich nur für silberhaltigen Kupferstein bzw. für silberhaltige Kupfererze eignet, ist eine mit dem Rohschmelzen und der Verbleiung verbundene Saigerung. Dasselbe gewährt eine vollständigere Entsilberung als die Saigerung und liefert auch ein reineres Kupfer als dieser letztere Prozess, dagegen ist es sehr verwickelt und kostspielig.

Der Kupferauflösungsprozess sowohl wie der Abdarrprozess haben nur in Ungarn und Tyrol in Anwendung gestanden. Beide Prozesse werden aber schon seit längerer Zeit wegen der Langwierigkeit und Kostspieligkeit derselben nicht mehr ausgeführt.

### Herstellung von Werkblei aus Speisen.

Silberhaltige Speisen können sowohl durch Einrühren derselben in Blei als auch durch wiederholtes Schmelzen mit bleiischen Vorschlägen bis zu einem gewissen Grade entsilbert werden. Vor der Verbleiung bedürfen sie einer gründlichen Abröstung, um Antimon und Arsen nach Möglichkeit zu entfernen.

Man erhält Werkblei und silberärmere Speisen. Zur Ueberführung des Kupfergehaltes und eines Theiles des Silbergehaltes derselben in einen Stein setzt man auch Pyrit zu. Zur Concentration des Nickel- und Kobaltgehaltes der Speise wird dieselbe wiederholt mit Pyrit oder Kupfersteinen nach jedesmaliger vorgängiger Röstung verschmolzen.

Davies<sup>1)</sup> behandelt geschmolzene Speise in Mengen von  $\frac{1}{2}$  t mit 20 bis 25 % Blei in einem mit einem feuerfesten Futter versehenen Converter aus Eisenblech, welcher die Gestalt eines liegenden Cylinders hat. 3 bis 4 Minuten lang wird gepresste Luft (17 Unzen Pressung) mittelst eines Rohres von 0,0063 m Durchmesser durch die geschmolzenen Massen geleitet, um das Blei in innige Berührung mit der Speise zu bringen und einen Theil des Arsens zu oxydiren. Alsdann wird der Converter umgekehrt. Die flüssigen Massen entleeren sich hierbei in einen Schlackentopf. Die entsilberte Speise, welche auf dem Blei schwimmt, wird in Krusten von dem ersteren abgehoben. Nach der Entfernung der Speise wird das Blei abgestochen. Dieser Prozess soll auf den Eureka Consolidated works bei Eureka, Staat Nevada, günstige Ergebnisse geliefert haben. Dem Verfasser erscheint diese Art der Entsilberung der Speise in ökonomischer Hinsicht doch etwas fragwürdig, da doch sicherlich eine erhebliche Menge Blei oxydirt und durch das Futter verschlackt wird.

Das Verbleien der Speise ist ein unvollkommener Prozess, welcher vielfach durch die Entsilberung derselben auf nassem Wege verdrängt worden ist.

---

<sup>1)</sup> Engineering and Mining Journal, June 30. 1888.

### Die Herstellung von Werkblei aus Legirungen.

Von den Legirungen, aus welchen das Silber mit Hilfe von Blei ausgezogen wird, kommt nur die Legirung des Kupfers mit Silber in Betracht. Diese Legirung wird als silberhaltiges Schwarzkupfer oder Rohkupfer auf den Hüttenwerken erhalten.

Die Verbleiung von Kupfer-Silber-Legirungen kann sowohl durch Eintränken derselben in ein Bleibad als auch durch den sogen. Saigerprozess geschehen.

Das Eintränken ist ein sehr unvollkommener, schon längst durch den nassen und elektrometallurgischen Weg verdrängter Entsilberungsprozess. Man hat wohl silberhaltige Kupfermünzen in das Bleibad eines Treibofens eingetränkt. Hierbei ging das Kupfer in die Glätte und musste beim Verfrischen derselben gewonnen werden. Diese Art des Eintränkens ist mit grossen Kupfer- und Silberverlusten verbunden und wird nicht mehr ausgeführt.

Der Saigerprozess ist gleichfalls ein veralteter Prozess, welcher indess früher zur Gewinnung des Silbers aus Kupfer-Silber-Legirungen in allgemeiner Anwendung stand und daher nachstehend des Näheren dargestellt werden soll.

### Der Saigerprozess.

Wird silberhaltiges Kupfer mit Blei zusammengeschmolzen, so bildet sich eine Blei-Kupfer-Silber-Legirung. Ist das Blei in dieser Legirung in einem bestimmten Verhältnisse zum Kupfer vorhanden, so ist es möglich, durch Erhitzen der erstarrten Legirung bis zu einer bestimmten Temperatur den grösseren Theil des Bleis mit Silber legirt in flüssigem Zustande von dem Kupfer abzuschneiden. Ein Theil Silber und ein Theil Blei bleiben beim Kupfer, während ein kleiner Theil Kupfer in das abschmelzende Blei übergeht. Durch ein abermaliges Erhitzen der Legirung bei Luftzutritt lässt sich der grösste Theil des zurückgebliebenen Silbers in Verbindung mit Blei, Bleioxyd und Kupferoxydul aus derselben ausschmelzen.

Auf diesen Vorgängen beruht der Saigerprozess, welcher, früher in allgemeiner Anwendung, gegenwärtig aber wegen der mit demselben verbundenen Nachtheile nirgends mehr ausgeführt wird. Diese Nachtheile sind beträchtliche Verluste an Blei, Silber (21 %) und Kupfer und grosse Kosten in Folge der vielen durch die Verarbeitung der Zwischenerzeugnisse herbeigeführten Nacharbeiten.

Die Ausführung des Prozesses umfasst

1. die Herstellung der Blei-Kupfer-Silber-Legirung oder das Frischen, bestehend in einem Zusammenschmelzen des silberhaltigen Kupfers mit Blei in Schachtöfen,
2. die Scheidung der Legirung in silberhaltiges Blei und in eine an Blei und Silber ärmere Kupfer-Blei-Silber-Legirung oder

das Saigern, bestehend in einer Aussaigerung des silberhaltigen Bleis aus der Legirung auf dem Saigerheerd,

3. die Entfernung des Restes von Blei und Silber aus der Legirung oder das Darren, bestehend in einem weiteren Aussaigern von silberhaltigem Blei in Gestalt von Blei-Silber-Legirung und von Oxyden des Kupfers und Bleis durch Erhitzen der beim Aussaigern verbliebenen Legirung in einem Flammofen (Darrofen) bei Luftzutritt.

Hierzu tritt noch das Gaarmachen der gedarrten Legirung und die Verarbeitung der Zwischenproducte.

#### Das Frischen.

Das zu frischende Kupfer wendet man entweder in der Gestalt von kleinen Stücken, welche man durch Zerschlagen der Kupferscheiben in glühendem Zustande hergestellt hat, oder in der Form von Granalien an.

Als Schachtöfen dienen Krummöfen mit Spurofenzustellung. Das Blei wendet man entweder im metallischen Zustande oder in der Form von Glätte an, welche letztere im Schachtofen zu Blei reducirt wird. Erfahrungsmässig dürfen nicht mehr wie 11 Theile Blei auf 3 Theile Kupfer zugeschlagen werden, weil andernfalls beim Saigern zu viel Kupfer in das Werkblei übergeführt wird. Andreerseits dürfen auf 1 Theil Silber nicht unter 500 Theile Blei vorgeschlagen werden, weil andernfalls zu viel Silber beim Kupfer zurückbleibt. Ist das Kupfer so arm an Silber, dass bei Innehaltung des gedachten Bleizuschlages für das Silber das Verhältniss von 11 Th. Blei auf 3 Th. Kupfer überstiegen werden müsste, so benutzt man Werkblei von der Saigerung, um das richtige Verhältniss des Bleis zum Kupfer herzustellen. Geht dagegen der Silbergehalt des Kupfers über 0,6 % hinaus, so muss die Saigerung wiederholt werden. Man erhält alsdann silberärmeres Blei, welches indess wieder zur Entsilberung neuer Mengen von Kupfer benutzt werden kann.

Das Verhältniss von 3 Kupfer zu 11 Blei entspricht nahezu der Formel  $\text{Cu Pb (3 : 9,8)}$ .

Bei der Wichtigkeit der Innehaltung dieses Verhältnisses richtet man den Betrieb so ein, dass sich immer nur die zur Bildung eines Frischstückes, einer 8 bis 9 cm dicken Scheibe der Legirung, erforderliche Menge von Blei und Kupfer im flüssigen Zustande im Ofen befindet. Zuerst trägt man den Brennstoff und eine gewisse Menge Schlacke in den Ofen ein. Zeigt sich die flüssige Schlacke, so wird das Rohkupfer zum ersten Frischstücke aufgegeben. Ist dasselbe im Ofen rothglühend geworden (nach 4 bis 5 Minuten), so wird die vorher abgewogene Menge von Blei zugesetzt. Sobald die gebildete flüssige Legirung in den Vorheerd getreten ist, wo sie von der Schlacke bedeckt wird, giebt man wieder Brennstoff, Schlacke und das zur Bildung des zweiten Frischstückes abgewogene Kupfer in den Ofen, worauf dann wieder eine abgewogene Menge

Blei folgt. Bei gutem Gange der Arbeit folgt alle 7 bis 8 Minuten ein neues Frischstück. Ausser Frischstücken erhält man bei der Arbeit Schlacke mit 40 bis 60 % Blei und 3 bis 5 % Kupfer.

Bei Anwendung von Glätte anstatt des Bleis lässt man die Arbeit langsamer gehen, damit die Reduktion der Glätte ungehindert erfolgen kann. Andernfalls erhält man zu viele und zu reiche Schlacke.

### Das Saigern.

Dieser Prozess wird bei Luftabschluss ausgeführt, weil sich andernfalls das Blei der im flüssigen Zustande sich abscheidenden Blei-Silber-Legirung oxydiren würde. In einem Flammofen lässt sich die Operation nicht gut ausführen. Man wendet deshalb für dieselbe einen eigenartigen Apparat, den sogen. Saigerheerd, an.

Im Wesentlichen besteht der in Figur 411 dargestellte Saigerheerd aus zwei 2 m langen und 60 cm hohen Wänden aus Mauerwerk S, welche gegen einander geneigt und oben abgeschrägt sind, den sogen. Saigerbänken, sowie aus der kurzen, mit einem senkrechten Zugcanal versehenen Hinterwand b. Die Saigerbänke sind an ihren abgeschrägten Enden mit Gusseisenplatten c, den sogen. Saigerschwarten, belegt. Zwischen diesen Saigerschwarten bleibt nur eine schmale Ritze, die sogen. Saigerritze, frei. Der Boden des Heerdes wird durch eine von der Rückwand aus nach vorne geneigte Rinne aus Gusseisen oder Mauerwerk, die sogen. Saiger-gasse, d gebildet, welche in eine vor dem Heerde liegende Vertiefung, die sogen. Bleigrube, P endigt. Die Frischstücke werden in der Zahl von 6 bis 8 in kurzen Entfernungen von einander auf die Saigerschwarten gestellt. Die Zwischenräume zwischen denselben werden mit Holzkohlen ausgefüllt. Ebenso werden um die Frischstücke herum Holzkohlen angehäuft. Als-dann werden mit Zuglöchern versehene Bleche, die sogen. Saigerbleche, rings um die Kohlen gelegt.

Durch Einbringen eines Holzfeuers in die Saiger-gasse werden die Holzkohlen entzündet. In Folge der Hitze, welche einer sehr sorgfältigen Regulirung bedarf, trennt sich das silberhaltige Blei von dem Kupfer der Frischstücke, rinnt durch die Saigerritze auf die Sohle der Saiger-gasse und fließt in den am Ende derselben befindlichen Heerd. Das aus-gesaigerte Blei nennt man Saigerblei, während die Stücke der zurück-bleibenden festen Legirung „Kienstöcke“ genannt werden. Da der Zutritt der Luft beim Saigern nicht ganz ausgeschlossen werden kann, so bildet sich auch ein zusammengeschmolzenes Gemisch von Bleioxyd und Kupferoxydul, welches man Saigerkrätze oder Saigerdörner nennt. Die Menge dieser Saigerdörner wächst mit zunehmender Temperatur. Wenn das Ausfließen des Bleis aufhört, ist die Saigerung beendet. Man zieht dann die glühenden Kohlen zwischen den Kienstöcken heraus und kühlt dieselben durch Besprengen mit Wasser ab. Das Saigerblei enthält 2 bis 3 % Kupfer, während die Kienstöcke 25 bis 35 % Blei zurückhalten.

Von dem Silbergehalte der Frischstücke gehen bei gutem Betriebe 87 % in das Saigerblei über, während 13 % in den Kienstücken zurückbleiben.

Das Saigerblei kommt, wenn es einen hinreichenden Silbergehalt hat, zum Abtreiben. Andernfalls wird es beim Frischen verwendet.

Die Kienstöcke werden behufs weiterer Entsilberung und Entbleiung dem „Darren“ unterworfen. Die Saigerdörner werden entweder beim Kupferfrischen mit verschmolzen oder mit anderweiten Nebenerzeugnissen des Saigerprozesses auf sogen. Krätzfrischstücke verschmolzen.

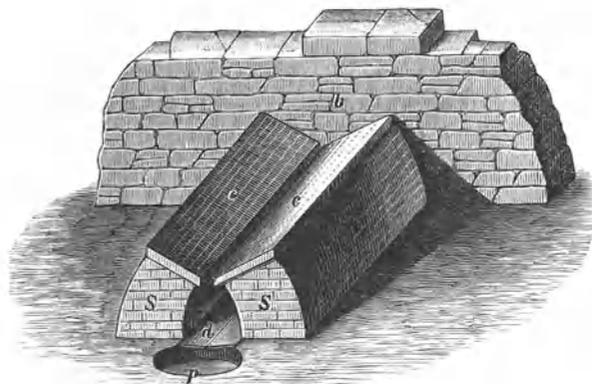


Fig. 411.

### Das Darren

ist eine Fortsetzung der Saigerarbeit und hat den Zweck, die Kienstöcke so viel als möglich von Blei und Silber zu befreien.

Man würde diesen Zweck auch durch Fortsetzung des Saigerns erreichen können. Da indess die Arbeit auf dem Saigerherd sehr kostspielig ist, so zieht man es vor, das Darren in grösseren Oefen, in Flammöfen auszuführen. Die Flammöfen geben eine grössere Production als die Saigerherde und erfordern wenigen und rohen Brennstoff. Da in diesen Oefen der Luftzutritt nicht ausgeschlossen ist, so erhält man das Blei zum grösseren Theile im oxydirten Zustande. Diese Oxydation würde indess auch bei der Aussaigerung der Kienstöcke auf Saigerherden eintreten, weil auch hier für die Aussaigerung der Kienstöcke eine hohe, die Oxydation des Bleis und Kupfers befördernde Temperatur erforderlich ist.

Der Darrofen ist ein Flammofen, in dessen Erhitzungsraum mehrere parallele Mauern, die sogen. Darrbänke, aufgeführt sind. Zwischen den Darrbänken befinden sich Canäle, die sogen. Darrgassen, deren Sohle, die Darrsohle, entweder aus Gestübbe oder aus Gusseisenplatten besteht und eine Neigung nach der Vorderseite des Ofens hat. Jede Darrgasse ist mit einem Zugcanale in der Hinterseite des Ofens verbunden, welcher in eine

Esse mündet. Die Feuerung findet entweder in den Darrgassen oder auf Rosten zu beiden Seiten des Erhitzungsraumes statt. Die Vorderseite des Erhitzungsraumes wird durch eine Schiebethüre gebildet, welche in Leitungen aus Eisen gehoben bzw. gesenkt werden kann.

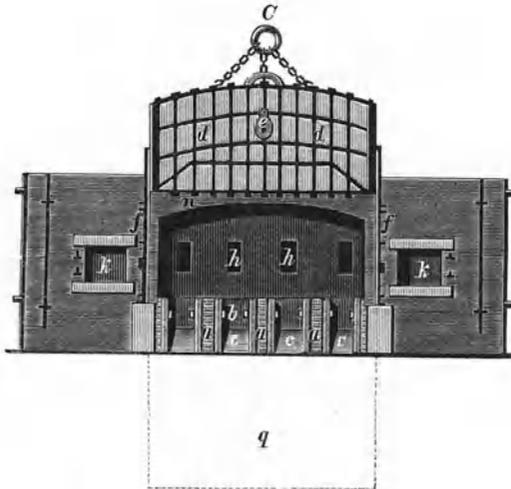


Fig. 412.

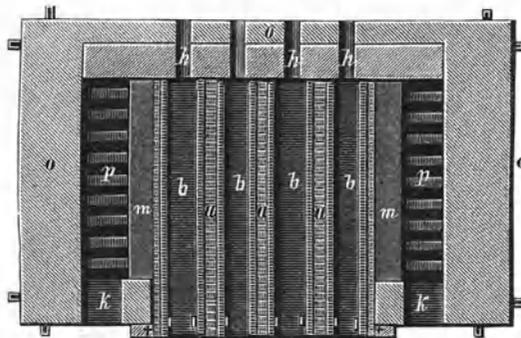


Fig. 413.

In den Figuren 412 und 413 ist ein Darrofen mit Rostfeuerung dargestellt. Es bedeuten: p p die beiden Roste, a die Darrbänke, b die Darrgassen, c die Darrsole, d die Schiebethüre, h die Zuganäle.

Die Kienstöcke werden so auf die Darrbänke gestellt, dass sie Zwischenräume zwischen sich lassen, durch welche die heisse Luft durchziehen kann.

Den Raum bis zur Decke des flachen Ofengewölbes füllt man mit Stücken von zerbrochenen Kienstöcken so aus, dass gleichfalls der Luft-

zutritt nicht gehindert ist. Dann wird die Schiebethüre herabgelassen und ein nach und nach zu verstärkendes Feuer (Holzfeuer) in den Darrgassen bzw. auf den Rosten angezündet. Zuerst tropft Blei, nach kurzer Zeit aber ein Gemisch von Bleioxyd und Kupferoxydul, der sogen. „Darrrost“, in die Darrgasse nieder, wo er erstarrt und aus welcher er zeitweise entfernt wird.

Der Prozess des Darrens beruht, wie die Saigerung, darauf, dass das Blei einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als das Kupfer und daher von der Oberfläche der Kienstöcke im metallischen oder oxydirten Zustande abtropft. Das zurückgebliebene Blei setzt sich, wie Karsten sagt, mit der ganzen Masse des Kupfers wieder in das Gleichgewicht, welches durch Abtropfen von weiterem Blei wieder gestört wird u. s. f.

Der Darrrost enthält 75 bis 85% Bleioxyd und 4 bis 8% Kupferoxydul neben wechselnden Mengen von Kieselsäure und Thonerde, welche aus dem Mauerwerk und aus der Sohle des Ofens aufgenommen worden sind. Die fest gebliebenen Theile der Kienstöcke nennt man Darrlinge. Dieselben werden nach Beendigung des Darrens (welches gegen 24 Stunden dauert) in glühendem Zustande aus dem Ofen geholt und in einen mit Wasser gefüllten Sumpf gelegt. Nach dem Erkalten derselben wird die Rinde, soweit sie nicht durch das rasche Abkühlen abgesprungen ist, mit Hilfe eines Spitzhammers entfernt. Diese Rinde ist ein silberhaltiges Gemisch von Bleioxyd und Kupferoxydul und führt den Namen „Pickschiefer“.

Der Darrrost und die Pickschiefer werden im Krummofen auf ein kupferhaltiges Werkblei verschmolzen.

Die Darrlinge enthalten durchschnittlich noch 15% Blei. Sie werden gaar gemacht. Das Blei wird beim Gaarmachen zum grösseren Theile verflüchtigt.

Der Saigerprozess ist wegen der mit demselben verbundenen Metallverluste und wegen seiner Langwierigkeit gegenwärtig allgemein durch Prozesse auf nassem oder elektrometallurgischem Wege ersetzt worden.

### **Die Herstellung des Werkbleis aus sonstigen Hüttenerzeugnissen.**

Die übrigen silberhaltigen Hüttenerzeugnisse, aus welchen Werkblei hergestellt wird, sind: kupfer- und silberhaltige Krätzen, sogen. Schlicker, reiche Oxyde von der Entsilberung des Werkbleis durch Zink, silberreiche Glätten, Heerd, Abstrich, Abzug, silberreiche Krätzen vom Feinbrennen des Silbers, silberreiche Schlacken, silberhaltiger Flugstaub, verschiedene silberhaltige Zwischenerzeugnisse, welche mit Hilfe des nassen oder elektrometallurgischen Weges erhalten sind, wie: Silberschlämme von der Schwefelsäurelaugerei, Schwefelsilber, Anodenschlämme.

Diese sämtlichen Zwischenerzeugnisse mit Ausnahme derjenigen,

welche reich an Silber sind, werden mit Silbererzen oder silberhaltigen Bleierzen oder silberhaltigen Steinen verarbeitet. Diejenigen Zwischenerzeugnisse dagegen, welche reich an Silber sind, werden in das Bleibad eines Treibofens eingetränkt.

Diese Arbeiten weichen in keiner Weise von den oben beschriebenen Arbeiten der nämlichen Art ab.

So werden in Altenau im Oberharz Anodenschlämme von der elektrolytischen Scheidung des silberhaltigen Kupfers mit 21 bis 22% Silber beim Abtreiben des Werkbleis eingetränkt. Dieselben werden erst in einer Filterpresse von anhaftender Lauge befreit und zu Kuchen gepresst. Sie werden in Zeiträumen von je  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden in Mengen von 800 kg während der Glätteperiode in das Metallbad eingesetzt. In einem Treiben wurden 600 bis 700 kg Anodenschlamm eingetränkt.

### **Die Anreicherung des Silbers im Werkblei.**

Das Silber lässt sich im silberhaltigen Blei durch theilweises Abtreiben des Bleis, durch den Pattinsonprozess und durch den Zinkprozess anreichern.

Die Anreicherung des Bleis im Silber vor dem Abtreiben kann entweder durch den Pattinsonprozess oder durch den Zinkprozess geschehen. Durch beide Verfahren wird das silberhaltige Blei in Handelsblei und in eine kleine Menge einer silberreichen Bleisilber-Legirung bzw. einer Zinksilberlegirung zerlegt.

Es hängt selbstverständlich von localen Verhältnissen und dem Preise des Silbers und Bleis ab, bis zu welchem Silbergehalte das Blei ohne vorgängige Anreicherung des Silbers noch mit Vortheil abgetrieben werden kann. (Im Allgemeinen hält man Werkblei mit weniger als 0,12% Silber nicht mehr für treibwürdig.)

Von besonderen Fällen abgesehen wird man aber auch silberreicheres Blei in Armblei und eine an Silber reiche Legirung zerlegen, da man bei beiden Anreicherungsverfahren direct Handelsblei gewinnt, während man beim Abtreiben das Blei als Oxyd erhält, welches erst mit erheblichen Verlusten zu Blei verfrischt werden muss.

Der Pattinson-Prozess beruht auf der Zerlegung des Werkbleis in silberarme Krystalle und eine silberreiche Flüssigkeit durch langsames Abkühlen des geschmolzenen Werkbleis, kann aber das Silber höchstens bis auf  $2\frac{1}{2}$  % im Blei anreichern.

Der Zinkprozess beruht auf der Entfernung des Silbers aus dem silberhaltigen Blei mit Hülfe von Zink, wobei man ein aus Blei, Zink und Silber bestehendes Legirungsgemisch und silberarmes Blei erhält. Das Legirungsgemisch liefert nach der Entfernung des Zinks aus demselben eine Blei-Silber-Legirung, welche hinsichtlich ihres Silbergehaltes nicht an

so niedrige Grenzen gebunden ist wie die Blei-Silber-Legirung vom Pattinson-Prozess.

Der Zinkprozess liefert das Handelsblei in viel kürzerer Zeit und viel reiner als der Pattinson-Prozess, bringt Silber und Blei vollständiger aus, gestattet eine höhere Anreicherung des Silbers im Blei oder Zink und ist mit geringeren Kosten ausführbar als der Pattinson-Prozess.

Man wird daher grundsätzlich zur Anreicherung der Silbers in einer kleinen Menge von Legirung den Zinkprozess anwenden und den Pattinson-Prozess nur noch an solchen Orten ausführen, wo örtliche Verhältnisse eine Ausnahme bedingen. Diese Regel gilt natürlich nur so lange, als sich der Preis des Zinks in vernünftigen Grenzen hält. Erreicht der Zinkpreis eine übertriebene Höhe, so kann der Pattinson-Prozess wieder vortheilhafter werden als der Zinkprozess.

### **Der Pattinson-Prozess**

beruht auf der 1833 von Pattinson entdeckten Thatsache, dass sich geschmolzenes silberhaltiges Blei durch langsames Abkühlen desselben in einen silberreichen flüssigen und in einen silberarmen festen Theil, welcher aus Krystallen besteht, zerlegen lässt. Der silberreiche Theil lässt sich durch Abkühlen in einen noch silberreicheren flüssigen Theil und in silberärmere Krystalle zerlegen. Durch weitere Behandlung des silberreichen Theiles in gleicher Weise kann man den Silbergehalt desselben bis auf  $2\frac{1}{2}\%$  bringen. Darüber hinaus ist eine Anreicherung des Silbers nicht mehr möglich, weil sich Krystalle und Flüssigkeit nicht mehr scharf trennen lassen und nahezu den gleichen Silbergehalt besitzen.

Werden die silberarmen Krystalle eingeschmolzen, so lässt sich die erhaltene Flüssigkeit wieder in silberärmere Krystalle und in eine silberreichere Flüssigkeit zerlegen. Die erhaltenen Krystalle lassen sich durch Wiederholung dieser Behandlung in silberarmes Blei verwandeln. Man geht indess aus wirtschaftlichen Gründen mit dem Entarmen der Krystalle an Silber nicht unter  $0,001\%$  Silber herunter.

Man kann hiernach durch den Pattinson-Prozess, welcher nach dem Gesagten in einem Ausfrierenlassen von silberarmem Blei aus einer silberreicheren Flüssigkeit besteht, Werkblei in einen bis  $2,5\%$  Silber enthaltenden silberreichen und in einen  $0,001\%$  Silber haltenden silberarmen Theil zerlegen.

Die Grenze des Silbergehaltes, bis zu welcher Werkblei noch mit Vortheil dem Pattinson-Verfahren unterworfen werden kann, hängt von örtlichen Verhältnissen ab. Im Allgemeinen nimmt man dieselbe zu  $0,009\%$  Silber an.

Die Ausführung des Pattinson-Prozesses bedingt ein reines Blei und die Innehaltung einer bestimmten Temperatur.

Verunreinigungen des Bleis (Cu, Ni, As, Sb) erschweren die Bildung der Krystalle und veranlassen die Flüssigkeit (Mutterlauge), an den letzteren hängen zu bleiben, so dass auch die Herstellung von silberarmem Blei beeinträchtigt wird. — Das Kupfer geht theils in die Krystalle, theils in die Flüssigkeit über; Arsen geht mehr in die Krystalle über, während Antimon und Nickel mehr in die Flüssigkeit übergehen.

Unreines Blei (As, Sb, Sn) muss daher vor dem Pattinson-Verfahren raffinirt und bei hohem Kupfergehalte vor dem Raffiniren gesaigert werden. Diese Operationen sind bereits beim Blei S. 579 und 584 beschrieben worden. Bei reineren Bleisorten scheidet sich das Kupfer nach dem Einschmelzen derselben auf der Oberfläche als Blei-Kupfer-Legirung (Schlicker) aus. Geringe Mengen von Arsen und Antimon können durch Polen des eingeschmolzenen Bleis entfernt werden, indem sie hierbei in den Poldreck übergehen.

Zur Innehaltung der erforderlichen Temperatur muss das Blei in grösseren Mengen eingeschmolzen werden, weil man andernfalls die Temperatur nicht in der Gewalt hat. Bei zu hoher Temperatur tritt eine Krystallbildung überhaupt nicht ein, während sich bei zu niedriger Temperatur Krystalle und Flüssigkeit nicht mehr genau scheiden lassen. Man schmilzt deshalb 10 bis 20 t Werkblei auf einmal in Kesseln aus Gusseisen ein.

Bei richtiger Leitung des Prozesses kann man eine beliebig grosse Menge Blei in Krystalle verwandeln. In der Praxis haben sich besonders zwei Arten der Theilung des Bleis in Krystalle und Flüssigkeit, sogen. Mutterlauge, ausgebildet, nämlich das sogen. Drittelsystem und das sogen. Achtelsystem. Das Drittelsystem scheidet  $\frac{2}{3}$  vom Volumen des eingeschmolzenen Bleis als Krystalle und  $\frac{1}{3}$  als Mutterlauge aus. Das Achtelsystem dagegen scheidet  $\frac{7}{8}$  vom Volumen des eingeschmolzenen Werkbleis als Krystalle und  $\frac{1}{8}$  als Mutterlauge aus.

Bei Anwendung des Drittelsystems wächst der Silbergehalt des anreicherten Bleis bei einer Krystallisation um das Doppelte des Silbergehaltes des eingesetzten Bleis, bei Anwendung des Achtelsystems um das Dreifache. Man wendet daher das Achtelsystem für silberärmere, das Drittelsystem für silberreichere Werkbleie an.

Ausser diesen Systemen existiren auch noch andere, z. B. eine Vereinigung des Achtelsystems und des Drittelsystems sowie das Drittelsystem mit Zwischenkrystallen. Bei dem letzteren System scheidet man den Kesselinhalt in mehr als zwei Theile, gewöhnlich in drei Theile, nämlich in arme Krystalle, in silberreichere Zwischenkrystalle und in Mutterlauge und zerlegt dann jeden dieser Theile für sich weiter.

Die Ausführung des Pattinson-Verfahrens geschieht in Gefässen aus Gusseisen oder Gussstahl.

Die Trennung der Krystalle von der Flüssigkeit geschieht entweder durch Ausheben der letzteren aus den Krystallisirgefässen mittelst

Handarbeit oder durch Abzapfen der Flüssigkeit von den Krystallen. Im ersteren Falle bleibt die Mutterlauge in den Krystallisirgefäßen zurück, während in dem letzteren Falle die Krystalle in diesen Gefäßen verbleiben.

Die Abscheidung der Krystalle aus der Flüssigkeit und die Trennung der letzteren von den Krystallen lässt sich durch Umrühren der Massen mit Hilfe von Rührvorrichtungen oder durch Einleiten von Wasserdampf in dieselben befördern.

Nach der Art der Trennung von Lauge und Krystallen haben wir zu unterscheiden:

1. Das Verfahren mit Ausheben der Krystalle und Ausschöpfen der Mutterlaugen oder das Aushebeverfahren.
2. Das Verfahren mit Liegenlassen der Krystalle und Abzapfen der Mutterlaugen oder das Abzapfverfahren.

Das Aushebeverfahren oder das gewöhnliche Pattinson-Verfahren wird gewöhnlich nur mit Handarbeit betrieben, während beim Abzapfverfahren mechanische Rührvorrichtungen oder Wasserdampf angewendet werden.

Die Kosten des Aushebeverfahrens stellen sich höher als die Kosten des Abzapfverfahrens. Das erstere wird daher gegenwärtig nur noch ausnahmsweise angewendet.

### **Das Aushebeverfahren oder das gewöhnliche Pattinsoniren**

wird in halbkugelförmigen Kesseln aus Gusseisen ausgeführt. Dieselben besitzen gewöhnlich einen Durchmesser von 1,5 bis 2,2 m, eine Tiefe von 0,89 bis 0,94 m und eine Wandstärke von 33 bis 78 mm am Boden, von 26 bis 52 mm im oberen Theile und fassen 10 bis 15 t Blei. Die Kessel sind gewöhnlich mit ihrem oberen, nach aussen vorspringenden schmalen Rande in einen auf dem Mauerwerk des Ofens ruhenden Eisenkranz eingehängt.

Die Einrichtung derartiger Kessel, wie sie früher auf der Hütte zu Lautenthal im Harz für das Pattinsoniren mit Handbetrieb angewendet wurden und 12 $\frac{1}{2}$  t Blei fassen, ist aus den Figuren 414, 415 und 416 ersichtlich.

K sind die Kessel und A die zugehörigen Roste. Die auf dem Roste durch Verbrennen von Steinkohlen erzeugte Flamme heizt zuerst den Boden des Kessels, steigt dann durch eine in der ringförmigen Mauer m angebrachte Oeffnung o in den ringförmigen Canal v, umspült, indem sie denselben durchzieht, den oberen Theil der Kesselwandung, tritt am Ende dieses Canals in den absteigenden Canal y und gelangt am Ende desselben in den horizontalen Canal z und aus diesem in die Esse oder in einen gemeinschaftlichen Essencanal.

Je nach der Art des Verfahrens der Theilung des geschmolzenen

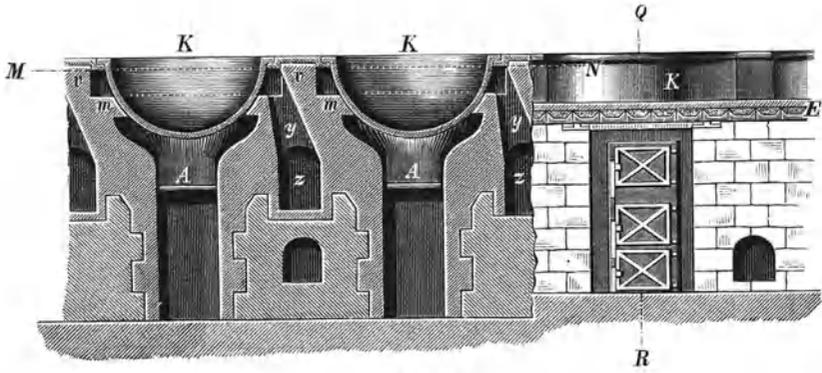


Fig. 414.

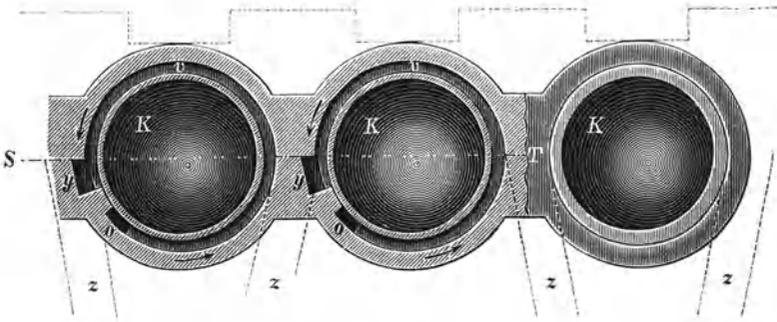


Fig. 415.

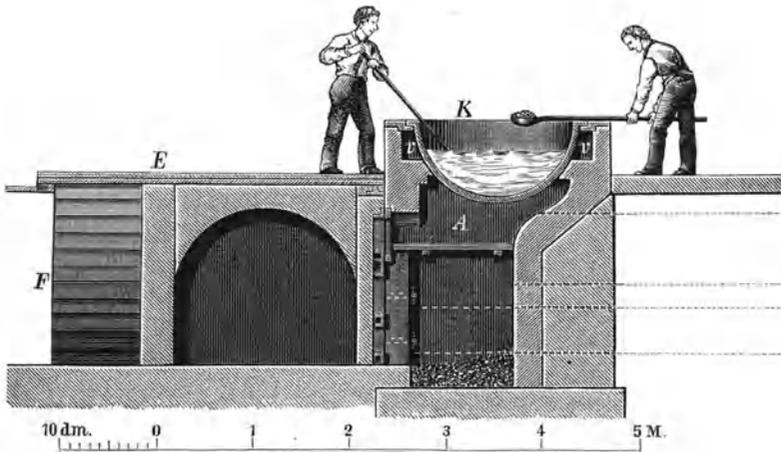


Fig. 416.

Bleis in Lauge und Krystalle sind bis 24 solcher Kessel in einer Reihe aufgestellt und bilden eine sog. „Batterie“.

Zuerst wird das in die Kessel eingesetzte Blei eingeschmolzen. Dann werden die auf der Oberfläche des Metallbades sich ausscheidenden Krätzen, die sog. Schlicker, abgezogen. Wenn erforderlich, wird noch eine weitere Reinigung des Bleis durch „Polen“ vorgenommen. Ist das Blei so von den Verunreinigungen befreit, so wird das Feuer vom Roste entfernt (gewöhnlich wird es auf den Rost des Nachbarkessels gebracht) und das Metallbad wird vorsichtig mit Wasser besprengt. In Folge der hierdurch bewirkten langsamen Abkühlung entstehen am Rande und an der Oberfläche des Metallbades Krusten, welche zur Herbeiführung einer gleichmäßigen Abkühlung wieder in dasselbe eingerührt werden. Sobald die Oberfläche des Bades uneben wird und die flüssige Masse eine breiartige Beschaffenheit annimmt, ist die Krystallbildung eingetreten, und man beginnt nun mit dem Ausschöpfen der Krystalle. Dasselbe geschieht durch zwei Arbeiter mit Hilfe einer durchlöcherten Kelle, manchmal auch von zwei gegenüberliegenden Seiten des Kessels aus durch vier Arbeiter.

Je nachdem man nun die Drittel- oder Achtelmethode anwendet, schöpft man  $\frac{2}{3}$  oder  $\frac{7}{8}$  des Kesselinhalts an Krystallen aus. Das Volum der übergeschöpften Krystalle stellt man mit Hilfe eines auf den Kesselrand aufgesetzten, rechtwinklig geformten Maasses fest.

Das im Kessel zurückbleibende angereicherte Drittel oder Achtel der ursprünglichen Kesselfüllung wird bei Anwendung der Drittelmethode in den Nachbarkessel an der anderen Seite des Einsatzkessels geschöpft, bei Anwendung der Achtelmethode erforderlichen Falles in Formen gegossen.

Die bei dieser Betriebsweise erzeugten Krystalle sind kleine, mit einer Ecke aufgewachsene Octaëder von gestreckter Gestalt, welche, da sie nur in einer Richtung fortwachsen, das Ansehen langer vierseitiger Pyramiden besitzen.

Zu den übergeschöpften Krystallen wird nun eine solche Menge Blei von dem nämlichen Silbergehalt zugesetzt, dass eine volle Kesselfüllung entsteht. Bei Anwendung des Drittelsystems muss also  $\frac{1}{3}$  einer Kesselfüllung an Blei, bei der Anwendung des Achtelsystems  $\frac{1}{8}$  einer Kesselfüllung an Blei zugesetzt werden. Zu der in dem Kessel verbliebenen Mutterlauge müssen  $\frac{2}{3}$  bzw. (bei Anwendung des Achtelsystems)  $\frac{7}{8}$  einer Kesselfüllung an Blei von dem nämlichen Silbergehalte zugesetzt werden. Ist dies geschehen, so wird mit den so hergestellten vollen Kesselfüllungen in der nämlichen Weise verfahren, wie mit dem Einsatzblei.

Bei Anwendung des Drittelsystems hat man bei erreichtem normalen Betriebe die ganze Menge des silberhaltigen Bleis stets in den Kesseln, deren Zahl bis 15 geht.

Hat man Blei von verschiedenen Gehalten an Silber zur Verfügung, so werden sich leicht volle Kesselfüllungen herstellen lassen. Andernfalls

muss, wie der Metallurge sagt, die Batterie auf den normalen oder tiefsten Stand gebracht werden, indem man sich durch Ueberkrystallisiren verschiedener Bleimengen die verschiedenen Bleisorten mit den erforderlichen Silbergehalten herstellt. Bei normalem Betriebe trägt man Werkblei von einem bestimmten Gehalte in den Einsatzkessel ein und erhält an dem einen Ende der Batterie Armblei, am anderen Ende derselben Reichblei von einem bestimmten Silbergehalte.

Beim Achtelsystem arbeitet man mit 2 bis 6 Kesseln. Bei demselben kann man nicht, wie bei dem Drittelsystem, ununterbrochen auf Blei mit dem nämlichen Silbergehalte arbeiten. Man ist vielmehr gezwungen, sich von Zeit zu Zeit das nöthige Material für die Kesselfüllungen von verschiedenen Silbergehalten, die sog. „Reserven“, in grösseren Mengen herzustellen. Sind die nöthigen Mengen von Reserven vorhanden, so kann man eine Zeit lang auf Armblei bzw. Reichblei arbeiten, worauf dann wieder das Arbeiten auf Reserven folgt.

Das Achtelsystem hat daher, obwohl man weniger Kessel nöthig hat und schneller zu Reichblei gelangt als beim Drittelsystem, den Nachtheil, dass man einen Theil des bei den verschiedenen Schmelzungen erhaltenen Bleis (von mittlerem Silbergehalte) nicht sofort weiter verarbeiten kann, sondern dasselbe so lange aufbewahren muss, bis sich die erforderlichen Kesselfüllungen davon angehäuft haben.

Zur Erläuterung des Pattinsonirens mit Handbetrieb sei nachstehend eine schematische Darstellung des Drittelsystems zur Entsilberung von Freiburger Frischblei mit 0,02 % Silbergehalt bei Anwendung einer Batterie von 14 Kesseln aufgeführt. Hierbei ist vorausgesetzt, dass Blei von verschiedenen Silbergehalten zur Ergänzung der Kesselfüllungen zur Verfügung steht.

In dem Schema bedeutet die Zahl 3 eine volle Kesselfüllung von 10 t, die Zahl  $2 = \frac{2}{3}$  einer Kesselfüllung, die Zahl  $1 = \frac{1}{3}$  einer Kesselfüllung. Die Zahlen 1 bis 14 am Kopfe des Schemas bedeuten die Nummern der verschiedenen Kessel. Das Zeichen + bedeutet das Zusatzblei aus den Vorräthen.

Der Einsatz des Werkbleis mit 0,02 % Silber erfolgt im siebenten Kessel. Nach dem Einschmelzen des Einsatzes werden  $\frac{2}{3}$  der Füllung an Krystallen in den Kessel 8 übergeschöpft, während das zurückgebliebene  $\frac{1}{3}$  Flüssigkeit in den Kessel No. 6 ausgekellt wird. Um nun in den Kesseln 6 und 8 eine neue Krystallisation herbeiführen zu können, setzt man in den 6. Kessel  $\frac{2}{3}$  der Füllung und in den 8. Kessel  $\frac{1}{3}$  der Füllung an Blei von gleichem Silbergehalte aus den Vorräthen zu. Man schmilzt nun die Füllungen dieser beiden Kessel ein und schöpft aus dem Kessel No. 6  $\frac{2}{3} = 6,5$  t Krystalle in den Kessel No. 7 und  $\frac{1}{3} = 3,5$  t Mutterlauge in den Kessel No. 5; aus dem Kessel No. 8 dagegen 6,5 t Krystalle in den Kessel No. 9 und 3,5 t Mutterlauge in den Kessel No. 7. Der Kessel No. 7 hat auf diese Weise wieder eine volle Füllung erhalten, während



Bei silberarmen Bleien erhält man dagegen wieder schneller Armblei.

Die sämtlichen gerad- oder ungeradzahligen Kessel einer Batterie nimmt man nur selten gleichzeitig in Arbeit, weil die hierzu erforderlichen grossen Mengen von Werkblei gewöhnlich nicht vorhanden und ausserdem zahlreiche Bedienungsmannschaften hierzu erforderlich sind. Gewöhnlich wird deshalb die Krystallisation nur in einer beschränkten Anzahl von Kesseln vorgenommen und dann mit einer gleichen Anzahl von Kesseln, welche allmählich ihre volle Füllung erhalten, fortgesetzt.

Zur Controle des regelrechten Verlaufes des Prozesses muss von Zeit zu Zeit der Silbergehalt der einzelnen Kesselfüllungen ermittelt werden. Ergiebt sich hierbei, dass der Silbergehalt nach dem Armkessel zu unregelmässig abnimmt, oder ist, wie der Metallurge sich ausdrückt, ein „Aufdämmen“ der Batterie eingetreten, so muss jede einzelne Füllung vom Armkessel bis wenigstens zum Einsatzkessel in den vorhergehenden Kessel zurückgeschöpft werden, ehe die Krystallisation wieder beginnen kann.

Unter 0,002 % Silbergehalt des Armbleis geht man, wie erwähnt, aus ökonomischen Gründen nicht herunter. Nur bei der Darstellung von Probirblei, welche in einer Batterie von 24 Kesseln ausgeführt wird, geht man bis zum Verschwinden des Silbergehaltes herunter.

Bei Anwendung des Achtelsystems arbeitet man mit Batterien von 2 bis 6 Kesseln, meistens aber von 2 Kesseln. Auch arbeiten wohl mehrere dieser Batterien gleichzeitig, so dass immer Blei von verschiedenen Gehalten an Silber zur Vervollständigung der Kesselfüllungen vorhanden ist.

Bei Anwendung einer Batterie von 2 Kesseln werden nach dem Einschmelzen des Bleis  $\frac{7}{8}$  Krystalle in den zweiten Kessel übergeschöpft, während die Mutterlauge in Formen ausgeschöpft wird. Zu den  $\frac{7}{8}$  Krystallen setzt man  $\frac{1}{8}$  Blei gleichen Silbergehaltes aus den Vorräthen, schmilzt die so gebildete Kesselfüllung ein und bringt dann  $\frac{7}{8}$  Krystalle in den ersten Kessel, während die Mutterlauge als Reserve in Formen gegossen wird. Man wiederholt dieses Verfahren des Ueberschöpfens der Krystalle und des Ausschöpfens der Mutterlauge so lange, bis man hinreichend entsilbertes Blei erhält. Das aufbewahrte, an Silber angereicherte Blei wird nun auf die gewünschte Höhe des Silbergehaltes gebracht, sobald volle Kesselfüllungen von demselben vorhanden sind. Zu den  $\frac{7}{8}$  Krystallen, welche übergeschöpft werden, setzt man wieder Blei von gleichem Silbergehalte aus den Vorräthen zu.

Bei Anwendung dieser Methode muss man, um sich die nöthigen Bleimengen von den erforderlichen Silbergehalten zu verschaffen, eine entsprechende Anzahl von Krystallisationen mit ursprünglichem Werkblei (Urwerkblei) ausführen.

Auf der Binsfeldhammerhütte bei Stolberg (Rheinland) verarbeitete man früher nach dieser Methode Werkblei von 0,05 % Silber auf Reichblei mit 1 bis 1,5 % Silber und auf Armblei mit 0,001 % Silber.

Als Erzeugnisse des Pattinson-Verfahrens erhält man Reichblei, Armblei, Schlicker und Krätzen (Bleidreck).

Die Schlicker und die silberhaltigen Krätzen werden bei den Erz- und Steinarbeiten zugesetzt. Die Schlicker werden auch wohl einer Saigerung unterworfen und liefern dann silberhaltiges Blei und gesaigerte Schlicker. Da die letzteren kupferhaltig sind, so setzt man sie bei den Steinarbeiten zu oder verschmilzt sie mit Bleiglanz oder Pyrit auf Stein und Werkblei.

Der silberarme Bleidreck wird beim Schmelzen silberarmer Bleierze zugesetzt oder mit silberarmen Zwischenerzeugnissen (silberarmer Glätte) oder für sich auf Handelsblei verarbeitet.

Die Betriebsergebnisse des Pattinson-Verfahrens mit Handbetrieb weichen je nach der Reinheit und dem Silbergehalte des Bleis sowie nach der Wärmeleistungsfähigkeit der angewendeten Brennstoffe nicht unerheblich von einander ab.

Beispielsweise erhielt man auf Friedrichshütte bei Tarnowitz, wo man früher das Werkblei mit 0,094 bis 0,125 % Silber dem Pattinson-Verfahren nach dem Drittelsystem in einer Batterie von 14 Kesseln unterwarf, bei einem Einsatz von 15 t in den dritten oder vierten Kessel, aus 100 G.-Th. Werkblei 84,21 G.-Th. Armblei mit 0,001 % Silber und 12,62 G.Th. Reichblei mit 0,88 % Silber. Der Bleiverlust betrug 3,17 %. An Silber ergab sich gegenüber der Probe (welche  $2\frac{1}{2}$  % Silber zu wenig angiebt) ein Plus von 0,019 %. Der Brennstoffaufwand auf 5 t Urwerkblei betrug 0,811 t Kohlenklein und 16,93 hl Cinder<sup>1)</sup>.

Auf dem Oberharz stellte man früher nach dem Drittelsystem aus Werkblei mit einem durchschnittlichen Silbergehalte von 0,14 % bei Einsätzen von  $12\frac{1}{2}$  t in den dritten Kessel einer Batterie von 13 Kesseln Reichblei mit 0,7 bis 0,8 % Silber und Armblei mit 0,001 % Silber dar. Auf der Lautenthaler Hütte daselbst wurden nach Strauch auf 5 t pattinsonirtes Blei 118 Stück Wasen und 1,365 t Steinkohlen verbraucht.

Nach Gruner beträgt der Bleiverlust bei dem Pattinsoniren mit Handbetrieb 2 % einschliesslich des Raffinirens des Bleis vor dem Pattinsoniren dagegen 3 bis 6 %. Den Brennstoffverbrauch giebt er auf 20 bis 25 % Steinkohlen und Cinder vom Gewichte des Urwerkbleis an.

Auf den sämtlichen Werken des Continents, ausgenommen Freiberg, ist das Pattinson-Verfahren mit Handbetrieb gegenwärtig durch den Zinkprozess verdrängt. In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, welche in der letzten Zeit so grosse Fortschritte in der Verarbeitung des silberhaltigen Bleis gemacht haben, ist dieses Verfahren überhaupt nicht zur Anwendung gekommen.

In Freiberg ist das Pattinson-Verfahren mit dem Zinkprozess combinirt. Diese Combination ist durch den Wismuthgehalt der silberhaltigen

---

<sup>1)</sup> Teichmann, Preuss. Zeitschr. 15, 44.

Bleie vorgeschrieben. Das frühere Pattinson-Verfahren der Entarmung des Bleies auf 0,001 % Silber ist auch dort abgeworfen, indem das Blei gegenwärtig nur auf 0,10 % Silber entarmt und dann mit Hülfe des Zinkprozesses weiter entsilbert wird.

### Das Abzapf-Verfahren.

Bei dem Abzapfverfahren ist die menschliche Arbeitskraft zum grössten Theil durch Maschinenkraft oder durch die directe Kraft von gespanntem Wasserdampf ersetzt. Das Einschmelzen und das Krystallisiren geschieht nicht, wie beim Aushebeverfahren, in dem nämlichen Gefässe, sondern in verschiedenen Gefässen. Je nach der Art des Umrührens der Massen in den Krystallisirgefässen unterscheidet man

1. das mechanische Pattinson-Verfahren, bei welchem das Umrühren der Massen durch Maschinen geschieht und
2. den Rozan-Prozess, bei welchem das Umrühren durch gespannten Wasserdampf geschieht.

### Das mechanische Pattinson-Verfahren.

Die Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens ist in den sechsziger Jahren von Boudehen angegeben und in Rouen und Stolberg eingeführt worden. Dieselbe besteht aus einem oder zwei Einschmelzkesseln und aus dem Krystallisirkessel.

Der Einschmelzkessel liegt in einem höheren Niveau als der Krystallisirkessel und unterscheidet sich nur dadurch von dem gewöhnlichen Pattinson-Kessel, dass er am Boden mit einem durch einen Hebelschieber zu verschliessenden bzw. zu öffnenden Abzapfrohr versehen ist, durch welches das flüssige Blei in den Krystallisirkessel abgelassen werden kann. Sind zwei Einschmelzkessel vorhanden, so liegen dieselben in gleicher Höhe nebeneinander.

Die Einrichtung des Krystallisirkessels ist aus den Figuren 417 und 418 ersichtlich. Derselbe ist ein aus Gusseisen hergestellter stehender Cylinder z von 1,26 m Höhe und 0,94 m Durchmesser, welcher durch die Abhitze von der Feuerung der Einschmelzkessel geheizt wird. Die betreffenden Feuergase gelangen durch den Canal k bei geöffnetem Schieber s unter den Krystallisirkessel. Falls die Feuergase nicht benutzt werden sollen, wird der Canal k durch den Schieber s geschlossen und die Gase werden direct in die Esse geführt.

In dem Krystallisircylinder sind zwei Rührvorrichtungen angebracht, welche sich in entgegengesetzten Richtungen bewegen. Die eine derselben ist ein an einer hohlen stehenden bis zum oberen Ende des Cylinders reichenden Welle w angebrachter, mit kurzen Armen versehener gusseisener Rahmen r. Die zweite Rührvorrichtung ist eine durch die gedachte hohle Welle hindurchgehende, auf dem Boden des Cylinders stehende

massive Welle *m*, an welcher eine Reihe übereinander befindlicher bis nahe an die Peripherie des gedachten Rahmens reichender Rührarme *x* angebracht sind. Beide Wellen werden durch Zahnradgetriebe bewegt. An seinem oberen Ende ist der Cylinder durch einen beweglichen Deckel *y* verschliessbar. Ueber diesem Deckel befinden sich Röhren *i*, durch welche etwaige Bleidämpfe entweichen können. Am Boden des Cylinders befinden

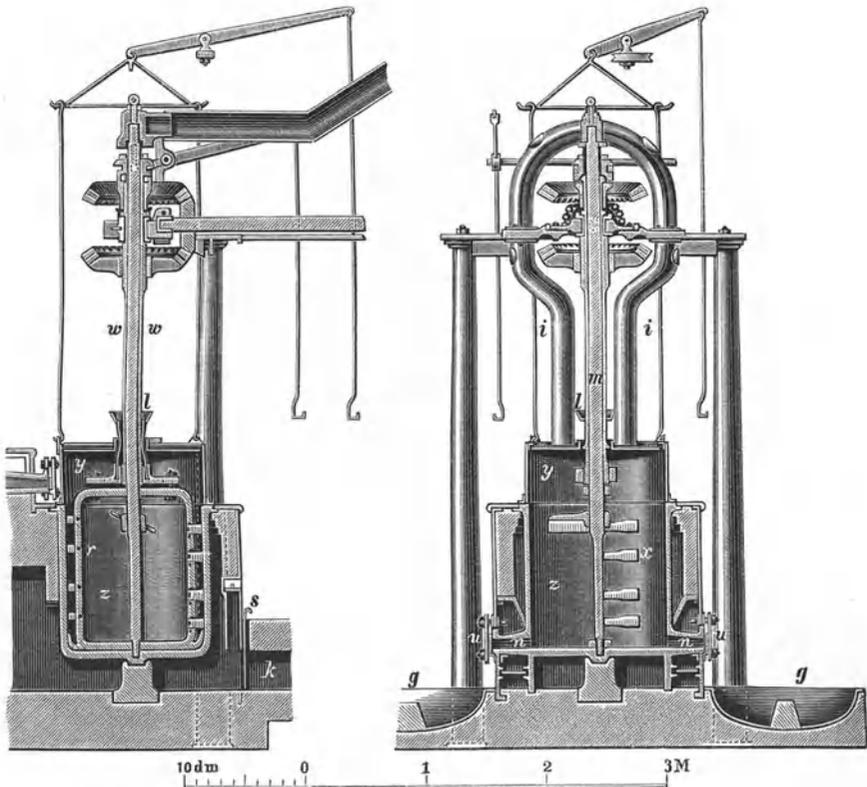


Fig. 417.

Fig. 418.

sich zwei mit Hebelschiebern versehene Rohre *n* zum Ablassen des flüssigen Bleis bzw. der Mutterlaugen in eiserne, mit Ringzapfen versehene Giessformen *g*. Aus diesen Formen wird das erstarrte Blei mit Hilfe eines Krahns herausgehoben und kann durch denselben direct in die Einschmelzkessel eingesetzt werden. Zur Einführung von Kühlwasser auf das Metallbad befindet sich ein mit einer Rinne versehenes Gefäss *l* über dem Deckel des Cylinders.

Der Betrieb wird geführt wie folgt.

Das Blei wird zuerst im Einschmelzkessel verflüssigt und dann nach dem Wegschieben des Hebelschiebers in den durch die Feuergase des Ein-

schmelzkessels erhitzten Krystallisirkessel abgelassen. Ist das geschehen, so werden die Feuergase des Einschmelzkessels durch Herablassen des gedachten Schiebers von dem erhitzten Krystallisirkessel abgesperrt. Um eine raschere Abkühlung zu erzielen, setzt man zu dem Blei im Krystallisir-Cylinder noch eine gewisse Menge ungeschmolzenen Bleis zu. Als dann bedeckt man das Metallbad mit Koksstückchen, setzt das Rührwerk in Bewegung und leitet einen feinen Wasserstrahl auf das Metallbad. Die zur Bewegung des Rührwerks aufzuwendende Kraft muss in dem Maasse, wie das Bad durch Ausscheidung von Krystallen steifer wird, vermehrt werden. Nach 1 bis  $1\frac{1}{4}$  Stunden (bei 10 t Werkblei Einsatz und 4 t Nachsatz) wird das Blei abgezapft. Zu den im Kessel zurückgebliebenen Krystallen setzt man eine der Menge des abgezapften Bleis entsprechende Menge Blei von dem Silbergehalte der Krystalle. Durch dieses im Einschmelzkessel bereit gehaltene flüssige Blei werden die Krystalle ohne besondere Feuerung verflüssigt. Man setzt daher das Rührwerk wieder in Gang und lässt dasselbe so lange umlaufen, bis die Krystallisation den gewünschten Grad erreicht hat. Dann zapft man die Mutterlauge von den Krystallen ab, setzt zu den letzteren wieder die zu einer Kesselfüllung nöthige Menge Blei von gleichem Silbergehalte wie die Krystalle und fährt in dieser Weise fort, bis man Armblei erhält. Das Reichblei wird in der nämlichen Weise behandelt, bis man Mutterlauge von dem gewünschten Silbergehalte erhält.

Es ist selbstverständlich erforderlich, dass bei diesem Verfahren Blei von den verschiedensten Silbergehalten vorräthig gehalten wird, um dasselbe zur Vervollständigung der Kesselfüllungen den Krystallen zusetzen zu können.

Man wendet bei diesem Verfahren in der Regel das Drittelsystem an, indem man  $\frac{2}{3}$  des Einsatzes an Krystallen in den Krystallisirkessel belässt und  $\frac{1}{3}$  Mutterlauge abzapft.

Nach Gruner wurden in Rouen in Frankreich, wo das Verfahren früher in Anwendung stand, bei Einsätzen von 9 und 12 t und bei 8 bis 12 Pferden Betriebskraft in 24 Stunden 10 bis 12 Krystallisationen ausgeführt. Der Silbergehalt des Urwerkbleis betrug 0,04%. Man verbrauchte 15 bis 16% Steinkohlen vom Gewichte des zu entsilbernden Bleis zum Schmelzen und beim ganzen Betriebe einschliesslich der Betriebskraft 25%.

In Holzappel, wo das Verfahren gleichfalls früher im Betrieb stand, stellte man Reichblei von 2,4% Silbergehalt und Armblei von 0,0036% Silbergehalt her.

Das beschriebene Verfahren stellt sich erheblich billiger als das Verfahren mit Handarbeit, dagegen theurer als das Rozan-Verfahren und noch viel theurer als der Zinkprozess. Es ist daher auch durch den letzteren verdrängt worden und wird gegenwärtig wohl kaum noch ausgeführt.

## Der Rozan-Prozess.

Dieses Verfahren, nach seinen Erfindern auch Luce- und Rozan-Prozess genannt, beruht auf der Anwendung von gespanntem Wasserdampf zum Umrühren des Metallbades. Da durch das Einleiten von Wasserdampf in die geschmolzenen Massen das Blei mit der atmosphärischen Luft in vielfache Berührung gebracht wird, so findet auch ein verhältnissmässig rasches Abkühlen desselben und eine Ausscheidung fremder Bestandtheile, soweit dieselbe bei der niedrigen Temperatur des geschmolzenen Bleis überhaupt möglich ist, besonders von Kupfer, statt. Man kann daher gewisse Bleisorten, welche beim gewöhnlichen Pattinson-Verfahren einer Refination bedürfen, direct dem Rozan-Verfahren unterwerfen. Am besten eignen sich für dieses Verfahren Bleisorten mit nicht über  $\frac{2}{3}\%$  Verunreinigungen. Andernfalls ist es besser, dieselben vorher zu raffiniren.

Die bei diesem Verfahren angewendeten Apparate bestehen aus einem oder zwei nebeneinander aufgestellten Einschmelzkesseln und aus einem unter denselben aufgestellten Krystallisirkessel. Die Einschmelzkessel sowohl wie der Krystallisirkessel haben ihre besondere Feuerung. Der Krystallisirkessel ist ähnlich eingerichtet wie der Krystallisirkessel beim mechanischen Pattinsoniren, nur hat er anstatt des Rührwerks ein Dampfleitungsrohr, welches am Boden in denselben eingeführt ist. Die Spannung des eingeführten Wasserdampfes beträgt gegen drei Atmosphären.

Die Einrichtung des Apparates, wie er zu St. Louis les Marseille bei Marseille in Anwendung steht, ist aus den Figuren 419 und 420 ersichtlich. C ist der durch die Rostfeuerung E geheizte Schmelzkessel, welcher 9 bis 10 t Blei fasst. k ist der bis 16 t Blei fassende Krystallisirkessel, welcher durch die Rostfeuerung r geheizt wird. c ist das mit einem Schieberverschluss versehene Ablassrohr des Einschmelzkessels, durch welches das geschmolzene Blei in den Krystallisirkessel abgelassen wird. v ist das Rohr zum Einleiten von Wasserdampf in den Krystallisirkessel. Zur besseren Vertheilung des Wasserdampfes im Metallbade ist über der Mündung des Rohres eine Gusseisenplatte p festgeschraubt. Das Ablassen der Mutterlauge aus dem Krystallisirkessel geschieht durch die beiden mit Schieberverschluss versehenen Rohre y. Durch dieselben fliesst das Blei in die mit Ringzapfen versehenen Pfannen P. Aus denselben wird das Blei mittelst eines Krahn's ausgehoben und erforderlichen Falles in den Einschmelzkessel eingesetzt. Auf dem Krystallisirkessel befindet sich ein aus einzelnen Segmenten bestehender Deckel t. Die Segmente desselben lassen sich einzeln abheben, so dass man in der Lage ist, den Verlauf des Processes beobachten und die sich bildenden Ansätze losstossen zu können.

Die Einrichtung des zu Przi Bram in Böhmen in Anwendung stehenden Apparates ist aus den Figuren 421, 422 und 423 ersichtlich. A ist

der im schachtförmigen Heizraume R auf Mauerfüßen x x und auf der ringförmigen Mauer y ruhende 20 t Blei fassende Krystallisirkessel. Ueber demselben befinden sich zwei Einschmelzkessel B, in welchen das zu entsilbernde Blei in Mengen von je 7 t eingeschmolzen wird. Das eingeschmolzene Blei wird aus diesen Pfannen in den Entsilberungskessel eingeführt. Zu diesem Zwecke werden dieselben mit Hilfe eines Krahns so

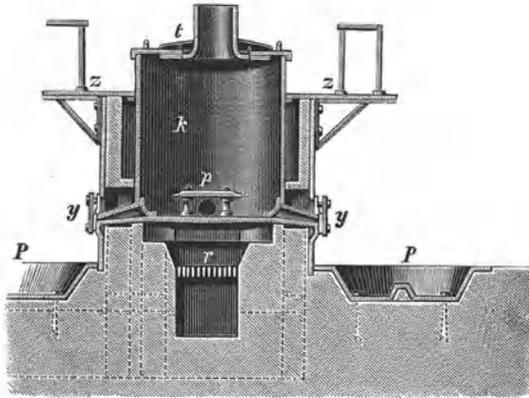


Fig. 419.

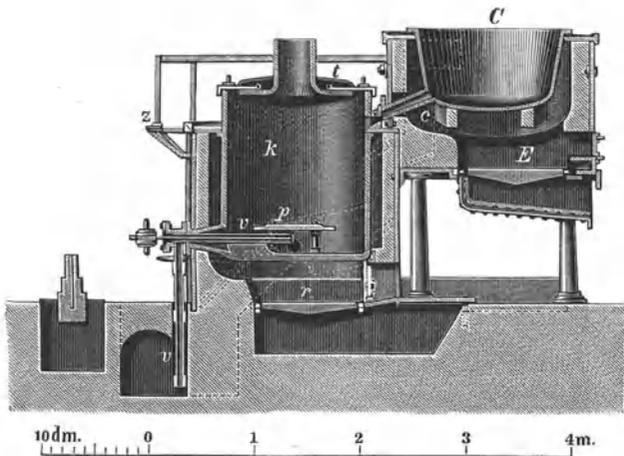


Fig. 420.

gekippt, dass das Blei durch die Rinne m in den gedachten Kessel fließt. k ist der Rost, dessen Feuergase den Boden und die Seitenwände des Kessels unterhalb der ringförmigen Eisenplatte n umspülen und dann in den Canal o fallen. Der über der Platte n befindliche Theil des Kessels wird durch die Feuergase, welche zur Heizung der Einschmelzkessel gedient haben, erhitzt. Dieselben ziehen von den Rosten l unter die Ein-



Dieselbe ist mit einem Mantel, gleichfalls aus Eisenblech, umgeben. In den hierdurch gebildeten Raum zwischen beiden Mänteln kann man nach dem Ausziehen des Schiebers  $q'$  (Fig. 422 rechte Ecke oben) Feuergase einlassen. Dieselben erhitzen den inneren Mantel derartig, dass die Ansätze von Blei, welche durch den Wasserdampf gegen denselben geschleudert worden sind, abschmelzen und in das Bleibad zurückfließen. Die Feuergase ziehen durch das Rohr  $z$   $c$  in den Canal  $y$  bzw. in den Essencanal.

Das Ablassen der Mutterlauge geschieht durch die beiden mit Schiebern (Frictionsplatten) versehenen Rohre  $h$ , welche während des Ablassens des Bleis durch die Feuerungen  $i$  und  $i'$  geheizt werden.

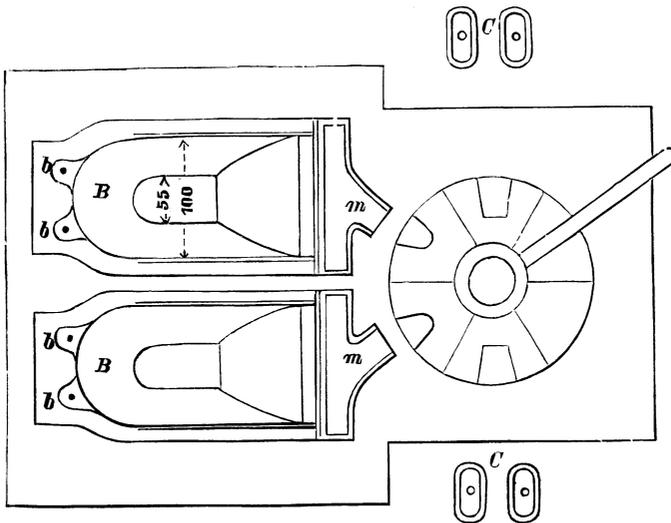


Fig. 423.

Man wendet beim Rozan-Prozess gewöhnlich das Drittsystem in gleicher Weise wie beim mechanischen Pattinsoniren an und erhält Reichblei mit 1,6 bis 2% Silber und Armblei mit 0,001 bis 0,003% Silber.

Die Ausführung des Prozesses geschieht wie folgt.

Das Blei wird im Einschmelzkessel eingeschmolzen, von den Schlickern gereinigt und dann in den Krystallisirkessel abgelassen, in welchem durch einen Dampfstrahl von 3 Atmosphären Spannung das flüssige Blei mit den Krystallen, welche von der vorigen Operation im Kessel vorhanden sind, gehörig vermischt wird, so dass dieselben rasch verflüssigt werden. Nach der Verflüssigung der Masse lässt man die Krystallisation eintreten, indem man das Feuer unter dem Kessel wegnimmt und einen feinen Wasserstrahl auf das Metallbad leitet. Sobald sich  $\frac{2}{3}$  der Masse an Krystallen ausgeschieden haben, entfernt man die Oxydschicht von der Oberfläche des Metallbades und zapft das ange-

reicherte Blei ab. In dem Einschmelzkessel hat man unterdessen soviel Blei von dem Silbergehalte der Krystalle eingeschmolzen, dass man durch Ablassen desselben zu den Krystallen wieder eine volle Kesselfüllung erhält. Man setzt nun diese Operation so lange fort, bis man Armblei erhält. Auch hier ist man gezwungen, sich durch besondere Krystallisationen die erforderlichen Mengen von Zusatzblei von verschiedenen Silbergehalten zu erzeugen.

Der Prozess steht bzw. stand in Anwendung in England (New-Castle), in Frankreich (St. Louis les Marseille), Spanien (Cartagena), in Böhmen (Przibram), in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika zu Eureka, Staat Nevada.

In St. Louis les Marseille wurden spanische Bleie mit  $\frac{3}{4}\%$  Verunreinigungen (darunter  $\frac{1}{2}\%$  Antimon) ohne vorgängiges Raffinieren des Bleis bis auf  $1,8\%$  Silber angereichert. Griechische Bleie mit  $5\%$  Verunreinigungen ( $2,5\%$  Sb,  $1\%$  As,  $0,5\%$  Cu) sowie Bleie von Pontgibaud mit  $3,2\%$  Sb,  $0,3\%$  Cu und viel Arsen bedurften einer vorgängigen Raffination und liessen nur eine Anreicherung auf  $1,6\%$  Silber zu. Im Durchschnitte wurden mit Blei von  $0,1230\%$  Silbergehalt bei einem Einsatz von 13 bis 16 t in 24 Stunden 13 Operationen ausgeführt und 6 bis 7 t Kaufblei mit  $0,001$  bis  $0,002\%$  Silbergehalt erzeugt. Für eine Operation wurden 120 kg Kohlen verbraucht und zwar 92 kg unter den Kesseln und 28 kg für die Erzeugung des Dampfes. Auf 1 t Blei wurden 200 kg Oxyde gebildet. Dieselben schieden sich theils auf der Oberfläche des Metallbades aus, theils wurden sie von dem Wasserdampf fortgerissen und in Condensationskammern aufgefangen. Diese Oxyde bestanden hauptsächlich aus Bleioxyd. Der Bleiverlust betrug  $2,1\%$ , der Silberverlust  $1,5\%$  gegen die Probe. Die Gesamtkosten pro t Blei betragen 25,85 Fr. Beim Pattinsoniren mit Handbetrieb betrug der Bleiverlust  $3\%$ , der Silberverlust  $1,5\%$ ; die Gesamtkosten pro t Werkblei betragen hier 46,54 Fr.

In Przibram in Böhmen wird das Werkblei zur Entfernung des bis  $0,10\%$  betragenden Kupfergehaltes vor dem Pattinsoniren gesaigert. Der Krystallisirkessel fasst 20 t Blei, die beiden Einschmelzkessel je 7 t. In 24 Stunden werden 6 bis 7 Operationen ausgeführt. Das Einschmelzen des Bleis erfordert 3 Stunden Zeit, das Krystallisiren 1 Stunde. Man erhält Reichblei mit  $1,3\%$  Silber und Armblei mit  $0,001\%$  Silber. Auf 100 Theile zu verarbeitenden Werkbleis werden 20 Theile Steinkohlen verbraucht. Das Armblei hält noch Antimon zurück und wird deshalb einer Raffination im Flammofen unterworfen.

Von 100 Gew.-Th. Werkblei erhält man:

42,99	Gew.-Th.	Reichblei
44,76	-	Armblei
3,02	-	Bleidreck
9,94	-	Krätzen
0,46	-	Flugstaub.

Vom Bleigehalte des Werkbleis gehen in

das Reichblei	42,58	%
das Armblei	45,01	%
den Bleidreck	3,03	%
die Krätzen	8,04	%
den Flugstaub	0,35	%

Der Silbergehalt des Werkbleis vertheilt sich in Prozenten auf die verschiedenen Producte wie folgt:

Reichblei	97,36	%
Armblei	0,17	%
Bleidreck	3,03	%
Krätzen	8,04	%
Flugstaub	0,35	%

Der Rozan-Prozess ist die billigste Art des Pattinsonirens und ist daher sowohl dem Pattinsoniren mit Handbetrieb als auch dem mechanischen Pattinsoniren vorzuziehen. Die Arbeitslöhne und der Brennstoffverbrauch sind viel geringer als beim gewöhnlichen Pattinsoniren und geringer als beim mechanischen Pattinsoniren. Auch ist die Menge der Schlicker und Krätzen geringer als bei den gedachten beiden Prozessen. Nach Cookson<sup>1)</sup> betragen die Ausgaben für Löhne nur 20 % und für Brennstoff 40 % dieser Ausgaben des Pattinson-Prozesses mit Handbetrieb. Dabei beträgt die Menge der erzeugten Krätzen nur 33 % der bei dem Prozess mit Handbetrieb erzeugten Krätzen.

### Der Zinkprozess.

Schmilzt man silberhaltiges Blei ein, legt auf das geschmolzene Blei eine gewisse Menge Zink ( $1\frac{1}{2}$  bis 2 % von dem Gewichte des Bleis), erhitzt dann das Metallbad bis zum Schmelzen des Zinks und rührt das geschmolzene Zink gleichmässig in das Metallbad ein, so scheidet sich, sobald man die Temperatur erniedrigt, auf der Oberfläche des Metallbades eine schaumige Kruste aus. Dieselbe ist ein leichter als das geschmolzene Blei erstarrendes Legirungsgemisch von Blei, Zink und Silber, welches den Gesamtsilbergehalt aus dem silberhaltigen Blei in sich aufgenommen

<sup>1)</sup> Engin. and Min. Journal v. 12. April 1879.

hat. Dasselbe kann ohne Schwierigkeiten von dem nun silberfreien Metallbade entfernt werden.

Nach einer grossen Zahl von jahrelang hindurch ausgeführten Versuchen von Roessler und Edelmann löst geschmolzenes Blei Zink und geschmolzenes Zink Blei auf, und zwar umsomehr, je höher die Temperatur ist. Ist nun mehr Zink bzw. Blei vorhanden, als der Aufnahmefähigkeit des einen Metalles für das andere bei der betreffenden Temperatur entspricht, so scheidet sich der Ueberschuss des betreffenden Metalles aus. Die Experimentatoren fanden, dass bei Temperaturen zwischen  $350^{\circ}$  und  $650^{\circ}$  das Blei zwischen 0,6 und 3% Zink aufzunehmen im Stande ist, während das Zink 1,7 bis 5,6% seines Gewichtes an Blei aufnehmen kann. Sie erhielten beim Zusammenschmelzen von 100 kg Blei und 10 kg Zink bei

$350^{\circ}$	:	99,9 kg Blei mit 0,6 kg Zink und 9,4 kg Zink mit 0,1 kg Blei
$450^{\circ}$	:	99,8 - - - 1 - - - 9 - - - 0,2 - -
$550^{\circ}$	:	99,7 - - - 2 - - - 8 - - - 0,3 - -
$650^{\circ}$	:	99,6 - - - 3 - - - 7 - - - 0,4 - -

Ferner fanden sie den Schmelzpunkt einer Legirung von

90 Zink und 10 Silber zu $450^{\circ}$
80 - - 20 - - $550^{\circ}$
70 - - 30 - - $650^{\circ}$

Hiernach bleiben beim Einrühren von Zink in silberhaltiges Blei immer 0,6% Zink an das Blei gebunden und scheiden sich beim Erkalten des Metallbades nicht aus, während der Rest des Zinks mit dem Silber und einem gewissen Theile von Blei an die Oberfläche tritt.

Aus dem Legirungsgemisch lässt sich das Zink durch Destillation, durch Oxydation, durch Verschlackung vollständig entfernen, so dass nur Silber und Blei zurückbleiben, während sich andererseits aus dem ent-silberten Blei das Zink durch Oxydation entfernen lässt.

Man ist daher in der Lage, durch den Zinkprozess das silberhaltige Blei in einen silberreichen und in einen silberarmen Theil zerlegen zu können.

Die Anreicherung des Silbers im Blei treibt man gewöhnlich nicht über 12% Silbergehalt, während man die Entarmung des Bleis an Silber auf 0,0005% Silbergehalt des Armbleis bringt. Nun ist es aber auch nach den neuerlichen Entdeckungen von Roessler und Edelmann möglich geworden, den grössten Theil des Silbers im silberhaltigen Blei mit Hülfe des Zinkprozesses in eine Zinksilber-Legirung mit nur wenig Blei überzuführen und aus derselben mit Hülfe von Schwefelsäure oder mit Hülfe der Elektrolyse das Silber zu gewinnen. Dieser Prozess wird weiter unten nach Darlegung der Anreicherung des Silbers im Blei mit Hülfe des Zinkprozesses besprochen werden.

Das Princip des Zinkprozesses wurde 1842 von Karsten festgestellt. Indess gaben die Versuche, dasselbe zur Trennung von Blei und Silber im Grossen nutzbar zu machen, lange Zeit hindurch kein befriedigendes Ergebniss. Einerseits wollte es nicht gelingen, das Silber ohne grosse Metallverluste aus dem Legirungsgemisch von Zink, Blei und Silber zu gewinnen, andererseits liess sich das vom entsilberten Blei zurückgehaltene Zink nur mit grossen Kosten und Schwierigkeiten aus dem Blei entfernen. Nachdem zuerst Parkes (1850 bis 1852) den Zinkprozess in England im Grossen zur Ausführung gebracht hatte, folgten in der zweiten Hälfte der sechziger Jahre die Hüttenwerke der Eifel (Rheinland), nachdem sie die oben dargelegten Hindernisse glücklich überwunden hatten. Von hier aus nun hat sich der Zinkprozess seit Ende der sechziger Jahre Bahn gebrochen und in Folge seiner Vorzüge den Pattinson-Prozess fast vollständig verdrängt. Die Vorzüge desselben vor dem Pattinson-Prozess sind ein höheres Silber- und Bleiausbringen, ein rascherer Verlauf des Prozesses, so dass man schneller zu Handelsblei kommt, die Erzeugung eines reineren Handelsbleis und die Erzielung eines an Silber höher angereicherten Bleis, ein geringerer Brennstoffverbrauch und weniger Bedienungsmannschaft.

Beim Zinkprozess entarmt man das silberhaltige Blei bis auf 0,0005%, beim Pattinson-Prozess dagegen nur bis auf 0,002%. Das Reichblei bringt man beim Zinkprozess ohne Schwierigkeit bis auf 12% und mehr Silbergehalt, beim Pattinson-Prozess dagegen nicht über  $2\frac{1}{2}\%$  Silber.

Von den Körpern, welche im Blei enthalten sind, geht das Kupfer beim Zinkprozess vollständig an das Zink über. Es ist daher ein besonderer Vorzug des Zinkprozesses, dass er kupferfreies oder nur sehr geringe Mengen Kupfer enthaltendes Handelsblei liefert.

Das Gold geht vollständig an das Zink über und sammelt sich mit dem Kupfer in dem zuerst zugesetzten Zink an. Es ist daher möglich, beim Zusatz einer verhältnissmässig geringen Menge Zink zum Werkblei den Goldgehalt des silberhaltigen Bleis mit einer verhältnissmässig geringen Menge Silber in der sich zuerst ausscheidenden Kruste des Legirungsgemisches anzusammeln und die letztere auf güldisches Silber zu verarbeiten.

Nickel und Kobalt gehen gleichfalls in das Zink über.

Antimon verbleibt beim Blei. Wenn es in grösseren Mengen vorhanden ist, hält es Silber im Blei zurück. In Mengen bis 0,7% indess ist es ohne Nachtheil für den Zinkprozess.

Arsen und Zinn verbleiben gleichfalls beim Blei. Das Arsen verzögert die Entsilberung und verhindert eine gute Trennung des silberhaltigen Legirungsgemisches von dem Blei.

Wismuth verbleibt beim Blei.

Tellur<sup>1)</sup> Platin<sup>2)</sup> und Palladium gehen in das Zink.

<sup>1)</sup> Heberlein, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1895 S. 42.

<sup>2)</sup> Hofman l. c. S. 430.

Hiernach veranlassen Kupfer, Nickel und Kobalt, da sie an das Zink gehen, einen hohen Verbrauch an diesem Metalle, während Antimon, Arsen und Zinn, da sie im Blei verbleiben, die Reinigung desselben nach erfolgter Entsilberung vertheuern und erschweren. Es ist daher erforderlich, Bleisorten, welche grössere Mengen dieser verunreinigenden Elemente enthalten, vor dem Zinkprozess zu reinigen. Bleisorten, welche nur geringe Mengen von Kupfer und bis 0,7% Antimon enthalten, bedürfen keiner vorgängigen Reinigung, indem das Kupfer während des Entsilberns durch das Zink entfernt wird und das Antimon sich nach erfolgter Entsilberung durch ein oxydirendes Schmelzen mit dem Zink, welches das Blei bei der Entsilberung aufgenommen hat, entfernen lässt.

Das Wismuth, welches beim Blei verbleibt, lässt sich nicht durch Saigern oder Raffiniren aus dem Blei entfernen, da es weder, wie das Kupfer, schwer schmelzbare Legirungen mit dem Blei bildet, noch, wie Arsen, Antimon, Zinn, durch Oxydation aus dem Blei zu entfernen ist. Die Entfernung desselben aus dem silberhaltigen Blei ist nur möglich durch Zerlegung des Werkbleis mit Hülfe des Pattinson-Prozesses in einen silberreichen treibwürdigen Theil und in einen silberärmeren Theil. Das Wismuth hat nämlich die Eigenschaft, bei dem Pattinson-Verfahren sich verhältnissmässig schnell in dem silberreicheren Theile des Bleis anzusammeln, so dass das Werkblei bei der Abnahme des Silbergehaltes bis zu einer gewissen Grenze wismuthfrei ist. Diese Grenze ist bei dem Freiburger Blei, welches mit 0,4 bis 0,8% Silber in den Pattinson-Prozess eintritt, bei 0,1% Silber erreicht. Man verbindet deshalb in Freiberg im Interesse der Reinigung des Bleis sowohl als zum Zwecke der Wismuthgewinnung den Pattinson-Prozess mit dem Zinkprozess.

Die Anreicherung des Silbers im Blei durch den Zinkprozess zerfällt in zwei Hauptoperationen, nämlich

1. die Zerlegung des silberhaltigen Bleis in silberarmes Blei und in ein Legirungsgemisch von Blei, Zink und Silber,
2. die Verwandlung des Legirungsgemisches in silberreiches Blei.

### **1. Die Zerlegung des silberhaltigen Bleis in silberarmes Blei und in ein Legirungsgemisch von Blei, Zink und Silber.**

Bei unreinen Werkbleien geht der Zerlegung des silberhaltigen Bleis in silberarmes Blei und in ein Legirungsgemisch von Blei, Zink und Silber ein Raffiniren des Bleis voraus.

Das entsilberte Blei muss unter allen Umständen zur Entfernung des Zinks und, falls es antimonhaltig war, auch zur Entfernung des Antimons raffinirt werden.

Das bei der Zerlegung des silberhaltigen Bleis erhaltene Legirungsgemisch ist noch mit einem erheblichen Theile Blei gemischt. Vor der

weiteren Verarbeitung desselben sucht man ihm daher durch Saigerung einen grossen Theil des Bleigehaltes zu entziehen.

Diese verschiedenen Operationen: das Raffiniren des silberhaltigen Bleis, die eigentliche Entsilberung desselben, das Aussaigern von Blei aus dem Legirungsgemisch und das Raffiniren (Entzinken) des entsilberten Bleis, verbindet man im Interesse der Ersparung von Transportkosten derartig mit einander, dass sie in einem System zusammenhängender Apparate ausgeführt werden, durch welche das Blei in flüssigem Zustande hindurchgehen kann, ohne dass, abgesehen von dem Einbringen desselben in den ersten Apparat, eine Hebung deselben erforderlich ist.

Das Raffiniren des Werkbleis, bzw. bei hohem Kupfergehalte das dem Raffiniren vorhergehende Saigern, wird, wie S. 578 des Näheren dargelegt ist, in Flammöfen ausgeführt. Die eigentliche Entsilberung geschieht in Kesseln aus Gusseisen, seltener aus Gusstahl. Das Aussaigern des Bleis aus dem Legirungsgemisch wird in Kesseln oder Pfannen aus Gusseisen vorgenommen, während das Raffiniren des entsilberten Bleis, wie bereits beim Blei dargelegt worden ist, in Flammöfen oder in Kesseln aus Gusseisen oder Gusstahl geschieht.

Im Interesse der Ersparung von Transportkosten ist es nun am besten, die gedachten Apparate terrassenförmig untereinander zu legen. Falls ein Raffiniren des Werkbleis erforderlich ist, wird man den Raffinir-Ofen auf die oberste Stufe der Terrasse setzen. Auf die nächst untere Stufe wird man die Entsilberungskessel und Saigerkessel legen, auf der weiteren Stufe nach unten wird man die Flammöfen oder Kessel zum Raffiniren des entsilberten Bleis aufstellen. Eine Stufe tiefer wird man die Kessel zur Aufnahme des entsilberten Bleis anbringen und auf einer noch tieferen Stufe die Formen, in welche das Blei abgehebert wird, aufstellen.

Die Einrichtung einer nach diesen Grundsätzen errichteten Anlage, wie sie in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, wo unreine Bleie dem Zinkprozess unterworfen werden, die Regel bildet, mit 30 Kesseln ergibt sich aus den nachstehenden Figuren 424 und 425<sup>1)</sup>

a sind die Raffiniröfen für das Werkblei, b auf die der nächst tieferen Stufe aufgestellten Entsilberungskessel mit den daneben liegenden Saigerkesseln c und den Kesseln d zur Aufnahme des ausgesaigerten Bleis, e die Öfen für das Raffiniren des entsilberten Bleis, f die Kessel zur Aufnahme des entsilberten Bleis; g ist der Raum, in welchem die Formen für das Blei aufgestellt sind, (Lead Pit) und h ist der Raum zum Verwiegen des Handelsbleis. Die Zufuhr des zu entsilbernden Bleis erfolgt auf dem Schienengeleise i, die Abfuhr des entsilberten Bleis auf dem Schienengeleise k.

Anstatt in Flammöfen wird auch das Raffiniren des entsilberten Bleis

<sup>1)</sup> The Metallurgy by Lead H. O. Hofman. p. 431.



ohne Weiteres als Anstalten für die Ausführung des Zinkprozesses benutzt. Die Grösse der Kessel schwankt zwischen  $12\frac{1}{2}$  und 55 t Fassungskraft für Werkblei. Auf dem Continente geht man gewöhnlich nicht über 30 t, während in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika die Kessel nicht unter 30 t Fassungsraum erhalten. Man hat dort auch Kessel von elliptischer Gestalt gegossen, wie auf der Entsilberungsanstalt der Omaha and Grant Smelting and Refining Company zu Omaha, Staat Nebraska. Dieselben fassen 48 t Einsatz. Von anderen grösseren Kesseln mit kreisrundem Horizontalquerschnitt seien erwähnt die neueren Kessel auf den Balbach works bei Newark, Staat New-Jersey, mit 50 t Einsatz, zu Cheltenham bei St. Louis mit 38 t Einsatz, auf den National works bei Chicago mit 35 t Einsatz, auf den Werken bei Pittsburg mit 50 t Einsatz. Auf dem Continente besitzen die Kessel meistens 20 t Einsatz, in Hoboken bei Antwerpen 50 t.

Die Kessel mit grösseren Einsätzen sind den Kesseln mit kleineren Einsätzen vorzuziehen, da man bei Anwendung derselben an Brennstoff und ganz besonders an Arbeitslohn spart. Eine Kesselfüllung von 30 t dürfte bei etagenförmiger Anordnung der Kessel eine gute Mitte halten. Soll das entsilberte Blei in Kesseln durch Wasserdampf raffiniert werden, so geht man mit der Fassungskraft des Kessels nicht über 25 t hinaus.

Die Tiefe der Kessel macht man 0,914 bis 1 m tief, während der Durchmesser von der Fassungskraft derselben abhängt. Beispielsweise hat ein Kessel von 30 t Fassungskraft eine Tiefe von 1 m und einen lichten Durchmesser in seinem obersten Theile von 2,692 m. Ein elliptischer Kessel von 55 t Fassungskraft ist 0,990 m tief, 3,657 m i. L. lang und 2,133 m i. L. weit. Die Eisenstärke der Kessel hat man wohl am Boden grösser als im oberen Theile gemacht — beispielsweise am Boden 0,050 bis 0,0635 m, im oberen Theile 0,038 bis 0,050 m —, gegenwärtig dagegen macht man sie gewöhnlich in allen Theilen gleich stark und geht selten über 0,038—0,040 m Dicke. Zur Zeit ist eine gleichmässige Stärke von 0,038 m die am meisten angewendete. Kessel von dieser Stärke halten bei fortwährendem Betriebe 1— $1\frac{1}{2}$  Jahre, vorausgesetzt, dass sie nur zur Entsilberung dienen und nicht höheren Temperaturen ausgesetzt werden. Dienen sie auch zum Raffinieren des entsilberten Bleis, so ist ihre Dauer bei unreinen Bleisorten eine sehr beschränkte (30 bis 60 Einsätze).

Kessel aus Gussstahl wendet man nur an, wenn auch das Raffinieren des entsilberten Bleis in denselben ausgeführt wird, z. B. zu Friedrichshütte in Oberschlesien. Dasselbst halten Kessel aus Tiegelstahl (Entsilbern und Raffinieren des entsilberten Bleis) 250 bis 270 Einsätze, Kessel aus Martinstahl 120 bis 150 Einsätze aus. Diese ausserordentliche Dauerhaftigkeit der Stahlkessel ist auf anderen Hüttenwerken (z. B. zu Hoboken bei Antwerpen) nicht erreicht worden und dürfte durch die Natur des Friedrichshütter Werkbleis, welches nur einen sehr geringen Antimongehalt hat, bedingt sein.

Die Einmauerung der Kessel ist bereits beim Raffinieren des Bleis und beim Pattinson-Verfahren (S. 657) durch Figuren erläutert worden.

Die genauere Einrichtung eines Kessels mit Feuerung, wie er auf der Lautenthaler Hütte im Oberharz in Anwendung stand, ist aus den Figuren 426 bis 429 ersichtlich. In den Kesseln dieser Art, welche in einer Ebene angeordnet sind, wurden nur  $12\frac{1}{2}$  t auf ein Mal entsilbert.

Die stufenförmige Anordnung der Entsilberungs- und Raffinir-Apparate ist aus den nachstehenden Figuren 430 bis 433, welche die Freiburger Anlage darstellen, ersichtlich.

Die beiden Entsilberungskessel a liegen mit den zwischen ihnen befindlichen Saigerkesseln b in einer Ebene. Erstere besitzen 1,89 m oberen

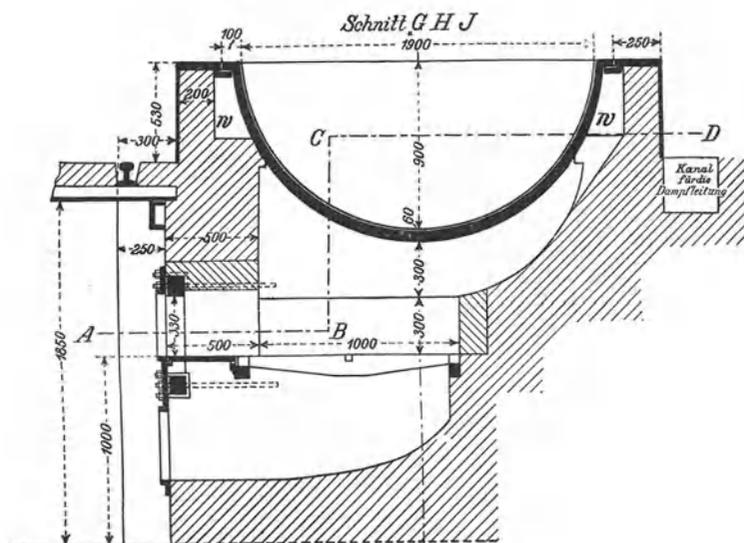


Fig. 426.

Durchmesser, 1 m Tiefe und fassen je 20 t Werkblei. Die halbkugelförmigen Saigerkessel besitzen 0,55 m Halbmesser. Unter den Entsilberungskesseln liegt der Raffinirofen c zum Entzinken des entsilberten Bleis, welches letztere vermittelt eines Hebers in den Raffinirofen abgelassen werden kann. Dieser Ofen hat 3 m Länge, 2 m Breite und 0,45 m Tiefe. Der Heerd desselben ist aus Chamotte hergestellt und liegt 2 m unter dem Rand der Entsilberungskessel. Unter dem Flammofen befindet sich ein gusseiserner Stichkessel d von 1,90 m oberem Durchmesser und 1 m Tiefe, in welchen das entzinkte Blei durch einen mittelst eines Kegelventils verschliessbaren Rohrstopfen abgelassen wird.

#### Betrieb der Entsilberung.

Bedarf das silberhaltige Blei vor der Entsilberung des Raffinirens, so wird es aus dem über den Entsilberungskesseln stehenden Raffinirofen

in den Kessel abgelassen. Der letztere muss bis zu einem gewissen Grade angewärmt und vorher mit Kalkmilch bestrichen sein, um die silberhaltigen Krusten, den sogen. Zinkschaum, welcher sich an den Wänden angesetzt hat, leicht entfernen zu können. Das Blei wird aus dem Raffinierofen abgestochen oder abgehebert. Im ersteren Falle lässt man es in eine Rinne

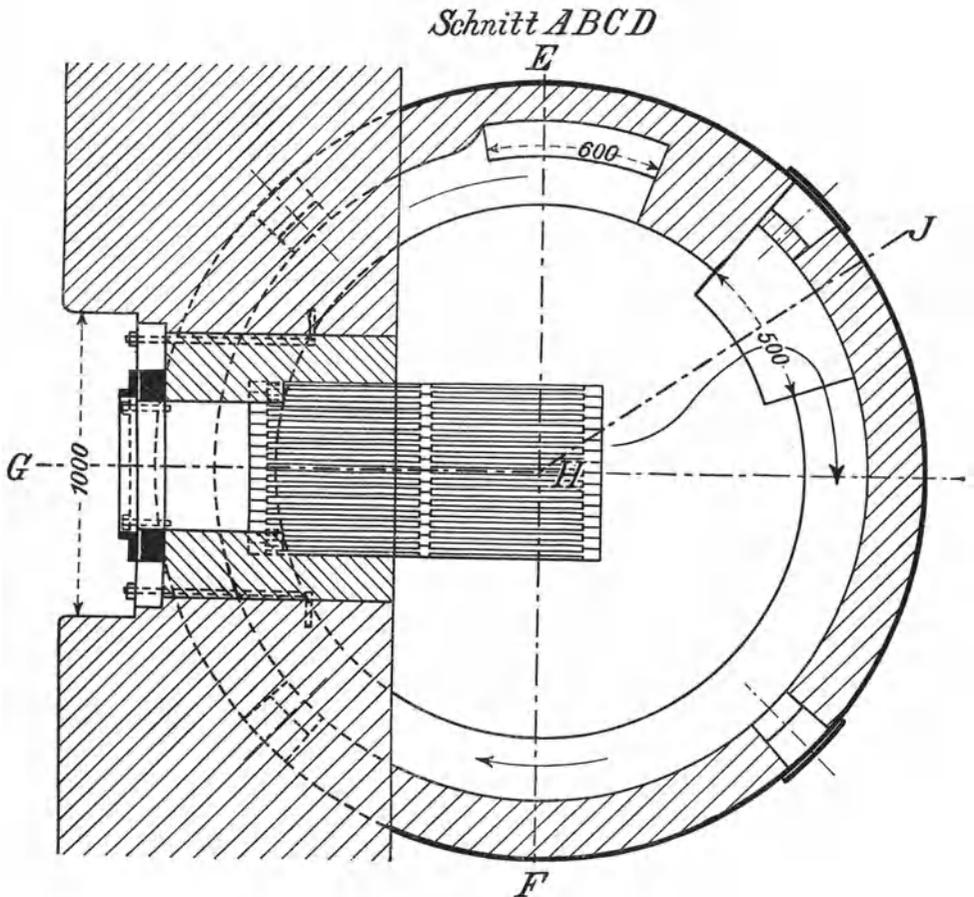


Fig. 427.

aus Gusseisen und aus der letzteren in ein im Kessel aufrecht stehendes Rohr aus Gusseisen fließen, eine Einrichtung, durch welche die Bildung von Krätzen beschränkt wird. Die Krätzen, welche sich auf der Oberfläche des Metallbades im Kessel bilden und welche abgezogen werden, machen ungefähr  $1\%$  des Werkbleis aus.

Ist ein Raffinieren des Werkbleis nicht erforderlich, so wird dasselbe in den Entsilberungskessel eingesetzt und eingeschmolzen. Nach

dem Einschmelzen werden die auf der Oberfläche des Metallbades ausgeschiedenen Krätzen (Schlicker) entfernt und dann beginnt, ebenso wie bei dem vorher raffinierten, in den Entsilberungskessel abgelassenen Werkblei, die Behandlung der geschmolzenen Massen mit Zink. Bei silber-

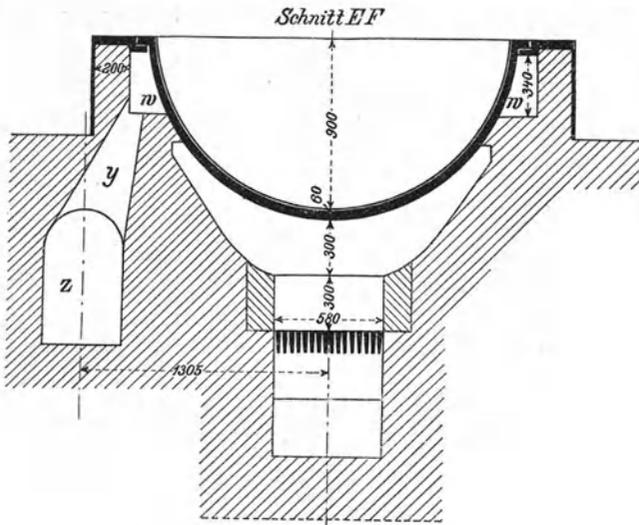


Fig. 428.

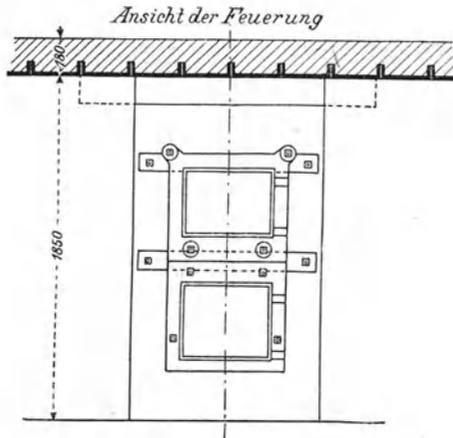


Fig. 429.

armem Blei ist eine zweimalige Behandlung mit Zink erforderlich, während bei silberreichem Blei gewöhnlich eine dreimalige, bei einem Goldgehalte desselben auch wohl eine vier- bis fünfmalige Behandlung mit diesem Metalle vorgenommen wird.

Die Gesamtmenge des zur Entsilberung zu verwendenden Zinks richtet sich nach dem Silbergehalte des Werkbleis und ist um so grösser, je höher der Silbergehalt ist. Bei silberarmem Blei verbraucht man ver-

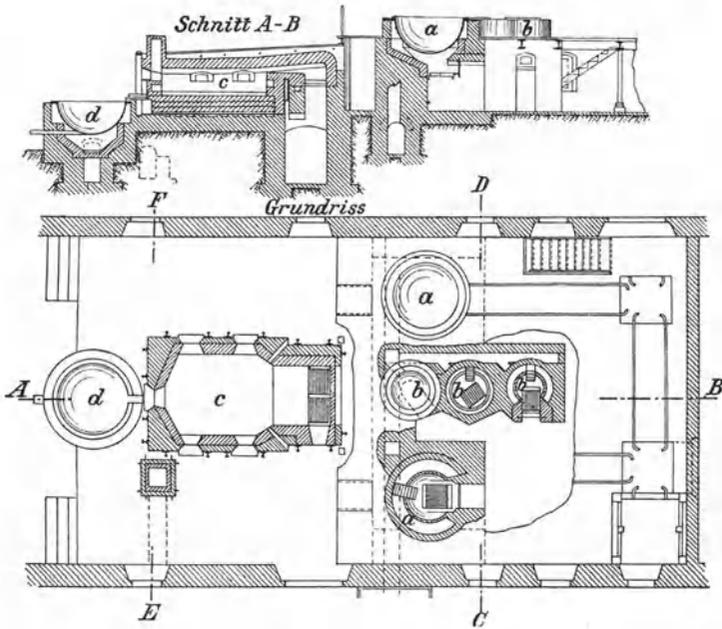


Fig. 430 und 431.

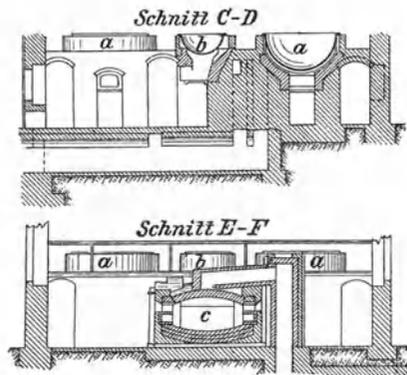


Fig. 432 und 433.

hältnissmässig mehr Zink als bei silberreichem Blei, weil ja das Blei immer erst 0,6% Zink aufnimmt, welche nicht entsilbernd wirken, sondern von dem Blei festgehalten werden.

Nach Illing<sup>1)</sup> beträgt die Menge des zuzusetzenden Zinks in Procenten von dem Gewichte des eingesetzten Werkbleis bei einem Silbergehalte desselben von

0,025 %	=	1 1/4 %	des Werkbleis
0,050 -	=	1 1/3 -	- -
0,100 -	=	1 1/2 -	- -
0,150 -	=	1 2/3 -	- -
0,300 -	}	=	2 - - -
0,400 -			

Nach Junge<sup>2)</sup> berechnet sich der Zinkverbrauch (wie im vorigen Falle ohne Berücksichtigung des bei der Destillation wiedergewonnenen Zinks) in Procenten von dem Gewichte des eingesetzten Werkbleis bei einem Silbergehalte desselben von:

0,0963 %	=	1,34 %	von dem Gewichte des eingesetzten Werkbleis
0,3825 -	=	1,84 -	- - - - -
0,508 -	=	1,96 -	- - - - -
0,84 -	=	2,45 -	- - - - -

Ausser von dem Silbergehalte hängt die Gesamtmenge des bei der Entsilberung zuzusetzenden Zinks auch von dem Kupfer- und Goldgehalte des Werkbleis ab.

Bei jeder Werkbleisorte wird man die Menge des zu einer Kesselfüllung zuzusetzenden Zinks, sowie die Zahl und Grösse der Portionen des Zinks leicht durch Versuche ausfindig machen und auf Grund derselben eine Tabelle für Bleisorten von verschiedenen Gehalten an Kupfer, Silber und Gold aufstellen können.

Es ist erforderlich, nur reines Zink zur Entsilberung zu verwenden. Unreines Zink und Abfallzink haben sich trotz ihres niedrigeren Preises in keiner Hinsicht bewährt, indem dadurch die Entsilberung verzögert und bis zum vierfachen Betrage von reinem Zink verbraucht wird.

Sind Kupfer und Gold in dem Werkblei vorhanden, so gehen diese Metalle vor dem Silber und sogar vor der Sättigung des Bleis mit Zink (0,6%) in das Zink über. Beispielsweise erfordern nach Hofman<sup>3)</sup> 30 t Blei zur Sättigung mit Zink (0,6% Zink) = 180 kg Zink, während schon durch einen Zusatz von 150 kg Zink, 0,30 Unzen Gold per t = 9,33 g per t (0,0009%) ausgezogen wurden.

Aus diesem Verhalten zieht man zweierlei technische Vortheile. Einerseits sucht man bei der ersten Behandlung des silberhaltigen Bleis mit Zink durch Zusatz einer verhältnissmässig geringen Menge dieses -

1) Preuss. Zeitschr. 1868.  
 2) Freiburger Jahrbuch 1889, S. 6.  
 3) The metallurgy of Lead. S. 328.

Metalles das im Werkblei enthaltene Gold und Kupfer auszuziehen, andererseits ist man nach der Entfernung des Kupfers aus dem Werkblei in der Lage, den letzten Theil des zur Entsilberung verwendeten Zinks, welcher sich noch nicht hinreichend mit Silber gesättigt hat, von Neuem zur Entsilberung verwenden zu können, weil dieser Theil kupferfrei ist und durch denselben daher kein Kupfer in das Metallbad zurückgeführt werden kann.

Das Zink wird gewöhnlich in Platten auf die Oberfläche des Metallbades gebracht und das letztere alsdann bis zum Schmelzpunkt des Zinks erhitzt. Man hat auch wohl das Zink, um die oxydirende Einwirkung der Luft auszuschliessen, in einer durchlöcherten Büchse auf den Boden des Metallbades gebracht und daselbst eingeschmolzen oder für sich eingeschmolzen und dann in das geschmolzene Werkblei eingeführt.

Das geschmolzene Zink wird durch Umrühren des Metallbades mit einer durchlöcherten Kelle oder mit Hülfe eines Rührapparates oder mit Hülfe von Wasserdampf<sup>1)</sup> in innige Berührung mit dem Werkblei gebracht.

Von Rühr-Apparaten, welche sich bewährt haben, sind zu nennen der Apparat von Friedrichshütte und der Apparat von Howard, welcher letztere in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika sehr geschätzt wird.

Der Apparat von Friedrichshütte in Oberschlesien, welcher schon vor der Erfindung des Howard'schen Apparates in Anwendung stand, besteht aus einem senkrecht in den Kessel eingehängten Rohr, in welchem sich eine Schnecke so dreht, dass das oben schwimmende Zink angesaugt und durch das Rohr hindurch auf den Boden des Kessels gedrückt wird. Das Zink wird vor der Einführung in das Rohr eingeschmolzen und in einem dünnen Strahle in den Apparat eingeführt. Die Drehung der Schnecke, welche sich sehr schnell bewegt, erfolgt durch einen direct mit dem Apparate gekuppelten Elektromotor von 0,4 Pferdekraft. Die Zeit des Einrührens, welche bei Handbetrieb gegen  $1\frac{1}{2}$  Stunden erforderte, ist durch das Rühren in der gedachten Art auf 12 bis 15 Minuten beschränkt worden. Dabei findet eine Oxydation des Zinks nur noch in sehr geringem Maasse statt.

Der Rühr-Apparat von Howard ist aus den Figuren 434, 435 und 436 ersichtlich<sup>2)</sup>. Derselbe besteht aus dem Deckel B und dem eigentlichen Rühr-Apparat A und ist an einer Laufkatze K vermittelt eines Differential-Flaschenzuges L M befestigt. Der Deckel B besteht aus Schmiedeeisen, ist mit Verstärkungsrippen W versehen und hat an der unteren Seite einen durch ein kreisförmig gebogenes Winkeleisen gebildeten Ansatz F. Beim Herablassen des Deckels auf den Rand des mit Blei gefüllten Kessels (Z) taucht dieser Ansatz in das Blei ein, so dass das letztere beim Einrühren des Zinks in das Metallbad von der äusseren

<sup>1)</sup> Rösing, Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preussen. Bd. XXVII. S. 76 u. 77.

<sup>2)</sup> Hofman l. c. S. 459. U. S. Patent No. 529 617 Nov. 20. 1894.

Luft abgeschlossen ist. Durch Eisenstangen R ist der Deckel mit einem am oberen und unteren Ende offenen Cylinder A aus Schmiedeeisen verbunden, dessen oberer in das Blei eintauchender Rand sich 0,152 m unter dem Kesselrande befindet. Dieser Cylinder hat 0,609 m Durchmesser und 0,457 m Höhe. In demselben bewegt sich die an der senkrechten Welle C

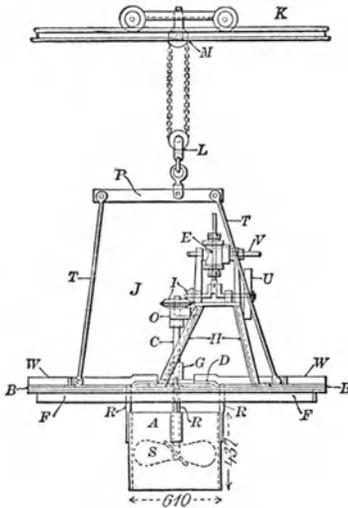


Fig. 434.

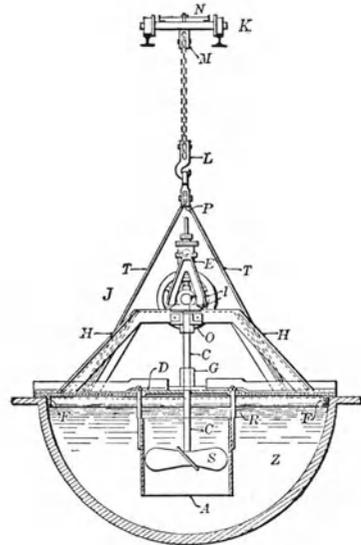


Fig. 435.

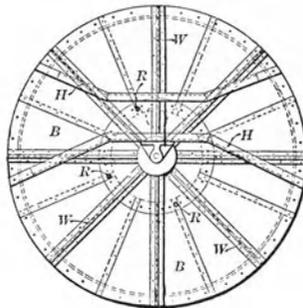


Fig. 436.

befestigte Schraube S. Die Welle geht durch die Führung G und hat ihren Halt bei O. Dieselbe wird durch die schwingende Dampfmaschine E angetrieben; die letztere wird durch die auf dem Deckel befestigten Eisenstangen H unterstützt. Der Dampf tritt durch das Rohr V ein und an der entgegengesetzten Seite aus. Die Maschine hat für einen 30 t-Kessel 3 Pferdestärken, für einen 60 t-Kessel 5 Pferdestärken. Die Zahl der Umdrehungen der Schraube in der Minute beträgt 110. Bei elliptischen 60 t-

Kesseln sind zwei Schrauben erforderlich. Durch die Drehung der Schraube wird das in dem Cylinder befindliche Metall am unteren Ende ausgedrückt, während eine entsprechende Menge davon aus dem Kessel am oberen Ende nachfließt. Es findet also eine fortwährende Circulation der geschmolzenen Massen durch den Cylinder statt. Das Einrühren des Zinks ist bei einem 30 t-Kessel in 7 bis 10 Minuten, bei einem 60 t-Kessel in 15 bis 20 Minuten beendigt. Da der Zutritt der äusseren Luft vollständig ausgeschlossen ist, so kann die Oxydation von Zink nur in geringem Maasse stattfinden. Der ganze Apparat ist vermittelst eines Differential-Flaschenzuges M L an der Laufkatze K aufgehängt.

Die Art des Arbeitens mit diesem Apparat ist die nachstehende. Nachdem das Blei eingeschmolzen und von den Schlickern befreit worden ist, wird der Deckel herabgelassen und das Blei bis über den Schmelzpunkt des Zinks erhitzt. Darauf wird der Deckel etwas in die Höhe gezogen, um die Zinkplatten auf das Metallbad zu bringen und dann wieder herabgelassen. Sobald das Zink geschmolzen ist, wird der Rühr-Apparat in Betrieb gesetzt. Nach dem Einrühren des Zinks wird der Deckel mit dem Apparat gehoben und so lange bei Seite geschoben, bis der Zinkschaum entfernt worden ist. Alsdann wird der Deckel wieder auf den Kessel gebracht, das Metallbad wieder angeheizt und dann verfahren wie beschrieben.

Dieser Apparat gewährt die Vortheile der Ersparniss an Zeit und Arbeit und Zink, sowie der Erzeugung eines nur wenig oxydirten silberreichen Zinkschaums.

Nach dem Einrühren des Zinks durch Handbetrieb, durch Maschinendampf oder durch die gedachten Rühr-Apparate lässt man das Bad langsam erkalten. Es scheidet sich nun allmählich das Legirungsgemisch von Blei, Zink, Silber bzw. Kupfer und Gold auf der Oberfläche des Metallbades aus. Dasselbe wird entweder vermittelst einer durchlöcherten Kelle oder vermittelst der beim Saigern beschriebenen Howard'schen Presse aus dem Metallbade entfernt. Die Bildung des Legirungsgemisches ist beendigt, sobald sich in Folge des Erstarrens von Blei Bleikristalle auf der Oberfläche des Bades zeigen und der Rand desselben erstarrt.

Man steigert alsdann wieder die Temperatur des Bades, setzt eine zweite Portion Zink zu und verfährt in der nämlichen Weise wie nach dem Zusatze der ersten Portion Zink. Auf manchen Werken wird noch eine dritte und noch eine vierte Portion Zink zugesetzt. Ist das Blei goldhaltig, so wird das Gold von der ersten Portion Zink aufgenommen.

Ergiebt die Probe den Silbergehalt des Bleis zu 0,0005 bis 0,0006%, so ist die Entsilberung beendigt, andernfalls werden durch Zusatz einer entsprechenden Menge Zink die letzten Antheile des Silbers aus dem Blei ausgezogen.

In Lauthenthal im Oberharz, wo man gegenwärtig mit Aluminiumzink arbeitet, wendete man bis vor Kurzem in einer Ebene nebeneinanderliegende

Kessel mit Einsätzen von  $12\frac{1}{2}$  t Werkblei (0,14 bis 0,15% Silber) an und entsilberte bis auf 0,0005% Silber. Das Gewicht der ersten Portion Zink betrug 22 kg. Dieser Zinkzusatz nahm den Goldgehalt und fast den gesammten Kupfergehalt des Werkbleis in sich auf, während der Silbergehalt des gebildeten Legirungsgemisches 0,18 bis 0,19% vom Gewichte desselben nicht überstieg. Dieses Legirungsgemisch wurde für sich verarbeitet, um den Goldgehalt desselben auszugewinnen. Das Gewicht der zweiten Portion Zink betrug 50 kg. Gleichzeitig mit dieser Portion Zink setzte man die Gesamtmenge der bei der Behandlung des Metallbades mit der dritten Portion Zink erhaltenen Legirung zu. Die letztere war noch nicht mit Silber gesättigt und nahm daher noch einen Theil desselben auf. Der zweite Zinkzusatz nahm die Hauptmenge des Silbers aus dem Werkblei in sich auf, so dass sich der Silbergehalt des Werkbleis nach dem Abheben des zweiten Legirungsgemisches auf 0,02% verringerte. Zur Entfernung dieser letzten Antheile von Silber setzte man dem Werkblei noch eine dritte Portion Zink im Gewichte von 80 kg zu. Das Gewicht dieses Zusatzes war verhältnissmässig gross, weil zur Entfernung der letzten Antheile Silber aus dem Werkblei ein Ueberschuss an Zink erforderlich war. Es erfolgte deshalb auch ein noch nicht mit Silber gesättigtes Legirungsgemisch, welches mit dem zweiten Zinkzusatz noch einmal in das Metallbad eingerührt wurde.

Das von dem Bleibade abgehobene Legirungsgemisch, Zinkschaum genannt, wurde in einen benachbarten Kessel (Schaumkessel) übergeschöpft und, sobald eine volle Kesselfüllung vorhanden war, der Saigerung unterworfen. Das Raffiniren des entsilberten Bleis geschah in dem Entsilberungskessel in der bereits früher (S. 577) dargelegten Weise.

Die Dauer des Zerlegungsprozesses mit Einschluss des Einschmelzens betrug 21,5 Stunden, nämlich:

für das Einschmelzen des Werkbleis . . .	6	Stunden
Einschmelzen und Einrühren des ersten Zink-		
zusatzes . . . . .	0,5	-
Abkühlenlassen des Metallbades und Abheben		
des Kupferschaums . . . . .	2,5	-
Wiedererhitzen und Einschmelzen des zweiten		
Zinkzusatzes . . . . .	3	-
Einrühren des Zinks . . . . .	0,5	-
Abkühlen des Metallbades und Abheben des		
ersten Zinkschaums . . . . .	3	-
Erhitzen des Bleibades und Einschmelzen des		
dritten Zinkzusatzes . . . . .	2	-
Einrühren des Zinks . . . . .	0,5	-
Abkühlen des Metallbades und Abheben des		
zweiten Zinkschaums . . . . .	3,5	-

Der Brennstoffverbrauch beim Entsilbern des Werkbleis und Raffinieren des entsilberten Bleis, welche letztere Operation unmittelbar nach der Entsilberung im Entsilberungskessel ausgeführt wurde, betrug für 100 t Werkblei 9,76 t Steinkohlen und 140 Stück Wasen (Reisigholz).

In Friedrichshütte (Oberschlesien) besteht die ältere Anlage aus einem Raffiniröfen und fünf neben einander liegenden Kesseln aus Gusstahl zu je 20 t Einsatz. Die Entsilberung sowohl wie das Raffinieren des entsilberten Bleis wird in den nämlichen Kesseln ausgeführt.

Die neuere terrassenförmig angeordnete Anlage besteht aus zwei Raffiniröfen, zwei gusseisernen Kesseln zu je 35 t Einsatz und einem Raffiniröfen zum Entzinken des Armbleis.

Das Werkblei enthält durchschnittlich 0,0450 % Silber. Die Entsilberung geschieht mit Aluminium-Zink in 2 bis 3 Einsätzen. Das Einrühren des Zinks in das Bleibad erfolgt mit Hülfe des Hasse'schen Einrühr-Apparates. Der Zinkverbrauch beträgt durchschnittlich 1 % von abstrichfreiem Werkblei.

Auf der Muldenhütte bei Freiberg<sup>1)</sup> entsilbert man Blei mit 0,1 % Silbergehalt. Man setzt 20 t in einen Kessel ein und giebt einen dreimaligen Zusatz von Zink in Zeiträumen von je 5 Stunden. Der erste Zinkzusatz beträgt 80 kg, der zweite 75 kg, der dritte 40 kg. Es sind also im Ganzen 215 kg Zink = 1,485 % vom Gewichte des Werkbleis zur Entsilberung erforderlich. Durch den ersten Zinkzusatz wird der Silbergehalt des Werkbleis von 0,1 % auf 0,0250 % vermindert. Gleichzeitig wird durch diesen Zusatz der grösste Theil des Goldes (im Betrage von 0,0004 % des Werkbleis) aufgenommen. Durch den zweiten Zinkzusatz wird der Silbergehalt auf 0,0020 % und durch den dritten Zinkzusatz auf 0,0007 % heruntergebracht. Mit dem Zusetzen von Zink hört man auf, wenn das Blei noch 0,001 % Silber enthält. Das Legirungsgemisch wird in die Saigerkessel übergeschöpft und von einem Theile des Bleis durch Saigern befreit. Die Dauer der Entsilberung beträgt 20 Stunden, nämlich 5 Stunden für das Einschmelzen und Entschlickern des Werkbleis und je 5 Stunden für das Entsilbern nach dem jedesmaligen Zinkzusatz.

Auf der Hütte zu Hoboken bei Antwerpen entsilbert man in Flammöfen vorraffinirtes Blei von 0,1 bis 0,8 % Silbergehalt. Der Einsatz in einen Kessel beträgt 50 t, der Zinkzusatz 1 bis 1,5 % vom Gewicht des Werkbleis. Die Zeit des Entsilberns währt je nach dem Silbergehalte des Bleis 16 bis 24 Stunden.

Der Brennstoffverbrauch mit Einschluss des Vorraffinirens, des Saigerns und des Raffinirens des entsilberten Bleis beträgt 10 bis 12 % an Steinkohlen vom Gewichte des Werkbleis.

---

<sup>1)</sup> Plattner, Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen. 1886.

In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika<sup>1)</sup> beträgt die Zeit von einem Zinkzusatz bis zum anderen bzw. vom letzten Zinkzusatz bis zur Beendigung der Entsilberung bei 4 Zinkzusätzen und 30 t Einsatz je 4 Stunden. Die ersten 4 Stunden umfassen auch die Zeit der Einführung des raffinierten Bleis in den Entsilberungskessel, während in den letzten 4 Stunden auch die Zeit des Abhebers des entsilberten Bleis in den Raffinierofen einbegriffen ist. Die Gesamtdauer der Entsilberung beträgt hier nach 16 Stunden. Auf einigen Werken werden bei einem Goldgehalte des Bleis und beim Getrenthalten des goldhaltigen Zinkschaums bei 30 t Kesseln 3 Zinkzusätze in Zwischenräumen von je 5 Stunden gegeben. Werden Gold und Silber zusammen ausgezogen, so genügt die nämliche Zeit für einen Einsatz von 45 t. Am schnellsten verläuft der Prozess mit 2 Zinkzusätzen bei einem Einsatz von 60 t. Hier dauert jedes Zinken 6 bis 8 Stunden.

Der Steinkohlenverbrauch beträgt 3 bis 4 % vom Gewichte des unraffinierten Bleis.

Die Menge und der Silbergehalt des Zinkschaums schwanken in weiten Grenzen. Nach Hofman<sup>2)</sup> gaben beim Einrühren des Zinks durch Handbetrieb und beim Aussaigern des Zinkschaums in einem Flammofen 1500 t raffiniertes Blei mit 170 Unzen Silber und 0,5 Unzen Gold per t (1 Unze = 31,1 g) 5 % gesaigerten Goldschaum und 8 % gesaigerten Silber-Zinkschaum. Der Zinkverbrauch bei der Entsilberung betrug 1,5 %. Der Rückhalt an Silber im Kessel betrug nach dem dritten Zinkzusatz 0,2 Unzen per t. Auf 1 t unraffiniertes Blei wurden bei der Entsilberung 54 lb Kohle verbraucht.

Beim Einrühren des Zinks mit dem Howard'schen Rührer und bei der Anwendung der Howard'schen Presse zum Aussaigern des Bleis aus dem Zinkschaum beträgt das Gewicht des Zinkschaums 7,5 % vom dem Gewichte des Werkbleis, gegen 13 % beim Einrühren des Zinks durch Handbetrieb und Aussaigern des Bleis im Flammofen. Das Werkblei enthielt 300 Unzen Silber per t und einige Unzen Gold. Der gesammte Zinkverbrauch betrug 0,65 % vom Gewichte des Werkbleis.

### Aussaigern von Blei aus dem Legirungsgemisch.

Das Legirungsgemisch, der Zinkschaum, ist noch mit einem bedeutenden Theile Blei gemengt. Man sucht daher vor der weiteren Verarbeitung desselben so viel wie möglich Blei aus ihm zu entfernen.

Die Möglichkeit der Entfernung eines Theiles Blei aus dem Zinkschaum beruht darauf, dass das Legirungsgemisch einen höheren Schmelzpunkt hat als das Blei.

<sup>1)</sup> Hofman l. c. S. 463.

<sup>2)</sup> l. c. S. 464.

Erhitzt man den bleihaltigen Zinkschaum bis zum Schmelzpunkte des Bleis, so schmilzt das letztere aus, während das Legirungsgemisch fest bleibt und von dem geschmolzenen Blei getrennt werden kann. Je höher man über den Schmelzpunkt des Bleis hinausgeht, um so mehr Blei schmilzt aus. Erreicht die Temperatur eine bestimmte Höhe, so tritt eine Oxydation des Zinks und des Bleis ein, und auf dem Metallbade schwimmt ein Gemenge von Zinkoxyd, verschiedenen Oxydationsstufen des Bleis und dem Legirungsgemisch. Bei noch weiter gesteigerter Temperatur erhält man einerseits silberhaltiges Blei, andererseits ein Gemenge von Zinkoxyd und Bleioxyd. In diesem Falle geht derjenige Theil des Silbers, welcher an das jetzt oxydirte Zink gebunden war, an das Blei zurück. Würde sich das Zinkoxyd rein ausscheiden, so wäre die Entfernung des Zinks aus der Legirung auf einfache Weise bewirkt. Leider aber hält das Zinkoxyd, welches mit dem Bleioxyd eine zähe, teigartige Masse bildet, so bedeutende Mengen Legirung zurück, dass eine Trennung derselben von der Gesamtmenge der Legirung dadurch illusorisch wird.

Eine stark mit Zinkoxyd gemengte Legirung schmilzt wegen der Unschmelzbarkeit des Zinkoxyds nicht mehr ein.

Unter diesen Umständen wird die Menge des Bleis, welche man aus dem Legirungsgemisch aussaigern kann, durch die Art der weiteren Verarbeitung des letzteren bedingt. Will man das Zink durch Einleiten von Wasserdampf in das geschmolzene Legirungsgemisch entfernen, so darf die Aussaigerung des Bleis nicht weit getrieben werden, weil andernfalls die Schmelzbarkeit des Legirungsgemisches beeinträchtigt wird. Will man dagegen das Zink abdestilliren, so darf die Aussaigerung des Bleis bei Weitem höher gehen, weil etwa gebildete Oxyde in dem Destillirgefäss durch Kohle zu Metall reducirt werden können.

Das von einem Theile Blei befreite Legirungsgemisch nennt man Reichschaum.

Die Ausführung der Saigerung geschieht entweder in Kesseln oder in Flammöfen oder mit Hülfe der Howard'schen Presse.

Die Kessel bestehen aus Gusseisen und liegen am besten neben den Entsilberungskesseln.

Sie sind grundsätzlich mit einem Abflussrohr am Boden zu versehen. Bei den Kesseln ohne Abflussrohr lässt sich ein bleiarmer (trockener) Zinkschaum nicht erzielen, weil bei Erhöhung der Temperatur von dem auf der Oberfläche des Metallbades ausgeschiedenen Reichschaum ein Theil von dem ausgesaigerten Blei aufgelöst wird und sich beim Erkalten des Metallbades als bleireicher Schaum ausscheidet. Wendet man Kessel dieser Art für Zinkschaum an, welcher der Destillation unterworfen werden soll, so muss der bei der ersten Saigerung erhaltene Reichschaum nochmals gesaigert werden. Die Kessel ohne Abzugsrohr für das ausgesaigerte Blei sind gewöhnliche Entsilberungskessel, wenn der Reichschaum mit Wasserdampf behandelt werden soll. Andernfalls sind es viel kleinere Kessel.

Die grundsätzlich anzuwendenden Kessel mit Abzugsrohr für das ausgesaigerte Blei besitzen verschiedene Gestalt. Aus den Figuren 437, 438 und 439 sind Saigerkessel ersichtlich, wie sie auf dem Continent in Anwendung stehen. Das ausgesaigerte Blei fließt am Boden derselben in unter den Saigerkesseln befindliche Kessel ab.

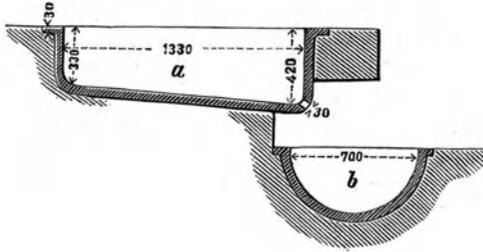


Fig. 437.

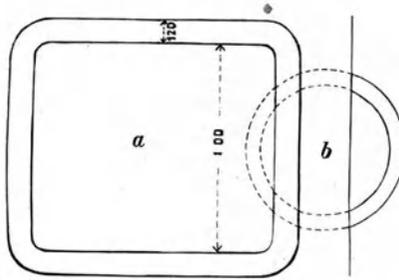


Fig. 438.

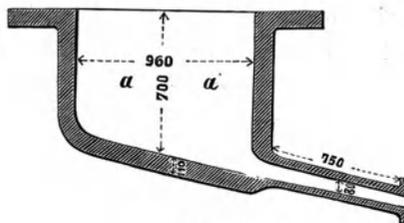


Fig. 439.

Die Gestalt der in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika gebräuchlichen Kessel ist aus den Figuren 440 bis 443 ersichtlich<sup>1)</sup>.

In den zwei oberen Figuren a ist der Saigerkessel, in der darunter befindlichen Figur b der Kessel zur Aufnahme des ausgesaigerten Blei dargestellt. Der Boden des Saigerkessels ist convex, um die Abflussrinne für das Blei möglichst kurz zu machen. Die unterste Figur stellt den

<sup>1)</sup> Hofman l. c. S. 453.

Zusammenhang dieser Kessel, welche jeder eine besondere Rostfeuerung besitzen, mit dem Entsilberungskessel dar. a ist der Entsilberungskessel, b der Saigerkessel, c der Kessel zur Aufnahme des ausgesaigerten Bleis.

Die Anordnung der Saigerkessel in Freiberg ist aus den Figuren 430 bis 433 ersichtlich.

Beim Getrennthalten des Goldschaums hat der Entsilberungskessel an jeder Seite einen Saigerkessel, den einen für den goldhaltigen Zinkschaum, den anderen für den Silberzinkschaum.

Die Flammöfen geben in kurzer Zeit einen trockenen Reichschaum. Die Oxydbildung ist bei reducirend gehaltener Flamme nicht grösser als bei Anwendung von Kesseln.

Der Heerd besteht entweder aus Gusseisen oder aus feuerfesten Steinen.

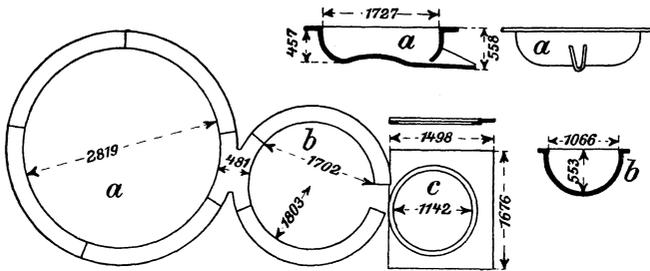


Fig. 440 bis 443.

Vor dem Heerde, welcher geneigt ist, befindet sich ein geheizter Kessel zur Aufnahme des abfließenden Bleis. Der Gusseisenheerd ruht wohl auf einem Bett von gepulverten feuerfesten Massen, welche in eine Pfanne aus Schmiedeeisen eingestampft sind. Er besitzt eine Länge von 3 m, eine Breite von 1,5 m, eine Höhe von 0,101 m und eine Neigung nach der Abflussrinne zu von 0,076 m. Hat der Ofen an jeder langen Seite zwei Arbeitsöffnungen, so kann der Schaum fortgeschauelt werden.

Der Heerd des Ofens zu Omaha stellt eine Pfanne aus Schmiedeeisen dar, welche mit 0,228 m starken feuerfesten Ziegeln dicht ausgesetzt ist. In 24 Stunden werden in diesem Ofen 12 t Zinkschaum ausgesaigert.

Der Saigerofen der Broken Hill Proprietary Company zu Port Pirie in Süd-Australien ist aus den Figuren 444 bis 447 ersichtlich. c ist die Feuerung; bb sind die Arbeitsöffnungen; a ist der durch die Feuerung g geheizte gusseiserne Kessel vor dem Ofen zur Ansammlung des ausgesaigerten Bleis. Die Feuergase ziehen durch den Fuchs e in die Esse f.

In diesen Ofen setzt man  $1\frac{3}{4}$  bis 2 t Zinkschaum ein, welche in 4 Stunden bei einem Aufwand von 140 kg Steinkohlen gesaigert werden. Am Ofen ist in der Schicht ein Arbeiter beschäftigt.

Die Howard'sche Presse hat auf vielen Werken der Vereinigten

Staaten von Nord-Amerika die Saigerkessel und die Saigerflämmöfen verdrängt. Die Einrichtung derselben ist aus den Figuren 448 und 449 ersichtlich<sup>1)</sup>. Sie besteht aus einem Gusseisen-Cylinder *a* von 0,55 bis 0,66 m Durchmesser mit einem durchlöcherten in Scharnieren beweglichen Boden *b* und der durch eine Schnecke und Zahnrad *d* bewegten Schraubenpresse *c*.

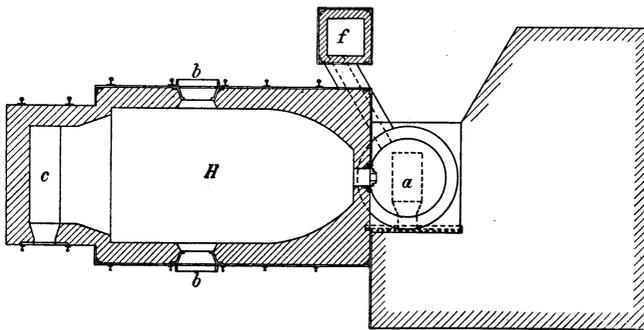
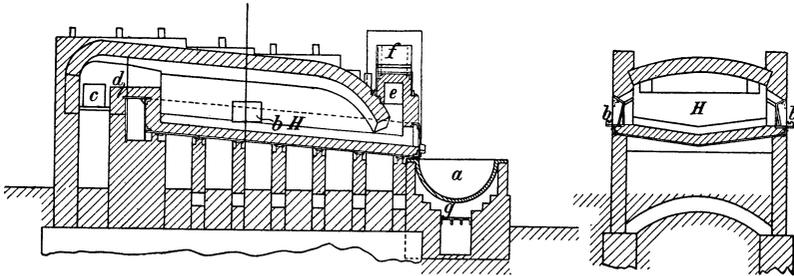


Fig. 444, 445 und 446.

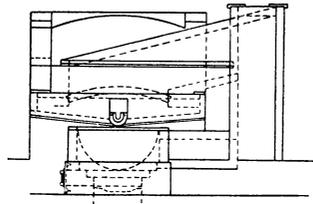


Fig. 447.

Vermittelt des Rahmens *e* und des Differentialflasenzuges *h* ist der Apparat an der Laufkatze *f* befestigt. Zum Pressen des Zinkschaums lässt man den Cylinder in das Metallbad ein und so lange in demselben verweilen, bis er die Temperatur des Bleis angenommen hat. Nachdem er dann ein wenig gehoben worden ist, wird der Zinkschaum in denselben

<sup>1)</sup> Hofman l. c. S. 455.

eingeführt. Sobald er gefüllt ist, wird er gehoben; der Zinkschaum wird mit einer Eisenstange umgerührt, um einen Theil Blei zu entfernen und dann wird die Presse in Thätigkeit gesetzt. Das Blei wird ausgepresst und fließt in den Kessel zurück. Darauf wird die Presse zur Seite des Kessels gezogen und der Boden des Cylinders wird niedergelassen, so dass

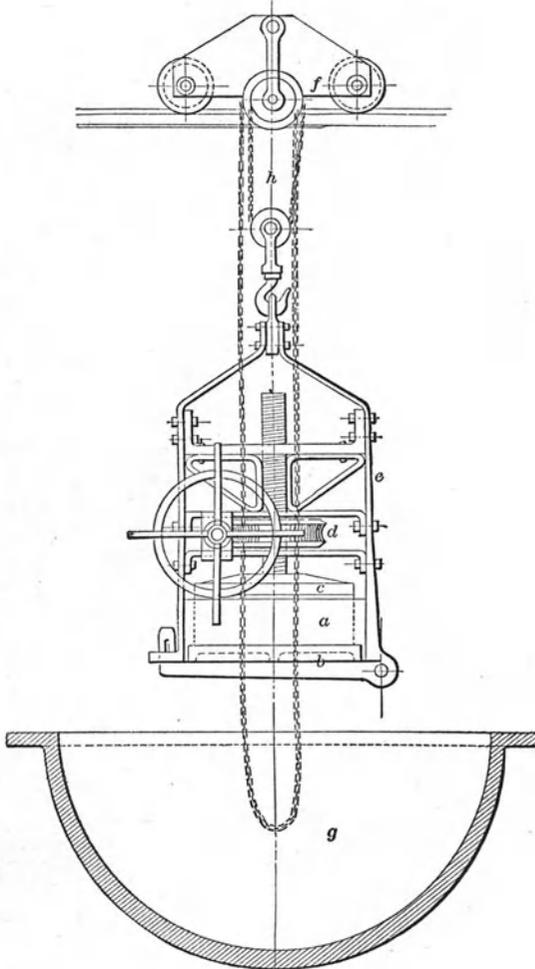


Fig. 448.

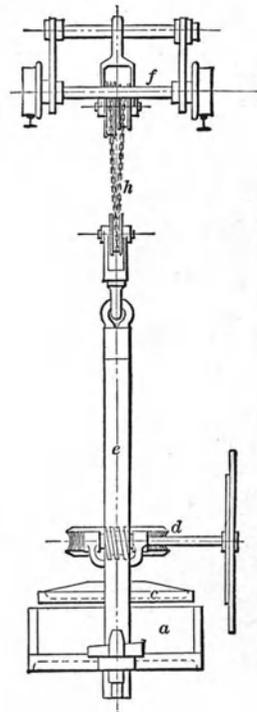


Fig. 449.

der Zinkschaum herausfällt. Derselbe wird in für die Destillation geeignete Stücke zerbrochen. Nachdem der Boden wieder an den Cylinder angeschlossen ist, wird die Operation des Pressens in der beschriebenen Weise wiederholt und so lange fortgesetzt, bis der gesammte Zinkschaum von dem Metallbade entfernt ist. Die Vortheile dieser Presse sind die,

dass das Saigern des Zinkschaums in Kesseln oder Oefen wegfällt, dass sich das Blei von dem nur wenig oxydirten Zinkschaum sehr leicht trennen lässt und dass das ausgepresste Blei direct in den Kessel zurückfliesst.

Durch die Anwendung des Howard'schen Rührers und der Howard'schen Presse ist der Zinkverbrauch bei Werkblei mit 300 Unzen Silbergehalt auf 0,65 % von dem Gewichte des Werkbleis heruntergebracht worden, während der Silbergehalt des Zinkschaums auf das Doppelte gebracht worden ist. Das Gewicht des Zinkschaums beträgt 7,5 % vom Gewichte des Werkbleis gegen 13 % des im Flammofen erhaltenen Zinkschaums.

Das Auspressen des Bleis muss bei der Howard'schen Presse sehr schnell verlaufen, um eine Abkühlung zu vermeiden. Aus diesem Grunde darf die Presse auch nicht zu gross sein. So lieferte eine Presse mit 0,914 m Durchmesser einen weniger reichen Zinkschaum als eine Presse mit 0,609 m Durchmesser.

Man erhält beim Saigern Reichschaum und Saigerblei.

Der Reichschaum hält 1 bis 10 % Silber. Soll derselbe eingeschmolzen und durch Wasserdampf zerlegt werden, so muss er reich an Blei sein und enthält deshalb weniger Silber als der der Destillation zu unterwerfende Reichschaum. Die Zusammensetzung des Reichschaums der ersteren Art, wie er im Oberharz hergestellt wird, bzw. zu Lautenthal hergestellt wurde, ergibt sich aus den nachstehenden, von Rösing ausgeführten Analysen.

	Reichschaum aus Altenauer Werkblei	Reichschaum aus Lautenthaler Werkblei
Pb	75,675	77,820
PbO	4,75	4,00
Zn	11,78	12,11
ZnO	0,60	0,44
Cu	1,12	0,82
Ag	1,855	2,420
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,72	0,37
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,63	0,98
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Spur	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,87	1,04
Cd	Spur	Spur
Ni	Spur	Spur

Aus 100 G.-Th. Werkblei erhielt man in Lautenthal 6 G.-Th. Reichschaum.

Zu Freiberg wird der Zinkschaum zwei Male in Kesseln gesaigert. Der im ersten Saigerkessel erhaltene Zinkschaum wird in einen zweiten Saigerkessel übergeschöpft und nochmals ausgesaigert. Das bei diesen

Saigerungen erhaltene Blei mit 0,03 % Silber und 1,3 Zink wird zur Entsilberung zurückgegeben.

Der Freiburger Reichschaum, welcher der Destillation unterworfen wird, beträgt durchschnittlich 2,25 % des Werkbleis und enthält im Durchschnitt 0,0153 % Gold, 4,0510 % Silber, 53,200 % Blei, 2,6800 % Kupfer und 39,700 % Zink.

Der nach dem ersten Zinkzusätze zum Werkblei erfolgende Schaum beträgt nach dem Aussaigern des Werkbleis 1,73 % des Werkbleis und enthält 0,0174 % Gold und 4,670 % Silber.

Der nach dem zweiten Zinkzusätze erfolgende Schaum beträgt nach dem Aussaigern des Bleis 0,31 % des Werkbleis und enthält 0,0016 % Gold und 2,530 % Silber.

Der nach dem dritten Zinkzusätze erfolgende Schaum beträgt 0,21 % des Werkbleis und enthält eine Spur Gold sowie 1,30 % Silber.

In Hoboken bei Antwerpen enthält der Reichschaum (4 bis 6 % vom Gewichte des Werkbleis) 10 bis 15 % Silber.

Der in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika (Newark, Pittsburg, Cheltenham, Chicago, Aurora, Kansas City, Omaha, Pueblo) hergestellte Schaum, welcher allgemein der Destillation unterworfen wird, enthält 4 bis 10 % Silber. Die Menge des ausgesaigerten Bleis beträgt beim Saigern in Kesseln und Flammöfen 40 bis 60 % vom Gewichte des ungesaigerten Zinkschaums.

Das Saigerblei enthält nicht unerhebliche Mengen von Silber und geht deshalb zur Entsilberung zurück.

In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika beträgt der Silbergehalt des Saigerbleis bei Werkblei von  $\frac{3}{4}$  % Silber aus dem goldhaltigen Zinkschaum 0,300 bis 0,600 %, von dem ersten Silber-Zinkschaum dagegen nur 0,093 bis 0,1244 %. In Freiberg beträgt er 0,03 %.

#### Behandlung des entsilberten Bleis.

Das entsilberte Blei wird entweder direct in den Entsilberungskesseln raffinirt, oder es wird in einen besonderen Raffinirkessel abgelassen, oder es wird in einem Raffinirofen raffinirt. Ist das Blei antimonhaltig, so muss der Entfernung des Zinks die Entfernung des Antimons folgen. Die Entfernung des Bleis aus den Entsilberungskesseln geschieht am besten mit Hülfe von Hebern.

Die verschiedenen Arten des Raffinirens sind bereits oben beim Blei besprochen (Seite 566).

Der Brennstoffverbrauch für Raffiniren des Werkbleis in Flammöfen, Entsilbern desselben, Saigerung des Zinkschaums und Raffiniren des entsilberten Bleis in Flammöfen beträgt in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika durchschnittlich 330 Pfund Steinkohle für die t unraffinirten Werkbleis, d. i. 14 bis 15 % vom Gewichte des Werkbleis, in Hoboken bei Antwerpen 10 bis 12 %.

Auf der Hütte zu Lautenthal betrug der Brennstoffverbrauch für die Entsilberung des Werkbleis, die Saigerung des Zinkschaums und das Raffiniren des entsilberten Bleis = 9,76 % vom Gewichte des Werkbleis. Das Raffiniren geschah hier in den Entsilberungskesseln. Ein Kessel hielt gegen 30 Einsätze aus.

In Port Pirie halten die Kessel, in welchen das Entsilbern erfolgt, 150 Einsätze aus, die Kessel, in welchen das Raffiniren des entsilberten Bleis erfolgt, 50 Einsätze.

In Cheltenham bei St. Louis halten die Entsilberungskessel 200 bis 300 Einsätze (Einsatz = 36 t) aus.

Ein grosser Kessel (48 t Einsatz) hält in Omaha  $\frac{1}{2}$  Jahr (300 Einsätze).

## 2. Die Verwandlung des Legirungsgemisches in silberreiches Blei.

Die Verwandlung des Legirungsgemisches in silberreiches Blei geschieht durch Entfernung des Zinks aus demselben. Diese Entfernung lässt sich bewirken:

1. durch Abdestilliren des Zinks aus dem Reichschaum,
2. durch Verschmelzen des Reichschaums mit eisenhaltigen Schlacken in Schachtöfen,
3. durch Abtreiben des Zinks aus dem Reichschaum,
4. durch Schmelzen des Zinkschaums mit Chloriden der Alkalien,
5. durch Oxydation des Zinks mit Hülfe von Wasserdampf und Auslaugen des Zinkoxyds aus dem entstandenen Gemenge von Zinkoxyd, Bleioxyd und silberhaltigem Blei.

Auch hat man versucht, das Zink aus dem Legirungsgemisch mit Hülfe der Elektrolyse zu entfernen, bis jetzt indess ohne Erfolg. (Dagegen ist die Gewinnung von Zink und Silber aus Zink-Silber-Legirungen mit wenigen Procenten Blei auf diesem Wege in der letzten Zeit mit Erfolg zur Ausführung gelangt.)

Die einzigen Methoden, bei welchen man das Zink in verwerthbarer Form wiedererhält, sind das Abdestilliren des Zinks und die Oxydation desselben mit Hülfe von Wasserdampf in Verbindung mit dem Auslaugen des Zinkoxyds aus dem entstandenen Gemenge von Zinkoxyd, Bleioxyd und silberhaltigem Blei.

Im ersten Falle erhält man das Zink als Metall, im zweiten Falle als basisches Carbonat, Oxyd oder Sulfat.

Bei sämmtlichen übrigen Methoden geht das Zink verloren.

Da sich das abdestillirte Zink von Neuem zur Entsilberung verwenden lässt, so wird man bei hohen Zinkpreisen, wie sie gegenwärtig herrschen, trotz verschiedener Mängel der Methode des Abdestillirens des Zinks, wozu besonders ein vergleichsweise niedriges Silberausbringen ge-

hört, doch derselben den Vorzug vor sämtlichen übrigen Methoden, auch vor denjenigen, welche das Silber als basisches Carbonat, Oxyd oder Sulfat ausbringen, geben. Nur bei goldhaltigem Kupferschaum, welcher verhältnismässig wenig Zink enthält und das letztere meistens in der Gestalt eines oxydischen Productes (blue powder) liefert, wird man dem Destilliren das Verschmelzen des Zinkschaums oder die Oxydation des Zinks durch Wasserdampf vorziehen.

Die Methoden, welche das Zink als basisches Carbonat, Oxyd oder Sulfat ausbringen, gewähren ein höheres Silberausbringen als die Destillation, können aber nur bei hohen Preisen der gedachten Verbindungen des Zinks in Betracht kommen.

Das Verschmelzen des Reichschaums mit eisenhaltigen Schlacken in Schachtöfen ist die am wenigsten kostspielige Methode der Entfernung des Zinks. Dieselbe liefert aber ein vergleichsweise niedriges Ausbringen an Silber und giebt das Zink vollständig verloren. Sie ist daher nur bei niedrigen Preisen des Zinks zu empfehlen.

Das Abtreiben des Zinks aus dem Reichschaum in Treiböfen ist mit hohen Silberverlusten verbunden und giebt das Zink verloren. Diese Methode sollte daher überhaupt nicht angewendet werden.

Auch das Schmelzen des Reichschaums mit Alkalichloriden ist mit erheblichen Silberverlusten verbunden und liefert das Zink in Gestalt einer werthlosen Schlacke. Dieses Verfahren hat daher auch nur kurze Zeit in Anwendung gestanden und ist grundsätzlich zu vermeiden.

#### Das Abdestilliren des Zinks aus dem Reichschaum.

Dieses Verfahren hat den Vortheil einer raschen Entfernung des Zinks aus dem Reichschaum und der Wiedergewinnung des grössten Theiles des Zinks im Zustande des Metalles, dagegen den Nachtheil von Silber- und Zinkverlusten durch Verflüchtigung in Folge des Undichtwerdens der Retorten und eines Rückhaltes von Silber und Zink in den Retortenrückständen.

Im Uebrigen ist das Verfahren sehr einfach. Man erhitzt den Reichschaum in mit einer Vorlage versehenen Destillirgefässen bis über den Siedepunkt des Zinks. Das Zink verflüchtigt sich hierbei und wird als Metall, theilweise auch als Gemenge von Metall und Oxyd oder als Oxyd in Vorlagen aufgefangen, während das silberhaltige Blei in dem Destillirgefässe zurückbleibt.

Das Material der Destillirgefässe muss derartig beschaffen sein, dass es weder durch das im Zinkschaum enthaltene Blei noch durch die glühende Asche des Brennstoffes angegriffen wird. Aus diesem Grunde wendet man graphithaltigen Thon oder Thongefässe, welche mit einem Futter aus Graphit oder Holzkohle versehen sind, an.

Die Gestalt der Destillirgefässe ist gewöhnlich die von Birnen, Röhren oder Tiegel. Die Vorlagen sind entweder alte Retorten oder

conische Thonröhren, oder ausgebauchte cylindrische Thonröhren oder Kästen aus Gusseisen.

Die Oefen, in welchen sich die Destillirgefäße befinden, können entweder gekippt werden oder sie stehen fest. Sie werden mit Koks, mit Steinkohlen, mit Petroleum und mit Gas geheizt. Diejenigen Oefen, welche am besten und billigsten arbeiten, sind feststehende Röhrenöfen mit Gasfeuerung. Man wird dieselben daher, wenn nicht örtliche Verhältnisse Aenderungen bedingen, grundsätzlich zum Destilliren des Reichschaums anwenden.

Die Oefen, welche gekippt werden können, die sogen. Kippöfen, werden gegenwärtig nur mit Koks geheizt. Für Gasheizung und für Heizung mit Steinkohlen ist ein Kippofen von Faber du Faur vorgeschlagen worden, aber nicht zur definitiven Anwendung gekommen.

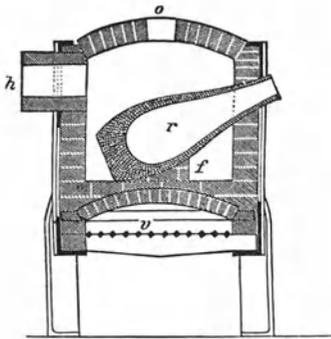


Fig. 450.

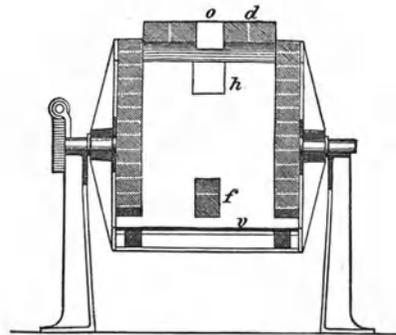


Fig. 451.

Die Kippöfen mit Koksfeuerung, nach ihrem Erfinder „Faber du Faur“-Oefen genannt, stehen gegenwärtig allgemein in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika in Anwendung. Sie wurden zuerst auf dem Werke von Balbach bei Newark, St. New-Jersey, eingeführt. Auf dem Continente stehen sie in Mechernich (Rheinland) in Anwendung.

Diese Oefen besitzen nahezu würfelförmige Gestalt und hängen in Zapfen, um welche sie zur Entleerung der in ihnen befindlichen Retorte ähnlich den Bessemer-Convertern gedreht werden können. Ein Ofen hat stets nur eine Retorte.

Die Einrichtung dieser Oefen ist aus den Figuren 450 bis 454 ersichtlich. Die Seiten des Ofens besitzen einen Mantel aus Gusseisen, welcher ein Futter von feuerfesten Steinen erhält. Die Decke wird durch ein Gewölbe d gebildet, welches eine Oeffnung o zum Aufgeben der Koks besitzt. Die Retorte r ist von birnenförmiger Gestalt und ruht auf einem kleinen Pfeiler f aus feuerfesten Steinen, welcher seinerseits auf einer Lage feuerfester Steine ruht. Die letztere wird entweder durch einen Bogen,

wie in der Zeichnung ersichtlich, oder durch eine Eisenplatte getragen. *h* ist der Fuchs. Das Drehen des Ofens geschieht mit Hilfe der Schnecke *s* und des Zahnrades *z*. *v* ist der Rost; derselbe besteht aus 2 Lagen schmiedeeiserner, auf die hohe Kante gelegter Roststäbe. Der dargestellte Ofen hat 1,5 m Seite und fasst gegen 120 kg Reichschaum. Gegenwärtig sind diese Oefen derart vergrößert, dass die Retorten 400 bis 500 kg Reichschaum fassen. Das Futter der Oefen, welches früher 0,114 m stark

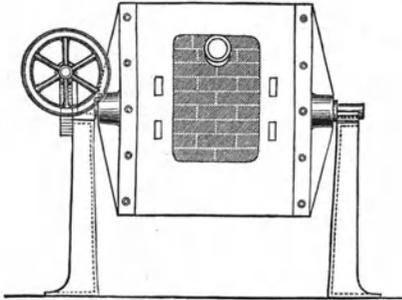


Fig. 452.

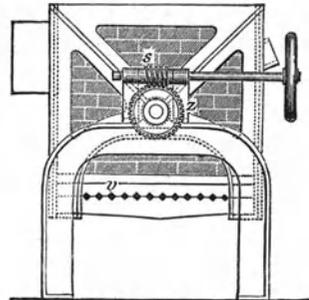


Fig. 453.

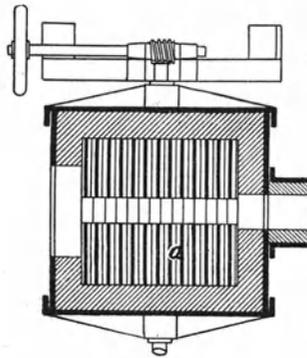


Fig. 454.

war, ist gegenwärtig nur noch halb so stark. Auch hat man die Oefen als Water-jacket-Oefen eingerichtet, d. h. mit doppelten Eisenwänden versehen, in deren Zwischenraum Wasser circulirt.

Die Retorten stellte man früher aus rohem und gebranntem Thon mit einer Beimengung von 25% Graphit dar. Gegenwärtig stellt man sie aus Graphit mit einer Beimengung von so viel Thon her, dass sie haltbar sind. Hofman<sup>1)</sup> giebt 45% Thon an. Eine Retorte, welche 450 bis 500 kg Reichschaum fasst, ist 0,914 m hoch, im Halse 0,203 m, im Bauche 0,457 m und am Boden 0,330 m weit. Im Halse beträgt die Dicke der Wandung

<sup>1)</sup> The Metallurgy of Lead, p. 485.

0,028 m und vergrößert sich nach dem Boden zu bis auf 0,050 m. Eine Retorte, welche 600 bis 700 kg Zinkschaum fasst, ist aus Figur 455 ersichtlich.

Die einzelnen Oefen werden entweder neben einander an einer Seite des Essencanals oder zu beiden Seiten desselben angeordnet, oder sie werden zu 6 bis 8 central um eine Esse aufgestellt.

Der Betrieb wird so geführt, dass die Retorte nach der allmählich vor sich gehenden Füllung rasch auf Weissglut gebracht und in derselben erhalten wird. Der Reichschaum wird mit 1 bis 3% Holzkohle gemengt. Nach der Füllung der Retorte wird die Vorlage, eine alte Retorte, an dieselbe angesetzt und die Verbindung mit Thon gedichtet. Die Destillation geht um so schneller vor sich, je höher die Temperatur ist. Sobald sich keine Zinkdämpfe mehr in der Vorlage sammeln, ist die Destillation beendet. Die Vorlage wird dann abgenommen und die Retorte wird durch

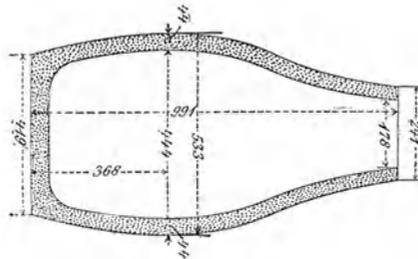


Fig. 455.

Kippen des Ofens ihres Inhaltes an flüssigem Blei entleert, welches letztere in einen vor den Ofen gefahrenen Schlackentopf fliesst. Die in der Retorte verbliebenen Rückstände werden ausgekratzt und dann wird der Ofen in seine ursprüngliche Lage zurückgebracht. Man bringt etwas Holzkohlenpulver in die Retorte, um die zurückgebliebenen Bleitheilchen vor Oxydation zu schützen und beginnt dann, die Retorte von Neuem zu füllen. Die Zeit für Entleeren und Füllen der Retorte beträgt gegen 20 Minuten.

Die Dauer des Prozesses beträgt 5 bis 6 Stunden. Eine Retorte hält 40 Einsätze aus. Der Koksverbrauch bei der Destillation beträgt im Durchschnitt auf 1 t (2000 pounds) Reichschaum = 1100 pounds Koks. Bei Anwendung von Erdöl genügen für 1000 Pfund-Einsatz anstatt der sonst verwendeten 550 Pfund Koks 52 Gallonen Oel in 6 Stunden, wenn das Zerstäuben der Flüssigkeit durch Wasserdampf geschieht, und 26 Gallonen in 5 Stunden beim Zerstäuben der Flüssigkeit durch Luft. Ein Mann kann in der 12 stündigen Schicht 2 bis 4 Oefen bedienen. Man gewinnt von der Gesamtmenge des bei der Entsilberung verwendeten Zinks 60%, bei Anwendung des Rührers und der Presse von Howard 70% durch die Destillation im metallischen Zustande wieder;  $\frac{1}{10}$  des bei der Destillation ausgebrachten Zinkgehaltes ist ein oxydisches Pulver, das

sogen. blue powder. Dasselbe hält noch 17 bis 18 Unzen Silber per t zurück. Die Menge der Retorten-Rückstände beträgt 5 bis 8% vom Gewichte des Zinkschaums.

Das bei der Destillation erhaltene Reichblei hat im Durchschnitt 10% Silbergehalt.

Die feststehenden Oefen enthalten als Destillirgefässe Retorten, Röhren oder Tiegel. Sie werden entweder mit Koks, mit Steinkohlen oder mit Gas geheizt.

In den Vereinigten Staaten werden Oefen dieser Art nur noch selten angewendet. Als solche Oefen seien erwähnt der Ofen, welcher in Cheltenham bei St. Louis neben den Faber du Faur-Oefen in Anwendung steht, und der Tatham-Ofen.

Der Ofen zu Cheltenham, durch Steinkohlen geheizt, ist aus Figur 456 ersichtlich. a ist der Rost für Steinkohlenfeuerung, A ist die Graphitretorte, b die Vorlage, d der Fuchs. Der Einsatz beträgt 630 Pfund Reichschaum. Die Destillation dauert 8 bis 10 Stunden.

Das Reichblei wird am Boden der Vorlage abgestochen.

Der Tatham-Ofen, welcher auf den Delaware lead works in Anwendung steht, wird mit Koks geheizt und ist aus Figur 457 ersichtlich. a ist die Retorte; b b b sind 3 Fuchsöffnungen. Die Koks werden von oben aufgegeben. Die Asche wird durch die Oeffnung z ausgezogen. Der Einsatz beträgt 500 Pfund. Das Reichblei wird am Boden der Retorte abgestochen, während die Retortenrückstände durch den Hals derselben ausgezogen werden.

Der in Port Pirie in Süd-Australien in Anwendung stehende Ofen mit Steinkohlenfeuerung ist aus den Figuren 458 bis 460 ersichtlich. a ist die Retorte, b der Rost, c der Essencanal. Je 4 dieser Oefen liegen in einem Massiv nebeneinander. Der Einsatz in die Retorten beträgt 750 Pfund. Der Steinkohlenverbrauch für die Destillation eines Einsatzes beläuft sich auf 100% vom Gewichte des Reichschaums. In 24 Stunden werden 2 Einsätze destillirt. Eine Retorte hält im Durchschnitte 30 Einsätze aus. 1 Arbeiter bedient 4 Oefen. Das erhaltene Reichblei enthält 15% Silber.

Auf den meisten Werken des europäischen Continents wendet man feststehende Oefen mit röhrenförmigen Destillirgefässen und Gasfeuerung an (Friedrichshütte, O.-S., Braubach, Ems, Binsfeldhammerhütte und Münsterbusch bei Stolberg, Hoboken bei Antwerpen). Die Zahl der Röhren geht bis 5. Sie bestehen entweder ganz aus Graphit und dem erforderlichen Thonzusatz oder aus Thon mit einem aus Thon und Kohle (Koks, Holzkohle, Steinkohle, Graphit) hergestellten Futter (Patent Landsberg). Die grössten Röhren sind 60 cm hoch, 70 cm breit und fassen 1 t Zinkschaum (Binsfeldhammerhütte bei Stolberg). Die Vorlagen sind cylindrisch, cylindrisch mit Ausbauchung oder kegelförmig. Im grossen Durchschnitte halten die Destillirgefässe dieser Oefen 30 Einsätze aus.

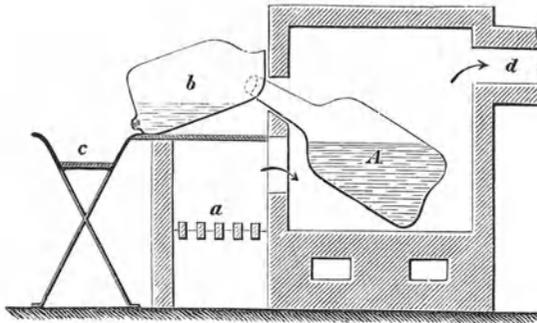


Fig. 456.

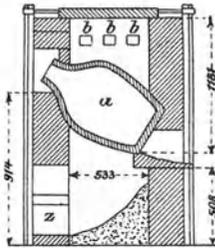


Fig. 457.

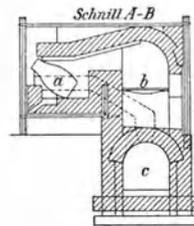


Fig. 458.

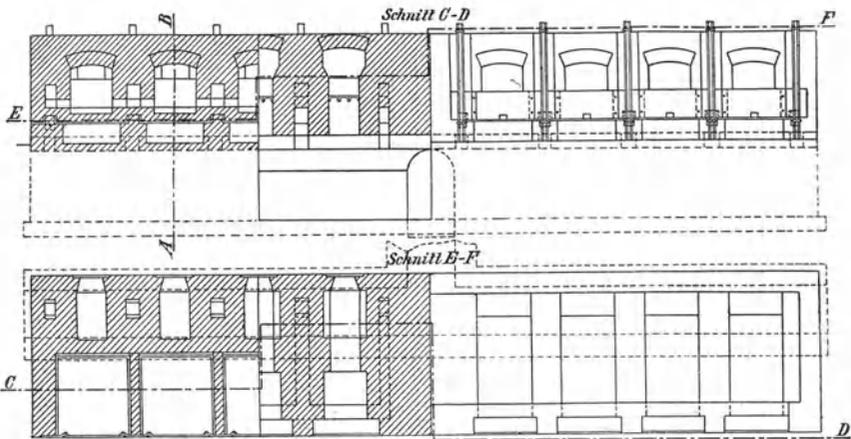


Fig. 459 und 460.

Die Einrichtung des älteren Ofens zu Friedrichshütte in Oberschlesien mit 3 neben einander liegenden Retorten (die neuesten Ofen besitzen 5 neben einander liegende Retorten) ergibt sich aus den Figuren 461, 462 und 463. H ist der Gasgenerator, R der Heizraum. Die Verbrennungsluft tritt bei y ein, durchzieht die Canäle k k und gelangt vor-

gewärmt durch den Schlitz *v* in den Raum *w*, wo sie sich mit dem Gas mischt. *x* sind die aus Graphit und feuerfestem Thon hergestellten Destillirgefäße; *u* sind die Vorlagen zum Auffangen des Zinks. Das bei der Destillation zurückgebliebene flüssige Blei wird bei *p* abgestochen. Die Verbrennungsgase ziehen durch den Canal *n* in die Esse *J*.

In der neuesten Zeit hat man Oefen mit 5 neben einander liegenden Röhren der gedachten Art eingerichtet. Der Einsatz einer Röhre beträgt 250 kg Reichschaum. Die Destillation eines Einsatzes erfordert 12 Stunden Zeit. Es wird alsdann das Reichblei abgestochen. Darauf setzt man 150 kg Reichschaum nach, destillirt wieder 12 Stunden lang und sticht das erhaltene Reichblei wieder ab. Zu den nun verbliebenen Rückständen setzt man 25 kg Saigerblei vom Saigern des Zinkschaums mit gegen

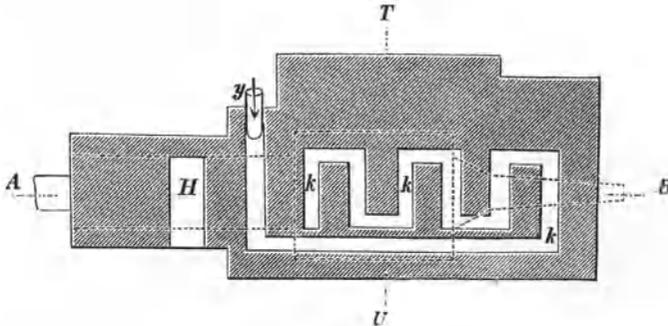


Fig. 401.

0,003% Silber, um den grössten Theil des Silbergehaltes aus den Rückständen auszuziehen, und sticht nach einstündigem Erhitzen das auf 0,75% Silber angereicherte Blei ab. Das den Rückständen zugesetzte Saigerblei hat die Form von kleinen Barren von 12,5 kg Gewicht. (Die jetzt verbliebenen Rückstände werden mit Eisenfrischschlacken und Kalk auf Reichblei verschmolzen.) Eine Retorte hält durchschnittlich 35 Betriebstage aus. Auf 100 t verarbeiteten Reichschaums werden gegen 7 Retorten verbraucht. Der Brennstoffverbrauch mit Einschluss der als Reducions- und Auflockerungsmittel in die Retorte eingeführten Cinders beträgt 95 bis 100% vom Gewichte des Reichschaums.

Man erhält bei der Destillation des gesaigerten Zinkschaums, welcher bei der Entsilberung des in Friedrichshütte erzeugten Bleis von 0,05 bis 0,10% Silbergehalt erhalten und dann gesaigert worden ist, Reichblei mit einem durchschnittlichen Silbergehalte von 1%. Dasselbe wird von Neuem mit Zink entsilbert. Der hierbei erhaltene Zinkschaum wird nach vorgängigem Saigern gleichfalls der Destillation in der gedachten Weise unterworfen und liefert dann ein Reichblei mit 7% Silber, welches abgetrieben wird.

Im Betriebsjahre 1892/93 betrug das Ausbringen aus dem gesaigerten Zinkschaum

68% Reichblei  
14% Zink  
10% Gekrätz.

In Braubach liegen je 2 Retorten nebeneinander in einem Ofen.

Der Einsatz in eine Retorte beträgt 275 kg Reichschaum, welchem man 1% Holzkohle beimengt. Die Dauer der Destillation beträgt 12 bis

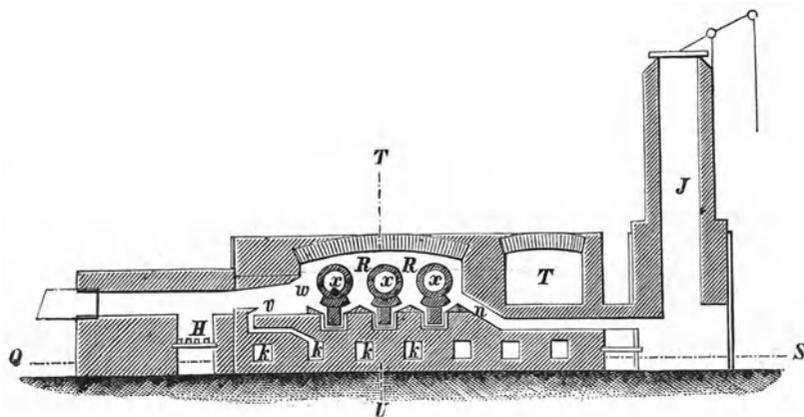


Fig. 462.

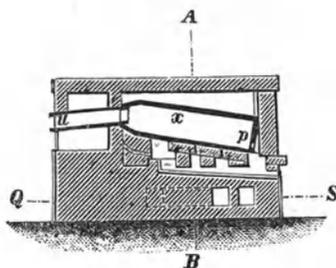


Fig. 463.

13 Stunden. Man erhält 60% Reichblei mit 10 bis 12% Silber und 2% Zink, 3% Gekrätz mit 70% Zink, 20% Kupfer und 35% Zink. Das Ausbringen an Zink soll 96% des ganzen Vorlaufes betragen. Die Retorten sind nach dem Patent Landsberg hergestellt. Eine Retorte soll 150 Destillationen aushalten. Der Brennstoffverbrauch beträgt 60 bis 70% an Steinkohle vom Gewichte des Reichschaums.

In Hoboken bei Antwerpen, wo man ähnliche Gasöfen und Retorten wie in Braubach anwendet, gebraucht man auf 100 G.-Th. Reichschaum 55 bis 70 G.-Th. Steinkohle und 1 G.-Th. Holzkohle. Es stehen daselbst auch Graphittiegel in Anwendung, bei welchen man auf 100 G.-Th.

Reichschaum 60% Koks verbraucht. Aus 100 G.-Th. Reichschaum mit 10 bis 15% Silber erhält man 20 bis 30 G.-Th. Zink, 57 bis 70 G.-Th. Reichblei und 8 bis 12 G.-Th. Retortenrückstände.

In Freiberg geschieht das Abdestilliren des Zinks aus dem Reichschaum in Graphittiegeln (nach Morgan's Patent), von denen je einer in einen runden Windofen (von 0,79 m Weite und 0,9 m Tiefe bis zur Rostfläche) eingesetzt wird. Das Einsetzen geschieht von oben nach dem Abheben des aus Thonplatten bestehenden Ofendeckels.

Der Graphittiegel (von 40 cm Weite oben, 55 cm Höhe und 5 cm Stärke) ist mit einer Graphithaube von 20 cm Höhe und mit einem aus Graphit hergestellten Abzugsrohre (von 50 cm Länge, 80 cm lichter Weite und 2,5 cm Wandstärke) versehen. Das Abzugsrohr für die Zinkdämpfe mündet in einen Kasten aus Eisen (50 cm hoch, oben 17,5 cm weit, unten 25 cm weit), in welchem sich dieselben condensiren.

Die Einrichtung des Ofens mit Graphittiegel und Vorlage ergibt sich aus Fig. 464.

t ist der Graphittiegel mit der abnehmbaren Haube v. E ist der Heizraum, x der Rost. m ist das Abzugsrohr für die Zinkdämpfe, P die gusseiserne Vorlage. Der Tiegel steht auf dem Untersatz z und kann nach dem Aufheben des Deckels D aus dem Heizraum herausgenommen werden. Als Brennstoff benutzt man Koks, welche um den Tiegel herum auf dem Roste aufgehäuft werden. Die Verbrennungsgase treten durch den Canal u in eine Esse.

Der Zinkschaum wird mit 1% grobem Holzkohlenpulver gemengt und dann, nachdem der Boden des Graphittiegels mit einer dünnen Lage von Kohlenstücken bedeckt ist, in den Tiegel eingetragen. Die Menge eines Einsatzes beträgt 225 kg. Nach dem Aufkitten der Haube auf den Tiegel wird der freie Raum zwischen Tiegelwänden und Ofenschacht bis auf die Roste mit Koksstücken von Wallnuss- bis Hühnereigrösse gefüllt und von der Hälfte der Höhe der Haube ab mit glühenden Koksstücken besetzt. Alsdann wird der Deckel des Ofens aufgesetzt. Sobald Kohlenoxyd aus dem Abzugsrohr der Haube austritt, wird der Deckel des Condensators aufgelegt. Das Zink sammelt sich in Gestalt eines Klumpens im Condensator an.

Das Abdestilliren des Einsatzes dauert 8 bis 9 Stunden.

Aus 100 Th. Reichschaum erhält man bei der Destillation:

57,17% Reichblei mit 0,0186% Gold und 7,35% Silber,  
 5,85% Rückstände mit 0,112% Gold, 4,608% Silber und 3,5% Kupfer,  
 29,54% metallisches Zink,  
 6,35% Zink in 7,22% Zinkstaub und Zinkgekrätz.

Von dem Zinkgehalte des Reichschaums gewinnt man 90,4%, d. i. 50% des zur Entsilberung verwendeten Zinkes wieder.

Der Brennstoffverbrauch beträgt 180 bis 200 kg Koks auf 200 bis 225 kg Reichschaum. Ein Tiegel hält 80 Einsätze aus.

Zu Bagilt in England wendet man gleichfalls Graphittiegel zum Abdestilliren des Zinks aus dem Reichschaum an.

Der Einsatz beträgt 245 bis 285 kg Reichschaum für einen Tiegel. Die Dauer der Destillation ist 8 Stunden. Auf einen Einsatz verbraucht man 160 kg Koks (von der besten Sorte). Man bringt 15 % vom Gewichte des Reichschaums an Zink, d. i. 45 % des in die Entsilberung gegangenen Zinks aus. Die Retortenrückstände betragen 15 % vom Gewichte des Einsatzes. Dieselben werden mit reicher Glätte in Flammöfen verfrischt.

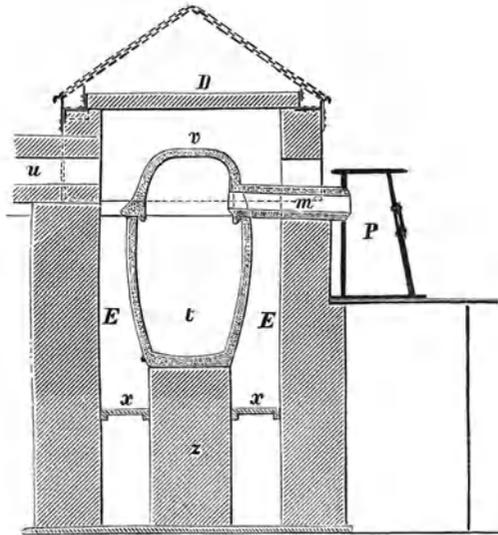


Fig. 464.

Bei der Verarbeitung von 1000 t Reichschaum werden 94,6 Tiegel (à 100 M. per Stück) verbraucht. Der Koksverbrauch auf 1000 t Reichschaum beträgt 625 t. Auch der Prozess der Tiegeldestillation mit Koks steht der Destillation mit Gasfeuerung nach.

Bei einem Tellurgehalte des Zinkschaums geht das Tellur z. Th. in das Zinkoxyd (blue powder) über, z. Th. verbleibt es im Reichblei. Ein Theil desselben schlägt sich in der Gestalt von Zink-Tellurid (mit 30 % Zink) an den Wänden der Vorlage nieder. In das überdestillirte Zink geht nur ein geringer Theil dieses Elementes über. Die Farbe des Zink-Tellurids ist carminroth, geht aber im Tageslichte in grauschwarz über. Die Vertheilung des Tellurs in den verschiedenen Producten der Zinkdestillation, welche in Pertusola, Italien, erhalten wurden, ist aus der nachstehenden Zusammenstellung<sup>1)</sup> ersichtlich.

<sup>1)</sup> Heberlein, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1895, p. 41; Hofman, l. c. p. 490.

Producte	Te %	Se %	As %	Sb %	Sn %
Erster Zinkabstich . . . . .	0,0030	—	—	—	—
Zweiter - . . . . .	0,0051	—	—	—	—
Dritter - . . . . .	0,0150	—	—	—	—
Zinkhaut an den Wänden der eisernen Vorlage . . . . .	0,0370	—	Spur	Spur	—
Zink-Tellurid . . . . .	30,000	—	0,0180	0,0220	—
Blue powder . . . . .	3,4600	—	—	—	—
Reichblei . . . . .	0,5156	Spur	1,4095	0,3019	—

Producte	Bi %	Cu %	Cd %	Fe %	Zn %
Erster Zinkabstich . . . . .	—	—	—	—	—
Zweiter - . . . . .	—	—	—	—	—
Dritter - . . . . .	—	—	—	—	—
Zinkhaut an den Wänden der eisernen Vorlage . . . . .	—	—	—	0,3270	—
Zink-Tellurid . . . . .	—	—	—	0,4090	67,0240
Blue powder . . . . .	—	—	—	—	—
Reichblei . . . . .	0,0237	2,2477	0,0052	0,2205	0,8537

Producte	Ni, Co %	S %	Ag %	Au %	Pb %	CO <sub>2</sub> %	CO %	N %	C %
Erster Zinkabstich	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zweiter -	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dritter -	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zinkhaut an den Wänden der eiser- nen Vorlage . . . . .	—	Spur	0,0060	—	1,4700	—	—	—	Spur
Zink-Tellurid . . . . .	—	—	0,0040	—	2,5230	—	—	—	Spur
Blue powder . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Reichblei . . . . .	0,0068	Spur	5,4616	0,0564	88,8974	—	—	—	—
Gase aus der Vor- lage . . . . .	—	—	—	—	—	1,4	55,2	43,4	—

Rösing hat vorgeschlagen, das Abdestilliren des Zinks aus dem Reichschaum mit Hülfe von überhitztem, flüssigem Roheisen zu bewirken. Durch die hohe Temperatur des Eisens soll das Zink aus dem Reichschaum abdestillirt werden, während sich das silberhaltige Blei unter dem flüssigen Eisen ansammelt. Der Prozess soll in mit basischem Futter versehenen Gefäßen, welche sich in Kippöfen befinden, ausgeführt werden. Beim Kippen der Oefen soll zuerst das Eisen ausfließen, welches von Neuem zur Verwendung gelangt, und dann das Reichblei. Dieser Vorschlag ist bis jetzt nicht zur Ausführung gelangt.

Da das Zink im Vacuum bei viel niedrigerer Temperatur siedet als bei gewöhnlichem Luftdrucke, so liegt die Frage nahe, ob sich nicht geeignete Apparate zum Abdestilliren des Zinks im luftverdünnten Raume erfinden lassen.

### Verschmelzen des Reichschaums mit eisenhaltigen Schlacken im Schachtofen.

Durch Verschmelzen des Reichschaums in Schachttöfen mit eisenhaltigen Schlacken (Puddelschlacken) ist man in der Lage, das Zink zum grösseren Theile zu verschlacken, zum geringeren Theile zu verflüchtigen und das Silber als Blei-Silber-Legirung zu erhalten. Durch Innehaltung einer niedrigen Windpressung lässt sich die Verflüchtigung von Blei und Silber beschränken.

Dieser Prozess, von Flach und Siéger eingeführt und als „Flach-Prozess“ bekannt, ist bei nur einigermaassen hohem Zinkgehalte des Reichschaums mit erheblichen Silberverlusten durch Verschlackung und Verflüchtigung verbunden. Diese Verluste sind um so geringer, je höher der Bleigehalt des Reichschaums im Verhältnisse zum Zinkgehalte desselben ist. In diesem Falle erhält man dafür aber auch silberarmes Reichblei, welches beim Abtreiben wieder zu Silberverlusten Anlass giebt.

Aber auch bei bleireichem Reichschaum kann die erfolgende Schlacke nicht als werthlos abgesetzt werden, sondern muss zur Ausgewinnung ihres Silbergehaltes bei anderen Schmelzprozessen zugesetzt werden, wo sie in Folge ihres hohen Zinkgehaltes den Schmelzprozess erschwert und vertheuert und neue Verluste an Blei und Silber durch Verschlackung und Verflüchtigung herbeiführt.

Das Zink geht bei diesem Prozesse vollständig verloren. Derselbe ist einfach in der Ausführung und billig und erfreute sich dieserhalb früher allgemeiner Anwendung. Wegen der gedachten Nachtheile ist er aber von den meisten Werken wieder verlassen und durch das Abdestilliren des Zinks aus dem Reichschaum verdrängt worden.

So lange der Preis des Zinks so hoch ist, dass der Werth des beim Abdestilliren des Zinks aus dem Reichschaum wiedergewonnenen Zinks die Kosten der Destillation deckt und so lange die Silberverluste beider Prozesse nicht erheblich von einander abweichen, wird man dem Destilliren den Vorzug vor dem Flach'schen Verfahren geben.

### Das Abtreiben des Zinks aus dem Reichschaum.

Das Abtreiben des Zinks aus dem Reichschaum durch oxydirendes Schmelzen desselben, wobei die Entfernung des Zinks durch Zusatz von Bleiglätte befördert wird, ist mit hohen Silberverlusten verbunden, indem man silberreiche zinkhaltige Krätzen erhält, welche wieder einer mit hohen Silberverlusten verbundenen Verarbeitung in Schachttöfen bedürfen. Dieser Prozess, welcher früher auf einigen Werken in Treiböfen ausgeführt, auch wohl mit dem Abtreiben des Bleis vom Silber vereinigt wurde, ist wegen der hohen Metallverluste und des gänzlichen Verlorengehens des Zinks zu verwerfen.

### Schmelzen des Zinkschaums mit Chloriden der Alkalien.

Dieser Prozess bezweckt die Verwandlung des Zinks in Chlorzink durch Einrühren von Chloralkalien in den geschmolzenen Reichschaum. Derselbe stand früher auf einigen Hüttenwerken des Continentes in Anwendung, ist aber längst verlassen worden, weil er theuer und umständlich war, zu Silberverlusten Anlass gab und das Zink, soweit es nicht als Chlorzink verflüchtigt wurde, in eine werthlose Chlorzinkschlacke überführte.

Die Oxydation des Zinks mit Hülfe von Wasserdampf und das Auslaugen des Zinks aus dem entstandenen Gemenge von Zinkoxyd, Bleioxyd und silberhaltigem Blei.

Dieser Prozess beruht auf der Zerlegbarkeit des Reichschaums in Reichblei und in ein Gemenge von Zinkoxyd, Bleioxyd und Reichblei durch Einleiten von gespanntem Wasserdampf in den geschmolzenen Reichschaum sowie auf der Löslichkeit des Zinkoxyds in Säuren sowohl als in Ammoniumcarbonatlösung. Man erhält das Zink bei demselben als basisches Carbonat, als Oxyd oder als Sulfat. Derselbe ergiebt das höchste Silberausbringen von den verschiedenen Methoden der Entfernung des Zinks aus dem Reichschaum, da er aber verwickelt und theuer in der Ausführung ist, so hängt die Ausführbarkeit desselben von der Verwerthbarkeit der zinkhaltigen Nebenerzeugnisse zu hohen Preisen ab. Bei hohen Preisen des Zinks im Vergleiche zu den Preisen von zinkhaltigen Erzeugnissen des Processes steht er dem Destillirverfahren nach.

Der Prozess verlangt einen bleireichen und in Folge dessen silberärmeren Zinkschaum, weil andernfalls die Zerlegung desselben durch Wasserdampf in Folge seiner Schwerschmelzbarkeit nur unvollständig gelingt. Gegenwärtig wird er nur noch auf wenigen Werken angewendet.

### Zersetzung des Reichschaums durch Wasserdampf.

Das Verfahren der Zerlegung des Zinkschaums durch Wasserdampf ist von Cordurié angegeben und zuerst auf der Rothschild'schen Hütte bei Havre (Frankreich) ausgeführt worden. Es führt deshalb auch den Namen „Cordurié-Verfahren“.

Dasselbe besteht in dem Einschmelzen des Reichschaums in einem mit einer Haube mit Abzugsrohr versehenen Kessel aus Gusseisen oder Gusstahl und in dem Durchleiten von gespanntem Wasserdampf ( $1\frac{1}{2}$  bis 5 Atm.) durch die zur Rothglut erhitzten geschmolzenen Massen.

Der geschmolzene, zur Rothglut erhitzte Reichschaum zersetzt in Folge seines Zinkgehaltes den Wasserdampf in seine Elemente. Das Zink verbindet sich mit dem Sauerstoff des Wasserdampfes und Wasserstoff entweicht. Da beim Einschmelzen sowohl wie beim eigentlichen Zersetzungs-

prozess die atmosphärische Luft nicht ganz abgehalten werden darf (es muss jede Spannung über dem Metallbade vermieden werden, weil andernfalls Explosionen durch den Wasserstoff herbeigeführt werden), so wird ausser Zink auch ein sehr bedeutender Theil Blei oxydirt. Es bildet sich Zinkoxyd und Bleioxyd. Diese Körper mengen sich zuerst mit der flüssigen Masse, erscheinen aber nach Ablauf einer bestimmten Zeit als ein lockeres graugrünes Pulver auf der Oberfläche des Metallbades. Das unzersetzt bleibende metallische Blei, welches zum grossen Theile schon während des Einschmelzens des Reichschaums aussaigert, sammelt sich auf dem Boden des Kessels an. Ein Theil des Bleis bleibt in der Gestalt feiner Kügelchen in dem oxydischen Theil zurück. Kupfer und Antimon werden zum Theil durch den Sauerstoff der zutretenden Luft oxydirt, zum Theil bleiben sie in dem Blei zurück.

Man erhält demnach als Ergebniss der Behandlung des geschmolzenen rothglühenden Reichschaums mit Wasserdampf einen aus einer Blei-Silber-Legirung bestehenden metallischen Theil und einen den Zinkgehalt des Reichschaums im Zustande des Oxyds enthaltenden, aus Zinkoxyd und Bleioxyd mit eingemengten Theilen von silberhaltigem Blei bestehenden oxydischen Theil, welcher letztere als ein trockenes Pulver über dem metallischen Theile lagert.

In Lautenthal und Altenau, wo Reichschaum von der oben angegebenen (Seite 695) Zusammensetzung diesem Verfahren unterworfen wurde, enthielt der metallische Theil 2 bis 4 % Silber, der oxydische Theil 1 bis 2 %.

Die nähere Zusammensetzung des metallischen und oxydischen Theiles von beiden Hüttenwerken ist aus den nachstehenden Analysen von Rösing ersichtlich.

	Metallischer Theil	
	Altenau	Lautenthal
Pb	96,3448	95,1404
Zn	0,0027	0,0023
Cu	0,8279	0,4645
Ag	2,4100	3,6500
Bi	0,0142	0,0169
Sb	0,3914	0,7201
Fe	0,0054	0,0044
Cd	Spur	Spur
Ni	0,0036	0,0014
	Oxydischer Theil	
	Altenau	Lautenthal
Pb	37,845	30,065
PbO	32,14	36,87
Zn	1,35	1,90

	Altenau	Lautenthal
ZnO	23,37	23,24
Cu	1,12	1,24
Ag	1,245	1,855
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43	0,44
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06	0,57
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Spur	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,44	3,82
Cd	Spur	Spur
Ni	Spur	Spur

In Lautenthal, wo zur Zeit nur noch der gold- und kupferhaltige Zinkschaum, der sogen. Kupferschaum, durch Wasserdampf zersetzt wird, wurde früher der Reichschaum in Mengen von je 10 t in einem Guss-eisenkessel, welcher mit einer Haube aus Schmiedeeisen versehen war, eingeschmolzen. Die Einrichtung des Kessels war ähnlich, wie Seite 574 Fig. 376 bis 378 beim Raffinieren des Bleis dargelegt ist. In Folge des Gehaltes an Zink und Oxyden ging das Einschmelzen ziemlich langsam von statten. Nach 8 Stunden befand sich der Reichschaum in einem halbgeschmolzenen Zustande und in Rothglut. Man leitete nun auf den Boden des Kessels Wasserdampf von 2 Atm. Spannung, welcher sofort in heftiger Weise auf das Zink einwirkte. Nach vierstündigem Durchleiten von Wasserdampf war die Oxydation des Zinks beendet. Das Ende des Prozesses erkannte man daran, dass keine Zinkflammen mehr aus einer dem Metallbade entnommenen Probe aufstiegen.

Da durch den Wasserdampf stets gewisse Mengen silberhaltigen Flugstaubs mitgerissen werden, so muss derselbe durch möglichst lange Condensationsrohre geführt werden, in welchen sich der Flugstaub absetzt. Dieselben müssen in bestimmten Entfernungen nach unten hin offene Stutzen mit hydraulischen Verschlüssen besitzen, um bei etwaigen Explosionen von Knallgas einen Ausweg für die Gase zu gestatten. Derartige Explosionen werden leicht durch eine Vermehrung des Druckes in der Haube (über dem Metallbade) herbeigeführt. Es müssen daher die Gase aus der Haube sofort durch ein gut ziehendes Abzugsrohr entfernt werden. Man befördert den Zug durch Einführung eines Dampfstrahles in das Abzugsrohr.

Der Lautenthaler Flugstaub hatte die nachstehende Zusammensetzung:

ZnO	95,60	As	Spur
Zn	0,12	Sb	0,17
PbO	28,2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,34
Pb	0,71	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24
Ag	0,03	Unlös.	} 0,42
Cu	0,17	Rückstand	

Er wurde zur Ausgewinnung seines Silbergehaltes mit Säuren ausgelaugt, wobei das Silber im Rückstande verblieb.

Ein Kessel hielt gegen 12 Einsätze aus. Man erhielt aus 100 G.-Th. Reichschaum gegen 50 bis 54 G.-Th. Reichblei und gegen 46 bis 50 G.-Th. Oxyde. Der Brennstoffverbrauch zur Zerlegung von 100 G.-Th. Reichschaum betrug 13 % Steinkohlen, nämlich 9 % zur Heizung des Kessels und 4 % zur Erzeugung des Dampfes. Zur Bedienung eines Kessels war ein Arbeiter erforderlich. Von den Erzeugnissen des Verfahrens kam das Reichblei zum Abtreiben, während das Oxydgemenge nach der Befreiung desselben vom Zink beim Abtreiben des Reichbleis zugesetzt (eingetränkt) wurde.

Gegenwärtig, wo die Entsilberung mit Aluminium-Zink in Lautenthal eingeführt ist, werden daselbst nur noch die verschiedenen Sorten von goldhaltigem Kupferschaum mit Wasserdampf zersetzt. Der Prozess wird in dem nämlichen Apparate und in gleicher Weise wie beschrieben ausgeführt. Von dem Kupferschaum, welcher als erstes Product bei der Entsilberung des Werkbleis durch Zink (nach dem Zusatz von 50 kg Rohzink zu 16 t Werkblei) fällt, erhält man nach vorgängiger Saigerung bei diesem Prozess güldisches Reichblei (mit 0,35 bis 0,47 % Silber) und güldische Oxyde mit 0,30 bis 0,40 % Silber (Kupferstaub). Die letzteren werden zum Auflösen des Zinks mit Schwefelsäure behandelt, wobei ein bleischer goldhaltiger Rückstand verbleibt. Das güldische Reichblei wird nochmals durch Zink entsilbert. Es wird zu diesem Zwecke zuerst im Flammofen raffinirt, wobei man den gedachten goldhaltigen Rückstand zusetzt und dann in Kesseln (in Mengen von 15 t) mit Zink (80 kg) behandelt. Der hierbei erhaltene zweite güldische Kupferschaum wird nach vorgängiger Saigerung in der gedachten Weise durch Wasserdampf zersetzt. Man erhält Reichblei mit 0,75 % Silber und güldische Oxyde (mit 0,50 bis 0,65 % Silber). Die letzteren werden durch Schwefelsäure von Zink befreit und dann (mit 0,75 % Silber) beim Abtreiben des güldischen Reichbleis eingetränkt.

#### Auslaugen des oxydischen Theiles.

Der bei der Zersetzung des Zinkschaums durch Wasserdampf erhaltene oxydische Theil wurde früher beim Abtreiben des Reichbleis ohne vorgängige Entfernung des Zinks aus demselben eingetränkt. Hierdurch gelang es aber nicht, den Silbergehalt vollständig in das Blei überzuführen, indem die zinkhaltigen Oxyde nach dem Eintränken noch 0,20 bis 0,40 % Silber zurückhielten. Die eingetränkten Oxyde wurden mit bleihaltigen Vorschlägen (Glätte) auf silberhaltiges Blei verschmolzen oder beim Verschmelzen von silberhaltigem Bleiglanz auf Blei zugesetzt. In beiden Fällen waren Silberverluste durch Verschlackung unvermeidlich. Dieses Verfahren wurde durch das Eintränken der Oxyde nach der vorgängigen Auslaugung des Zinkoxydes aus denselben ersetzt. Die von dem Zink-

oxyd befreiten Oxyde lassen sich ohne Schwierigkeit beim Abtreiben des Reichbleis eintränken; hierbei vereinigt sich das in den ausgelaugten Oxyden enthaltene silberhaltige Blei, der Träger des Silbers, mit dem im Treibheerd befindlichen silberhaltigen Blei, während das Bleioxyd sich mit der Glätte vereinigt.

Als beste Lösungsmittel für das Zinkoxyd haben sich einerseits Ammoniumcarbonat, andererseits Schwefelsäure erwiesen.

Wo Schwefelsäure billig zu beschaffen und gleichzeitig ein lohnender Absatz von Zinksulfat vorhanden ist, wird man derselben wegen der Einfachheit des Verfahrens und der guten Lösekraft der Säure den Vorzug vor dem Ammoniumcarbonat einräumen.

Die Entfernung des Zinkoxyds aus dem oxydischen Theile mit Hülfe von Ammoniumcarbonat.

Dieser von dem Verfasser angegebene Prozess<sup>1)</sup> beruht auf der guten Löslichkeit des Zinkoxyds in einer Ammoniumcarbonatlösung und auf der Möglichkeit, aus der ammoniakalischen Zinklösung durch Kochen derselben einerseits Ammoniak und einen Theil Kohlensäure austreiben und wiedergewinnen zu können, andererseits das Zink als basisches Carbonat niederschlagen zu können, welches Salz durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt werden kann. Die ursprüngliche Lösungsfähigkeit des Ammoniumcarbonats wird durch Einleiten der (an das basische Zinkcarbonat übergegangen) verlorenen Kohlensäure in dasselbe wieder hergestellt.

Dieser Prozess stand zuerst auf der Hütte zu Lautenthal in Anwendung, wo er indess durch die Auslaugung der Oxyde mit Hülfe von Schwefelsäure verdrängt worden ist. Später wurde er auf der Hütte zu Hoboken bei Antwerpen eingeführt, ist aber auch dort durch Einführung der Destillation des Zinkschaums in Wegfall gekommen. Trotzdem dürfte eine genauere Darlegung des Prozesses, durch welchen zum ersten Male das Ammoniak als Lösungsmittel in grossem Maassstabe auf Hüttenwerken zur Anwendung gekommen ist, von Interesse sein.

Das Oxydgemenge wird in liegenden Cylindern aus Schmiedeeisen in Mengen von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  t 12 Stunden lang mit einer Lösung, welche 9% Ammoniak und 9% Kohlensäure enthält, behandelt.

Die Einrichtung des Lösekessels ist aus den Figuren 465, 466 und 467 ersichtlich. a ist eine durch einen Deckel mit Gummichtung verschliessbare Oeffnung zum Einfüllen der Oxyde. b ist das durch ein Ventil verschliessbare Rohr zum Einlassen der Ammoniakflüssigkeit; c und d sind gleichfalls durch Ventile verschliessbare Oeffnungen zum Ablassen der Zinklösung; g ist ein verschliessbares Mannloch zum Herausholen der Rückstände; f ist ein Rohr zum Einführen von Waschwasser in das Gefäss;

<sup>1)</sup> Preuss. Minist.-Zeitschr. für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen. Bd. XXVIII, 1880.

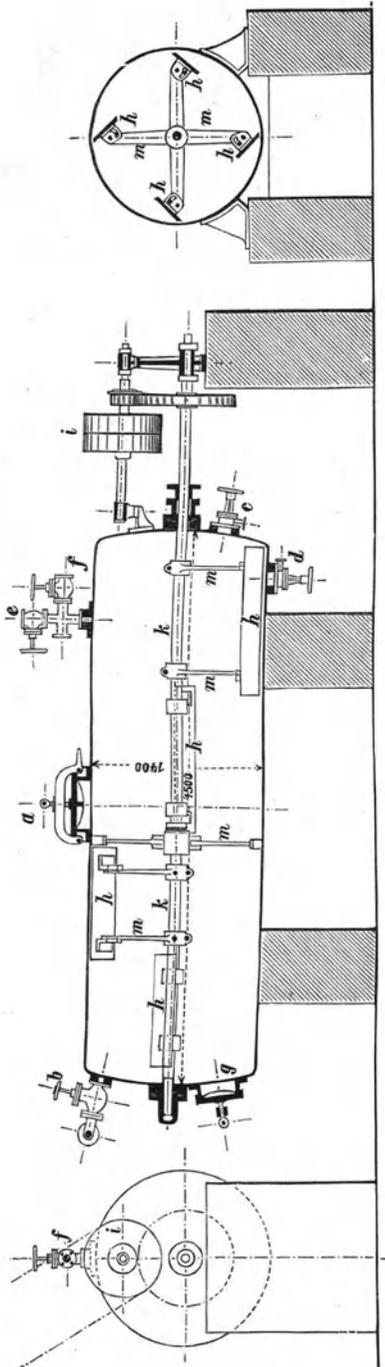


Fig. 465, 466 und 467.

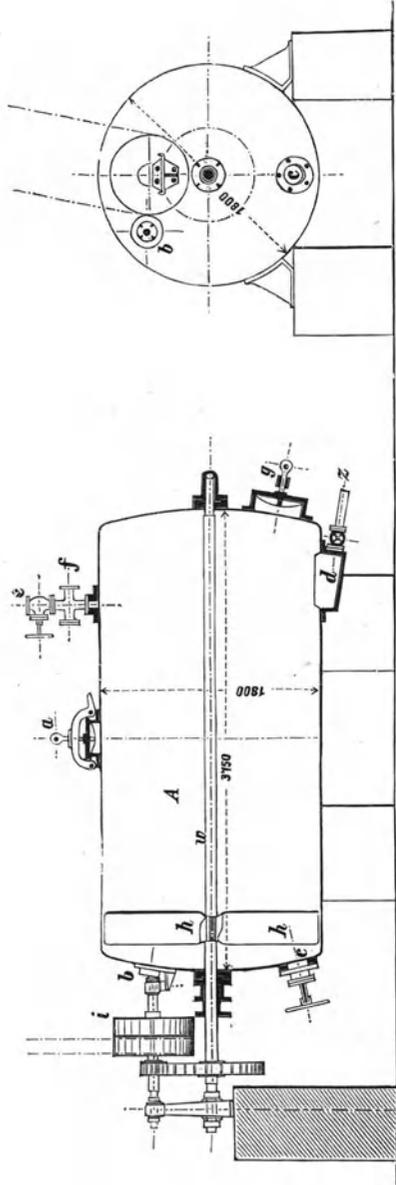


Fig. 468 und 469.

e ist ein Rohr zum Einlassen bzw. Auslassen der Luft. Das Rührwerk besteht aus der Welle k, aus den an derselben befestigten Armen m und aus den an den letzteren befestigten Rührflügeln h. Welle und Arme bestehen aus Schmiedeeisen, die Rührflügel aus Gusseisen. Der Antrieb des Rührwerks erfolgt von der Riemscheibe i aus. Nach beendiger Lösung lässt man die Flüssigkeit mit den in ihr suspendirten festen Theilen sowie den flüssigen Schlamm in ein Druckgefäss (Monte-jus) aus Guss- oder Schmiedeeisen fließen und drückt den Inhalt desselben mit Hülfe von comprimierter Luft in eine Filterpresse mit Kautschuckdichtung der Kammern, in welcher die Scheidung der Flüssigkeit von den festen Oxyden erfolgt.

Die letzteren werden zusammen mit den im Lösegefäss verbliebenen, hauptsächlich aus Bleikörnern bestehenden Rückständen, welche aus dem Lösegefäss durch das am Boden desselben befindliche Mannloch herausgeholt werden, in Gefässen aus Gusseisen mit gespanntem Wasserdampf (5 Atm. Spannung) behandelt, um die letzten Antheile von Ammoniak aus denselben auszutreiben und nutzbar zu machen.

Man erhält hierbei trockene, von Ammoniak freie Oxyde mit 2 bis 3 % Silber und tränkt dieselben, wie erwähnt, beim Abtreiben des Reichbleis im deutschen Treibofen ein.

Die durch Filtriren von den festen Massen getrennte Flüssigkeit enthält das Zink als Zinkoxydammoniumcarbonat, gelöst in Ammoniumcarbonat bzw. Ammoniak. Durch Kochen wird diese Flüssigkeit in Wasser, in ein Gemenge von Zinkhydroxyd und basischem Zinkcarbonat, welches als schneeweißer Niederschlag im Wasser suspendirt ist, in Ammoniakgas und Kohlensäuregas zerlegt.

War der zersetzte Zinkschaum kupferhaltig, so enthält der oxydische Theil Kupferoxyd, welches von dem Ammoniumcarbonat gleichfalls gelöst wird. Beim Kochen der ammoniakalischen Zinklösung fällt das Kupfer als Oxyd nieder und färbt das basische Zinkcarbonat grau. Einerseits um die Verunreinigung dieses Salzes bzw. die graue Farbe des aus demselben durch Glühen hergestellten Zinkoxyds zu verhüten, andererseits um das in Lösung gegangene Kupfer zu gewinnen, fällt man das Kupfer vor dem Kochen der Flüssigkeit durch metallisches Zink aus. Es geht dann von dem letzteren ein der Menge des Kupfers äquivalenter Theil in Lösung, während das Kupfer metallisch niederfällt.

Man lässt daher die von den Oxyden getrennte Flüssigkeit aus der Filterpresse in ein aus Schmiedeeisen hergestelltes Fällgefäss fließen, in welchem dieselbe durch ein Rührwerk in fortwährende Berührung mit dem eingebrachten Zink gebracht wird. Die Einrichtung eines derartigen Fällgefässes ergibt sich aus den Figuren 468 und 469. A ist der aus Schmiedeeisen hergestellte cylindrische Fällkessel. Durch e wird die Flüssigkeit eingelassen. a ist die mit Kautschuckdichtung versehene Oeffnung zum Einbringen des Zinks. h h sind die an der horizontalen Welle

w befestigten Rührflügel. Das niedergeschlagene Kupfer sammelt sich auf dem Boden des Gefäßes an und wird durch das Mannloch g aus demselben herausgeschafft. Die kupferfreie Flüssigkeit wird durch c und der Rest derselben durch das Rohr z abgelassen. Durch f wird Washwasser in das Gefäß eingelassen.

Das Kochen der ammoniakalischen Zinklösung behufs Rückgewinnung des Ammoniaks und Niederschlagen des Zinks geschieht in stehenden, nach unten zu conisch zugespitzten Cylindern aus Schmiedeeisen, in welche Wasserdampf von 5 Atmosphären Spannung eingeleitet wird. Directe Feuerung lässt sich nicht anwenden, weil sich sonst das Zinkcarbonat auf dem Boden und an den Wänden des Gefäßes niederschlagen und Kesselstein bilden würde. Ausserdem hat Wasserdampf die Eigenschaft, beim Durchströmen durch die kochende Flüssigkeit das Ammoniak und die Kohlensäure mit sich zu reissen und dadurch den Destillationsprozess zu beschleunigen. Der letztere dauert 12 bis 15 Stunden.

Die Einrichtung des Destillirgefäßes ergibt sich aus den Figuren 470 und 471.

Durch das Rohr a wird die Zinklösung in das Gefäß eingeführt. Durch das Ventil c tritt Abdampf von Dampfmaschinen in das bis auf den Boden des Gefäßes reichende Rohr m ein. Falls derselbe nicht genügt, lässt man direct aus dem Dampfkessel Wasserdampf durch das Rohr b in das Rohr m treten. Durch diesen Dampf wird die Flüssigkeit zum Kochen gebracht. Es entweichen Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf aus derselben durch das Rohr e nach den Dephlegmations- und Condensationsvorrichtungen, während in gleichem Maasse, wie Ammoniak entweicht, das basische Zinkcarbonat in dem Destillirgefäße niedergeschlagen wird. Da es auf dem conischen Boden des Gefäßes stets von Neuem mit dem Wasserdampf in Berührung kommt, so wird es verhindert, sich abzusetzen, so dass es vollständig vom anhaftenden Ammoniak befreit wird.

Nach dem Austreiben des Ammoniaks verbleibt in dem Gefäße Wasser und der gedachte Niederschlag. Man entfernt beide Körper durch das Rohr g, indem man das Rohr e verschliesst, g öffnet und durch das Rohr m noch Wasserdampf durch die Flüssigkeit leitet. Der letztere kann nicht entweichen und drückt daher die Masse durch das Rohr g aus dem Gefäße heraus. Man führt die Masse entweder in einen Holzkasten, in welchem sich das Zinkcarbonat und die Flüssigkeit von einander trennen, oder drückt die Masse aus diesem Kasten in eine Filterpresse. Man kann die Massen auch direct aus dem Destillirgefäß in eine Filterpresse drücken. Da hierzu aber immer einige Zeit erforderlich ist, so wird die Leistungsfähigkeit des Destillirgefäßes (welches andernfalls mit einer neuen Menge ammoniakalischer Zinklösung besetzt wird) hierdurch herabgezogen.

Die Condensation der aus dem Destillirgefäße entweichenden Gase geschieht in einer Reihe Woulf'scher Flaschen aus Schmiedeeisen, in welchen verdünnte Ammoniumcarbonatlösung vom Auswaschen der Löserück-

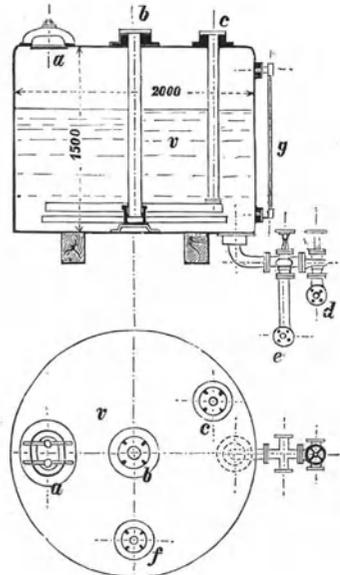
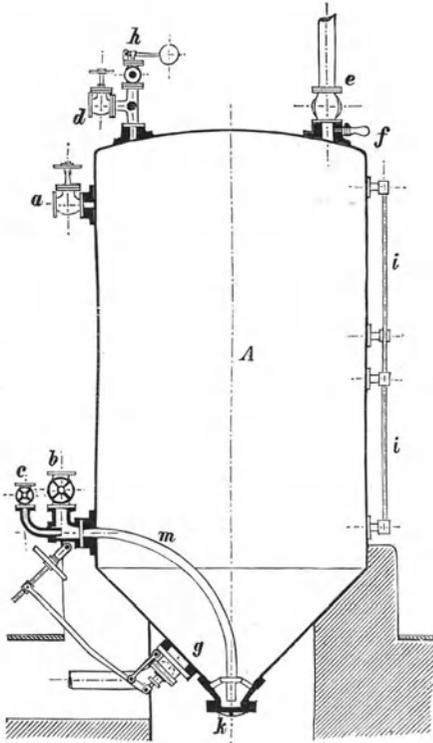


Fig. 472 und 473.

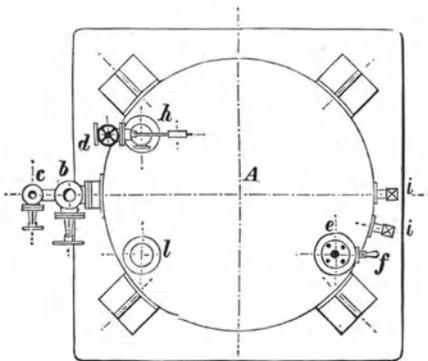


Fig. 470 und 471.

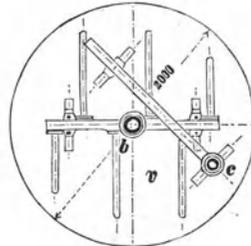


Fig. 474.

stände und aus dem Dephlegmator vorgeschlagen ist. Da aber durch den aus dem Destillirgefäße mit dem Ammoniak und der Kohlensäure entweichenden Wasserdampf das Destillat verdünnt werden würde, so muss ein Theil desselben vor dem Eintritt in die eigentlichen Condensirgefäße zurückgehalten werden.

Dies geschieht mit Hülfe des Principis der Dephlegmation. Die Gase werden vor ihrem Eintritt in den Condensator in ein weites, schräg liegendes Rohr geführt, welches durch Wasser von aussen derartig gekühlt ist, dass ein grosser Theil des Wasserdampfes condensirt wird, während Ammoniak und Kohlensäure noch gasförmig bleiben. Zu diesem Zwecke liegt das schräg liegende Rohr, der sogen. Dephlegmator, in einem mit Wasser gefüllten Kasten aus Schmiedeeisen, in welchem die Temperatur des Wassers durch Zufließenlassen gewisser Mengen von kaltem Wasser und Abfließenlassen gewisser Mengen von heissem Wasser derartig regulirt wird, dass sie zwischen 60 und 70° beträgt. Bei dieser Temperatur condensirt sich der grösste Theil des Wasserdampfes, während Ammoniak und Kohlensäure gasförmig bleiben. Auf dem geneigten Boden des Dephlegmators fliesst das condensirte Wasser, welches stets kleine Mengen von Ammoniak zurückhält, in ein unter dem Dephlegmator befindliches Sammelgefäss aus Schmiedeeisen. Dasselbe dient entweder als Waschwasser für den Löserückstand oder als Vorschlagwasser in den Woulf'schen Flaschen.

Um die an das basische Zinkcarbonat übergegangene Kohlensäure zu ersetzen, wird während der Destillation mit Hülfe einer Compressionsmaschine Kohlensäure in die in der ersten Woulf'schen Flasche enthaltene Flüssigkeit gedrückt. Man wendet nicht reine Kohlensäure an, sondern die Verbrennungsgase von Koks. Die letzteren werden in einem kleinen, mit Rosten versehenen Schachtofen verbrannt. Die erzeugte Kohlensäure wird durch die Compressionspumpe angesaugt.

Die Einrichtung einer Woulf'schen Flasche, deren man drei bis vier miteinander durch Rohre aus Gusseisen oder Schmiedeeisen zu einem Strange vereinigt, ergibt sich aus den Figuren 472, 473, 474.

Dieselbe stellt einen Cylinder v aus Schmiedeeisen dar. Durch das Rohr b treten Ammoniak, Kohlensäure und etwa noch nicht condensirter Wasserdampf in das zum Theil mit Wasser bzw. ammoniakhaltigem Wasser gefüllte Gefäss ein. Die nicht absorbirten Gase treten durch das Rohr f in einen zweiten Condensator. Durch das Rohr c wird Kohlensäure eingeführt, um überschüssiges Ammoniak in Ammoniumcarbonat zu verwandeln. Die Flüssigkeiten werden bei e abgelassen. g ist ein Wasserstandszeiger, a ein Mannloch.

Die Anordnung der Apparate (Hoboken bei Antwerpen) ergibt sich aus den Figuren 475 und 476. ff sind die Lösegefässe. Die ammoniakalische Zinklösung wird aus denselben in das Druckfass y abgelassen, aus welchem sie nebst den in ihr suspendirten festen Theilen mit Hülfe von comprimirter Luft in die Filterpressen e e gedrückt wird. Aus den letzteren gelangt sie, falls sie kupferfrei ist, in das Druckfass z und dann in das Destillirgefäss g. Ist sie kupferhaltig, so wird sie aus den Filterpressen in das Fällgefäss d gedrückt. Nach beendigter Ausfällung des Kupfers lässt man die Flüssigkeit in das Druckfass z ab und

drückt sie aus demselben mit Hilfe von comprimierter Luft in das Destillirgefäß g. Aus dem letzteren gelangen die bei der Destillation entbundenen Gase durch das Rohr r in den Dephlegmator b (der Wasserkasten, in welchem er liegt, ist auf der Zeichnung weggelassen). Die in demselben

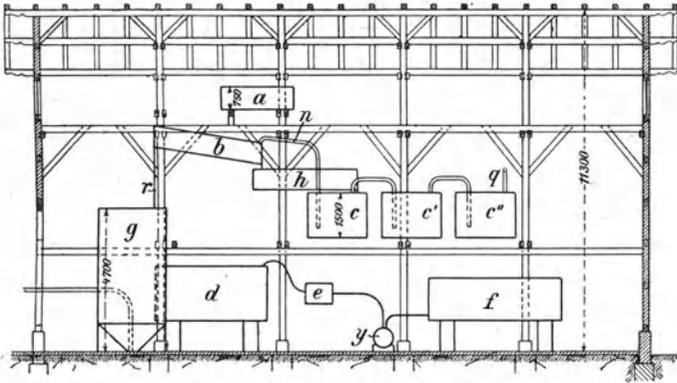


Fig. 475.

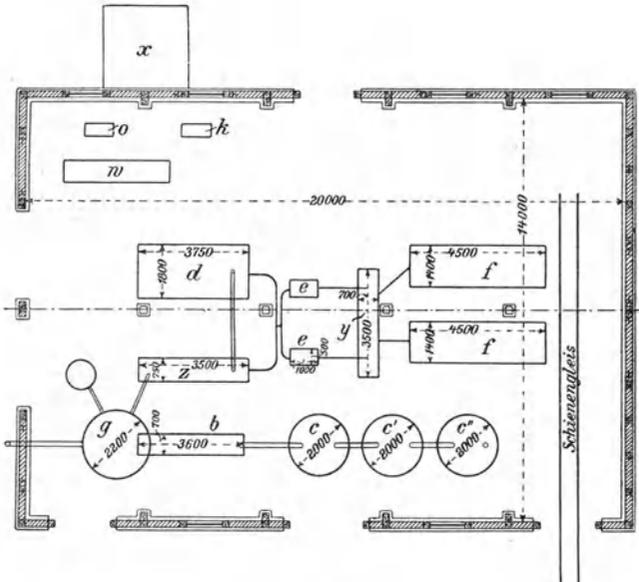


Fig. 476.

condensirte Flüssigkeit (Phlegma) fließt in das Sammelgefäß h, aus welchem sie den Woulff'schen Flaschen c als Vorschlagswasser zugetheilt oder auch wohl vorher als Waschwasser benutzt wird. Die im Dephlegmator nicht condensirten Gase gelangen durch das Rohr n in den ersten Con-

densator c. Die hier nicht verdichteten Gase treten in den Condensator c' und dann in den Condensator c''. Die aus der Flüssigkeit des letzteren austretenden Gase, welche hauptsächlich aus Kohlenoxyd und Stickstoff (aus dem Koksofen für die Kohlensäure-Erzeugung) bestehen, treten durch das Rohr q in das Freie oder in ein offenes, mit Schwefelsäure gefülltes Gefäß, in welchem etwa mitgerissenes Ammoniak zurückgehalten wird. Die in den Condensatoren zurückgehaltene Ammoniumcarbonatlösung lässt man durch Verbindungsrohre in die Lösegefäße fließen, wo sie von Neuem als Lösungsmittel dient. a ist ein Wasser-Reservoir; o ist der Kohlensäurecompressor, k der Luftcompressor; w ist die Maschine zum Heben von Wasser in das Reservoir. Aus dem letzteren gelangt das Wasser in den Dephlegmatorkasten und in die in den Condensatoren befindlichen Kühlrohre. In dem Raume x steht der kleine Schachtofen für die Erzeugung der Kohlensäure.

Der Verlust an Ammoniak bei diesem Prozesse ist sehr gering.

Das aus der ammoniakalischen Zinklösung niedergeschlagene basische Zinkcarbonat wird durch Glühen in Flammöfen in Zinkoxyd verwandelt. Dasselbe hat eine geringere Deckkraft als das durch Verbrennen von Zink hergestellte Zinkweiss. Auch hat die Farbe stets einen Stich in das Gelbe. Man kann daher mit demselben nicht die Preise des Zinkweisses erzielen. Dagegen wird es von den Chlorzink-Fabriken gut bezahlt. Liegen diese Fabriken in der Nähe der Hüttenwerke, so lässt sich das basische Zinkcarbonat direct an dieselben absetzen.

Auf 1 t Oxyde gebraucht man zur Lösung, Fällung, Destillation etc. 1 bis 1,25 t Steinkohlen.

Zur Herstellung von 1 t Zinkoxyd aus dem basischen Zinkcarbonat gebraucht man  $1\frac{1}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  t Steinkohlen.

Das Mehrausbringen an Silber gegen die Probe beträgt gegen  $1\frac{1}{2}$  bis 2 ‰.

Der gedachte Prozess ist verwickelt, erfordert eine complicirte und theure Anlage und eine sachverständige Leitung und liefert das Zink in einer Form, in welchem es unter dem Preise des metallischen Zinks steht. Dagegen hat er den Vortheil eines hohen Silberausbringens.

Die Anwendbarkeit desselben hängt hauptsächlich von dem niedrigen Preise der Kohlen und von der Möglichkeit des Absatzes des basischen Zinkcarbonats zu guten Preisen ab.

Nach den Fortschritten, welche die Destillation des Reichschaums in den Jahren nach der Erfindung des Ammoniakprozesses (1878) gemacht hat und bei den gegenwärtigen hohen Preisen des Zinks wird man der Destillation des Zinks trotz des mit derselben verbundenen niedrigeren Silberausbringens den Vorzug vor dem Ammoniakprozesse geben.

### Die Entfernung des Zinkoxyds aus dem oxydischen Theile mit Hülfe von Schwefelsäure.

Dieser Prozess ist durch Pfort auf der Hütte zu Lautenthal ausgeführt worden und zeichnet sich dem Ammoniakprozess gegenüber durch seine Einfachheit aus.

Derselbe ist aber nur unter ganz bestimmten Verhältnissen anwendbar, nämlich wenn Schwefelsäure zu niedrigen Preisen zur Verfügung steht, und wenn ein lohnender Absatz für Zinksulfat vorhanden ist, wie es zur Zeit für die Lautenthaler Hütte zutrifft. Gegenwärtig wird er daselbst nur noch für die Entzinkung der bei der Zersetzung des güldischen Kupferschaums erhaltenen Oxyde angewendet.

Verdünnte Schwefelsäure löst das Zinkoxyd aus dem Oxydgemenge auf, ohne das Bleioxyd und das silberhaltige Blei anzugreifen. Auch löst sie aus etwa noch vorhandenem, unzersetztem Reichschaum Zink auf. In Lautenthal (dem einzigen Hüttenwerke, auf welchem dieser Prozess ausgeführt wird) geschieht die Auflösung des Zinkoxyds in mit geneigten Böden versehenen, mit Blei ausgeschlagenen Holzkästen. Die Schwefelsäure ist auf 24° B. verdünnt. Das Oxydgemenge wird auf dem geneigten Boden so lange der Schwefelsäure entgegengeführt, als sich noch Zinkoxyd bzw. Zink auflöst. Die abfließende Lauge wird auf 35° B. gehalten.

Die Zinksulfatlösung wird in einer Reihe von Klärkästen geklärt, in Pfannen bis zur Krystallisationsdichte (46° B.) eingedampft und dann in Krystallisirkästen abgelassen, in welchen der Zinkvitriol auskrystallisirt. Der bei der Lösung verbliebene Rückstand wird ausgewaschen, getrocknet und wie oben angegeben behandelt. Die Siedepfannen bestehen aus Walzblei und stehen auf einer Platte aus Gusseisen. Sie sind 3 m lang, 2 m breit und 0,6 m tief.

### Eintränken der entzinkten Oxyde.

Das Eintränken der entzinkten Oxyde geschieht bei den durch Ammoniak und durch Schwefelsäure entzinkten Oxyden in gleicher Weise. Sobald das im deutschen Treibofen eingeschmolzene Werkblei von den Verunreinigungen befreit ist, d. i. zu Anfang der Glätteperiode, werden die Oxyde bei abgestelltem Winde portionenweise in das Metallbad eingetragen. Nach dem jedesmaligen Einschmelzen einer Portion wird das geschmolzene, auf der Oberfläche des Bades schwimmende Bleioxyd abgezogen. Erst nachdem die Gesamtmenge des oxydischen Theiles auf diese Weise eingetränkt ist, nimmt der Treibprozess seinen weiteren Verlauf.

Die von dem Treibheerde abgezogenen eingetränkten Massen, die sogenannten Abzüge, hielten während des Aufenthaltes des Verfassers in Lautenthal 0,06 % Silber. Dieselben werden beim Erzschnmelzen zugesetzt.

So lange in Lautenthal das Eintränken der nicht entzinkten Oxyde stattfand, hielten die Abzüge 0,3% Silber und den gesammten Zinkgehalt der Oxyde.

### **Die Vereinigung des Zinkprozesses mit dem Pattinson-Verfahren.**

Eine solche Vereinigung findet nur statt, wenn man den Wismuthgehalt des Werkbleis entfernen und gleichzeitig aus gewinnen will. Das einzige Werk, welches diesen vereinigten Pattinson- und Zinkprozess ausführt, ist die Muldener Hütte bei Freiberg.

Das dortige Blei tritt nach vorgängigem Saigern und Raffiniren desselben mit 0,4 bis 0,8% Silbergehalt in den Pattinson-Prozess ein. Durch denselben wird es in einen wismuthhaltigen silberreichen Theil (2% Ag) und in einen wismuthfreien silberärmeren Theil zerlegt.

Das wismuthhaltige, silberhaltige Blei wird abgetrieben. Die beim Abtreiben fallenden wismuthhaltigen Glätten werden auf Blei bzw. Bleiglätte und auf Wismuth verarbeitet.

Das wismuthfreie Blei wird der Zinkentsilberung unterworfen.

Die Pattinson-Batterie umfasst 9 Kessel. Das Werkblei wird in den zweiten oder dritten Kessel eingesetzt und erreicht im ersten Kessel 2% Silbergehalt, während es im achten oder neunten Kessel auf 0,1% Silbergehalt entarnt wird. Dieses letztere Blei mit 0,1% Silbergehalt bildet das Material für die Zinkentsilberung. Sie besteht in der Entsilberung des Bleis in gusseisernen Kesseln, im Aussaigern des Zinkschaums in kleinen gusseisernen Saigerkesseln, in dem Entzinken des entsilberten Bleis in Flammöfen und im Abdestilliren des Zinks aus dem Reichschaum in Graphittiegeln.

Die näheren Verhältnisse des Freiburger Entsilberungsprozesses sind bereits oben dargelegt worden.

#### **Blei- und Silber-Verluste beim Zinkprozess.**

Die Bleiverluste beim Zinkprozess sollen bei gutem Betriebe 1 bis 2% des Urwerkbleis nicht übersteigen. Der Silberverlust hängt von der Art der Verarbeitung des Reichschaums ab. Beim Destillir-Prozess soll man das Silberausbringen der Probe erhalten, beim Zerlegen des Reichschaums durch Wasserdampf dagegen und Auslaugen des Zinkoxyds soll man (ohne Einrechnung der Hütten-Remedien) den probemässigen Silbergehalt um 2% übertreffen, also ein Ausbringen von 102% erhalten.

### **Ueberführung des Silbers aus dem Werkblei in eine Zink-Silber-Legirung.**

Auf Grund der Versuche von Roessler und Edelman ist es möglich geworden, den grössten Theil des Silbergehaltes des Werkbleis in einer Zink-Silber-Legirung zu concentriren.

Es lässt sich nämlich, wenn jede Oxydation des Metallbades beim Entsilbern des Werkbleis durch Zink vermieden wird, ein silber- und zinkreicher Zinkschaum herstellen, aus welchem das anhaftende Blei durch Saigerung zum allergrössten Theile entfernt werden kann. Zur Herstellung eines von Oxyden freien Zinkschaums ist es erforderlich, dem zur Entsilberung zu verwendenden Zink eine kleine Menge Aluminium ( $\frac{1}{2}$  %) beizumischen. Das letztere verhindert die Oxydation von Zink und Blei. Es ist aber nur dann wirksam, wenn das Metallbad frei von Kupfer und Arsen ist. Es ist daher erforderlich, diese beiden Körper vor der Entsilberung aus dem Blei zu entfernen. Sind nur geringe Mengen von Kupfer im Werkblei vorhanden, so lassen sich dieselben durch Zusatz einer gewissen Menge Zink zu dem Metallbade entfernen. Antimon wirkt, wie bei der gewöhnlichen Art der Zinkentsilberung, nur dann schädlich, wenn es in grösseren Mengen vorhanden ist.

Nach den Untersuchungen von Roessler und Edelman wurde schon durch 0,1 % Kupfer die Wirkung des Aluminiums aufgehoben, indem Oxydation eintrat. In gleicher Weise wirkte ein Gehalt von 0,05 % Arsen. Antimon wirkte in geringen Mengen nicht nachtheilig. Dagegen war die Entsilberung bei 1 % Antimon schon unvollständig und erforderte einen vergleichsweise hohen Aufwand an Zink.

Zur Erläuterung des Verfahrens sei nachstehend der Wortlaut der Begründung desselben durch die Erfinder angeführt.

„1. Wenn man auf 100 kg Blei mit einem Gehalt von 150 g Silber 10 kg aluminiumhaltiges Zink (mit  $\frac{1}{2}$  % Aluminium) einschmilzt und unter Umrühren auf 500° erhitzt, so lösen sich gegen 1  $\frac{1}{2}$  kg Zink im Blei auf, während die übrigen 8  $\frac{1}{2}$  kg wieder daraus hervorkommen und fast das ganze Silber mitnehmen. Lässt man dann nach Entfernung des silberhaltigen Zinks allmählich bis auf 450° erkalten, so erscheinen noch gegen 5 kg Zink als geschmolzenes Auge oben auf, und lässt man endlich bis 350° erkalten, so scheidet sich noch ein Metallgemenge in schaumartigem Zustande aus, welches gegen 4 kg Zink und den letzten Rest des Silbers enthält.

2. Auf 100 kg Blei mit demselben Silbergehalt wurden jetzt nur 1,2 kg aluminiumhaltiges Zink ( $\frac{1}{2}$  % Al) eingeschmolzen, auf der Oberfläche verbreitet und dann durch allmähliches Erhitzen auf 500° unter vorsichtigem Bewegen vollständig in Lösung gebracht. Wenn man jetzt wieder allmählich erkalten lässt, so scheidet sich aber kein Zink als ge-

schmolzenes Auge aus, sondern es erscheint als silberreiche, bei dieser Temperatur unerschmelzbare Zinksilberlegirung und bildet mit anhängendem Blei eine breiartige Masse, die gegen 10% vom Ganzen wiegt, das ganze Silber enthält und von dem darunter befindlichen silberfreien Blei abgehoben werden kann. Wenn man ganz langsam erkalten lässt und öfters die Wände des Einschmelzkessels säubert, wird die Entsilberung eine vollkommene und es ist zu bemerken, dass der erste Theil des Abhubes (der Hauptabhub), ca. 4 kg wiegend, sehr reich an Zink und an Silber ist, während der später herauskommende Theil (der Restabhub) ca. 6 kg wiegend, fast ganz aus Blei besteht und nur wenig Zink und Silber enthält.

3. Die 4 kg Hauptabhub lassen sich in einem eisernen Kesselchen bei angehender Rothglut (ca. 650°) ohne Anstand zusammenschmelzen und trennen sich dabei in reiche Zinksilberlegirung und in noch Silber enthaltendes Saigerblei. Wenn man das Saigerblei ebenso wie den Restabhub immer bei der Entsilberung der folgenden Partien wieder zusetzt, so bekommt man jedesmal mit der Hälfte des Zinkes in der Zinksilberlegirung den ganzen Silbergehalt des entsilberten Bleies, während die andere Hälfte des Zinkes in dem Armblei bleibt. Der Silbergehalt der Legirung beträgt 20 bis 25%.

Die vorstehenden Versuche gelten nur für reines Blei. Im Handelsblei verhindern Kupfer und Arsen, wie schon dargelegt ist, die Wirkung des Aluminiums. Ebenso sind grössere Mengen von Antimon hinderlich. Diese Körper sind daher vor der Entsilberung durch aluminiumhaltiges Zink zu entfernen, geringe Mengen von Kupfer und Arsen durch Einrühren von Zink in das Metallbad. Die Erfinder sagen weiter:

„4. 100 kg Blei mit 0,15% Silber, 0,3% Antimon, 0,1% Kupfer und 0,05% Arsen wurden mit 0,2% Zink gereinigt, wobei nur wenig Silber herausgenommen wurde und Kupfer und Arsen auf  $\frac{1}{4}$  und weiter zurückgingen. Dann arbeitete das Verfahren mit 1,2% Zink vorzüglich; man erhielt ca. 5 kg Hauptabhub, der in 0,7 kg Legirung und 4,3 kg Saigerblei getrennt werden konnte, und ca. 7 kg Restabhub. Das Blei war bis auf 2 bis 3 g per t entsilbert.

5. Bei einem Silbergehalt von 0,3% erforderte die Entsilberung 1,4% Zink, von 0,5% = 1,6% Zink, von 0,7% Silber = 1,8% Zink.

Die Legirung wog jetzt 1,2 bis 2,5 kg und hielt 25 bis 35% Silber. Der Hauptabhub wog 10 bis 15 kg, der Restabhub ca. 7 kg und das Saigerblei 8 bis 12 kg. Um das ganze Zink aufzulösen, musste aber hier von Anfang bis auf 550 bis 600° C. erhitzt werden.“

Hiernach wird bei der Entsilberung mit aluminiumhaltigem Zink nicht erheblich mehr Zink verbraucht, als bei der gewöhnlichen Art der Zinkentsilberung.

Bei der Ausführung des Verfahrens in grossem Maassstabe ist es nicht möglich, den gesammten Silbergehalt des Werkbleis in eine Zink-Silber-Legirung überzuführen. Ein gewisser Theil des Silbers geht beim

Aussaigern des Bleis aus der Legirung stets in ein oxydhaltiges Legirungsgemisch (sogen. „Oxyde“) über. Bei der Entfernung eines geringen Kupfergehaltes aus dem Werkblei mit Hülfe von Zink geht gleichfalls ein Theil Silber in den sogen. Kupferschaum über. Es wird daher immer erforderlich sein, diese Zink, Silber und Blei, bzw. Kupfer, Silber, Zink und Blei enthaltenden Nebenerzeugnisse nach den oben dargelegten Methoden der Verarbeitung des Reichschaums zu behandeln, sei es durch Destillation, sei es durch das Flach'sche Verfahren, sei es durch Zersetzung dieser Producte mit Wasserdampf und Auslaugen des hierbei entstandenen Zinkoxyds. Auch stellt sich im Grossen die Menge des erhaltenen oxydischen Legirungsgemisches und des Saigerbleis erheblich grösser heraus, als durch die gedachten Versuche in kleinerem Maassstabe ermittelt wurde.

Das Verfahren der Herstellung von Zink-Silber-Legirung steht in Anwendung zu Lautenthal im Harz und auf Friedrichshütte in Oberschlesien.

Zu Hoboken bei Antwerpen, wo das Verfahren zuerst angewendet wurde, ist es der gewöhnlichen Art der Zinkentsilberung gewichen. Dasselbst wurde das Zink mit dem Aluminium für sich eingeschmolzen und im geschmolzenen Zustande in das von seinen Verunreinigungen befreite Werkblei eingelassen. Das Umrühren geschah in der nämlichen Weise, wie bei der gewöhnlichen Zinkentsilberung. Man erhielt zwei silberhaltige Legirungsgemische, nämlich eine an Zink und Silber sehr reiche Legirung, den sogen. „Rahm“, und ein zweites an Blei sehr reiches Legirungsgemisch mit dem Rest des Silbers, den sogen. „Hauptabhub.“ Der Rahm machte je nach dem Silbergehalte des Werkbleis 1 bis 5 % vom Gewichte des Werkbleis, der Hauptabhub 5 bis 9 % vom Gewichte desselben aus. Der Zinkverbrauch betrug je nach dem Silbergehalte und den Verunreinigungen des Werkbleis 1,7 bis 2,8 % vom Gewichte desselben. Der Kohlenverbrauch mit Einschluss des Raffinirens des entsilberten Bleis in den Kesseln betrug pro t Werkblei gegen 12 % vom Gewichte des letzteren.

Rahm und Hauptabhub wurden zusammen in Kesseln aus Gusseisen, wie sie bei der Saigerung des Zinkschaums angewendet werden, gesaigert. Hierbei erhielt man Zink-Silber-Legirung, Staub und Saigerblei. Aus 100 Gew.-Th. des Gemenges von Rahm und Abhub, welches in dem nämlichen Verhältniss in die Saigerkessel eingesetzt wurde, wie es aus den Entsilberungskesseln abgehoben wurde, erhielt man je nach dem Silber-, Zink- und Bleigehalte 9,7 bis 13 % Zink-Silber-Legirung, 8,7 bis 12,5 % Oxyde (Legirungsgemisch) und 76 bis 77 % Saigerblei. Der Kohlenverbrauch betrug 8 bis 10 % vom Gewichte des Gemenges.

Die Zink-Silber-Legirung wurde entweder der Elektrolyse unterworfen oder mit Schwefelsäure behandelt, um das Zink in Sulfat überzuführen.

Die Oxyde wurden der Destillation in Retorten unterworfen.

Das Saigerblei ging zur Entsilberung zurück.

Von dem Gesamtsilbergehalte des Werkbleis wurden 78 bis 80 % in die Zink-Silber-Legirung übergeführt.

Nachstehend sind die Ergebnisse einer längeren Betriebsperiode bei der Verarbeitung von spanischem Blei mit 1500 g Silber auf der Hütte zu Hoboken-lez-Anvers angegeben. Der Gesamtzinkverbrauch für die Entsilberung betrug 1,42 % vom Gewichte des Werkbleis. Hiervon entfielen 0,29 % auf Zink, welches frei von Aluminium war und zur Entgoldung und Entkupferung des Bleis diente, während der Rest von 1,13 % mit 0,5 % Aluminium legirt war und zur eigentlichen Entsilberung verwendet wurde. Auf die t Werkblei fielen 4,6 % Hauptabhub und 1,5 % Rahm. Bei dem Saigern des Hauptabhubs erhielt man ausser dem Saigerblei 9,8 % Zink-Silberlegirung mit 20 % Silber und 4 % Blei, sowie 2,5 % Oxyde, beim Saigern des Rahms ausser dem Saigerblei 4 % Legirung mit 12 % Silber und 4 % Blei, sowie 34 % Oxyde. (Unter Oxyde verstand man die oxydische Kruste, welche sich beim Saigern auf der Legirung ausschied.)

Aus 100 Theilen Werkblei erhielt man:

90,7	Theile raffinirtes Blei
1,4	- ausgesaigerte Schlicker
2,9	- Kupferschaum
3,9	- Abstrich
0,7	- Bleidreck
0,6	- Legirung
0,7	- silberreiche Oxyde.

Von dem Silbergehalte des Bleis gingen

1,3 %	in die Schlicker,
9,9	- - den Kupferschaum,
78,9	- - die Zink-Silberlegirung,
9,9	- - Oxyde.

Sieht man von dem in die Schlicker und in den Kupferschaum übergegangenem Silber ab, so sind von dem der Aluminium-Zink-Entsilberung unterworfenen Silber 88,9 % in die Zink-Silberlegirung übergegangen.

Bei der Entsilberung von silberreichem, australischem Werkblei (Broken Hill) erhielt man eine Legirung mit 30 bis 35 % Silber.

In Lautenthal, wo das Verfahren gegenwärtig in Anwendung steht, beträgt der Einsatz an Werkblei (0,12 bis 0,14 % Silber) in den Entsilberungskessel 16 t. Nach dem 8 Stunden in Anspruch nehmenden Einschmelzen, wobei 1,1 bis 1,2 t Schlicker gezogen werden, setzt man zum Ausziehen des Kupfers und Goldes 50 kg Zink zu, welches in  $\frac{1}{2}$  Stunde eingerührt wird. Nach 3 Stunden wird der ausgeschiedene Kupferschaum (0,5 bis 0,6 t), dessen Verarbeitung bereits angegeben ist, in dem Zeitraume einer halben Stunde von dem Metallbade entfernt. Dasselbe wird

nun behufs der Entsilberung durch Aluminiumzink in 6 Stunden auf dunkle Rothglut erhitzt. Man setzt nun 130 kg Aluminium-Zink und den Restabhub (d. i. das zuletzt abgehobene Legirungsgemisch) von der vorhergehenden Entsilberung zu und rührt dasselbe mit Handbetrieb (in  $\frac{1}{2}$  Stunde) in das Metallbad ein. (Es ist erforderlich, dass der Zinkzusatz möglichst auf einmal erfolgt.) Es scheidet sich nun zuerst der Rahm (0,1 bis 0,2 t), dann beim Erkalten des Metallbades während 2 Stunden der „Hauptabhub“ und während weiterer 2 Stunden der Restabhub aus. Darauf wird die Temperatur wieder erhöht und die sich hierbei noch ausscheidende Zinksilber-Legirung entfernt, worauf das Raffiniren des entsilberten Bleis erfolgt. Das Aluminiumzink stellt man durch Einschmelzen von 7,500 kg Rohzink und 50 kg Aluminium in einem Entsilberungskessel her. Auf die t eingesetztes Blei werden verbraucht: 0,063 kg Aluminium, 14 kg Zink, 85,5 kg Kohle und 2,53 Mark an Löhnen.

Der Rahm und der Hauptabhub werden getrennt von einander ausgesaigert. Man erhält hierbei sogen. „Zinkgekrätz“ und silberarmes Saigerblei. Das letztere geht zur Entsilberung zurück, während das „Zinkgekrätz“ der Destillation in Tiegeln aus graphithaltigem Thon von der Einrichtung der oben beschriebenen Freiburger Tiegel unterworfen wird. Man erhält bei der Destillation Reichblei mit 4 bis 22 % Silber, welches abgetrieben wird, und Rückstände, sogen. „Tiegelgekrätz“, welche auf Werkblei verfrachtet werden.

In Friedrichshütte in Oberschlesien<sup>1)</sup> wird das Aluminiumzink mit Hilfe des oben beschriebenen Rühr-Apparates in 10 bis 15 Minuten in das annähernd zur Rothglut erhitzte Metallbad eingerührt. Das sich aus dem Metallbade ausscheidende Legirungsgemisch, der Abhub, wird zur Entfernung des Bleis gesaigert. Die Zusammensetzung des gesaigerten Abhubs ist nach Roeber die nachstehende:

Ag	11,32 %
Pb	3,13 -
Cu	6,16 -
Fl	0,24 -
Ni	0,51 -
As }	Spuren
Sb }	
Zn	78,64 %

Als einziges zu repetirendes Zwischenproduct erhält man beim Saigern einen trockenen pulverigen Rückstand, welcher 0,9 % vom Gewichte des entsilberten Bleis ausmacht.

Der Zinkverbrauch beträgt 1,1 % vom Gewichte des Werkbleis. Die Legirung wird der Elektrolyse unterworfen.

<sup>1)</sup> Hasse, Zeitschr. für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1897, S 322.

Dieser Prozess hat den Vortheil, dass er den bei weitem grössten Theil des Silbers in eine Zink-Silberlegirung überführt, dass die Menge der von neuem zu verarbeitenden Nebenproducte gering ausfällt und dass das directe Ausbringen an Handelsblei ein hohes ist. In Hoboken bei Antwerpen wurde die Zink-Silberlegirung sowohl mit Hülfe von Schwefelsäure als auch mit Hülfe der Elektrolyse geschieden. Im ersteren Falle wurde die Legirung granulirt und in Bleithürmen mit Schwefelsäure behandelt. Der Silberschlamm wurde in ein Bleibad eingetränkt.

In Hoboken fand man, dass sich die ökonomischen Ergebnisse der gewöhnlichen Art der Zink-Entsilberung mit terrassenförmiger Anlage und 50 t-Kesseln sowie das Abdestilliren des Zinks aus dem Reichschaum noch günstiger herausstellten, als das gedachte Verfahren, und hat dasselbe daher verlassen.

### **Die Verarbeitung des Werkbleis auf Silber oder der Treibprozess.**

Die Verarbeitung des Werkbleis auf Silber geschieht durch ein oxydirendes Schmelzen desselben in Flammöfen. Bei diesem Prozess, welchen man „Abtreiben, Vertreiben, Treiben“ nennt, wird das Blei in Bleioxyd verwandelt, welches in geschmolzenem Zustande aus dem Ofen entfernt wird, während das Silber nach der Entfernung des Bleis als Metall zurückbleibt.

Die Oxydation des Bleis geschieht durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft und zwar zum grössten Theile durch die directe Einwirkung desselben auf das metallische Blei. Indirect wird ein Theil des Bleis durch Vermittlung des Bleioxyds, der Glätte, oxydirt. Die letztere hat nämlich die Eigenschaft, im geschmolzenen Zustande Sauerstoff zu absorbiren und denselben an Blei und sonstige oxydirbare Metalle abzugeben.

Während des Abtreibens muss die Temperatur so hoch gehalten werden, dass das Bleioxyd sich in flüssigem Zustande befindet ( $980^{\circ}$ ) und aus dem Ofen herausfliessen kann, ohne sichtbare Mengen von Werkblei bzw. Silber einzuschliessen.

Zur Beschleunigung der Oxydation des Bleis wird ein Strom von Gebläsewind auf das Metallbad geleitet.

Der Treibprozess kann nun auf dreierlei Art geführt werden, nämlich

1. so, dass man nur an Silber angereichertes Blei erhält, welches letztere dann durch einen besonderen Treibprozess auf Silber verarbeitet wird (man nennt diese Art des Treibens, welche nur die Herstellung von hochsilberhaltigem Blei [50 bis 80 % Silber] bezweckt, „Concentrationstreiben“), oder
2. so, dass man ein unreines Silber mit bis 10 % fremden Bestandtheilen, das sogen. Blicksilber, erhält, oder

3. so, dass man aus dem Werkblei oder aus dem durch ein vorgängiges Concentrationstreiben an Silber angereicherten Blei reines Silber, sogen. Feinsilber, erhält.

Stellt man nur Blicksilber durch den Treibprozess her, so wird das letztere in besonderen Oefen einem weiteren oxydirenden Schmelzen, dem sogen. „Feinbrennen“ oder „Raffiniren“, unterworfen und hierdurch in „Feinsilber“ verwandelt.

Was nun die Verunreinigungen des Werkbleis anbelangt, so scheiden sich dieselben beim Abtreiben in der nämlichen Weise aus, wie bei dem oben dargelegten Raffiniren des Bleis in Flammöfen. Beim Einschmelzen des Bleis scheiden sich die mechanisch eingemengten Körper, wie Schwefelmetalle und Schlacken, vollständig, dann Kupfer, Kobalt und Nickel zum grössten Theile aus. Die übrigen Elemente, sowie auch Kobalt und Nickel, soweit beide Metalle nicht bereits beim Einschmelzen entfernt sind, werden durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf das Metallbad in Oxyde verwandelt. Am leichtesten werden Zink, Eisen, Zinn, Kobalt und Nickel oxydirt. Die Oxydation von Arsen und Antimon nimmt schon längere Zeit in Anspruch. Am schwierigsten ist das Wismuth zu oxydiren. Dasselbe scheidet sich erst im letzten Theile des Prozesses mit der letzten Glätte aus, bleibt aber auch oft in geringen Mengen im Silber zurück. Tellur wird theils verflüchtigt, theils geht es in die Glätte, theils bleibt es im Silber<sup>1)</sup>.

Sobald die Glättebildung beginnt, tritt auch die Glätte, wie schon oben dargelegt, als Oxydationsmittel auf. Dieselbe wirkt nicht nur durch ihr Sauerstoff-Absorptionsvermögen oxydirend auf das Blei und etwaige noch vorhandene leicht oxydirbare Metalle ein, sondern ist auch im Stande, durch ihren chemisch gebundenen Sauerstoff noch vorhandenes Kupfer zu oxydiren, wobei sie selbst zu Blei reducirt wird. Man schreibt diese Oxydation des Kupfers durch Bleiglätte, welche die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Blei und Kupfer umkehrt, einer Massenwirkung des Bleioxyds auf das Kupfer zu, und in der That werden auch nur verhältnissmässig geringe Mengen von Kupfer beim Vorhandensein grosser Mengen von Glätte oxydirt. Enthält das Blei grössere Mengen von Kupfer, so bleiben dieselben zum Theil im Silber zurück. Derartiges Blei muss daher, falls nicht das Silber kupferhaltig ausfallen soll, vor dem Abtreiben zur Entfernung des Kupfers einer Saigerung unterworfen werden.

Umgekehrt wird das Blei durch Kupferoxydul oxydirt, wenn grössere Mengen des letzteren vorhanden sind (Berthier).

Die Bleiglätte giebt dadurch zu Silberverlusten Anlass, dass sie feine Partikelchen von silberhaltigem Blei einschliesst. In der ersten Periode des Prozesses ist die Aufnahme von Silber durch die Glätte bei verhält-

<sup>1)</sup> Heberlein, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1895 S. 41. — The Mineral Industry IV, 481.

nissmässig silberarmen Bleien kaum nennenswerth, sie wächst aber mit der Concentration des Silbers im Blei und erreicht ihren Höhepunkt in dem letzten Stadium des Prozesses. In wieweit beim Abtreiben auch Silber oxydirt und durch die Glätte aufgenommen wird, ist eine noch nicht hinreichend sicher beantwortete Frage. (Nach Sainte Claire-Deville, Debray, Troost und Haute-Feuille<sup>1)</sup> sowie nach den neuesten Untersuchungen von Wait<sup>2)</sup> soll Silberoxyd in höheren Temperaturen unzersetzt existiren können.)

Jedenfalls wird aber silberhaltige Glätte bei längerer Berührung mit Blei, welches nicht zu grosse Mengen von Silber enthält, ihres Silbergehaltes beraubt. Ob diese Entsilberung der Glätte lediglich auf dem Zurückgehen der Theilchen von silberhaltigem Blei in das Bleibad beruht (wie beim Eintränken des ausgelaugten oxydischen Theiles des durch Wasserdampf zersetzten Reichschaums von dem Zinkprozess in das Bleibad eines Treibofens), oder ob auch etwa vorhandenes Silberoxyd reducirt wird, ist gleichfalls eine Frage, welche noch der sicheren Beantwortung harret.

Das im Werkblei vorhandene Gold verbleibt beim Silber. In die Glätte gehen nur Spuren desselben über.

Die Flammöfen, in welchen der Treibprozess ausgeführt wird, unterscheidet man in deutsche Treiböfen und in englische Treiböfen.

Die deutschen Treiböfen besitzen einen unbeweglichen, von dem Ofen nicht trennbaren Heerd und nehmen verhältnissmässig grosse Mengen von Blei auf, während die englischen Treiböfen Heerde besitzen, welche sich aus dem Ofen herausziehen lassen und geringere Mengen von Blei aufnehmen als die deutschen Treiböfen. Beim deutschen Treibofen kann der obere Theil, die sogen. Haube, in der Regel abgenommen werden, während bei den englischen Treiböfen das Heerdgewölbe fest mit dem Ofen verbunden ist.

Hinsichtlich der Betriebsweise ist zu bemerken, dass man bei Anwendung des deutschen Treibofens Abzug, Abstrich und Glätte getrennt aus dem Ofen entfernt und das Werkblei sowohl ohne vorgängiges Concentrationstreiben als auch erst nach erfolgtem Concentrationstreiben auf Blicksilber, seltener auf Feinsilber verarbeitet. Bei Anwendung des englischen Treibofens werden Abzug, Abstrich und Glätte nicht von einander getrennt und das Werkblei wird in der Regel zuerst einem besonderen Concentrationstreiben unterworfen, dann aber auf Feinsilber verarbeitet. Ein Treiben auf Blicksilber, wie es bei Anwendung des deutschen Treibofens die Regel bildet, kommt daher bei Anwendung des englischen Treibofens nicht vor.

Den deutschen Treibofen wendet man grundsätzlich an, wenn man silberarme Glätte für den Handel herstellen will, wenn ein Wismuthgehalt

<sup>1)</sup> Graham-Otto-Michaelis „Anorgan. Chemie“ Braunschweig 1884, III, S. 985.

<sup>2)</sup> Journal of the American Chemical Society XVIII, p. 254.

des Werkbleis in den zuletzt erfolgenden Glätten gewonnen werden soll und wenn grössere Mengen silberhaltiger Erze und Hüttenerzeugnisse in das Bleibad des Treibofens eingetränkt werden sollen. — Den englischen Treibofen, welcher in den letzten Jahren in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika mancherlei Verbesserungen erfahren hat, wendet man beim Vertreiben silberreicher Werkbleie, welche so silberreiche Glätten liefern, dass man sie nicht in den Handel geben kann, mit Vorliebe an. Dieselben verdienen in diesem Falle im Hinblick auf die Verbesserungen derselben in der That den Vorzug vor den deutschen Treiböfen.

Da bei dem Treibprozess nach deutscher Art sowohl wie nach englischer Art wegen der hohen Temperatur, welche zum Flüssigerhalten der Glätte nothwendig ist, ein nicht unerheblicher Theil Blei verdampft, auch gewisse Mengen von Silber mitgerissen werden, so müssen die Treiböfen mit Condensationsvorrichtungen zum Auffangen dieser Dämpfe, des sogen. Treibrauches, versehen sein. Gewöhnlich wendet man zu diesem Zwecke ausgedehnte Flugstaubcanäle mit eingehängten Platten (siehe Allgemeine Hüttenkunde), seltener Wassercondensatoren (siehe ebendasselbst) an. Auch vor den Arbeitsöffnungen der Treiböfen findet gewöhnlich zum Schutze der Arbeiter ein Auffangen der hier austretenden Bleidämpfe statt.

#### **Der Treibprozess bei Anwendung des deutschen Treibofens.**

Der deutsche Treibofen ist ein Flammofen mit rundem, quadratischem oder ovalem Heerd. Das Material, aus welchem der letztere hergestellt wird, darf weder reducirend auf das Bleioxyd wirken noch von demselben verschlackt werden. Auch darf es bei der Temperatur des Treibens nicht reissen.

Ein derartiges Material stellen gewisse Arten des Mergels sowie Gemenge von Thon und Kalkstein (1 Vol. Thon und 3 bis 4 Vol. Kalkstein) dar. Früher wendete man als Heerdmaterial auch ausgelaugte und dann ausgeglühte Holzasche an.

Dieselbe war aber nicht nur theurer als der Mergel, sondern nahm auch wegen ihrer starken Porosität sehr viel Bleiglätte auf und gab deshalb zu Blei- und Silberverlusten (welche beim Verfrischen des aus dem Ofen ausgebrochenen Heerdes entstehen) Anlass. Sie wird deshalb gegenwärtig nicht mehr angewendet.

Der natürliche Treibmergel, welcher auf den Hüttenwerken des Harzes angewendet wird, findet sich in der Kreide (Gault) bei Langelsheim. Er ist ein Gemenge von Calciumcarbonat und Thon. Derselbe enthält:

65—66 %	Calciumcarbonat
5— 7	- Thonerde
21—24	- Kieselsäure
3— 5	- Eisenoxyd
1— 2	- Magnesiumcarbonat.

Zu Tarnowitz besteht der Mergel aus 75 % Dolomit und 25 % Thon. Der Dolomit enthält 21,22 bis 22,24 % Kieselsäure, 5,39 bis 6,76 % Thonerde, 3,54 bis 5,39 % Eisenoxyd, 65,65 bis 66,41 % Kalk und 1,05 bis 2,22 % Magnesium.

Kalkarmem, natürlichem Mergel setzt man Kalkstein, thonarmem, natürlichem Mergel Thon in dem erforderlichen Maasse zu. Enthält der Mergel zu viel Thon, so wird er leicht rissig; enthält er zu viel Calciumcarbonat, so wird der Heerd zu locker und wirft starke Blasen in der Hitze.

Der Mergel, bzw. die Gemengtheile desselben werden zuerst gepocht und dann gesiebt. Darauf wird der Mergel (bzw. die zusammengemengten Gemengtheile desselben) mit Wasser soweit angefeuchtet, dass er sich mit der Hand ballen lässt, ohne dass er sich feucht anfühlt. Alsdann wird er auf der Sohle des Ofens festgestampft, bis die Masse mit dem Finger keinen Eindruck mehr annimmt. Der passende Grad der Adhäsion ist sehr wichtig, da ein zu fester Heerd leicht reisst, ein zu lockerer Heerd dagegen zu viel Bleioxyd einsaugt.

Der Treibheerd wird gewöhnlich auf eine Sohle aus feuerfestem Material aufgestampft, welche ihrerseits auf einer Sohle aus Ziegelsteinen oder Schlacken ruht. Die letzteren Sohlen ruhen auf Mauerwerk, unter welchem sich die Fundamente des Ofens befinden. In den letzteren sowohl wie im sonstigen Mauerwerk des Ofens sind Kreuzabzüge (Canäle) zum Ableiten der Feuchtigkeit aus dem Heerde ausgespart. Die Dicke des festgestampften Mergelheerdes beträgt gegen 20 cm; an dem Rande und an der Arbeitsöffnung, dem sogen. Glättloch, ist sie noch etwas grösser. Die Glätte lässt man über die Sohle der Arbeitsöffnung abfliessen. Die letztere besteht aus Heerdmasse und besitzt eine in diese Masse eingeschnittene Rinne, durch welche die Glätte abfliesst. Diese Rinne, die sogen. „Glättgasse“, wird mit dem Sinken des Spiegels des Metallbades durch Auskratzen einer entsprechenden Menge von Heerd aus derselben vertieft, so dass die Glätte auch bei sinkendem Metallspiegel stetig abfliessen kann. Um ein Durchfressen der Glätte bis auf die Ziegel- oder Schlackensohle des Heerdes zu verhindern, hat man auch wohl den Heerd in eine Eisenschale eingestampft, doch ist diese Eisenunterlage nicht practisch geworden. Nach dem Feststampfen des Heerdes schneidet man zur leichteren Ansammlung des Blicksilbers eine gegen 2 cm tiefe kreisrunde Einsenkung, die sogen. Blickspur, deren Grösse von dem Gewichte des zu erwartenden Blicksilbers abhängt, in denselben ein.

Die Decke des Heerdes hat die Gestalt einer flachen Kuppel. Man richtet dieselbe grundsätzlich so ein, dass sie mittelst eines Krahnens oder einer Laufkatze von den Seitenwänden des Heerdes (dem sogen. „kleinen Kranz“) abgehoben werden kann. Durch das Abheben derselben wird das Heerdschlagen sowohl (nach jedem Treiben muss ein neuer Heerd geschlagen werden), wie auch das nach jedem Treiben nothwendige Abkühlen des Heerdes sowie das Ausbrechen des glättehaltigen Heerdes

bedeutend erleichtert. Früher war die bewegliche Decke des Heerdes, der sogen. „Treibhut“, ganz aus Eisenblech hergestellt und innen mit einem Thonfutter versehen, welches durch Eisenspiralen, sogen. Federn, festgehalten wurde. Gegenwärtig besteht er am besten aus einem Schmiedeeisengerippe, welches mit feuerfesten Steinen ausgesetzt wird.

Man heizt den Treibofen mit Steinkohlen, Braunkohlen, Holz oder Torf. Gasheizung ist nur versuchsweise zur Anwendung gekommen. Bei Steinkohlenfeuerung wendet man gewöhnlich Unterwind an.

Die Zahl der Formen, durch welche der Gebläsewind auf das Metallbad strömt, beträgt 1 bis 3. Man nennt diese Formen „Kannen“.

Dieselben sind häufig an ihren Augen mit verstellbaren Klappen, sogen. „Schneppern“, versehen, mit deren Hülfe der Wind in geeigneter Weise über das Metallbad vertheilt werden kann. Die Lage der Kannen zu einander ist derartig, dass sich die Windströme derselben in der Mitte des Heerdes kreuzen. Sie liegen gewöhnlich dem Glättloche etwas schräg gegenüber, damit die aus demselben ausfliessenden Glätten nicht zu reich an Silber werden. Die Menge des auf einmal in den Treibofen eingesetzten Werkbleis beträgt 5 bis 30 t.

Als Beispiele für die Einrichtung der Treiböfen seien der ältere und der neuere Lautenthaler Treibofen, der grosse Treibofen zu Przibram und der grosse Freiburger Treibofen angeführt.

Die Einrichtung des älteren Lautenthaler Treibofens ergibt sich aus den Figuren 477 und 478.

r ist der Rost, unter welchen durch die Windleitung w Unterwind geleitet wird; m ist die Erhitzungskammer (Heerdraum), f der durch feuerfeste Steine in mehrere Abtheilungen getheilte Fuchscanal, durch welchen die Feuergase in Flugstaubcanäle und dann in die Esse treten. n ist der bewegliche Treibhut. Der Mergelheerd i ruht auf einer Backsteinlage und die letztere auf dem Mauerwerk z. Durch zwei sich kreuzende Canäle in dem untersten Mauerwerk wird die Feuchtigkeit aus demselben entfernt. In den Oeffnungen x liegen die Kannen, durch welche der Oxydationswind eintritt. Die durch die Einwirkung des Windes auf das Blei gebildete Bleiglätte wird in dem Maasse, wie sie sich bildet, durch die in die Sohle des Glättloches g eingeschnittene Glättgasse entfernt. Zum Schutze der Arbeiter gegen Bleidämpfe ist vor der Glättgasse ein mit den Flugstaubcanälen durch das Blechrohr p verbundener Rauchmantel angebracht. Der Einsatz in diesen Ofen beträgt 10 t Werkblei.

Der neuere Lautenthaler Treibofen hat die aus den Figuren 479 und 484 ersichtliche Einrichtung.

Die Einrichtung des aus feuerfesten Steinen zusammengesetzten Treibhutes erhellt aus den Figuren 485 und 486. Die benachbarten feuerfesten Steine sind durch kleine Eisenbolzen b mit einander verbunden.

Der Einsatz in den gedachten Treibofen beträgt 10 bis 11 t Werkblei.

Die Einrichtung des grossen Treibofens zu Przi Bram, welcher von Czermak angegeben worden ist, ergibt sich aus den Figuren 487 bis 490. Derselbe wurde zuerst mit Gas gefeuert, ist aber später für Steinkohlen-

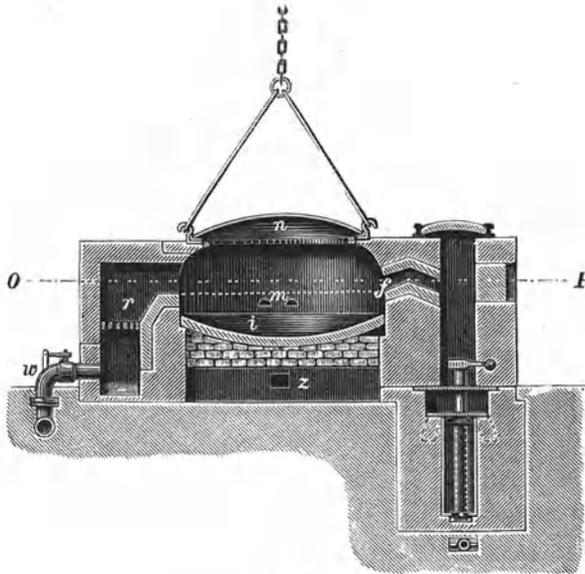


Fig. 477.

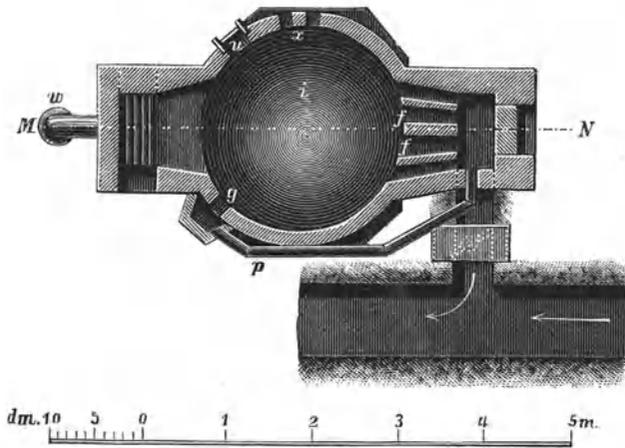


Fig. 478.

feuerung eingerichtet worden. Der Heerd ist quadratisch mit abgerundeten Ecken. *b b* sind die Roste, unter welche durch die Röhren *k* Unterwind geleitet wird. Die Flamme tritt durch die Flammlöcher *c* in den Heerdraum. Die Feuergase treten durch die Füchse *d d* in die senkrechten

Canäle e e e und dann durch Flugstaubcanäle in die Esse. Durch den Schieber f lässt sich die Feuerung reguliren. n ist der Mergelheerd (der Mergel ist aus 3 Theilen Kalkstein und 1 Theil Thon hergestellt), welcher auf einem unteren Heerde von festgestampftem Mergel ruht. Der letztere

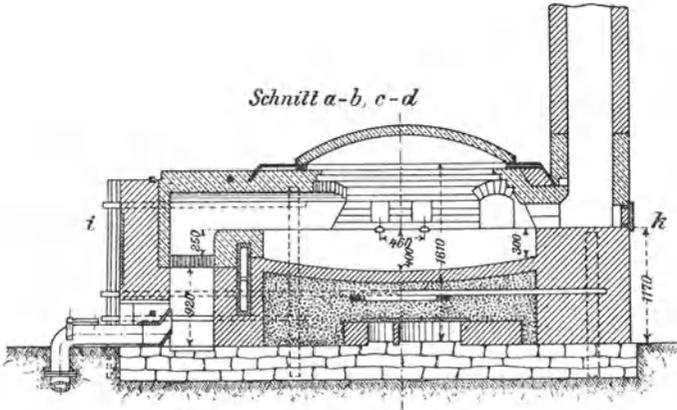


Fig. 479.

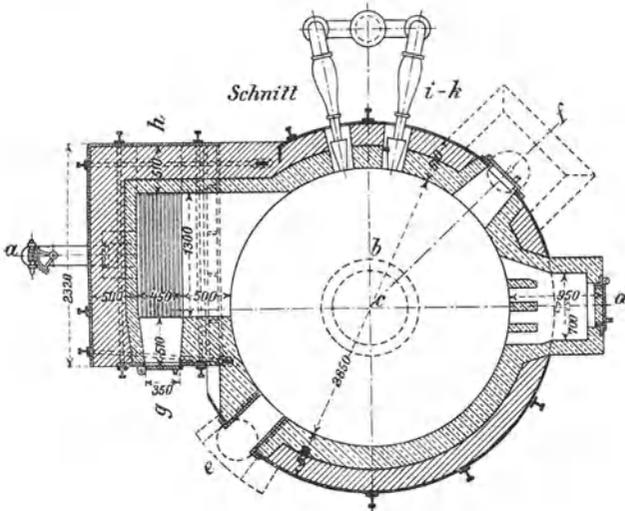


Fig. 480.

liegt auf Mauerwerk. In dem den Heerd umgebenden Mauerwerk befinden sich, wie aus den Figuren ersichtlich ist, Abzugscanäle für die Feuchtigkeit aus Heerd und Mauerwerk. i ist der Treibhut. a a sind die Oeffnungen zum Einführen der 3 Kannen. h ist das Glättloch. Dasselbe wird zum Schutze der Arbeiter gegen die Bleidämpfe durch eine Schiebethüre o ge-

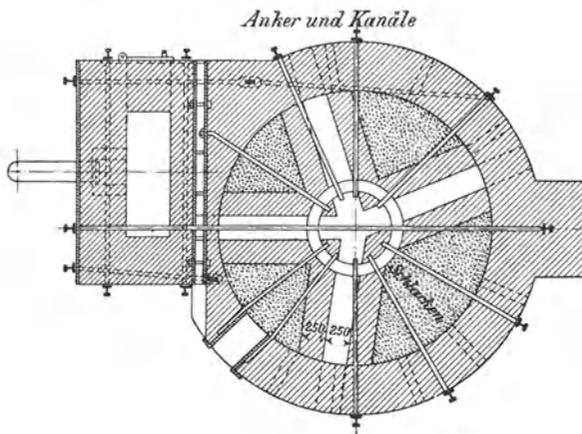


Fig. 481.

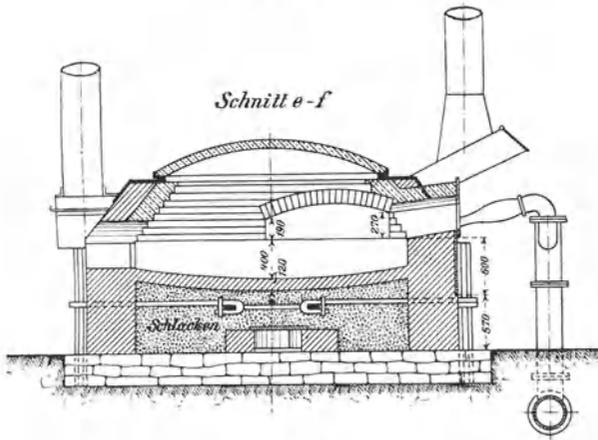


Fig. 482.

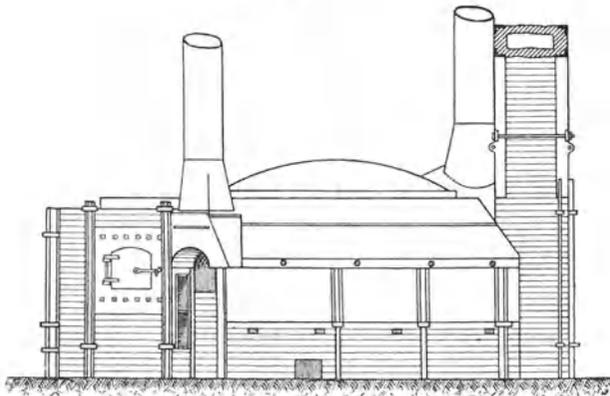


Fig. 483.

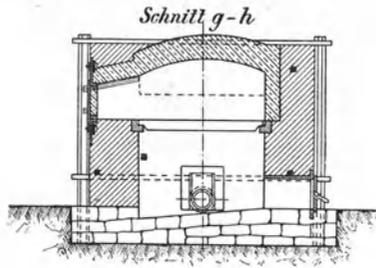


Fig. 484.

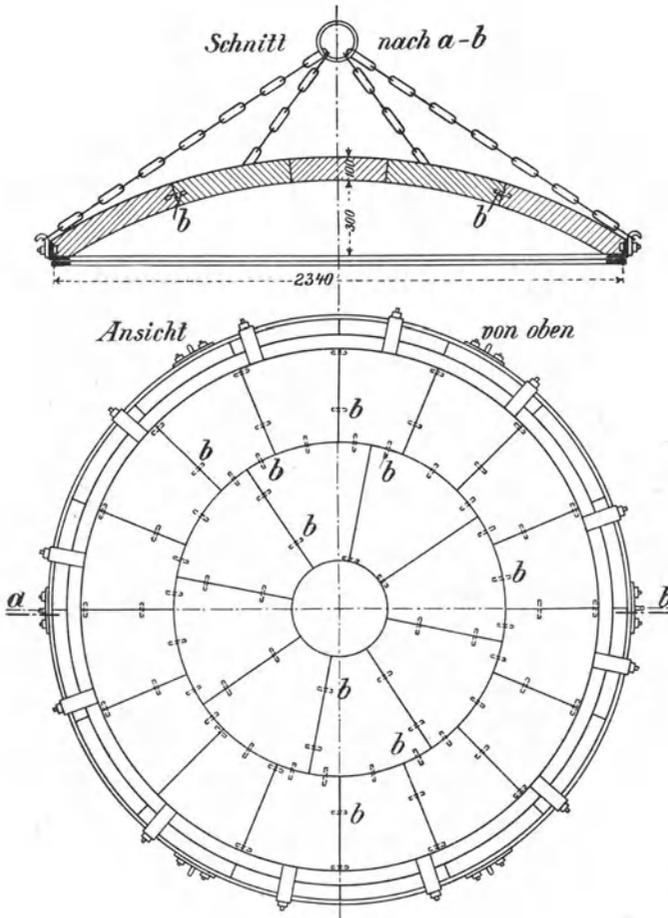


Fig. 485 und 486.

geschlossen. Die Glätte lässt man periodisch aus dem Ofen ab, indem man die Glättgasse durch einen Thonpfropfen verschliesst und denselben beim Ablassen der Glätte wegnimmt. *g* ist die Blickspur.

Der Einsatz in diesen Heerd beträgt 22,5 t bis 25 t Werkblei.

Dieser grosse Ofen arbeitet vortheilhafter als der in Przibram befindliche kleine Ofen.

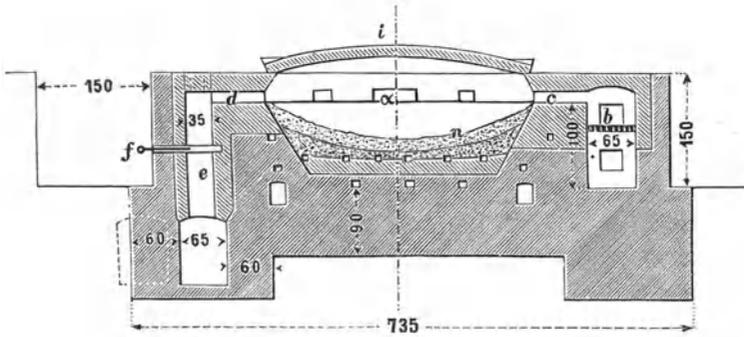


Fig. 487.

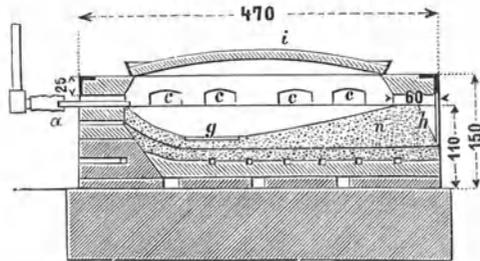


Fig. 488.

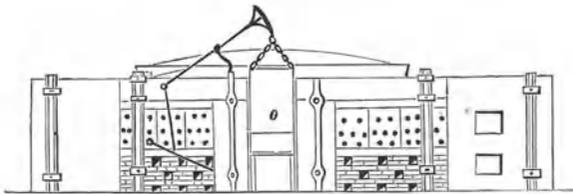


Fig. 489.

Der grosse Treibofen in Freiberg, von Plattner angegeben, ist aus den Figuren 491 bis 496 ersichtlich. Dieser Ofen hat oblongen Horizontalquerschnitt und einen elliptischen Heerd. *a* ist der Rost, unter welchen durch das Rohr *c* Unterwind geleitet wird; *w* ist die mit Luftkühlungen *f* versehene Feuerbrücke. *z* ist der Mergelheerd. Unter demselben befindet sich eine Lage von feuerfestem Thon und darunter eine

Schlackenlage x, welche ihrerseits auf dem Mauerwerk des Ofens ruht. e ist eine Fundamentplatte aus Gusseisen. g sind Canäle zum Ablassen der Feuchtigkeit aus dem Ofen. Der Wind tritt durch das Rohr d in die Kannen, welche sich in den beiden Ecken y des Ofens befinden. h ist das Glättloch; i sind Thüren, durch welche das Werkblei in den Ofen eingesetzt wird. v ist ein Laufkrahnen zum Abheben des Treibhuts. Die Hauptabmessungen des Ofens sind die nachstehenden: Länge des Heerdes 400 cm, Breite 265 cm. Länge der Feuerbrücke 200 cm, Breite derselben 75 cm, Höhe der Feuerbrücke über dem Rost 20 cm, über dem tiefsten Punkte des Heerdes 40 cm; Länge des Rostes 200 cm, Breite desselben 60 cm, Entfernung zwischen den beiden Kannen 250 cm, mittlere Entfernung zwischen Treibhut und Heerd 80 cm, Breite des Glättlochs 90 cm, Höhe desselben über der Hüttensohle 85 cm. Die Feuergase entweichen durch das Glättloch und gelangen in einen Canal, welcher sie in die Flugstaubcanäle führt. Dieser Ofen dient zum Concentrationstreiben. Bei diesem Ofen ist in Folge seiner Länge gegen Ende des Treibens von dem Roste aus die Hitze schwer zu halten. In 7 bis 10 Tagen verarbeitet man in diesem Ofen 50 bis 60 t Werkblei auf angereichertes Blei mit 80% Silbergehalt.

#### Betrieb.

Nach dem Einstampfen des Heerdes erfolgt das Einsetzen des Werkbleis.

Das ganze in einem Treiben zu verarbeitende Werkbleiquantum ist entweder so gross, dass es der Heerd auf einmal zu fassen vermag, oder es ist grösser. Im letzteren Falle wird, sobald ein Theil des vollen Heerdeinsatzes oxydirt und in der Gestalt von Glätte aus dem Ofen entfernt ist, eine entsprechende Menge von Blei nachgesetzt. Nachdem auch von diesem Blei wieder ein Theil oxydirt und abgeflossen ist, wird von Neuem Blei nachgesetzt und hiermit so lange fortgefahren, bis das ganze abzutreibende Werkbleiquantum nachgesetzt ist. Das nachzusetzende Werkblei muss rein sein, weil andernfalls die Verunreinigungen, welche bei einmaligem Einsetzen als Abzug und Abstrich entfernt werden, theilweise in die Glätte übergehen und die guten Eigenschaften derselben als Handelsglätte beeinträchtigen. Wird daher die Erzeugung von Handelsglätte beabsichtigt, so muss unreines Blei vor dem Nachsetzen raffinirt werden.

Nach Beendigung des Einsetzens wird der Treibhut auf den Heerd gesetzt. Alsdann erfolgt das Einschmelzen des Werkbleis. Man lässt dasselbe langsam vor sich gehen, damit die mechanischen Verunreinigungen des Bleis Gelegenheit haben, sich abzuscheiden. Dieselben treten mit den Schwefelmetallen, dem grössten Theile des im Blei enthaltenen Kupfers (welches als schwerschmelzbare Kupferbleilegirung erscheint) und einem Theile der im Blei enthaltenen, leicht oxydirbaren Bestandtheile als eine

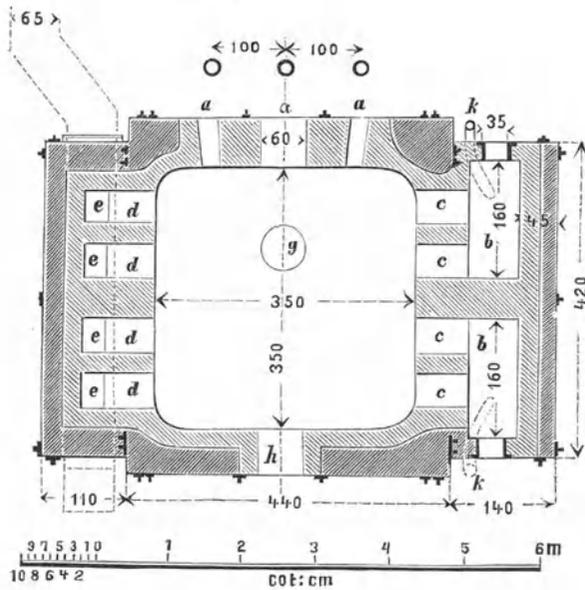


Fig. 490

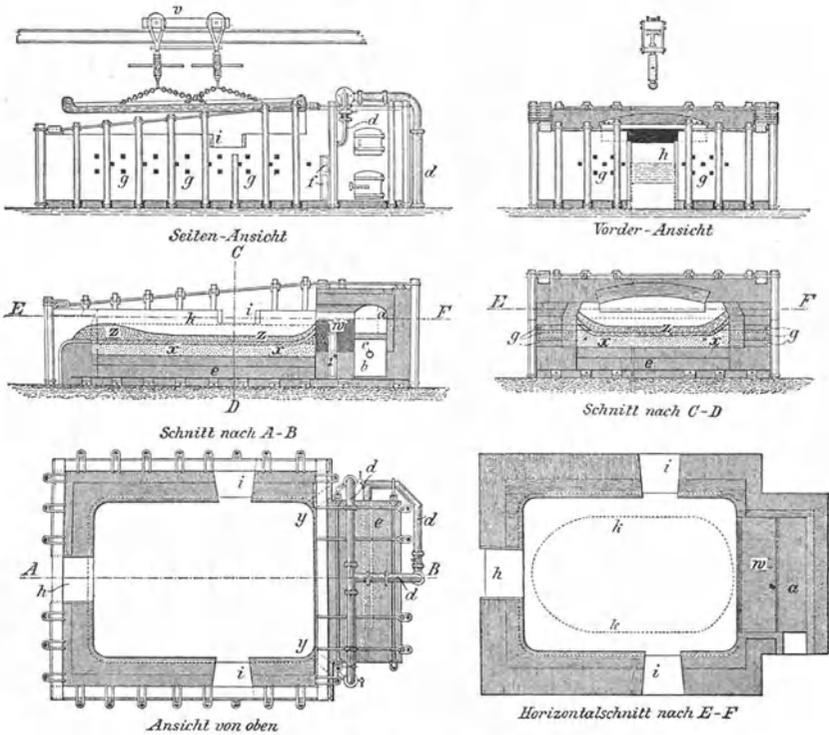


Fig. 491 bis 496.

schwarze, unvollkommen geschmolzene Masse an die Oberfläche des Metallbades und werden nun mittelst des sogen. Streichholzes durch das Glättloch entfernt. Diese Masse, der sogen. „Abzug“, bildet sich nur bei sehr unreinem Blei und wird auf Werkblei und Stein verschmolzen.

Nach der Entfernung des Abzuges von dem Metallbade wird das Gebläse angelassen. Es treten nun Antimon und Arsen in der Form von antimonsaurem Antimonoxyd und antimonsaurem bzw. arsensaurem Blei an die Oberfläche des Metallbades und bilden mit Bleioxyd gemengt eine geschmolzene zähflüssige, dunkle Masse, den sogen. „Abstrich“. Dieser Abstrich wird in dem Maasse, wie er sich bildet, von dem Metallbade abgezogen und, wie schon früher erwähnt, auf Hartblei verarbeitet. Durch einen hohen Antimongehalt, dessen Entfernung verhältnissmässig viel Zeit erfordert, wird das Treiben sehr verzögert, da die Glättebildung erst eintritt, wenn das Antimon entfernt ist. Der zuletzt erfolgende Abstrich ist stark mit Bleioxyd gemengt. Nach der Entfernung des Abstrichs tritt in Folge der Einwirkung des Gebläsewindes auf das Metallbad die Bildung der Bleiglätte, die sogen. Glätteperiode, ein. Dieselbe dauert bis zum Schlusse des Treibens, dem Blicken, fort.

Schon nach der Entfernung des Abzuges von dem Metallbade gewahrt man das Aufsteigen von Blasen aus demselben. Diese Erscheinung, welche man Heerddrang nennt, dauert auch während der ganzen Glätteperiode fort. Sie wird hauptsächlich hervorgerufen durch das Entweichen von Wasserdampf aus dem Heerde, in einem gewissen Maasse auch durch Entweichen von Kohlensäure, welche durch die Hitze und durch das Eindringen von Bleioxyd in den oberen Theil des Heerdes aus dem Kalkstein des Heerdes ausgetrieben wird.

Die geschmolzene Glätte lässt man durch die auf der Sohle des Glättlochs mit Hülfe eines eisernen Instrumentes, des sogen. „Glätthakens“, hergestellte Rinne, die „Glättgasse“, aus dem Ofen austreten. Sie wird durch den Wind nach dem Glättloch getrieben und fliesst hier durch die Glättgasse ab. Dieselbe wird in dem Maasse vertieft, wie die Oberfläche des Metallbades sinkt. Sie muss, um das Verdampfen von Blei zu beschränken, so geführt werden, dass stets ein Theil des Metallbades und zwar der Rand desselben auf eine Breite von 0,3 bis 0,5 m von der Glätte bedeckt wird und dass das Ausfliessen der Glätte aufhört, sobald das Gebläse abgestellt wird. Auf einigen Werken hält man auch das ganze Metallbad mit Glätte bedeckt und lässt dieselbe nur zeitweise abfliessen. Die Temperatur im Ofen muss so gehalten werden, dass möglichst wenig Blei verdampft. In dem Maasse indess, wie die Bleisilberlegirung durch Entfernung von Blei aus derselben strengflüssiger und der zu heizende Heerdraum grösser wird, müssen Temperatur und Windmenge wachsen. Die letztere beträgt bei runden Oefen von 2,5 m Durchmesser im Anfange 3 bis 4 cbm pro Minute, später 6 bis 8 cbm. Die Windpressung beträgt 20 bis 25 mm Quecksilbersäule.

Die Glätte, welche sich zuerst bildet, hat eine dunkelgrüne oder braune Farbe. Sie ist durch verschiedene Elemente, besonders durch die letzten Antheile von Antimon, sowie durch Kupfer verunreinigt und wird Fussglätte, schwarze Glätte oder wilde Glätte genannt. Dieselbe ist auch beim Abtreiben von silberarmem Blei nicht als Handelsglätte verwerthbar, sondern wird auf Werkblei verschmolzen.

Die nun folgende Glätte wird, falls man silberreiches Blei abtreibt, wie es mit Hülfe des Zinkprozesses hergestellt wird, wegen ihres Silbergehaltes auf Werkblei verarbeitet. Dieselbe wird entweder beim Erzschnmelzen oder Steinschnmelzen zugesetzt oder für sich, wie beim Blei dargelegt, auf Werkblei verfrischt. Ist das abzutreibende Blei silberarm, so ist die nun erfolgende Glätte (bis auf die zuletzt gebildete silberreiche Glätte) silberarm. Dieselbe wird entweder als Handelsglätte verwerthet oder auf Handelsblei verfrischt, und zwar entweder für sich allein oder gemeinschaftlich mit anderen silberarmen bleihaltigen Hüttenerzeugnissen.

Die Bleiglätte, mag sie nun silberreich oder silberarm sein, hat eine gelbe oder eine rothe Farbe. In der chemischen Zusammensetzung sind die gelbe Glätte und die rothe Glätte nicht verschieden. Sie bilden isomere Formen des Bleioxyds. Die gelbe Glätte, Silberglätte genannt, entsteht beim raschen Erkalten der flüssigen Glätte, z. B. wenn man dieselbe aus dem Ofen auf Eisenplatten fließen lässt und mit Wasser begießt. Die rothe Glätte, Goldglätte genannt, entsteht beim langsamen Erkalten der flüssigen Glätte. Man erreicht die Bildung der Goldglätte durch Ansammlung grosser zusammenhängender Massen derselben, indem man die geschmolzene Glätte aus der Glättgasse in entsprechend grosse Gefässe fließen lässt. Die auf diese Weise gebildeten Glättelumpen reissen beim Erkalten auf und zerfallen nach einiger Zeit zu einer aus kleinen rothen Schuppen bestehenden, leicht zerreiblichen Masse. Die Entstehung von Rissen und Spalten in der Glätte hat ihren Grund in der Absorption von Sauerstoff aus der Luft durch die geschmolzene Glätte und im Entweichen desselben beim Erstarren der Glätte.

Die gelbe Glätte wird auf Blei bzw. Werkblei verfrischt. Die rothe Glätte vom Abtreiben silberarmen Bleis wird durch Sieben von gröbereren Stücken befreit und dann in den Handel gebracht.

Die sich zuletzt bildende Glätte ist auch beim Abtreiben von silberarmem Blei silberhaltig und wird daher auf Werkblei verfrischt oder als Verbleiungsmaterial beim Verschmelzen von Silbererzen oder silberhaltigen Hüttenerzeugnissen benutzt.

Beim Vertreiben von wismuthhaltigem Blei ist die zuletzt erfolgende Glätte auch wismuthhaltig und wird auf wismuthhaltiges Werkblei verfrischt. Beim Abtreiben des letzteren erhält man eine an Wismuth angereicherte Glätte, welche auf nassem Wege auf Wismuth oder Wismuthsalze verarbeitet wird.

Die letzten Theile der Glätte, welche sich beim Treiben bilden,

wachsen zu farbigen Ringen (Glättaugen) zusammen. Dieses Stadium des Abtreibens, welches dem Blicken vorausgeht, nennt man das „Blumen“ des Silbers. Diese Erscheinung entsteht dadurch, dass die über dem Silber befindliche Schicht von Glätte nicht mehr hinreicht, die Oberfläche des Silberspiegels vollständig zu bedecken. Es entsteht deshalb eine netzartige Haut über dem Silber, durch welche dieses Metall durchschimmert. Zum Schlusse des Treibens verschwindet auch diese Haut von der Mitte des Silbers nach dem Rande hin und das Metall tritt mit seinem starken eigenthümlichen Glanze hervor. Man nennt das Hervortreten des Silberspiegels beim Verschwinden dieser letzten Haut das „Blicken“ des Silbers.

Das so erhaltene Silber, Blicksilber genannt, enthält noch 5 bis 10 % Verunreinigungen (Blei, Wismuth, Kupfer). Dasselbe wird auf den meisten Hüttenwerken durch Einlassen des sogen. Blickmessers, welches aus mehreren messerförmigen Eisentheilen besteht, in die noch nicht erstarrte Masse, in mehrere leicht von einander zu trennende Felder getheilt, nach dem Erstarren mit Wasser abgekühlt, dann aus dem Heerde genommen, in Stücke zerschlagen und einem weiteren oxydirenden Schmelzen (Feinbrennen) in besonderen Oefen unterworfen.

Auf einigen Hüttenwerken wird die Reinigung des Silbers von fremden Bestandtheilen auf dem Treibheerde selbst vorgenommen, in welchem Falle stärker gefeuert werden muss als beim Treiben.

Um Kupfer aus dem Blicksilber zu entfernen, wird es auf dem Treibheerde mit einer dem Kupfergehalte entsprechenden Menge Blei zusammengeschmolzen und dann nochmals abgetrieben. Hierbei geht das Kupfer in die Glätte.

Wenn das Abtreiben nicht bis zum Blicken des Silbers fortgesetzt werden soll, so unterbricht man den Treibprozess, sobald die gewünschte Anreicherung des Silbers im Blei (40 bis 80 % Silber) erzielt ist. Das so angereicherte Werkblei wird aus dem Ofen ausgeschöpft und dann entweder bis zum Blick abgetrieben oder direct in Feinsilber verwandelt. Man nennt dieses Anreichern des Silbers im Blei durch den Treibprozess „Abtreiben bis zum Schwarzblick“ und das angereicherte Blei „Schwarzblick“ oder „Bleileder“.

Man wendet diese Art der Anreicherung besonders bei einem Wismuthgehalt des Bleis (Freiberg) an, welcher sich, wie schon erwähnt, in der letzten Glätte ansammelt.

Bei der Anreicherung des Silbers im Blei arbeitet man mit „Nachsetzen“. Das Nachsetzen des Bleis geschieht bei Beginn der Glätteperiode.

Die oberen Lagen des Treibheerdes nehmen stets einen Theil Glätte auf. Ist das Werkblei wismuthhaltig, so nehmen die dem Blicke zunächst liegenden Theile des Heerdes Wismuthoxyd auf. Die Glätte enthaltenden Theile des Heerdes werden nach jedem Treiben ausgebrochen und entweder

als bleiische Vorschläge bei Silber-Verbleiungsprozessen zugesetzt oder für sich oder mit Glätte auf Werkblei verschmolzen. Der wismuthhaltige Heerd wird in der nämlichen Weise behandelt wie die wismuthhaltige Glätte. Das Ausbrechen des blei- und silber- bzw. wismuthhaltigen Heerdes geschieht nach erfolgter Abkühlung desselben und nach vorgängigem Herausholen von in demselben zurückgebliebenen Silberkörnern und Wurzeln. Der von Bleioxyd freie Theil der Heerdsohle wird bei der Herstellung des Heerdes für das folgende Treiben zugesetzt.

Bei der Treibarbeit entsteht ein erheblicher Verlust an Blei und ein verhältnissmässiger geringer Verlust an Silber. Der Bleiverlust entsteht sowohl direct als auch indirect. Der directe Bleiverlust entsteht durch Verdampfen von Blei bei der im Treibheerde herrschenden Temperatur und durch Uebergang von Bleikörnern in die Glätte. Der Verdampfungsverlust wird durch zu heisses Treiben erhöht, während bei zu langsamem Treiben und bei zu niedriger Temperatur die Glätte zu viel Bleikörner aufnimmt. Der indirecte Verlust entsteht durch das Verfrischen des bleiischen Heerdes und der Glätte, bei welchen Prozessen Blei durch Verschlackung verloren geht.

Der Bleiverlust beim Treiben schwankt zwischen 3 und 8% des Bleis im Werkblei.

Der Silberverlust entsteht sowohl durch eine in geringem Maasse stattfindende Verflüchtigung von Silber als auch durch Uebergang von Werkbleitheilchen in die Glätte und in den Heerd. Beim Verfrischen der Glätte und des Heerdes geht stets ein gewisser Theil Silber in die Schlacke. Der Gesamtsilberverlust bleibt stets unter 1%, gewöhnlich unter  $\frac{1}{2}\%$ .

Die Dauer des Treibprocesses beträgt je nach der Menge des eingesetzten Werkbleis und dem Gehalte desselben an fremden Bestandtheilen 20 bis 300 Stunden.

Von besonders nachtheiligem Einflusse auf die Dauer des Treibens ist ein grösserer Antimon Gehalt des Werkbleis.

Der Brennstoffverbrauch hängt von der Reinheit des Werkbleis und von der Einrichtung des Treibofens ab. Derselbe beträgt bei Steinkohlenfeuerung 20 bis 30% vom Gewichte des Werkbleis.

Die Erzeugnisse der Treibarbeit sind: Blicksilber bzw. Feinsilber, Abzug, Abstrich, Glätte und Heerd.

Das Blicksilber enthält noch 5 bis 10% Verunreinigungen. Die Zusammensetzung desselben ergibt sich aus den nachstehenden Analysen:

	Przibram	Freiberg	Wyandotte, Staat Michigan
Ag	95	92,180	98,691
Pb	5	4,210	1,090
Cu	—	2,104	0,117
Ni, Co	—	0,600	0,004
Fe	—	—	0,090
Bi	—	—	0,0058
Au	—	—	0,0023

Die Zusammensetzung des Abzugs ist je nach seinem Gehalte an Kupfer und Schwefelmetallen verschieden. Die nachstehenden Analysen ergeben die Zusammenstellung des Abzugs von Pontgibaud.

	1.	2.
Bleioxyd	37,9	56,2
Kupferoxyd	5,0	1,2
Eisenoxyd	5,8	5,7
Zinkoxyd	5,4	4,9
Antimonsäure	5,2	0,5
Schwefel	7,3	—
Blei	34,9	24,4

Die Zusammensetzung des Abstrichs ergibt sich aus den nachstehenden Analysen.

	Freiberg	Altenau	Kapnik (Ungarn)
PbO	95,5	67,13	53,28
CuO	0,5	Spur	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	Spur	0,58
ZnO	1,1	0,38	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	31,10	42,90
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	—	2,34
S	—	2,23	0,07
Pb	—	—	0,45

Die Zusammensetzung der Bleiglätte ergibt sich aus den nachstehenden Analysen. (Das Silber ist als im Zustande des Silberoxyds (Ag<sub>2</sub>O) befindlich angenommen.)

	Freiberg	Clausthal	Przibram
PbO	96,21	99,69	97,88
CuO	0,82	0,04	0,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,41	Spur	Spur
ZnO	1,31	—	—
Ag <sub>2</sub> O	0,003	—	0,002
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> } As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> }	1,21	—	Spur
CaO	—	—	0,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,07
CO <sub>2</sub>	—	—	0,10
SiO <sub>2</sub>	—	—	0,66

Der Silbergehalt der Glätte hängt vom Silbergehalt des Werkbleis ab. Bei reicheren Marken beträgt der Silbergehalt der Glätte selten unter 0,02 bis 0,03%.

Die Zusammensetzung des Heerdes ergibt sich aus der nachstehenden Analyse des Heerdes vom Przibrämer Treibofen:

PbO	68,860
CuO	0,070
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,530
Ag <sub>2</sub> O	0,170
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,120
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,300
CaCO <sub>3</sub>	24,100
SiO <sub>2</sub>	2,970
SO <sub>3</sub>	0,040

Auch der Silbergehalt des Heerdes hängt vom Silbergehalte des Werkbleis ab. Er geht z. B. im Oberharz von 0,03 bis 0,2% Silber.

Nachstehend seien einige Beispiele für den deutschen Treibprozess angeführt.

a) Treiben auf Blicksilber ohne Nachsetzen.

Auf der Rothenbacher Hütte bei Müsen, Kreis Siegen, setzt man in einen Treibofen, dessen Heerd 3,13 m Durchmesser besitzt und mit einer Kanne arbeitet, 25½ t antimonreiches Werkblei ein und vertreibt dieses Quantum in 300 Stunden auf Blicksilber. Von dieser Zeit entfallen 3 Stunden auf das Einsetzen, 24 bis 27 Stunden auf das Einschmelzen, 9 Stunden auf die Abzugsperiode, 144 Stunden auf die Abstrichperiode und 117 Stunden auf die Glätteperiode. Man feuert mit Holz und verbraucht davon 0,6 cbm auf je 5 t Werkblei. Aus 100 G.-Th. Werkblei erhält man 7,6 Th. Abzug, 21 Th. Abstrich, 52 Th. unreine Glätte, 30 Silber- und Goldglätte mit 0,004 bis 0,006% Silber und 0,28 Th. Blicksilber. Die Silber- und Goldglätte wird als Handelswaare verwertet.

Auf der Hütte zu Lautenthal wurden früher 6 t reiches Werkblei von der Zinkentsilberung in den oben beschriebenen Treibofen eingesetzt. Nach Eintritt der Glättperiode wurde ein Gemenge von Bleioxyd und Werkbleikörnern eingetränkt. Der ganze Treibprozess mit Einschluss des Eintränkens dauerte 32 Stunden. Auf ein Treiben verbrauchte man 700 bis 750 kg Steinkohlen und 4 bis  $4\frac{3}{4}$  Schock Wasen. Die Windpressung betrug 20 bis 26 mm Quecksilber. Der Treibofen war in der Schicht mit 1 Abtreiber und 1 Schürer belegt.

Gegenwärtig heizt man in Lautenthal gegen 10 t Treibgut in den Ofen ein, darunter die oben erwähnten ausgelaugten Oxyde von der Zersetzung des Kupferschaums durch Wasserdampf. Im Jahresdurchschnitte (1898/99) kommen auf 917 kg Werkblei 82 kg ausgelaugte Oxyde. Von der zum Ausführen eines Treibens erforderlichen Zeit entfallen auf das Mergelsieben und Heerdschlagen 4 Stunden, das Einsetzen des Bleis 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden, das Einschmelzen 2 bis 3 Stunden, die Abzugsperiode  $\frac{3}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden, die Abstrichperiode 2 bis 3 Stunden, die Glätteperiode nebst Eintränken 23 bis 38 Stunden, das Blumen  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden, das Abkühlen des Blicks bis zum Herausnehmen desselben aus dem Ofen 2 bis  $2\frac{1}{4}$  Stunden. Im Jahresdurchschnitte fallen auf 1 t Treibgut 44 kg Blicksilber, 49 kg Abzug, 26 kg Abstrich, 821 kg Glätte und 173 kg Heerd. Der Verbrauch an Brennstoff pro t Treibgut beträgt 178 kg Steinkohlen, 0,125 Raummeter Brennholz und 0,418 Stück Wasen. Der Mergelverbrauch pro t Treibgut beträgt 98 kg. Die Belegschaft des Ofens beträgt 2 Mann in der Schicht.

Auf der Clausthaler Hütte wurden früher unreine Werkbleie von den Steinarbeiten, sogen. Steinwerke, vertrieben. (Dieselben werden gegenwärtig nach vorgängigem Raffinieren der Zinkentsilberung unterworfen.) Die durchschnittliche Zusammensetzung derselben ist die nachstehende:

Bi	0,00301%	Zn	0,00120%
Cu	0,50200 -	Ni	0,00504 -
Sb	0,82780 -	Ag	0,35300 -
Fe	0,00180 -	Pb	98,30615 -

Der Durchmesser des Treibheerdes betrug 2,5 m. Man setzte in denselben 10 t Werkblei ein und vertrieb dieselben in 36 Stunden auf Blicksilber. Von dieser Zeit entfielen 2 Stunden auf das Heerdschlagen und das Einsetzen, 2 Stunden auf das Einschmelzen und Ziehen des Abzuges, 4 Stunden auf die Abstrichperiode und 28 Stunden auf die Glätteperiode. Zu einem Treiben verbrauchte man im Durchschnitt 200 Stück Wasen (Reisigholz) und 1,3 bis 1,4 t Steinkohlen. Man erhielt im Durchschnitt aus 10 t Werkblei: 17 kg Blicksilber, 8,6 t Glätte mit durchschnittlich 0,005% Silber,  $\frac{1}{2}$  t Abzug und Abstrich und gegen 1,8 t Heerd. Der Treibofen war in der 12 stündigen Schicht mit einem Treiber und einem Schürer belegt.

In Altenau tränkt man beim Abtreiben in das Werkblei silberhaltige Hüttenerzeugnisse und reiche Silbererze ein, desgl. in St. Andreasberg. Die Zeit des Treibens beträgt hier bei einem Einsatz von 10 bis 12 t Werkblei je nach der Menge der einzutränkenden Geschicke 24 bis 36 Stunden. Die wirthschaftlichen Ergebnisse beider Hüttenwerke aus einer längeren Betriebsperiode des Treibens sind die nachstehenden:

Altenau.

Einsatz:	1749,2	t Werkblei.	
Eingetränkt:	2,5	t Silberschaum (aus der Elektrolyse und Schwefelsäurelaugerei),	
-	5,604	t fremdländische Erze,	
-	10,05	t Abzug vom Treiben,	
-	9,2	t reiche Oxyde (von der Zersetzung des Reichschaums durch Wasserdampf).	
Verbraucht:	189	t Steinkohle,	
-	8103	Stück Wasen,	
-	1312	hl Mergel	} zum Heerdschlagen.
-	243	hl Thonschiefer	

St. Andreasberg.

Einsatz:	2312,4	t Werkblei.	
Eingetränkt:	7,3	t Erze,	
-	1,21	t Schlacke vom Feinbrennen des Silbers,	
-	1,6	t reiche Oxyde (von der Zersetzung des Reichschaums durch Wasserdampf),	
-	6,38	t Schmelzgut.	
Verbraucht:	317,1	t Steinkohle,	
-	371	Raummeter Brennholz,	
-	212	t Mergel	} zum Heerdschlagen.
-	839,5	hl Thonschiefer	

Die Belegung der Oefen ist die nämliche, wie auf der Lautenthaler und Clausthaler Hütte.

In Hoboken bei Antwerpen setzte man früher in einen Treibofen von der Einrichtung der oben beschriebenen neueren Lautenthaler Treiböfen 10 t Werkblei ein und tränkte in die geschmolzene Masse 60 bis 100% vom Gewichte derselben an silberhaltigen Hüttenerzeugnissen (Rückstände vom Destilliren des Reichschaums, ausgelaugte Oxyde von der Zerlegung des Reichschaums durch Wasserdampf, Silberschlamm von der Behandlung der Zinksilber-Legirung mit Schwefelsäure) ein. Das Treiben dauerte gegen 36 bis 40 Stunden. Der Brennstoffverbrauch betrug 20 bis 25% Steinkohle vom Gesamtgewichte der abgetriebenen und eingetränkten Massen. Der Ofen war in der Schicht mit 1 Abtreiber und 1 Schürer belegt.

In Przibram in Böhmen werden in dem oben beschriebenen grossen Treibofen 25 t Werkblei mit einem durchschnittlichen Silbergehalt von 0,52% in 80 Stunden abgetrieben.

Von dieser Zeit entfallen auf das Heerdschlagen und Einsetzen 8 Stunden, auf das Einschmelzen 16 Stunden, auf die Abzugsperiode 6 Stunden, die Abstrichperiode 9 Stunden, auf die Glätteperiode 41 Stunden, und zwar 23 Stunden auf die Herstellung silberarmer Handelsglätte, 18 Stunden auf die Periode der Bildung silberreicher Glätte. Der Brennstoffverbrauch beträgt 19,63% Steinkohle vom Gewichte des Werkbleis. Von der Gesamtmenge der erhaltenen Glätte sind 36% so arm an Silber (0,004%), dass sie als Handelsglätte verwerthet werden kann. Der Silberverlust wird zu 0,83%, der Bleiverlust zu 4,33% angegeben. Hierin sind die bei der Verarbeitung der Zwischenerzeugnisse entstehenden Metallverluste nicht eingerechnet. Der Ofen ist in der achtstündigen Schicht mit 1 Abtreiber und 1 Gehülfen belegt.

#### b) Concentrationstreiben mit Nachsetzen.

Das Treiben bis zum Schwarzblick (Concentrationstreiben) mit Nachsetzen findet in Freiberg und Schemnitz statt.

In die älteren Freiburger Treiböfen mit runden Heerden setzt man 10 t Blei ein und 25 t Blei nach und treibt bis auf 60 bis 70% Silbergehalt des Bleis. Das gesammte Treiben dauert 100 bis 102 Stunden. Die Windpressung beträgt 15,6 mm Quecksilbersäule. Der Brennstoffaufwand beträgt 1 cbm Holz und 80 bis 90 hl Braunkohle.

Das angereicherte Blei (Schwarzblick oder Bleileder) wird aus dem Heerde in gusseiserne Formen geschöpft und dann in einem kleineren Treibofen in Mengen von 0,9 bis 1,2 t auf wismuthhaltige Glätte und auf Feinsilber (mit 998 Tausendtheilen Silber) verarbeitet. Die Glätte mit 4 bis 8% Wismuth und der Heerd mit 6% Wismuth werden auf Wismuth bzw. Wismuthsalze verarbeitet.

In den oben beschriebenen neuen (Plattner'schen) Treiböfen mit ovalen Heerden beträgt die ganze Menge des in einem Treiben mit Nachsetzen bis auf 80% Silber abzutreibenden Bleis 50 bis 60 t. 50,850 t Werkblei<sup>1)</sup> werden in 178 Stunden auf den gedachten Silbergehalt concentrirt. Auf 100 G.-Th. Werkblei werden 26,79 G.-Th. Braunkohle und 7,50 G.-Th. Mergel verbraucht. Man erhält auf 100 G.-Th. Werkblei 12,52 G.-Th. rothe Verkaufsglätte, 75,59 G.-Th. silberreiche Frischglätte und 11,75 G.-Th. Heerd.

Das angereicherte Blei wird, wie oben dargelegt, in kleinen Treiböfen auf Feinsilber und wismuthhaltige Glätte verarbeitet.

In Schemnitz in Ungarn wird Werkblei unter Nachsetzen auf 50% Silber angereichert. Die erhaltenen Schwarzblicke werden für sich

<sup>1)</sup> Freiburger Jahrbuch 1885.

auf Blicksilber abgetrieben, welches letztere direct im Treibofen gefeint wird.

Der Schemnitzer Treibofen hat im Heerde 4 m Durchmesser und fasst 7 bis 8 t Blei. Die Bleimenge, welche nachgesetzt wird, beträgt 20 bis 30 t. Ein Treiben dauert 8 bis 10 Tage. Die Glätte lässt man direct aus der Glättgasse in einen vor dieselbe gestellten, mit glühenden Holzkohlen gefüllten gusseisernen Kasten, den sogen. sibirischen oder Bernaul'schen Ofen, fliessen. In demselben wird sie zu Blei reducirt, welches durch eine Oeffnung im unteren Theile des Ofens ausfliesst. Mit 1 hl (18 bis 20 kg) Holzkohle stellt man in diesen Oefen 200 kg Blei her. Das so erhaltene Blei ist antimonhaltig. Dasselbe wird in gusseisernen Kesseln durch Polen mit Wasserdampf zuerst von seinem Antimongehalt befreit, dann mit Zink behandelt, um Kupfer und Silber zu entfernen, und schliesslich durch Polen mit Wasserdampf vom Zink befreit. Das so gereinigte Blei geht theils in den Handel, theils wird es durch Abtreiben auf Goldglätte verarbeitet. Der Feingehalt des Silbers beträgt 990 bis 997 Tausendtheile. Aus 200 kg Werkblei erhält man durchschnittlich 1 kg Silber. Der durchschnittliche Goldgehalt des Feinsilbers beträgt 25 g im kg Silber. Der Brennstoffverbrauch beim Treiben beträgt 16 cbm Holz auf 10 t Werkblei.

### **Der Treibprozess bei Anwendung des englischen Treibofens.**

Der englische Treibofen besitzt einen Heerd, welcher aus dem Ofen herausgenommen werden kann, und eine unbewegliche Haube. Dabei fasst er geringere Mengen von Werkblei als der deutsche Treibofen. Die Treibarbeit selbst wird gewöhnlich so ausgeführt, dass man unter Nachsetzen zuerst ein an Silber angereichertes Blei herstellt, welches aus dem Ofen abgelassen und dann nach Ansammlung einer hinreichenden Menge desselben im Treibheerde auf Feinsilber verarbeitet wird. In selteneren Fällen wird das Werkblei direct auf Feinsilber verarbeitet.

Die Heerdmasse des Treibofens wird in ein ausziehbares Gehäuse, den sogen. „Testring“, eingestampft. Dieselbe bestand früher aus Knochenasche. Gegenwärtig verwendet man als Heerdmasse Mergel von der nämlichen Zusammensetzung wie der natürliche oder künstliche Mergel des deutschen Treibheerdes, oder Cement, oder ein Gemenge von Chamotte und Cement.

Der ausziehbare Heerd verleiht dem englischen Treibofen den Vortheil eines continuirlichen Betriebes, indem der Heerd, sobald er reparaturbedürftig ist, durch einen anderen bereit gehaltenen Heerd ersetzt wird, wodurch an Zeit und Brennstoff gespart und die Leistungsfähigkeit des Ofens vergrössert wird.

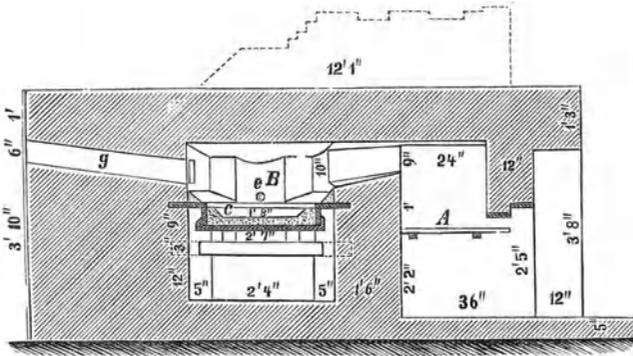


Fig. 497.

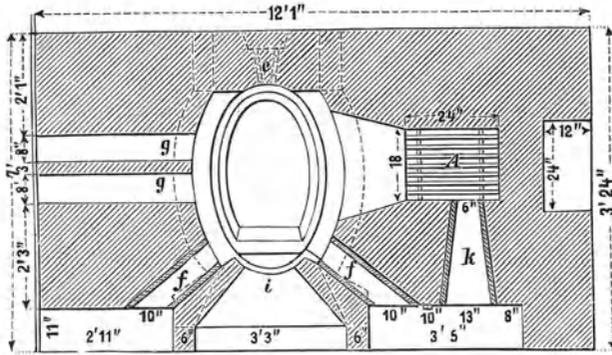


Fig. 498.

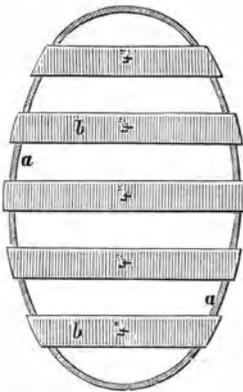


Fig. 499.

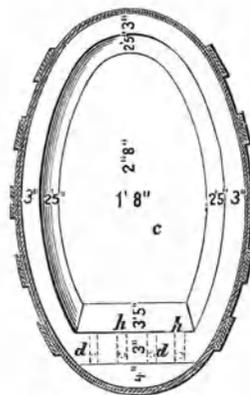


Fig. 500.



In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika hat der englische Treibofen in der neueren Zeit mancherlei Verbesserungen erfahren, namentlich in Bezug auf grössere Fassungskraft und auf Dauerhaftigkeit des Heerdes durch Verbesserung des Heerdmaterials und Einführung der Wasserkühlung. Er ist daher in dieser neueren Gestalt für das Abtreiben von silberreichem Blei, welches die Herstellung von Handelsglätte ausschliesst, dem deutschen Treibofen vorzuziehen.

Die Einrichtung des älteren englischen Treibofens ist aus den Figuren 497 bis 500 ersichtlich. (Die Zahlen und der Maassstab bedeuten „Wiener Fuss und Zoll“.) A ist der Rost, B die Erhitzungskammer, c der ovale Heerd, g der in zwei Abtheilungen getheilte Fuchscanal. Der Heerd, aus Mergel oder Knochenasche bestehend, wird in einem Eisengerippe, welches aus der Erhitzungskammer herausgezogen werden kann, dem sogen. „Testring“ hergestellt. Derselbe (Fig. 499, 500) besteht aus dem elliptischen Bandeisen a und den Querbändern b, welche letztere zur Stütze des eingestampften Heerdes dienen. Der Testring wird zuerst voll Heerdmasse gestampft, worauf dann die Heerdgrube c ausgeschnitten wird. An der kurzen Seite des Heerdes werden Glättgassen d d d eingeschnitten, aus welchen man die Glätte durch am Ende derselben in die Heerdmasse eingebaute Löcher in unter den Heerd geschobene Gefässe fliessen lässt. Der Testring wird von einem in der Erhitzungskammer angebrachten Ringe, dem sogen. „Compassring“, aufgenommen und mit Hülfe von 4 eisernen Keilen befestigt. Die Fugen zwischen Testring und Compassring werden mit Heerdmasse verstrichen. Das abzutreibende Blei wird entweder in besonderen Gusseisenkesseln eingeschmolzen und aus denselben in den Heerd eingelassen, oder es wird in die Canäle ff gelegt und in denselben vorgeschoben. Die vorgeschobenen Theile schmelzen und fliessen in den Heerd. i ist die Arbeitsöffnung. e ist eine Oeffnung zur Einführung von Gebläsewind in die Erhitzungskammer. Das im Ofen angereicherte Blei wird aus demselben entweder ausgeschöpft oder durch ein in dem tiefsten Theile der Heerdsohle eingebautes Stichloch abgelassen.

Die Einrichtung eines amerikanischen Ofens mit rechteckigem Heerde ohne Wasserkühlung ist aus den Figuren 501 bis 505 ersichtlich<sup>1)</sup>. x ist der Rost, B die Erhitzungskammer, F der durch Mauerzungen in 3 Theile getheilte Fuchscanal. (Diese Theilung bezweckt eine gleichmässige Verbreitung der Flamme über das Metallbad.) G ist ein senkrechter Canal zur Abführung der Feuergase in die Flugstaubkammern. Der Ofen ist mit Gusseisenplatten umgeben. Die Rostfläche beträgt  $1,371 \times 0,838$  qm, die Heerdfläche  $1,32 \times 1,066$  qm. y ist das Gewölbe des Ofens, welches von der Rostseite bis zum Fuchs stark herabgezogen ist, um die nöthige Hitze im Ofen hervorzubringen. k ist der Compassring, in welchen der in den Zeichnungen nicht sichtbare, auf Rädern ruhende Testring

<sup>1)</sup> Hofman, Metallurgy of Lead.

eingeschoben wird. Der Compassing hat die Gestalt eines Rechtecks mit abgerundeten Ecken, dessen Zusammenhang nur an der Glättgasse  $q$  unterbrochen ist. Die Entfernung zwischen Rostbalken und Gewölbe beträgt 0,71 m, zwischen Gewölbe und dem oberen Rand des Compassingringes

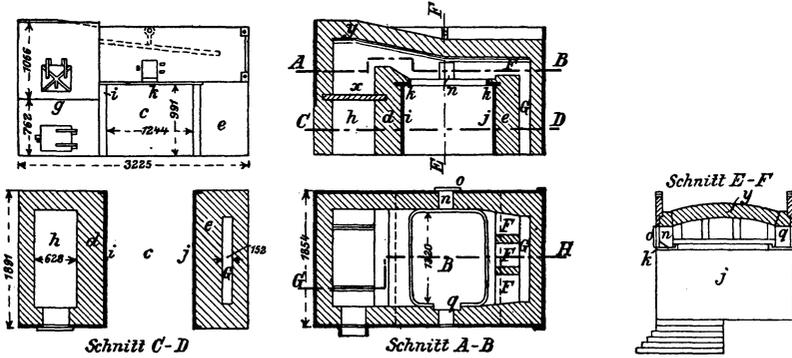


Fig. 501 bis 505.

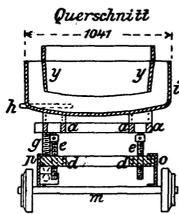


Fig. 506.

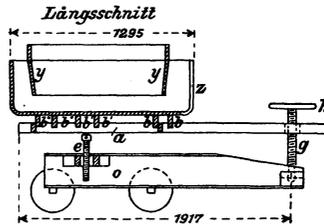


Fig. 507.

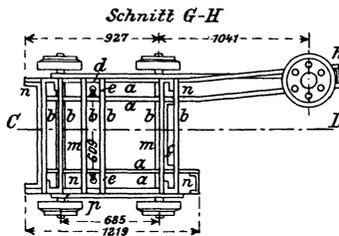


Fig. 508.

0,241 m.  $n$  ist eine an der Hinterseite des Ofens befindliche, durch eine Schiebethür  $o$  verschliessbare Oeffnung, durch welche das Windleitungsrohr geführt ist. Auch wird durch dieselbe das zu vertreibende Werkblei in einzelnen Barren nachgesetzt.

Der Testring hat die aus den Figuren 506 und 507 ersichtliche Einrichtung<sup>1)</sup>. Derselbe ruht auf Rädern und besteht aus Gusseisen. Er

<sup>1)</sup> Hofman, l. c., p. 522.

hat, wie der Compassring, in welchen er hineinpasst, die Gestalt eines Rechtecks mit abgerundeten Ecken. Diese Form bietet mehr Oxydationsfläche für das Blei dar als die ovale Form.  $y$  ist eine nur beim Heerdschlagen eingesetzte eiserne Schablone, um welche herum die Heerdmasse der Seitenwände des Heerdes eingestampft wird. Die ebene Fläche des Testrings liegt in einer Ebene mit dem oberen Rande des Compassrings. An der Vorderseite hat er einen 0,076 m weiten Schlitz  $z$  für die Glättgasse, welcher nur während des Einstampfens des Heerdes geschlossen wird. Man wendet auch Testringe mit durchbrochenem Boden, wie bei dem älteren englischen Treibofen an.

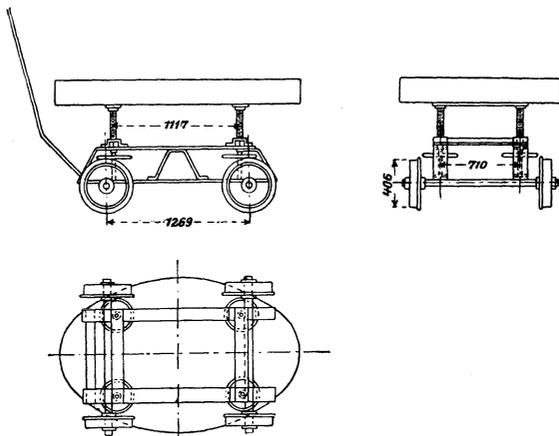


Fig. 509 bis 511.

Der Testring lässt sich, wie aus den Figuren 506, 507 und 508 ersichtlich ist, mit Hilfe von Schrauben heben und senken bzw. fest an den Compassring anlegen. Er ruht auf dem beweglichen Gestell  $a$ , welches in seinem hinteren Theile durch die Schrauben  $e$ , in seinem vorderen Theile durch die Schraube  $g$  gehoben bzw. gesenkt werden kann. Mit Hilfe des Handrades  $h$  lässt sich der vordere Theil des Gestells bzw. Testrings leicht heben und senken, dagegen ist die Bewegung der beiden hinteren Schrauben während des Betriebs schwierig. Jedenfalls lässt sich der Testring mit Hilfe der gedachten Schrauben fest an den Compassring anlegen, so dass er während des Abtreibens im Ofen festliegt.

Man benutzt auch Testringe mit vier Schrauben, wie aus den Figuren 509 bis 511 ersichtlich ist. Mit Hilfe derselben lässt sich der Testring ohne Schwierigkeiten fest an den Compassring anlegen.

Da das Drehen der Schrauben in der Hitze auf Schwierigkeiten stößt, so hat man zur Verringerung der letzteren die beiden Vorderschrauben unter dem Testring weggelassen und denselben an seinem

vorderen Ende aufgehangen. Eine derartige Einrichtung ist von Lynch<sup>1)</sup> angegeben worden. Dieselbe erhellt aus den Figuren 512 und 513. Der hintere Theil der Testplatte *w* kann durch die Schranken *x x*, deren Enden in den Höhlungen *z z* ruhen, gehoben bzw. gesenkt werden. An der Testplatte sind ferner die nach vorne divergirenden Eisenbalken *m m* befestigt. Die vorderen Enden derselben werden in die Schraubenbolzen *o o* eingehakt, welche durch ihr Gehäuse in der aus Figur 512 ersichtlichen Art mit dem Differentialflaschenzug *y* verbunden sind. Mit Hülfe dieses Flaschenzuges kann der Heerd gehoben bzw. gesenkt werden, und zwar so ruhig und langsam, dass sich sogar der Ausfluss der Glätte regeln lässt, und dass auch der ganze Inhalt des Heerdes (an Silber angereichertes Blei oder Silber) aus demselben ausgegossen werden kann.

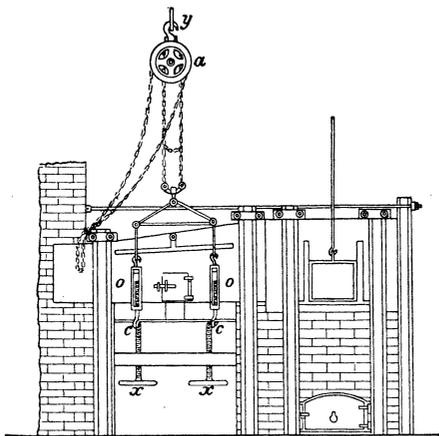


Fig. 512.

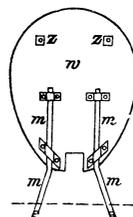


Fig. 513.

Von Rösing<sup>2)</sup> ist ein beweglicher Heerd angegeben worden, bei welchem das Kippen desselben durch Eingreifen eines Zahnrades in ein unter dem Heerde angebrachtes Zahnsegment erfolgt. Diese Einrichtung hat bis jetzt noch keine Anwendung gefunden.

Die beweglichen Heerde wendet man gewöhnlich dann an, wenn der Heerd keine vollständige Wasserkühlung besitzt und der Abfluss der Glätte durch Vertiefen der Glättgasse regulirt wird. Bei Heerden zur Concentration des Silbers im Blei mit vollständiger Wasserkühlung, welche eine festliegende, nicht vertiefbare Glättgasse besitzen, finden sie keine Anwendung.

Ausser auf die gedachte Weise lässt sich der Testring mit Hülfe von Keilen unbeweglich im Ofen festlegen.

<sup>1)</sup> Blake, Trans. A. I. M. E. x., p. 220.

<sup>2)</sup> Berg- und Hüttenm. Ztg. 1883, p. 577.

Um die Einwirkung der Glätte auf das Heerdmaterial zu beschränken, wird der Heerd durch einen Wassermantel (water-jacket) gekühlt. Man kühlt entweder nur die Brust des Heerdes oder die beiden langen Seiten oder die sämtlichen Seiten desselben. Das Eisen der waterjackets erhält bei Kühlung der Brust eine 0,076 m starke Bedeckung von Heerdmaterial, so dass es mit der Glätte nicht in Berührung kommt. Die Glättgassen werden in diesem Falle in das Heerdmaterial eingeschnitten.

Die beste Wasserkühlung ist die von Steitz, welche die sämtlichen Heerdseiten kühlt. Die Einrichtung derselben ergibt sich aus den Figuren 514 und 515.<sup>1)</sup> j ist der aus Kesselblech hergestellte rechteckige Wassermantel. Derselbe hat an der Vorderseite einen Zwischenraum, in welchen ein kleiner, aus Gusseisen hergestellter Wasserkasten (water-jacket) b hineinpasst. Dieser kleine Wasserkasten, welcher mit Hilfe von Schrauben mit dem grossen Wassermantel verbunden wird, hat in seiner oberen Fläche eine Rinne e, welche die Glättgasse bildet. f ist das 0,101 m starke Heerdfutter. Dasselbe trennt den Wassermantel von der flüssigen Glätte und ruht, ebenso wie der Wassermantel, auf der gusseisernen Heerdplatte h. Die Glättgasse dagegen ist in steter Berührung mit der flüssigen Glätte und wird durch dieselbe verhältnissmässig schnell ausgefressen. In diesem Falle wird der gusseiserne Wassermantel entfernt und durch einen neuen Wassermantel ersetzt, was sich schnell und ohne Schwierigkeit während des Betriebes bewirken lässt.

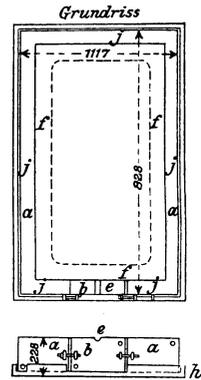


Fig. 514 und 515.

Der Steitz'sche Wassermantel eignet sich bei der Unveränderlichkeit der Glättgasse besonders für das Concentrationstreiben, da hier der Metallspiegel immer auf gleicher Höhe erhalten wird. Dagegen eignet er sich weniger für die Herstellung von Feinsilber aus silberreichem Blei, weil die Glättgasse nicht mit sinkendem Metallspiegel vertieft werden kann.

Der Oxydationswind wurde früher durch einen Dampfstrahl eingeführt. Gegenwärtig wird er in den Vereinigten Staaten allgemein durch blower (Baker blower, Root blower, Sturtevant blower) erzeugt und durch eine Düse von 0,076 m Durchmesser in den Ofen geführt. Bei manchen Oefen liegt die Düse auch in einer Form, welche an ihrem Rüssel 0,012 m weit ist. Der Winddruck beträgt 12 bis 13 mm Quecksilbersäule.

Der Heerd wird nicht mehr aus Knochenasche, sondern entweder aus einem Gemenge von Kalkstein und feuerfestem Thon (3 Raumtheile Kalkstein auf 2 bis 3 Raumtheile Thon), oder aus Portland-

<sup>1)</sup> Hofman, l. c., p. 523.

cement oder aus einem Gemenge von  $\frac{2}{3}$  Raumtheilen Portlandcement und  $\frac{1}{3}$  zerkleinerten feuerfesten Steinen (Chamotte) hergestellt. Auch wendet man gegenwärtig versuchsweise Heerde aus Magnesia-Ziegeln an. Die Heerdmasse wird, wie bei der Herstellung des deutschen Treibheerdes, angefeuchtet und dann im Testring festgestampft. Auf manchen Werken wird der Heerd in einzelnen Lagen (bis 3), auf anderen Werken in einer einzigen Lage festgestampft. Bei dem Mergelheerd wird die Vertiefung desselben nach dem Einstampfen eingeschnitten. Der Heerdrand ist an der Hinterseite und den langen Seitenwänden des Heerdes 0,076 bis 0,101 m stark, an der Vorderseite desselben 0,152 bis 0,254 m. Die Dicke des Heerdfutters beträgt am tiefsten Punkte des Heerdes wenigstens 0,101 m. Dieser tiefste Punkt liegt nahe an der Vorderseite des Heerdes, um durch eine daselbst anzubringende Oeffnung den Heerd bequem entleeren zu können. Die Tiefe der Heerdhöhlung beträgt gegen 0,127 m. Ein Heerd, welcher 1,32 m lang, 0,635 m breit und 0,127 m tief ist, fasst  $2\frac{1}{4}$  t Werkblei. Man wendet in der neuesten Zeit aber auch grössere Heerde an, welche 5 t (Omaha) und 6 t (Balbach's Werk bei Newark) Werkblei fassen.

Wenn der Heerd aus Cement hergestellt wird, oder aus einem Gemenge von Cement und Chamotte, so muss die Höhlung desselben während des Einstampfens der Heerdmasse hergestellt werden.

Bei Testringen, deren Boden aus einer undurchbrochenen Eisenplatte besteht, bringt man auf die Sohle wohl ein Futter aus feuerfesten Steinen, welches getrocknet und dann mit feuerfestem Thon überstrichen wird. Die Seitenwände stellt man aus Heerdmasse her, welche in den Zwischenraum zwischen einer Schablone aus Eisen und den Seitenwänden des Testrings eingestampft wird. In diesem Testring versucht man auch ein ganz aus Magnesiasteinen hergestelltes Futter.

Den Heerd trocknet man nach seiner Fertigstellung 14 Tage in einem warmen Raum (gewöhnlich in der Treibhütte). Soll er in einen kalten Ofen eingesetzt werden, so wird er durch ein kleines Holzkohlenfeuer abgewärmt. Soll er dagegen in einem im Betrieb befindlichen Ofen gegen einen anderen Heerd ausgewechselt werden, so wird nach dem Einsetzen desselben die ersten 3 bis 4 Stunden nur schwach gefeuert.

Der Betrieb unterscheidet sich dadurch von dem des deutschen Treibofens, dass Abzug, Abstrich und Glätte nicht von einander getrennt werden, und dass dem Treiben auf Feinsilber auf den meisten Werken ein Concentrationstreiben in besonderen Oefen vorangeht. Die Glätte wird bei allen Oefen ausser dem Steitz'schen Water-jacket-Ofen durch eine in die Heerdmasse eingeschnittene vertiefbare Glättgasse abgelassen. Bei dem Steitz'schen Wassermantelofen bildet die Glättgasse eine gusseiserne Rinne. Um ein zu starkes Zerfressen des Heerdfutters durch Anwendung einer einzigen Glättgasse zu vermeiden, bringt man auf der Sohle des Glättlochs gewöhnlich mehrere Glättgassen, 3 bis 4, an, welche nacheinander in Ge-

brauch genommen werden. Bei Anwendung von beweglichen Heerden lässt sich durch Senkung bzw. Hebung des vorderen Theiles derselben die richtige Führung der Glättgasse unterstützen. Dieselbe ist so zu führen, dass ungefähr die Hälfte des Bleisiegels zur Beschränkung der Verflüchtigung von Blei mit Glätte bedeckt bleibt.

Bei Anwendung einer Glättgasse aus Gusseisen (Steitz-Ofen) lässt sich der Abfluss der Glätte nur durch die Menge des nachgesetzten Bleis regeln. Man kann hier auch die Glätte periodisch abfließen lassen, indem man die Glättgasse durch einen Thonpfropfen verschliesst und zeitweise durch Wegnahme desselben öffnet.

Die abfließende Glätte wird in gusseisernen fahrbaren Töpfen, welche unter die Glättgasse gesetzt werden, aufgefangen. In dem Maasse wie dieselbe ausfließt, wird beim Concentrationstreiben Blei nachgesetzt, um den Metallspiegel auf derselben Höhe zu erhalten. Das Nachsetzen des Bleis geschieht in der Weise, dass man 1 oder 2 Bleibarren so in die betreffenden Oeffnungen an der Hinterseite des Ofens legt, dass sie in den Ofen hineinragen, und sie in dem Maasse, wie sie abschmelzen, vorschiebt.

Das Concentrationstreiben geschieht so, dass das Werkblei auf 60 bis 70% Silber angereichert wird. Das angereicherte Silber wird aus dem Ofen ausgeschöpft, worauf der Heerd sofort von Neuem besetzt wird. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wird der Heerdboden so dünn, dass der Heerd ausgewechselt werden muss. Das geschieht durch Herausziehen des Testrings und Einsetzen eines neuen bereit gehaltenen Testrings mit frischer Heerdfüllung an die Stelle des alten. Auf diese Weise geht das Concentrationstreiben ununterbrochen fort.

Am meisten geeignet für das Concentrationstreiben ist der Steitz'sche Heerd mit festliegender Glättgasse, weil bei demselben die Führung der Glättgasse fortfällt, so dass er auch von ungeübten Arbeitern bedient werden kann.

Die Dauer des Heerdfutters hängt von der Art des Heerdmaterials, der Einrichtung des Ofens und der Art des Treibens ab.

So hält das aus künstlichem Mergel hergestellte Futter eines Wassermantelofens beim Concentrationstreiben 60 Tage. In Port Pirie werden in einem Ofen ohne Wasserkühlung mit Cementfutter des Heerdes bei einem Einsatze von  $\frac{3}{4}$  t Werkblei 30 bis 50 t Werkblei von 15% auf 50% Silber concentrirt.

Die Verarbeitung des an Silber angereicherten Bleis auf Feinsilber geschieht gewöhnlich in englischen Treiböfen ohne Wasserkühlung. Der Betrieb ist ein ähnlicher wie beim Concentrationstreiben. Man setzt so lange Werkblei nach, bis der grösste Theil des Heerdes mit Blicksilber angefüllt ist. Selbstverständlich muss mit der Zunahme des Silbers in der Blei-Silber-Legirung die Temperatur entsprechend erhöht werden. Das Blicksilber wird durch die oxydirende Ein-

wirkung der Gebläseluft von seinen Verunreinigungen befreit. Dieselben werden durch kleine Mengen von Mergel oder Knochenasche, welche man auf das Metallbad streut, aufgenommen und von dem Silberspiegel abgezogen. Die oxydirende Wirkung des Gebläses wird auch wohl durch Aufstreuen von Salpeter auf das Metallbad unterstützt. Von dem im Blicksilber enthaltenen Tellur gingen in Pertusola nach Heberlein 61% in die Schlacke, 1,4% verblieben beim Feinsilber und 37,6% wurden verflüchtigt bzw. durch den Heerd aufgenommen<sup>1)</sup>. Nach Ulke<sup>2)</sup> enthielt eine Schlacke vom Raffiniren von goldhaltigem Silber 20% Tellur in der Form von Natrium-Tellurit. Das Raffiniren wird in den Vereinigten Staaten bis zu einer Feinheit des Silbers von mindestens 997 Tausendtheilen getrieben. Der Feingehalt wird durch die Probe festgestellt.

Das Feinsilber wird aus dem Ofen ausgeschöpft und in angewärmte Formen gegossen. Bei Anwendung der oben beschriebenen Kippeinrichtung von Lynch kann es auch aus dem Ofen ausgegossen werden.

Der Prozess der Herstellung des Feinsilbers wird gewöhnlich nicht continuirlich betrieben.

Ein aus künstlichem Mergel (Kalkstein und Thon) hergestellter Heerd, welcher täglich 4 bis 5 Stunden gebraucht wird, hält gegen 30 Tage, während ein Heerd aus Cement Monate hindurch hält. Ein Cementheerd, welcher gleichzeitig zum Concentriren und Raffiniren dient, hält nur 7 Tage.

Die bei dem englischen Treibprozess erhaltenen Nebenerzeugnisse, Abzüge, Glätte, Heerd und Flugstaub, sind so reich an Silber, dass sie für sich oder im Gemenge mit anderen silberhaltigen Geschicken auf Werkblei verschmolzen werden, welches direct oder nach vorgängiger Anreicherung des Silbers in demselben durch den Zinkprozess vertrieben wird. Der Mindestgehalt der reinen Glätte an Silber beträgt 0,155%, geht aber, wenn sie mit Abzügen des Werkbleis gemengt ist, leicht auf 0,622%.

Der Bleiverlust beim Abtreiben im englischen Heerde wird zu 5% angegeben.

In den Vereinigten Staaten<sup>3)</sup> werden auf einem Heerde von 1,371 m Länge und 1,066 m Breite, wie er oben beschrieben ist, durch 2 Mann in 24 Stunden 3,5 t reiches Werkblei (10% Silber) abgetrieben. Hierbei werden je nach der Qualität 1½ bis 2 t Kohlen verbraucht. Auf einem Heerde von 2,133 m Länge, 1,473 m Breite und 0,106 m Tiefe, welcher ¾ bis 1 t Reichblei fasst, werden in 24 Stunden 6 t Reichblei mit 1½ t Kohlen abgetrieben. Auf einem Heerde von gleicher Länge und 1,625 m Breite werden in 24 Stunden 6½ t Reichblei bei Erdöl-Feuerung

<sup>1)</sup> Berg- und Hüttenm. Ztg. 1895, p. 41.

<sup>2)</sup> Engin. and Min. Journ. 1896 v. 28. Novbr.

<sup>3)</sup> Hofman, The Metallurgy of Lead, p. 534.

abgetrieben. Auf je 1000 Unzen producirtes Silber werden 39 Gallonen Erdöl verbraucht.

Die Verarbeitung  $\frac{1}{2}$  t concentrirten Bleis von 70% Silbergehalt auf Feinsilber in einem Heerde von 0,838 m Länge, 0,711 m Breite und 0,127 m Tiefe erfordert 5 Stunden Zeit. Der Steinkohlenverbrauch beträgt  $1\frac{1}{2}$  t. Der Ofen ist mit 1 Mann belegt.

In Port Pirie in Süd-Australien wurden zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers (1892) in einem Ofen mit Cementheerd von elliptischer Gestalt und Wasserkühlung an der Arbeitsöffnung, dessen Einrichtung aus den Figuren 516 bis 520 ersichtlich ist, bei einem Einsatz von 600 kg in 8 Stunden 1 t Werkblei von 15% auf 50% Silber angereichert. Der

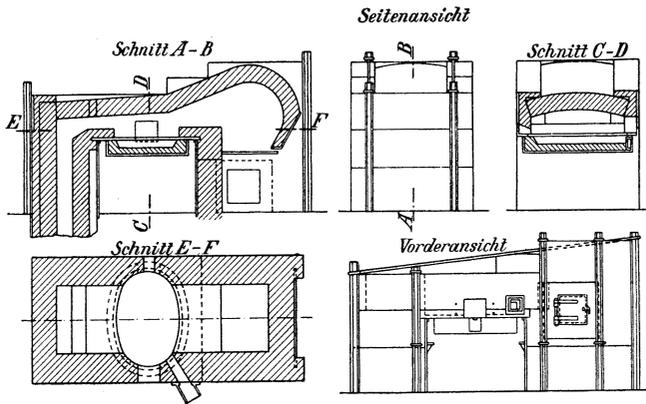


Fig. 516 bis 520.

Brennstoffverbrauch betrug 37% vom Gewicht des eingesetzten Bleis. Der Ofen war mit 1 Mann belegt. Die erhaltene Glätte wurde auf Werkblei verfrischt, welches durch Zink entsilbert wurde.

Das angereicherte Blei wurde in Treiböfen der nämlichen Einrichtung bei ursprünglichen Einsätzen von 600 kg auf Feinsilber verarbeitet. Die Zeit der Verarbeitung für den gedachten Einsatz betrug 8 Stunden. Der Steinkohlenverbrauch für einen Einsatz betrug 65% vom Gewichte desselben. Der Ofen war mit einem Mann belegt. Auf einem Heerde konnten 5000 bis 6000 kg Feinsilber hergestellt werden, ehe er erneuert werden musste.

In Omaha (Nebraska) in den Vereinigten Staaten fasst der aus künstlichem Mergel hergestellte Heerd 5 t Blei. Derselbe ist mit einem Wassermantel umgeben. Der Wind wird mit Hülfe eines Dampfstrahls eingeführt. Zum Vertreiben von 5 t Werkblei auf Blicksilber sind 3 t Steinkohle erforderlich. Der Mergelheerd hält 50 Einsätze aus.

Die Vorzüge des englischen Treibofens vor dem deutschen Treibofen sind: der continuirliche Betrieb und in Folge dessen eine grosse

Leistungsfähigkeit des Ofens im Verhältniss zu seiner Grösse, die grosse Haltbarkeit des Heerdes und in Folge dessen ein geringer Verbrauch an Heerdmaterial, geringe Kosten für Heerdschlagen und der Fall verhältnissmässig geringer Mengen von blei- und silberhaltigem Heerd. Es sind daher auch nur geringe Mengen von Heerd zu verfrischen, so dass auch die indirecten Metallverluste geringer ausfallen.

An Brennstoff verbraucht der englische Treibofen mehr als die grossen deutschen Treiböfen, in Bezug auf Arbeitslohn dagegen arbeitet der englische Treibofen günstiger als der deutsche, wenn man die Arbeit für die Herstellung des Heerdmaterials, das Ausbrechen des Heerdes, das Schlagen des Heerdes und das Verfrischen des Heerdes in Rechnung zieht und berücksichtigt, dass der deutsche Treibofen mindestens mit 2 Mann zu besetzen ist.

Der englische Treibofen hat gegenüber dem deutschen den Nachtheil, dass man silberarme Glätte, also Handelsglätte, in demselben nicht erzielen kann und etwas mehr Brennstoff verbraucht.

Man wird hiernach den englischen Treibofen grundsätzlich dann anwenden, wenn das abzutreibende Blei so silberreich ist, dass silberarme Glätte aus demselben überhaupt nicht zu erzielen ist, ein Fall, welcher meistens bei dem mit Hülfe von Zink angereicherten Blei zutrifft.

Den deutschen Treibofen wird man grundsätzlich anwenden, wenn Handelsglätte hergestellt werden soll, was nur mit nicht zu silberreichem Blei möglich ist, oder wenn silberhaltige Erze oder Hüttenerzeugnisse in grösserer Menge in das Blei eingetränkt werden sollen.

### **Das Feinbrennen oder Raffiniren des Blicksilbers.**

Das durch den Treibprozess hergestellte Blicksilber ist noch durch verschiedene Elemente, durch Kupfer, Blei und Wismuth, seltener durch Nickel, Antimon und Arsen verunreinigt. Dieselben lassen sich durch ein oxydirendes Schmelzen des Blicksilbers mit Luft, Salpeter oder Silbersulfat zum grössten Theil entfernen. Am schwierigsten ist das Kupfer zu entfernen. Man thut daher am besten, Blicksilber mit einem grösseren Kupfergehalte vor dem Raffiniren mit Blei im Treibofen zusammenschmelzen und nochmals abzutreiben. Hierdurch wird das Kupfer besser entfernt als durch das Raffiniren. Das Wismuth wird am besten durch Silbersulfat entfernt. Diese Reinigung des Silbers nennt man das Raffiniren oder Feinbrennen desselben. Man führt diesen Prozess in Treiböfen, in besonderen Flammöfen, den sogen. Silber-Raffiniröfen, unter der Muffel und in Tiegeln aus. Bei Anwendung von Silbersulfat wendet man grundsätzlich Tiegel an.

Bei Anwendung von englischen Treiböfen zum Abtreiben des Werkbleis wird das Reichblei, wie dargelegt, grundsätzlich in diesen Oefen

auf Feinsilber verarbeitet. Die Oefen und die Art der Verarbeitung sind bereits dargelegt worden. Ebenso lässt sich Blicksilber in diesen Oefen auf Feinsilber verarbeiten.

Auch wird das Feinbrennen auf manchen Hüttenwerken in deutschen Treiböfen im unmittelbaren Anschlusse an das Abtreiben ausgeführt. In diesem Falle wird nach erfolgtem Blicken des Silbers das Gebläse entweder ganz abgestellt oder nur ein schwacher Windstrom auf das flüssige Silber geleitet. Der Oxydationsprozess wird so lange fortgesetzt, bis das Silber die charakteristischen Eigenschaften des Feinsilbers — eine reine spiegelnde Oberfläche, vollständige Freiheit von Flecken auf den aus dem Silberbade herausgeholtten Proben, Atlasglanz und gleichmässiges Korn auf dem Bruche — zeigt und eine Probe den gewünschten Feingehalt des Silbers ergibt. Die sich bildenden Oxyde werden durch eine geringe Menge Mergel, welche man auf das Metallbad streut, aufgesaugt und dann abgezogen.

Die Silberverluste betragen nach Ohl<sup>1)</sup> nicht über 0,018 %. Die Feinheit des Silbers bringt man noch Föhr<sup>2)</sup> auf Victor-Friedrichshütte bei Alexisbad auf 998 Tausendtheile. Auf dieser Hütte hat man das früher übliche Feinbrennen unter der Muffel abgeworfen und durch das Feinbrennen im deutschen Treibofen ersetzt. Das letztere Verfahren hat den Vortheil, dass man das Einschmelzen des Silbers und die Kosten des Heerdschlagens erspart.

Das Feinbrennen in besonderen Flammöfen, wozu auch die englischen Treiböfen gehören, ist das am häufigsten angewendete Verfahren zur Reinigung des Silbers. Dasselbe gestattet bei grosser Production den geringsten Brennstoffaufwand, ist aber auch immer mit einer gewissen Silberverflüchtigung verbunden. Bei diesem Verfahren lässt sich das Wismuth schwieriger entfernen als bei dem Silbersulfat- (Rössler'schen) Verfahren. Der Heerd des Flammofens ist entweder beweglich oder unbeweglich. Im ersteren Falle unterscheidet sich der Ofen in seiner Einrichtung nicht von dem oben beschriebenen englischen Treibofen. Bei unbeweglichen Heerden macht man häufig das Heerdgewölbe beweglich. Dasselbe besteht in diesem Falle entweder aus einer mit einem feuerfesten Futter versehenen Eisenhaube oder aus durch ein Eisengerippe zusammengehaltenen feuerfesten Steinen.

Als Material für die Herstellung des Heerdes verwendet man Knochenasche, Mergel, Aescher, Chamotte, Cement; als Brennstoff Steinkohle, Holz, selten Gas. Die Oxydationsluft lässt man entweder durch die Arbeitsthüre eintreten oder man führt sie vermittelt eines Gebläses in den Ofen.

Die Einrichtung eines Feinbrennofens mit unbeweglichem

---

<sup>1)</sup> Berg- und Hüttenm. Ztg. 1879, S. 274.

<sup>2)</sup> Berg- und Hüttenm. Ztg. 1885, S. 382.

Heerde und abnehmbarem Heerdgewölbe (Przibram) ist aus den Figuren 521 und 522 ersichtlich. *r* ist der Rost, *b* die Erhitzungskammer mit der beweglichen Decke *c*, *v* der aus Mergel hergestellte Heerd. Derselbe ruht auf einer zweiten Mergelschicht, welche ihrerseits auf Mauerwerk ruht. *d* ist der Fuchscanal, *h* die Arbeitsöffnung, *k* die Schüröffnung.

Bei den Oefen mit festem Heerde wird der fertiggestellte Heerd 8 bis 12 Stunden lang abgewärmt und dann mit Blicksilber besetzt. Das-

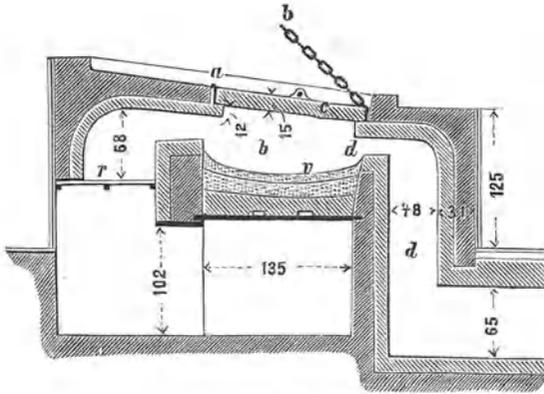


Fig. 521.

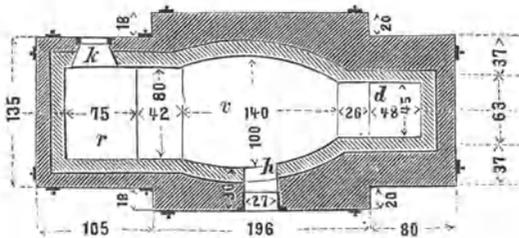


Fig. 522.

selbe wird bei fest verschlossenen Thüren und zur Beschränkung von Silberverlusten durch Verflüchtigung gewöhnlich unter einer Holzkohlen- decke rasch eingeschmolzen. Das eingeschmolzene Silber wird durchge- rührt und dann von den auf die Oberfläche desselben tretenden Krätzen gereinigt. Dann wird zur Beförderung der Oxydation der fremden Elemente Luft auf das Metallbad geleitet. Dieselbe tritt entweder durch die geöffnete Arbeitsthüre ein oder wird mit Hülfe eines Gebläses durch eine zur Seite der Feuerbrücke liegende Düse eingeführt. Die an die Oberfläche des Metallbades tretenden Oxyde werden durch aufgestreuten Mergel oder Knochenasche aufgesogen. Ist das Silber fein, so wird nach Abstellung

des Windes noch einmal stark gefeuert und das Metallbad wird zur Verhütung des Spratzens mit Holzkohlen bedeckt. Darauf wird das Silber in mit Thon oder Kalk überzogene Eisenformen geschöpft, oder, falls es granulirt werden soll, in einen mit Wasser gefüllten Granulirbehälter abgestochen.

Oefen mit unbeweglichem Heerde stehen beispielsweise in Przibram und in Freiberg in Anwendung. Auch in Lautenthal befindet sich ein Ofen mit unbeweglichem Heerde.

In Przibram (Böhmen) setzt man in den aus Mergel hergestellten Heerd 850 bis 900 kg Blicksilber ein. Dasselbe wird in 10 Stunden feingebrennt und auf 996 bis 997 Tausendtheile Feingehalt gebracht. Man gebraucht hierbei 650 kg Steinkohlen. Das Feinsilber oder Brandsilber wird in Formen zu Barren von 10 kg Gewicht gegossen.

Der Freiburger Feinbrennofen ist ähnlich eingerichtet wie der oben beschriebene Przibramer Ofen. Der Einsatz beträgt 1000 bis 1200 kg Blicksilber, die Dauer des Feinbrennens 10 bis 12 Stunden, der Brennstoffaufwand 60% Steinkohlen vom Gewichte des Blicksilbers. Der Feingehalt des erhaltenen Feinsilbers beträgt 996 bis 998 Tausendtheile. Das Silber ist goldhaltig und wird deshalb in einen Granulirbehälter abgestochen, um Granalien für die Goldscheidung zu bilden.

Der Ofen zu Lautenthal besitzt eine bewegliche, durch Eisenrippen zusammengehaltene Chamottestein-Haube. Der aus Mergel hergestellte Heerd ruht auf einer Chamottestein-Schicht, welche ihrerseits auf einer 14 cm dicken Schlackenschicht liegt. Die letztere wird von einer Gusseisenplatte getragen. Unter den mit Steinkohlen und Wasen (Reisigholz) gefeuerten Rost wird Unterwind geleitet. Hinter der Feuerbrücke sind zwei Düsen angebracht, deren Windstrahlen sich in 59 cm Entfernung von derselben treffen. Der Einsatz beträgt 500 bis 700 kg Blicksilber. Die Windpressung beträgt 8 bis 10 mm Quecksilber bei 24 mm Düsenweite. Ist das Silber kupferhaltig, so setzt man demselben Blei zu, wodurch der Prozess etwas verlängert wird.

Bei einem Einsatze von 600 kg Blicksilber beträgt die Zeit des Heerdschlagens  $1\frac{1}{2}$  Stunden, des Einsetzens 15 Minuten, des Einschmelzens 2 Stunden, des Oxydirens und Abziehens der Schlacken  $2\frac{1}{2}$  Stunden, des Ausschöpfens  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Zum Feinbrennen von 100 kg Blicksilber sind 34 bis 40 kg Steinkohlen und 9 bis 10 Stück Wasen erforderlich. Der Mergelaufgang für 100 kg Blicksilber beträgt 169 kg. Aus 1000 kg Blicksilber erhielt man im Jahresdurchschnitte (1898/99) 960 kg Feinsilber und 84 kg silberhaltigen Heerd und Schlacke.

Das Feinbrennen unter der Muffel wird nur noch selten ausgeführt, da es mit einem erheblichen Aufwand an Brennstoff verbunden ist, die Einsätze in die Muffel verhältnissmässig klein und die Silberverluste durch Verflüchtigung erheblich sind.

Die Muffel ist entweder beweglich und besteht dann aus einer

eisernen, mit Knochenasche, Mergel oder Aescher (ausgelaugter Holzasche) ausgestampften Schaale, über welche ein Deckel aus feuerfestem Thon gelegt wird, oder sie ist unbeweglich und wird dadurch hergestellt, dass man den unter einem Ofengewölbe hergestellten Heerd (Test) mit Ziegeln umstellt und darüber ein durchlöcherteres, mit Thon überzogenes Eisenblech legt.

Die Einrichtung eines im Unterharz angewendeten Muffelofens mit beweglichem Test ist aus den Fig. 523, 524 und 525 ersichtlich. E ist der Heizraum. Die Muffel besteht aus der Testpfanne t und dem Deckel D, welcher von der Pfanne abgenommen werden kann. Die Testpfanne besteht aus Eisen und erhält ein Futter aus Mergel oder ausgelaugter Knochenasche. Der Deckel besteht aus feuerfestem Thon. Die Vorderseite des Heizraums wird erst nach dem Einsetzen der Muffel in denselben durch lose gestellte Barnsteine bis auf eine freibleibende Arbeitsöffnung v geschlossen. Das zu raffinirende Blicksilber wird durch die Oeffnung m, durch welche auch die Oxydationsluft eintritt, in die Muffel eingetragen. Durch Oeffnungen o tritt dieselbe aus. Die Muffel wird mit verkohltem Brennstoffe umgeben. Die Verbrennungsluft tritt theils durch die Arbeitsöffnung v, theils durch Züge z im Mauerwerk des Ofens ein. Der Einsatz in die Muffel beträgt in Oker 22,5 bis 25 kg Blicksilber. Nach dem Einsetzen des Silbers wird die Muffel mit Holzkohlen umgeben und das Silber eingeschmolzen. Die Dauer des Feinbrennens beträgt 3 Stunden. Das Silber wird von Zeit zu Zeit umgerührt und die gebildete Schlacke entfernt. In der letzten halben Stunde wird die Hitze gesteigert. Man verbraucht bei einem Feinbrennen 0,23 cbm Holzkohle.

#### Das Feinbrennen in Tiegeln.

Diese Art des Feinbrennens wird häufig benutzt, um auf nassem Wege und durch Amalgamation gewonnenes Silber zu reinigen. Aber auch Blicksilber wird in der neuesten Zeit häufig nach dem Rössler'schen Verfahren in Tiegeln feingebrannt.

Die Tiegel bestehen aus Eisen (am besten Schmiedeeisen) oder aus Graphit. Am besten sind die Graphittiegel. Die eisernen Tiegel erhitzt man in einem Ofen mit Flammenfeuerung, die Graphittiegel in einem Windofen mit Koks oder Holzkohlen.

Eine Art der Einrichtung des Windofens ist aus Fig. 526 ersichtlich. Der zu erhitzende Tiegel wird auf einen Untersatz aus feuerfestem Thon gestellt, welcher seinerseits auf dem Roste a ruht und ringsum mit verkohltem Brennstoff umgeben ist. Das Einsetzen des Tiegels in den Heizraum bzw. das Herausnehmen desselben nach beendigter Erhitzung geschieht durch die am oberen Ende des Ofenschachtes angebrachte, durch eine Fallthüre verschliessbare Oeffnung x. Die Verbrennungsluft (Zugluft oder Gebläseluft) tritt unter dem Roste ein. Die verbrannten Gase ziehen durch den Canal w in die Esse v. Da die Oberfläche des Metallbades der

Luft nur eine verhältnissmässig geringe Fläche zur oxydirenden Einwirkung bietet, so setzt man dem geschmolzenen Silber Oxydationsmittel in der Gestalt von Salpeter und nach Rössler's Verfahren von Silbersulfat zu. Zur Zerlegung von Chlorsilber (wie es wohl im Cementsilber enthalten ist) setzt man Pottasche zu.

Beispielsweise wurden in Schmöllnitz 112 kg Cementsilber in Graphittiegeln eingeschmolzen. Man setzte  $\frac{1}{2}$  bis  $2\frac{1}{2}$  kg Pottasche zur Zerlegung von Chlorsilber und  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{2}$  kg Salpeter zur Oxydation von Kupfer und Antimon zu. Die Dauer des Prozesses betrug 6 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Schlacke abgezogen und das Kupfer ausgeschöpft.

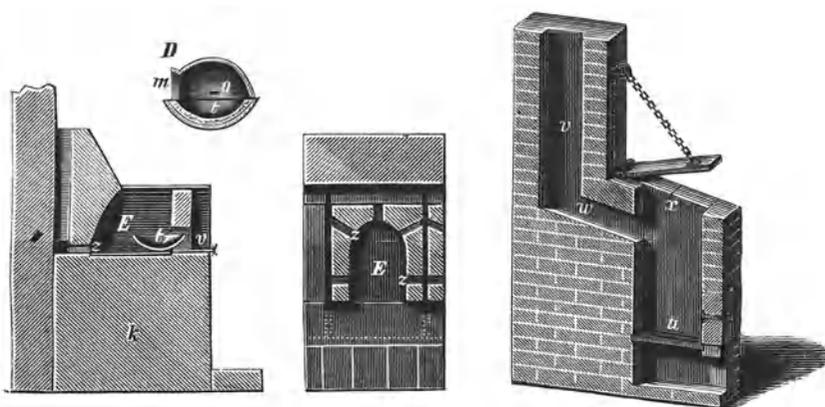


Fig. 523, 524 und 525.

Fig. 526.

Das Verfahren von Rössler beruht auf der Oxydirbarkeit des im Silber enthaltenen Bleis und Wismuths durch Silbersulfat. Dieses Salz wird in der Hitze in Silber, Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt, welcher letztere oxydirend auf die gedachten Elemente einwirkt. Kupfer wird durch Silbersulfat nicht aus dem Silber entfernt. Das zu reinigende Silber wird in Windöfen in Graphittiegeln eingeschmolzen und dann mit einer Lage Sand bedeckt. Alsdann wird das entwässerte Silbersulfat eingebracht und mit einer eisernen Stange umgerührt. Das Silber des Silbersulfats geht zum Theil in die Schlacke über. Zuerst wird hauptsächlich Blei oxydirt, später das Wismuth. Es ist daher möglich, das Wismuth in einer verhältnissmässig geringen Menge von Schlacke anzusammeln und die letztere auf Wismuth zu verarbeiten.

In Frankfurt a. Main und Hoboken bei Antwerpen wird das Silber in Graphittiegeln in engen cylindrischen Windöfen, deren Wandungen nur einen kleinen Zwischenraum zwischen sich und den Tiegelandungen für den Brennstoff (Koks) frei lassen, eingeschmolzen. In den unteren Theil des Ofens wird durch 2 Oeffnungen Wind eingeführt.

In Lautenthal, wo das Verfahren längere Zeit hindurch in Anwendung stand, betrug der Einsatz gegen 350 kg Silber von 950 bis 980 Tausendtheilen Silbergehalt. Anstatt Sand legte man zur Verhinderung des Umherspritzens des Silbersulfates und der Corrosion des Tiegels auf das geschmolzene Silber einen Ring aus Schmiedeeisen. Alsdann wurde durch die Mitte desselben das Silbersulfat in Stücken von Hühner-eigrösse eingeführt und, nachdem das Kochen aufgehört hatte, durch eine Eisenstange in das Metallbad eingerührt. Nach 20 bis 30 Minuten war das Silbersulfat zersetzt. Die gebildete Schlacke wurde durch Quarzsand angesteift und dann aus dem Tiegel entfernt. Es wurde nun eine zweite Portion Silbersulfat zugegeben und in gleicher Weise verfahren. Dann folgte noch ein dritter und, wenn das Silber noch nicht rein war, ein vierter Zusatz von Silbersulfat. Die Menge des zugesetzten Silbersulfats betrug das Anderthalbfache bis Zweifache vom Gewichte der Verunreinigungen des Silbers.

Die Zusammensetzung der Schlacke war nach Hampe die nachstehende:

Si O <sub>2</sub>	40,7	Ag <sub>2</sub> O	2,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,46		(1,88 Ag)
SO <sub>3</sub>	0,61	Cu	0,45
S	0,15	Sb	0,02
FeO	13,47	CaO	1,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43	MgO	0,25
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,01	K <sub>2</sub> O	0,64
Pb O	33,50	Na <sub>2</sub> O	0,26

Der Brennstoffverbrauch betrug 30 bis 35 G.-Th. Koks auf 100 G.-Th. Blicksilber.

Das gedachte Verfahren hat den Vortheil verhältnissmässig geringer Silberverluste und der Concentration des Wismuths in einem verhältnissmässig geringen Theile von Schlacke.

Als Erzeugnisse des Feinbrennens erhält man Brandsilber oder Feinsilber, Testasche und Krätzabzüge.

Das Brandsilber enthält noch einige Tausendtheile von fremden Bestandtheilen, besonders Blei, Kupfer, Gold, Platin, Palladium, Wismuth, Arsen und Antimon.

Das Spratzen des Silbers wird durch einen Gehalt desselben an Kupfer und Blei verhindert, nicht aber durch einen Goldgehalt. Da mit dem Spratzen mechanische Verluste an Silber verbunden sind, so sucht man dasselbe durch Herstellung von Oeffnungen auf der Oberfläche des erstarrenden Silbers mit Hilfe von Rührhaken, durch Bedecken des Silbers mit Kohlenlösche, durch Einschmelzen des Silbers unter einer Decke von Kochsalz oder Pottasche zu verhindern. Auch scheint Silber in Folge der Absorption von Schwefliger Säure zu spratzen. So spratzt das Silber,

welches aus dem Sulfate desselben durch Eisen gefällt ist. Man verhütet das Spratzen in diesem Falle durch Zusatz von Salpeter zu dem Silber nach dem Einschmelzen desselben.

Die Testasche ist das mit Metalloxyden und Silberkörnern gemengte Heerdmaterial. Man hält aus derselben die Silberkörner aus und giebt dann den metallhaltigen Theil der Testasche zum Werkbleischmelzen. In Lautenthal wird der Heerd in einer Kugelmühle gemahlen, wodurch das Silber zum grösseren Theile vom Mergel getrennt wird.

Die Krätzabzüge gehen, wenn sie einen hinreichenden Gehalt von Wismuth haben, zur Wismuthgewinnung, andernfalls zur Gewinnung des Werkbleis. Enthalten sie eine grössere Menge von Silber, so werden sie eingetränkt. Manchmal werden sie auch auf nassem Wege entsilbert. In Lautenthal werden die Abzüge in einer Kugelmühle zerkleinert. Aus dem Mahlgut werden die Silberkörner ausgesucht und beim Einschmelzen des Blicksilbers zugesetzt, während die übrige Masse beim Abtreiben eingetränkt wird.

## **II. Gewinnung des Silbers auf dem vereinigten trockenen und nassen Wege.**

### **1. Durch Ueberführung des Silbers in eine Blei-Silber-Legirung.**

Manche Erze und Hüttenerzeugnisse, deren Silbergehalt verbleit werden soll, unterwirft man vor der Verbleiung einer Behandlung auf nassem Wege, um gewisse in ihnen enthaltene Körper dadurch vom Silber zu trennen, dass man sie in Lösung bringt. Das Silber selbst bleibt hierbei ungelöst.

Andererseits wird aber auch Silber, welches aus Lösungen erhalten ist, sowie Silber, welches mit Hülfe der Elektrolyse gewonnen worden ist, verbleit, um es von Verunreinigungen zu befreien oder um es aus Verbindungen oder aus Gemengen mit fremden Körpern in eine Blei-Silber-Legirung überzuführen.

Das Verbleien erfolgt in beiden Fällen in der oben dargelegten Art durch Verschmelzen des unreinen Silbers bzw. der silberhaltigen Körper mit bleischen Vorschlägen oder durch Eintränken derselben in ein zur Rothgluth erhitztes Bleibad.

### **A. Prozesse, bei welchen das Silber nicht in Lösung gebracht wird.**

Prozesse, bei welchen vor der Verbleiung des Silbers gewisse Körper in Lösung übergeführt werden, das Silber aber selbst ungelöst bleibt, sind:

1. Das Rösten blendehaltiger, silberhaltiger Bleierze, um das Zink

in neutrales Sulfat überzuführen, das Auslaugen des Zinksulfats durch Wasser und das Verschmelzen der ausgelaugten, gerösteten Erze in Schachtöfen auf Werkblei.

Diese Prozesse werden auf Sophienhütte bei Langelsheim und auf Juliushütte bei Goslar ausgeführt und sind bereits beim Blei betrachtet worden.

2. Das Auflösen des Schwefeleisens aus silber- und goldhaltigen Rohsteinen mit Hilfe von Schwefelsäure und das Verschmelzen des Rückstandes mit bleiischen Vorschlägen auf Werkblei und Stein.

Dieser Prozess wird zu Zalathna in Siebenbürgen ausgeführt und ist bereits bei der Verbleiung der Steine erörtert worden.

3. Die Behandlung eines Gemenges von Zinkoxyd, Bleioxyd und silberhaltigem Blei, wie es beim Zinkprozesse bzw. beim Zersetzen des Zinkschaums (Kupferschaums) durch Wasserdampf erhalten wird, mit Ammoniumcarbonat oder verdünnter Schwefelsäure zur Auflösung des Zinkoxyds und das Eintränken des silber- bzw. goldhaltigen Rückstandes in Werkblei beim Abtreiben desselben. Dieser zu Lautenthal ausgeführte Prozess ist beim Zinkprozess des Näheren dargelegt worden.

4. Der Hunt-Douglas-Prozess zur Ueberführung des Kupfers aus geröstetem, silberhaltigem Kupferstein in eine Kupferchloridlösung und das Verbleien des ausgelaugten Steins. Dieser Prozess, welcher zu Kansas City, Staat Missouri in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika in Anwendung stand, ist bei der Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege betrachtet worden.

5. Das Auflösen des Kupfers aus silberhaltigem Kupfer und aus geröstetem, silberhaltigem Kupferstein durch Schwefelsäure unter Gewinnung von Kupfervitriol und das Verbleien des silberhaltigen Rückstandes.

Das Auflösen des Kupfers aus silberhaltigem, verblasenem Schwarzkupfer steht zu Altenau und Oker im Harz in Anwendung, das Auflösen des Kupfers aus silberhaltigem, geröstetem Kupferstein zu Freiberg in Sachsen und zu Argentine, Kansas, Vereinigte Staaten von Nord-Amerika. Beide Prozesse, welche nachstehend näher beschrieben werden sollen, sind unter dem Namen der „Schwefelsäurelaugerei“ bekannt. Bei denselben ist eine vorgängige Entfernung des grössten Theiles des Eisens aus den aufzulösenden Hüttenerzeugnissen geboten, weil man andernfalls einen geringwerthigen, eisenhaltigen Kupfervitriol erhält. Man erreicht diese Entfernung des Eisens beim Kupferstein durch wiederholtes Rösten und Schmelzen desselben, beim Schwarzkupfer durch die Schwarzkupferarbeiten und ein nachfolgendes Verblasen desselben. Bei dem zu Argentine ausgeführten Verfahren von Hofman kann der Kupferstein eisenhaltig sein, da er durch ein besonderes Verfahren das Eisen und die sonstigen Verunreinigungen aus der Kupfersulfatlauge entfernt.

## Die Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Schwarzkupfer mit Hilfe von Schwefelsäure.

(Schwefelsäurelaugerei.)

Dieser Prozess besteht im Verblasen des silberhaltigen Schwarzkupfers zur Entfernung von Eisen, Kobalt und Nickel aus demselben, im Behandeln des Kupfers in Granalienform mit verdünnter Schwefelsäure bei Luftzutritt, wobei das Kupfer aufgelöst wird, das Silber aber im Rückstande bleibt, und im Verschmelzen des silberhaltigen Rückstandes mit bleiischen Vorschlägen im Schachtofen.

Das Verblasen geschieht in Flammöfen mit Gestübbeheerd. In Altenau besteht die Heerdmasse aus  $\frac{1}{3}$  Holzkohlenpulver und  $\frac{2}{3}$  Thonschiefermehl. Derselben wird etwas Mergel zugesetzt. In Oker besteht sie aus 3 Th. Gestübbe und 1 Th. Mergel. Der Betrieb ist der nämliche, wie beim Garmachen des Rohkupfers. Ebenso sind die chemischen Vorgänge die nämlichen, wie beim Garmachen (siehe Kupfer). In Altenau hält der Gestübbeheerd 3 bis 4 Einsätze aus, der erste Einsatz beträgt 3,5 t, der zweite 3 t, der dritte 2,5 t und der vierte 2 t.

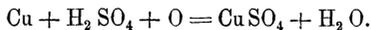
In Oker arbeitet man mit Nachsetzen. Man setzt zuerst 7 t ein und nach dem Entfernen der Schlacke von dem Metallbade noch 6,5 t nach. Die Dauer des Verblasens hängt von der Reinheit des Kupfers ab. In Altenau erfordert der erste Einsatz 18 bis 20 Stunden, während die folgenden Einsätze 12 bis 15 Stunden erfordern. In Oker sind (mit Einschluß des Zumachens des Heerdes) bis 50 Stunden nöthig.

Man erhält Garkupfer, welches direct aus dem Ofen in Granulirbehälter abgestochen wird, und Verblaseschlacken. In Altenau sind die sich zuerst bildenden Verblaseschlacken nickelhaltig und werden an Nickelhütten verkauft. Die folgenden Schlacken werden mit Bleiglanz auf Kupferstein und Werkblei verschmolzen. In Oker werden die Verblaseschlacken gemeinschaftlich mit Kupfererzen geschmolzen.

Durch das Verblasen wird aus dem Kupfer Nickel, Kobalt, Zink und besonders das Eisen entfernt. Man erhält daher bei der Behandlung des verblasenen Kupfers mit Schwefelsäure einen reinen und besonders nur sehr geringe Mengen von Eisen enthaltenden Kupfervitriol.

Das Auflösen des Kupfers aus dem verblasenen silberhaltigen Kupfer beruht auf dem Umstande, dass verdünnte Schwefelsäure die Eigenschaft hat, das Kupfer bei Luftzutritt langsam in Sulfat zu verwandeln. Bei Luftabschluss wird das Kupfer von verdünnter Schwefelsäure nicht aufgelöst, wohl aber, wie bekannt, von concentrirter heisser Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeliger Säure. Eine Entwicklung von Schwefeliger Säure tritt bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure nicht ein. Rammelsberg nimmt an, dass sich bei diesem Vorgange der Sauerstoff

der Luft mit dem Wasserstoff der Schwefelsäure verbindet nach der Gleichung:



Der eigentliche Vorgang dürfte der sein, dass der Kupfervitriol in saurer Lösung Kupfer aufnimmt und sich in schwefelsaures Kupferoxydul verwandelt, welches letztere durch den Sauerstoff der Luft bei Anwesenheit von Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kupferoxyd oxydirt wird. Der Kupfervitriol dient hiernach als Sauerstoffüberträger. Durch Wärme wird diese Reaction befördert.

Von den im Kupfer vorhandenen übrigen Bestandtheilen werden Zink, Eisen, Kobalt und Nickel von der Schwefelsäure aufgelöst. Blei wird in Bleisulfat verwandelt, welches Salz in verdünnter Schwefelsäure unlöslich ist und daher im Rückstande verbleibt. Antimon, Zinn und Wismuth werden in basische Salze verwandelt, welche zum allergrössten Theile im Rückstande verbleiben. Arsen wird theils als Arsensäure aufgelöst, theils bleibt es als arsensaures Salz im Rückstande. Antimon-saure und arsensaure Salze werden von erwärmter Schwefelsäure unter Ausscheidung von Antimonsäurehydrat bzw. Arsensäure zersetzt.

Im Rückstande finden sich daher ausser Silber, Gold und ungelöst gebliebenem Kupfer Bleisulfat, Arsensäure, Antimonsäurehydrat, Arsen, arsensaures Blei, basisches Antimon-, Zinn- und Wismuthsulfat, Schwefelkupfer und Schlackenbestandtheile, während sich in der Lösung die Sulfate des Eisens, Zinks, Kupfers, Nickels, Kobalts, sowie in geringem Maasse Arsensäure und Antimonsäure befinden.

Die Ausführung der Lösung des Kupfers geschieht in Bleithürmen oder in mit Blei ausgeschlagenen Holzfässern. Man schichtet in denselben die Granalien des silberhaltigen Kupfers auf einer durchbrochenen Unterlage auf und lässt über die letzteren periodisch oder continuirlich verdünnte Schwefelsäure oder saure Mutterlaugen fließen. Die Löseflüssigkeit erwärmt man entweder in besonderen Gefässen durch zeitweises Einleiten von Wasserdampf in dieselbe oder durch continuirliches Einleiten von Wasserdampf in die Löseapparate (Bleithürme). Die Luft tritt am Boden der Lösegefässe ein und am oberen Ende derselben aus.

Auf der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. Main stehen Bleithürme mit continuirlichem Betrieb für die Lösung in Anwendung.

In Altenau und Oker wendet man für die Lösung mit 6 mm starkem Bleiblech ausgekleidete Holzfässer an. Dieselben besitzen 1,620 m Höhe, 0,885 m oberen und 0,720 m unteren Durchmesser. In 0,20 m Höhe über dem Boden der Fässer ist ein Losboden aus Holz angebracht, welcher Oeffnungen von 2,5 cm Durchmesser besitzt. Ueber dem Losboden befinden sich (150 bis 200 kg) grobe Kupferstücke und darüber eine 1 m hohe Granalienschicht im Gewichte von 1250 bis 1500 kg. Anstatt des Losbodens wendet man auch Unterlagshölzer mit darüber

gelegten Kupferstücken an. Die Ausflussöffnung für die Lösung, welche gleichzeitig als Eintrittsöffnung für die Luft dient, ist 0,50 m lang (mit Ansatz), 20 cm breit und 20 cm hoch. Ueber den Lösegefäßen befinden sich mit Blei ausgekleidete Gefäße (von je 4,25 m Länge, 1,45 m Breite und 1,28 m Tiefe), in welchen Schwefelsäure von 50° B. mit Mutterlaugen (von der Krystallisation des Rohvitriols oder des reinen Vitriols) auf 29 bis 30° B. verdünnt wird. Diese Flüssigkeit, welche die Löseflüssigkeit bildet, wird durch Wasserdampf, welcher ein in den Gefäßen angebrachtes,

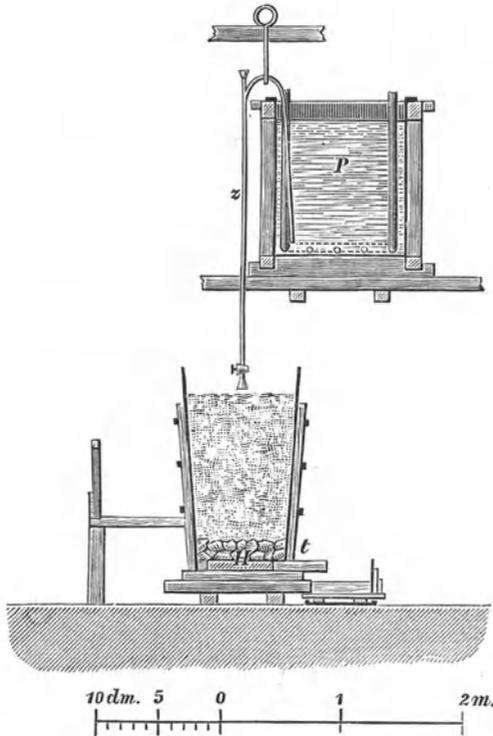


Fig. 527.

schlangenförmig gewundenes Bleirohr durchströmt, auf 70° C. erwärmt und dann mittelst eines Hebers, welcher an seinem unteren Ende mit einer Brause versehen ist, periodisch (alle 1 bis 2 Stunden) auf die Granalien geleitet.

Die Einrichtung des Lösefasses und des die Löseflüssigkeit enthaltenden Fasses ist aus Figur 527 ersichtlich. P ist das Gefäß für die Löseflüssigkeit. Bis auf den Boden desselben ist ein Bleirohr geführt, welches von Wasserdampf durchströmt wird. z ist der mit einer Brause versehene Heber, durch welchen die Löseflüssigkeit in das Lösegefäß ge-

führt wird. Auf dem Boden des letzteren liegen Holzschwellen H, auf welche grobe Kupferstücke als Unterlage für die Granalien gelegt werden. Die Lauge fließt durch die Oeffnung t am Boden des Fasses ab.

Der Betrieb wird geführt wie folgt. Vermittelt des Hebers lässt man für einen Zeitraum von 5 Minuten Löseflüssigkeit durch die Brause auf die Granalien treten. Die Granalien werden benetzt und es bildet sich auf denselben unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft Kupfersulfat unter Ausscheidung von Silberschlamm. Nach Ablauf von 1 bis 2 Stunden wird die in dieser Zeit gebildete Sulfatschicht nebst dem Löserückstande, dem sogen. Silberschlamm, durch Aufgiessen neuer Flüssigkeit weggeschwemmt. Sobald die am unteren Ende des Lösegefässes austretende Flüssigkeit klar wird, enthält sie kein Kupfersulfat und keinen Silberschlamm mehr. Man stellt alsdann den Zufluss der Löseflüssigkeit ab und überlässt die Granalien wieder 1 bis 2 Stunden der Einwirkung der an ihnen hängengebliebenen Flüssigkeit und der atmosphärischen Luft. Das Begiessen der Granalien mit Löseflüssigkeit, das sogen. „Bebrausen“, dauert immer nur 5 Minuten. Nach Ablauf der gedachten Zeit werden die gebildeten Zersetzerzeugnisse wieder durch Aufgiessen neuer Säure entfernt u. s. f. Die Granalien werden in dem Maasse, wie sie aufgelöst werden, durch neue Granalien ersetzt.

Lauge und Silberschlamm, welcher letztere in der Lauge suspendirt ist, treten am Boden des Lösegefässes in ein langes Gerinne, an dessen Ende sich ein Sammelkasten für die Flüssigkeit befindet. In diesem Gerinne schlägt sich in Folge des Erkaltens und theilweisen Verdunstens der Flüssigkeit Kupfervitriol in Krystallen und mit ihm der Silberschlamm nieder, während die Mutterlauge in den Sammelkasten fließt. Dieselbe wird entweder zum Verdünnen der Schwefelsäure benutzt und in diesem Falle vermittelt eines Injectors in die über den Lösegefässen befindlichen Säuregefässe gehoben, oder sie wird zum Auflösen des Rohvitriols verwendet, in welchem Falle sie in die unter dem Sammelkasten befindliche Siedepfanne abgelassen wird. In Oker geben je 6 Lösegefässe ihre Lauge in ein mit Bleiblech ausgekleidetes Gerinne von 0,753 m Breite, 0,18 m Tiefe und 105 m Länge ab. In Altenau geben je 8 Lösegefässe die Lauge in ein Gerinne von 0,75 m Breite, 0,18 m Tiefe und 113 m Länge ab. Für je 6 Lösegefässe sind 2 Lauge-Reservoirs vorhanden, in Altenau für 24 Lösegefässe 6 Lauge-Reservoirs. Die Lage des Gerinnes zu Oker zu den Lösefässern ergibt sich aus Figur 528. L sind die Lösegefässe; G ist das Gerinne, in welchem der Weg der Flüssigkeit durch Pfeile angedeutet ist; S ist der Sammelkasten für die Flüssigkeit. Neben den Gerinnen sind dachförmige, mit Bleiblech belegte Pritschen P angebracht, wie aus Figur 529 ersichtlich ist.

Der in den Gerinnen ausgeschiedene Kupfervitriol, welcher den gesammten Silberschlamm eingeschlossen enthält, wird in Zeiträumen von 8 bis 10 Tagen mit kupfernen Meisseln von den Seitenwänden und vom

Boden der Gerinne abgestossen und mit Holzschaukeln auf die gedachten Pritschen ausgeschlagen, von welchen die anhaftende Mutterlauge in die Gerinne zurückfliesst. Der grösste Theil des Silberschlammes ist unmittelbar am Anfange des Gerinnes abgesetzt und in dem am Anfange des Gerinnes ausgeschiedenen Vitriol enthalten. Mit zunehmender Länge des Gerinnes nimmt der Silbergehalt des Kupfervitriols ab. Der am Ende des Gerinnes niedergeschlagene Vitriol ist reich an Gyps sowie an antimon-saurem und arsensaurem Blei.

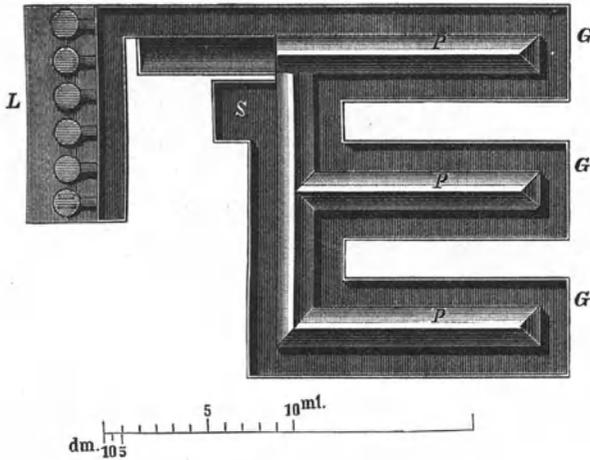


Fig. 528.

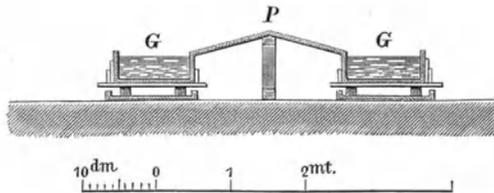


Fig. 529.

Die Scheidung des Silberschlammes von dem Kupfervitriol erfolgt durch Behandlung des letzteren mit heisser Mutterlauge in Siedepfannen. Der Kupfervitriol löst sich in dieser Flüssigkeit auf, während der Silberschlamm als unlöslich zurückbleibt.

Die Siedepfannen sind aus 10 mm starken Bleiblechen hergestellt und liegen auf 15 mm starken Platten aus Gusseisen, unter welchen sich die Feuerzüge befinden. Sie sind 3,505 m lang, 3,213 m breit und 0,584 m tief. In diese Pfannen wird zuerst Mutterlauge (vom Auskrystallisiren des Handelsvitriols) sowohl als auch Rohlauge eingeführt und erforderlichen

Falles durch Wasser auf 20 bis 22° B. verdünnt. Bei einer Temperatur der Flüssigkeit von 70° wird unter Umrühren so lange Rohvitriol in derselben aufgelöst, bis die Dichte derselben 28° B. erreicht hat. (Geht man über diese Dichte hinaus, so werden die Kupfervitriolkrystalle, welche man später aus der Lauge gewinnt, zu klein und unansehnlich.) Alsdann lässt man den Schlamm sich absetzen. Das Eintragen des Rohvitriols und das Umrühren desselben dauert gegen 1 Stunde, das Absetzenlassen des Schlammes 6 bis 8 Stunden. In die Lösung bringt man wohl vor der Entfernung derselben aus der Pfanne eine kleine Menge von Kupfer in Pulverform, um etwa gelöstes Silber niederzuschlagen, oder man lässt die Lauge vor ihrem Eintritt in die Krystallisirkästen durch ein Filter von Kupfergranalien fließen. Die geklärte Lauge lässt man aus den Siedepfannen bei einer Temperatur von 50 bis 55° in die Krystallisirkästen fließen, in welchen der Kupfervitriol aus derselben auskrystallisiert. In Altenau wird die Lauge aus den Siedepfannen ausgehebert, während der Schlamm nach der Entfernung der Lauge in einen Schlammkasten gespült wird, aus welchem die Flüssigkeit wiederum abgehebert wird.

In Oker hebert man die Lauge aus der Pfanne bis auf 6 cm über den Boden derselben ab und lässt dann die noch verbliebene Flüssigkeit in einen mit der Pfanne am Boden derselben communicirenden Bleikasten von 22 qcm Fläche und 1 m Höhe treten, dessen Boden 5 cm unter dem Boden der Siedepfanne liegt. Durch einen in diesen Kasten eingeführten Heber zieht man den Rest der Flüssigkeit aus der Pfanne und lässt denselben in einen besonderen Kasten ab, aus welchem er mit Hülfe eines Injectors wieder in die Pfanne gedrückt wird, um beim Auflösen neuer Mengen von Rohvitriol verwendet zu werden. Der in der Pfanne verbliebene Schlamm wird gleichfalls in diesen Kasten gespült und durch eine Oeffnung im Boden desselben, welche durch ein Kegelventil verschliessbar ist, in einen Sammelkasten abgelassen.

Der Schlamm wird mit Hülfe von Filterpressen von der anhängenden Flüssigkeit befreit.

Die Krystallisirkästen sind mit 2,5 mm starkem Bleiblech ausgeschlagene Holzkästen und besitzen je 2,9 m Länge, 1,4 m Breite und 1 m Tiefe. Jeder dieser Kästen fasst eine Pfannenfüllung. Der Vitriol setzt sich an Bleistreifen von 1,5 cm Breite, deren 20 bis 25 in einem Kasten hängen, an. Die Dauer der Krystallisation beträgt 8 bis 12 Tage. Auf 1 Pfanne sind 12 Krystallisirkästen vorhanden. Der auskrystallisierte Kupfervitriol wird zuerst mit Wasser gewaschen, um die anhaftende Mutterlauge zu entfernen, und dann 8 Tage lang in geheizten, dunkel gehaltenen Trockenräumen bei 20° bis 25° getrocknet.

Der Silberschlamm enthält im trockenen Zustande 2 bis 15% Silber. Derselbe wird verbleit. In Altenau wird derselbe beim Abtreiben eingetränkt.

Man setzt denselben in Portionen von je 100 kg (im Ganzen 700 kg

bei einem Treiben von 11 t abzutreibenden Blei) nach Beginn der Glätteperiode in den Ofen ein.

In Oker wird der Schlamm zur Zeit (1900) mit Glätte und Kupfersteinschlacken in 4förmigen 6 m hohen Schachtöfen von 1 m Durchmesser in der Formebene und 1,25 m Durchmesser an der Gicht bei einer Windpressung von 30 bis 36 mm Quecksilbersäule auf ein Werkblei von 1,5 bis 2 % Silbergehalt verschmolzen, welches abgetrieben wird. Auf 1,5 G.-Th. Schlamm werden 3,5 G.-Th. Glätte vorgeschlagen. Bei dem Verschmelzen fällt ausser Werkblei Kupferstein und eine silberhaltige Speise, welche zuerst durch Verschmelzen mit bleihaltigen Vorschlägen im Schachtofen entsilbert und dann auf Kupfer verarbeitet wird.

Die bei dem beschriebenen Prozess erhaltenen Mutterlaugen kann man so lange wieder zur Auflösung der Granalien und des Rohvitriols verwenden, als die Granalien frei von Eisen und Nickel sind. Andernfalls concentriren sich die Sulfate dieser Metalle in den Mutterlaugen, so dass die letzteren von Zeit zu Zeit aus dem Prozesse herausgezogen werden müssen.

Man erhält in Oker aus 50 kg Kupfergranalien 190 kg Kupfervitriol. Hierzu sind 80 kg Schwefelsäure von 50° B. erforderlich. Die Leistung eines Systems von 6 Lösegefässen, 2 Siedepfannen und 24 Krystallisirkästen beträgt in 24 Stunden 1500 kg Kupfervitriol.

In Altenau wurden 1887/88 auf 209 865 t Granalien 488 t Schwefelsäure von 50° B. verbraucht. Man erhielt 862 t Kupfervitriol und 85,5 t Silberschlamm. Der Verbrauch an Steinkohlen betrug 763 t. — 85,5 t Silberschlamm wurden beschickt mit 18,9 t Glätte, 19,05 t Kupferstein, 6,15 t Kalkstein, 4,9 t Abzug, 3,5 t Oker'schen Extractionsrückständen (chlorirend gerösteten und ausgelaugten kupferhaltigen Schwefelkies-Abbränden), 105 t Schlacken. Der Koksverbrauch beim Verschmelzen dieser Beschickung betrug 29 t. Man erhielt 78,45 t Werkblei und 28 t Kupferstein.

Die Anwendbarkeit des beschriebenen Verfahrens hängt von der Reinheit des Rohkupfers und von den Preisen des Kupfervitriols ab. Bei unreinem Rohkupfer und bei hohen Preisen des Kupfervitriols ist es zu empfehlen und kann dann vortheilhafter sein als die elektrolytische Scheidung von Kupfer und Silber.

Zur Scheidung von Silber und Kupfer aus silberhaltigem Cementkupfer wird das letztere in Muffelöfen geröstet, um das Kupfer in Kupferoxyd überzuführen, worauf das Röstgut mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, welche das Kupfer auflöst und das Silber im Rückstande lässt. Dieses Verfahren stand bei hohen Preisen des Kupfervitriols beispielsweise zu Hemixem bei Antwerpen in Anwendung.

### Die Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Kupferstein mit Hilfe von Schwefelsäure.

#### Die Freiburger Schwefelsäurelaugerei.

Dieser Prozess besteht in der Concentration von silberhaltigem Kupferstein zur Entfernung des Eisens aus demselben, im Totrösten des concentrirten Kupfersteins, wodurch das Kupfer in Oxyd, das Silber aber in Metall übergeführt wird, im Auflösen des Kupfers aus dem Röstgute mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure und im Verschmelzen des verbliebenen silberhaltigen Rückstandes mit bleiischen Vorschlägen bzw. mit Bleierzen im Schachtofen.

Er steht in Anwendung in Freiberg. Er beruht auf der leichten Auflöslichkeit des Kupferoxyds in verdünnter Schwefelsäure und auf der Unlöslichkeit des metallischen Silbers in dieser Säure.

Der Freiburger concentrirte Kupferstein enthält 69 bis 74 % Kupfer, 3 bis 7 % Blei, 0,3 bis 0,4 % Silber, 0,2 % Eisen, 0,3 % Kobalt und Nickel, 0,5 bis 1 % Antimon und Arsen, und 14 bis 19 % Schwefel. Derselbe wird in Fortschaufelungsöfen tot geröstet, wobei 500 kg Stein 16 Stunden im Ofen bleiben. Der nicht gut geröstete Stein, welchen man durch Sieben vom gut gerösteten Stein trennt, wird gemahlen und nochmals geröstet.

Der gut geröstete Stein wird gleichfalls gemahlen und dann der Behandlung mit Schwefelsäure unterworfen. Dieselbe erfolgt in Gefäßen aus Hartblei von der Gestalt eines stehenden Cylinders, welche am Boden mit einem Abflussrohr versehen sind. Die Höhe dieser oben offenen Gefäße ist 1,2 m, der Durchmesser 1,22 bis 1,36 m.

Der Betrieb beginnt mit dem Einführen von 200 kg Kammersäure von 48 bis 50° B. in das Lösegefäß und dem Verdünnen dieser Säure mit der gleichen Menge von Wasser oder saurer Mutterlauge. Alsdann wird die Flüssigkeit durch in dieselbe eingeleiteten, directen und überhitzten Wasserdampf zum Sieden gebracht. In die erwärmte Flüssigkeit wird der gemahlene, tot geröstete Kupferstein in kleinen Portionen bis zu der Gesammtmenge von 100 bis 150 kg eingebracht und beständig mit einem Holzstabe umgerührt. Zur Auflösung der sich ausscheidenden wasserfreien Sulfate wird von Zeit zu Zeit etwas Wasser oder Mutterlauge zugesetzt. Sobald die Säure gesättigt ist, welcher Zeitpunkt nach fünfstündiger Einwirkung derselben erreicht ist, wird der Dampf abgestellt. Man lässt die Flüssigkeit gegen 1 Stunde lang ruhig stehen, in welcher Zeit sich der verbliebene Silberschlamm auf dem Boden des Lösegefäßes absetzt. Alsdann hebt man sie vermittelst eines Bleihebers in Klärkästen ab, aus welchen sie nach einstündigem Verweilen in die Krystallisirkästen zum Auskrystallisiren des Kupfervitriols an Bleistreifen abgelassen wird.

Da der Kupfervitriol (Rohvitriol) noch Silberschlamm eingeschlossen enthalten kann, so wird der grösste Theil desselben wieder aufgelöst und der Filtration durch ein mit Kupfergranalien bedecktes Leinwandfilter, welches auf dem durchlöcherten doppelten Boden eines Cylinders aus Hartblei ruht, unterworfen. Durch die Kupfergranalien wird etwa in Lösung gegangenes Silber niedergeschlagen, während durch das Leinwandfilter der Silberschlamm zurückgehalten wird.

Der unlösliche Rückstand (Silberschlamm) wird noch einmal in mit Blei ausgeschlagenen Spitzkästen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasserdampf behandelt, um wasserfreie Sulfate und sonstige lösbare Verunreinigungen desselben zu entfernen, dann auf einem Zwillichfilter ausgewaschen und schliesslich beim Verschmelzen der silberhaltigen Erze auf Werkblei zugeschlagen. Der Schlamm enthält 1 bis 2% Silber, 5,11% Kupfer und gegen 40% Blei.

Der auskrystallisirte Kupfervitriol ist eisenfrei. Krystalle mit 0,035% Eisen und mehr werden wieder gelöst und von Neuem krystallisirt.

Die Mutterlauge vom Auskrystallisiren des ersten Vitriols (Rohvitriols) ist sauer und wird zum Verdünnen der Schwefelsäure bei der Auflösung des Kupfers aus dem gerösteten Kupferstein verwendet. Ist sie in Folge eines zu hohen Eisengehaltes hierzu nicht mehr geeignet, so wird sie, nachdem nochmals Rohvitriol aus derselben auskrystallisirt worden ist, mit Eisen behandelt, um das Kupfer aus derselben niederzuschlagen. Die verbliebene Flüssigkeit wird entweder auf Eisenvitriol verarbeitet oder zum Zusammenbinden von schwefelkieshaltigen Schlichen, d. i. zur Herstellung von sogen. „Stöckeln“ benutzt. In ähnlicher Weise wird die zu eisenhaltig gewordene Mutterlauge vom Umkrystallisiren des Vitriols, nachdem sie vorher eine Zeit lang zum Auflösen des Rohvitriols Verwendung gefunden hat, benutzt.

Bei der Vergleichung der Verarbeitung des gerösteten Kupfersteins zu Freiberg mit der Verarbeitung des verblasenen Schwarzkupfers zu Altenau im Harz kommt Kuhle mann<sup>1)</sup> zu dem Schluss, dass sich die ökonomischen Ergebnisse beider Verarbeitungsmethoden gleichstehen würden, wenn nicht zu Altenau in Folge des Antimon- und Arsengehaltes des Kupfers antimon- und arsenhaltige Rückstände beim Auflösen des Kupfers entständen, deren Verarbeitung auf Werkblei bzw. Silber mit grösseren Metallverlusten verbunden ist als die Verarbeitung der Freiburger Rückstände. Ausserdem nimmt die Auflösung des Kupfers in verdünnter Schwefelsäure mehr Zeit in Anspruch als die Auflösung des Kupferoxyds in dieser Säure und es entstehen saurere Laugen.

---

<sup>1)</sup> Preuss. Ministerial-Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen Band 19, Seite 180.

### Die Schwefelsäurelaugerei zu Argentine, Kansas<sup>1)</sup>.

Diese Art der Schwefelsäurelaugerei ist von Hofmann angegeben und von demselben auf den Werken der Consolidated Kansas City Smelting and Refining Co. zu Argentine bei Kansas City, Kansas, eingeführt worden.

Sie unterscheidet sich von der Freiburger Schwefelsäurelaugerei dadurch, dass der ihr zu unterwerfende Kupferstein nicht durch wiederholte Schmelzarbeiten vom Eisen befreit zu werden braucht, weil das in die Kupfersulfatlösung übergegangene Eisen nebst den sonstigen Verunreinigungen derselben durch ein besonderes Fällverfahren entfernt wird, ferner dadurch, dass der Kupferstein oxydirend-sulfatisierend geröstet wird und dass zum Lösen stark verdünnte Schwefelsäure verwendet wird.

Das Verfahren besteht darin, den Kupferstein (welcher in Argentine 34 bis 40 % Kupfer enthält) oxydirend-sulfatisierend zu rösten, das Kupfer aus dem Röstgute durch stark verdünnte Schwefelsäure aufzulösen, die erhaltene Lauge zu erhitzen und mit Druckluft und totgeröstetem Kupferstein zu behandeln, wodurch das Eisen und die sonstigen Verunreinigungen ausgefällt werden, die gereinigte Lauge bis zur Krystallisationsdichte einzudampfen und dann den Kupfervitriol auszukrystallisieren.

Zu Argentine, wo das Verfahren seit 3 Jahren in Anwendung steht, wird der 34 bis 40 % Kupfer enthaltende Kupferstein in Krupp'schen Kugelmühlen zerkleinert. Der zerkleinerte Stein muss durch ein Sieb gehen, welches 50 Maschen auf den Längenzoll besitzt. Die Leistung einer Kugelmühle ist 18 t in 24 Stunden. Der pulverisirte Stein wird einer sorgfältigen oxydirend-sulfatisierenden Röstung in doppelheerdigen Pearce-Röstöfen (welche beim Kupfer beschrieben sind) unterworfen. Hierbei ist die Luftzufuhr so zu regeln, dass kein Kupferoxydul im Röstgute bleibt bzw. dass das entstandene Oxydul in Oxyd übergeführt wird. Die Temperatur ist so zu halten, dass das Eisensulfat möglichst in Oxyd und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt wird, das Kupfersulfat aber unzersetzt bleibt.

Bei richtig geleiteter Röstung werden von dem in dem Steine enthaltenen Kupfer 75 % in Oxyd und 25 % in Sulfat übergeführt.

Ueber die Leistungsfähigkeit des Ofens und den Brennstoffverbrauch sind Angaben nicht gemacht.

Das Röstgut ist grobkörniger als der ungeröstete pulverisirte Stein und muss deshalb vor der Behandlung mit Schwefelsäure in Kugelmühlen gemahlen werden.

Das Auflösen des Kupfers aus dem Röstgute geschieht in bewegten Gefäßen, weil andernfalls ein Zusammenbacken der Massen eintritt. Die Schwefelsäure muss stark verdünnt sein, weil sonst auch Eisenoxyd in Lösung geht. Hofmann giebt den Gehalt der von ihm angewandten

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1900 p. 189.

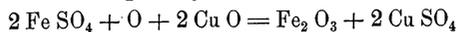
Schwefelsäure zu 3 % der Flüssigkeitsmenge an. Zur Erhitzung der Massen wird während der Lösung Wasserdampf in dieselben eingeführt. Man setzt so lange gerösteten Stein zu, bis die Lauge neutral ist. Die Dichte derselben wird auf 24 bis 26° B. gehalten. Nach beendigter Lösung wird die Masse in ein gusseisernes Druckfass abgezogen und dann mit Hülfe von Druckluft in eine Filterpresse eingeführt, in welcher die Trennung der Flüssigkeit vom Rückstande bewirkt wird. Steigt die Dichte der Lösung über 26° B., so treten Verstopfungen der Rohrleitungen und des Filtertuches durch ausgeschiedenen Kupfervitriol ein.

Die in der Presse verbliebenen Rückstände enthalten das gesammte Gold, Silber und Blei des Steins.

Die Lösung enthält neben Kupfersulfat lösliche Verbindungen des Eisens, Arsens, Antimons, Wismuths, Kobalts und Nickels. Silber ist in derselben nicht enthalten, weil etwa in Lösung gegangenes Silber durch das in derselben enthaltene Ferrosulfat ausgefällt wird und in den Rückstand übergeht. Das Waschwasser von der Filterpresse enthält 1 % Kupfer und wird bei der Lösung des Kupfers zugesetzt.

Die Reinigung der Laugen geschieht in cylindrischen, nach dem unteren Ende hin trichterförmig zulaufenden Thürmen aus Gusseisen mit Bleifutter (20 lb. per Quadratfuss) von 16 Fuss Höhe und 6 Fuss Durchmesser. Dieselben enthalten in gewissen Abständen durchlöcherete, kegelförmig gestaltete Platten aus Hartblei. Durch die Oeffnungen dieser Platten steigt die am unteren Ende des Thurmes eingeführte Druckluft empor. Die conischen Platten besitzen an ihrem oberen Ende ein durch einen Deckel verschlossenes Mannloch. Die Löcher der Platten sind nach der Peripherie hin grösser als nach der Mitte derselben hin. Der zur Erhitzung der Flüssigkeit erforderliche Wasserdampf wird in dem unteren Theile des Thurmes durch ein über der ersten conischen Platte mündendes Bleirohr eingeführt. Die Lösung wird durch Druckluft in ein über dem Thurme angebrachtes Reservoir gepresst, aus welchem sie durch ein Rohr in den Thurm fliesst. Wasserdampf und Luft ziehen durch ein Rohr am oberen Ende des Thurmes aus. Die gereinigte Lauge wird durch ein besonderes Rohr am unteren Ende des Thurmes abgeführt.

Die Menge der für eine Operation in den Thurm eingelassenen Flüssigkeit beträgt 3000 Gallonen. Nachdem sie eingelassen ist, leitet man Wasserdampf und darauf Luft in dieselbe ein. Sobald die Temperatur der Flüssigkeit auf 75 bis 80° gestiegen ist, setzt man gerösteten Kupferstein zu. Derselbe wird in Folge des Durchströmens von Luft und Wasserdampf durch die Flüssigkeit in derselben suspendirt erhalten. Luft und Kupferoxyd schlagen das Eisen als basisches Salz nieder. Das Ausfällen des Eisens durch Kupferoxyd soll nach der Gleichung



verlaufen. Die vollständige Ausfällung des Eisens erfolgt erst nach dem Ausfällen der übrigen Verunreinigungen. Sobald die Probe daher die Ab-

wesenheit von Eisen in der Flüssigkeit ergibt, ist die Reinigung derselben beendet. Die Zeit des Reinigens dauert 3 bis 4 Stunden.

Nach geschehener Reinigung wird die Masse durch das Ablassrohr ausgedrückt und in eine Filterpresse geführt, in welcher die Trennung der Flüssigkeit von den Rückständen erfolgt. Die Flüssigkeit wird bis zur Krystallisationsdichte eingedampft und dann in Krystallisirkästen übergeführt, in welchen der Kupfervitriol auskrystallisiert. Die Vitriolkrystalle verändern sich weder an der Luft noch im Lichte, was im Auskrystallisieren derselben aus einer neutralen Lösung seinen Grund haben soll.

Die in der Filterpresse verbliebenen Rückstände bestehen aus unzersetztem Stein, aus den im Reinigungsthurme niedergeschlagenen Verunreinigungen und aus basischem Kupfersulfat. Sie werden in einem rotirenden Gefäße mit verdünnter Schwefelsäure von 2,5 bis 3 % Stärke behandelt. Dieselbe bringt das basische Kupfersulfat in Lösung, während das Eisen nur wenig angegriffen wird. Die erhaltene Lösung vereinigt man mit der zu reinigenden Lauge, während die verbliebenen Rückstände mit den Rückständen von der Behandlung des Steins mit Schwefelsäure verbleit werden.

Das Verfahren stellt sich, wenn die Herstellung von Kupfervitriol Hauptzweck ist, erheblich billiger als das Verfahren von Freiberg und noch billiger als das Verfahren der Auflösung des Rohkupfers in Schwefelsäure, indem die Reinigung des Steins bzw. des Rohkupfers von Eisen durch Schmelzarbeiten fortfällt und eine Ersparung an Schwefelsäure erzielt wird, indem schon bei der sulfatisirenden Röstung 25 % des Kupfergehaltes des Steins in Kupfersulfat verwandelt werden.

### **B. Prozesse, bei welchen das Silber in Lösung gebracht wird.**

Das aus Lösungen ausgefällte Silber ist in vielen Fällen nicht rein und wird deshalb verbleit. Das Verbleien geschieht durch Verschmelzen des Silberniederschlags mit bleischen Vorschlägen (Glätte, Heerd) in Schachtöfen, oder durch Eintränken desselben in das Bleibad eines Treibofens oder in das in gusseisernen Kesseln eingeschmolzene, auf Rothglut erhitzte Blei.

So verbleit man Schwefelsilber, welches aus Thiosulfatlösungen niedergeschlagen worden ist, durch Eintränken in ein Bleibad, sei es im Treibofen (St. Andreasberg), sei es in gusseisernen Kesseln (Kapnik in Ungarn). In gleicher Weise verbleit man Silber, welches aus Kochsalzlösungen durch Kupfer metallisch niedergeschlagen worden ist (Kapnik in Ungarn). Silber, welches aus kupferhaltigen Laugen als Schwefelsilber niedergeschlagen worden ist, sowie durch Schwefelnatrium in Schwefelsilber verwandeltes Jodsilber, welches aus den nämlichen Laugen

niedergeschlagen worden ist, verbleit man häufig durch Verschmelzen mit bleihaltigen Vorschlägen in Schachtöfen.

Die Prozesse, durch welche das Silber in Lösung gebracht und ausgefällt worden ist, sind weiter unten besprochen.

## **2. Die Gewinnung des Silbers durch Ueberführung desselben in eine Quecksilberlegirung (Amalgamation).**

Dieses Verfahren, die sogen. „Amalgamation“, besteht in der Ueberführung des Silbers aus Erzen und Hüttenerzeugnissen in eine Quecksilberlegirung und in der Zerlegung des gebildeten Silberamalgams durch Hitze in Silber und sich verflüchtigendes Quecksilber, welches letztere wieder aufgefangen und von Neuem zur Amalgamation verwendet wird. Das Quecksilber wird im metallischen Zustande angewendet. Die Anwendung des Quecksilbers in der Form von löslichen Verbindungen desselben (Quecksilberchlorid, Designolle-Prozess) hat sich nicht bewährt.

Die Amalgamation hat den Vortheil eines geringen Brennstoffverbrauchs und bei gut gearteten Erzen eines hohen Silberausbringens. Dagegen besitzt sie den Nachtheil eines nicht unerheblichen Verlustes an Quecksilber und eines unvollständigen Silberausbringens bei kiesigen, blendigen, bleihaltigen, arsen-, antimon- und wismuthhaltigen Erzen.

Am vortheilhaftesten ist sie bei geeigneten (gediegen Silber, Chlorsilber, Schwefelsilber führenden, bleifreien und von zähem Thon freien) Erzen, billigen Quecksilberpreisen und theuren Brennstoffen. In solchen Fällen, wie sie in Amerika häufig vorliegen, ist sie der Gewinnung des Silbers durch Verbleiung und durch Ueberführung desselben in wässrige Lösungen vorzuziehen. Das Amalgamationsverfahren zerfällt in zwei Haupttheile, nämlich

1. die Herstellung des Amalgams,
2. die Abscheidung des Silbers aus dem Amalgam.

### **Die Herstellung des Amalgams.**

Das Quecksilber verbindet sich mit gediegenem Silber direct zu Amalgam. Das Chlorsilber wird durch Quecksilber leicht zersetzt, indem sich Quecksilberchlorür bildet und das frei gewordene Silber vom Quecksilber aufgenommen wird. Schwieriger als Chlorsilber werden Jod- und Bromsilber vom Quecksilber zerlegt. Schwefelsilber wird durch das Quecksilber langsam unter Bildung von Schwefelquecksilber, schneller dagegen in Gegenwart von Eisen, besonders in der Kochhitze, zerlegt. Arsen- und Antimonverbindungen des Silbers werden durch Quecksilber allein nur langsam und unvollkommen zersetzt.

Hiernach ist man nicht in der Lage, das Silber der meisten Erze

und Hüttenerzeugnisse durch blosse Behandlung der letzteren mit Quecksilber in Amalgam überführen zu können.

Nur diejenigen Erze, welche gediegen Silber und Chlorsilber enthalten, können ohne Weiteres durch Behandeln mit Quecksilber in Amalgam übergeführt werden. Die Zerlegung des Chlorsilbers durch Quecksilber ist aber immer mit einem Quecksilberverlust durch Bildung von Quecksilberchlorür verbunden. Man zieht es daher in den meisten Fällen vor, die Zerlegung des Chlorsilbers bzw. die Ausscheidung des Silbers aus dieser Verbindung durch Eisen oder Kupfer zu bewirken.

Schwefelsilber enthaltende Erze werden durch Quecksilber unter Bildung von Schwefelquecksilber nur sehr langsam in Amalgam übergeführt. Man behandelt dieselben daher mit Quecksilber und Eisen oder mit Chloriden des Kupfers und Quecksilber mit und ohne Zusatz von Eisen, Kupfer, Blei oder Zink, oder man führt das Silber derselben durch Rösten mit Kochsalz in Chlorsilber über und behandelt die gerösteten Erze mit Eisen oder Kupfer und Quecksilber. In allen diesen Fällen wird das Silber metallisch ausgeschieden und durch das Quecksilber in Amalgam übergeführt.

Erze und Hüttenerzeugnisse, welche das Silber als zusammengesetztes Schwefelmetall, besonders in Verbindung mit Arsen und Antimon enthalten, behandelt man gleichfalls mit Chloriden des Kupfers und Quecksilber oder mit Chloriden des Kupfers, Eisen, Kupfer, Blei oder Zink und Quecksilber, oder man röstet sie mit Kochsalz und behandelt sie dann mit Eisen oder Kupfer und Quecksilber. Durch diese Arten der Behandlung wird auch aus ihnen das Silber metallisch ausgeschieden und durch das Quecksilber in Amalgam verwandelt.

Wir haben hiernach zu unterscheiden zwischen der Amalgamation mit Quecksilber allein und zwischen der Amalgamation mit Quecksilber und Reagentien. Die letzteren sollen entweder die zerlegende Wirkung des Quecksilbers auf Schwefelsilber unterstützen, wie das Eisen, oder sie sollen aus Chlorsilber das Silber metallisch ausscheiden (Kupfer-Eisen, Zink, Blei), oder sie sollen das Silber aus Schwefel- bzw. Arsen- und Antimonverbindungen in Chlorsilber bzw. metallisches Silber überführen.

Bei der Anwendung von Reagentien haben wir zu unterscheiden die Amalgamation ohne vorgängige chlorirende Röstung der Erze und Hüttenerzeugnisse und die Amalgamation mit vorgängiger chlorirender Röstung.

Wir haben hiernach zu betrachten:

1. die Amalgamation mit Quecksilber allein,
2. die Amalgamation unter Anwendung von Reagentien ohne chlorirende Röstung,
3. die Amalgamation unter Anwendung von Reagentien mit vorgängiger chlorirender Röstung der Erze bzw. Hüttenerzeugnisse.

In allen Fällen der Amalgamation ist es erforderlich, dass die Erze bzw. Hüttenerzeugnisse sich im Zustande feinsten Zerkleinerung befinden und dass sie nicht Gemengtheile enthalten, welche das Silber in Gestalt eines zähen Teiges umhüllen oder mechanisch Quecksilbertheilchen einschliessen. Derartige Gemengtheile sind besonders Thon und gewisse Magnesiumsilicate.

Für die Wirksamkeit des Quecksilbers ist eine blanke Oberfläche desselben erforderlich. Ferner muss sich dasselbe fein zertheilen und mit den zu behandelnden pulverförmigen Körpern in die innigste Berührung bringen lassen.

In ersterer Hinsicht wird die Wirkung des Quecksilbers durch Ueberzüge der verschiedensten Art, welche sich bei der Amalgamation bilden, z. B. von Calomel, Thon, Fett, Oel stark beschränkt. Dieselben müssen daher auf mechanischem oder auf chemischem Wege entfernt werden.

Die Adhäsion des Quecksilbers an dem der Amalgamation zu unterwerfenden Pulver von Erzen bzw. Hüttenerzeugnissen wird erhöht, wenn dasselbe kleine Mengen von Silber, Zink, Kupfer, Blei enthält. Grössere Mengen von Zink, Kupfer und besonders von Blei dagegen beeinträchtigen die Aufnahme von Silber in das Amalgam.

Von den verschiedenen Metallen amalgamirt sich das Gold am leichtesten und zwar noch leichter als das Silber. Zink und Blei amalgamiren sich gleichfalls leicht. Kupfer amalgamirt sich leicht, wenn es im Zustande feiner Vertheilung ist, sehr schwer dagegen, wenn es dichte Stücke bildet. Arsen und Antimon amalgamiren sich schwierig, Eisen, Nickel und Kobalt gar nicht. Wismuth amalgamirt sich leicht.

Die Quecksilberverluste bei den verschiedenen Amalgamationsverfahren sind theils chemischer, theils mechanischer Natur.

Auf chemischem Wege entstehen Quecksilberverluste durch die Bildung von Quecksilberchlorür und Schwefelquecksilber bei der Zerlegung von Chlorsilber bzw. Schwefelsilber durch Quecksilber, sowie durch die Bildung von Quecksilberchlorür in Folge der Einwirkung von Kupferchlorid und Eisenchlorid auf Quecksilber. Der letztere Verlust lässt sich durch Zusatz von Eisen vermeiden, welches die gedachten Chloride in Chlorüre umwandelt.

Die Verluste mechanischer Natur entstehen theils durch das sogen. „Zerschlagen“ von Quecksilber, theils durch Zurückbleiben von Quecksilber und Amalgamtheilchen in den Rückständen.

Das „Zerschlagen“ des Quecksilbers ist ein Zerfallen desselben zu einem grauen Pulver, dessen einzelne Theilchen sich nicht wieder zu Tropfen vereinigen, sondern durch das Wasser fortgeführt werden. Das Zerschlagen tritt ein bei zu starker Zertheilung des Quecksilbers in den Amalgamirapparaten in Folge zu vieler Umgänge der betreffenden Zertheilungsvorrichtungen. Die Wiedervereinigung der einzelnen Quecksilber-

theilchen wird sowohl durch erdige und thonige als auch durch metallhaltige Körper verhindert.

Das Zurückbleiben von Quecksilber- und Amalgamtheilchen in den Rückständen findet sowohl in Folge des Einhüllens derselben durch zähe Massen als auch in Folge unvollkommener Trennung derselben von specifisch schweren Körpern statt. In letzterer Hinsicht wirken besonders Bleierze nachtheilig.

### 1. Die Amalgamation mit Quecksilber allein.

Diese Art der Amalgamation, die sogen. *directe Amalgamation*, wird bei Erzen angewendet, welche hauptsächlich gediegenes Silber neben geringeren Mengen von Schwefelsilber oder Chlorsilber führen. Sie wird auch wohl mit anderen Arten der Amalgamation (*Patio-Prozess*) verbunden, indem man die Erze zuerst mit Quecksilber allein behandelt, um das in denselben enthaltene gediegene Silber und etwa vorhandene Gold auszuziehen und sie darauf der Chloration unterwirft, um das in Schwefel-Arsen- bzw. Antimonverbindungen enthaltene Silber in Chlorsilber überzuführen.

Dieses Verfahren besteht im Zusammenreiben des Quecksilbers mit den Erzen während der Zerkleinerung oder nach vorgängiger Zerkleinerung derselben. Am meisten geeignet dürfte die vorgängige Zerkleinerung der Erze und die darauf folgende Amalgamation derselben in Pfannen (*pans*) sein. Auch Mühlen mit Schleppsteinen, sogen. *Arastras*, und Koller-Mühlen (*chilenische Mühlen*) sind zur Amalgamation und gleichzeitig zur Zerkleinerung angewendet worden.

Diese Art der Amalgamation stand früher in Peru, in Chile und in Mexico in Anwendung und wird an einigen Orten dieser Länder, soweit daselbst noch geeignete Erze zur Verfügung stehen, auch gegenwärtig angewendet.

Der Prozess, wie er früher in Peru ausgeführt wurde, der sogen. *Tintinprozess*, ist bereits im Jahre 1640 von Alonzo Barba beschrieben worden<sup>1)</sup>. Die Amalgamirvorrichtung bestand aus einem ausgehöhlten harten Stein, dessen Höhlung gegen 0,22 m weit und ebenso tief war. In diese Höhlung wurde das Erz in der Form kleiner Stücke eingeführt und mit Hülfe eines eisernen Pistills mit einer entsprechenden Menge Quecksilber und Wasser zu einem Brei zusammengerieben. Das Wasser liess man beständig in die Höhlung einfließen und aus derselben austreten. Der mit dem Wasser austretende Schlamm wurde zur Ausgewinnung des Silbers aus etwa in demselben vorhandenen Schwefel-Arsen-Antimonverbindungen dem *Patio-Prozess* (siehe später) unterworfen.

In Chile wurden früher grosse Mengen von Erzen, welche haupt-

<sup>1)</sup> Percy, *Silver and Gold*, p. 563.

sächlich gediegen Silber, daneben aber auch Chlorsilber, Chlor-Bromsilber, Bromsilber und Jodsilber sowie Silberamalgam (Arquerit) enthalten, der directen Amalgamation unterworfen. Dieselben fanden sich in den oberen Teufen der Silbererzlagerstätten des Copiapothales und wurden *metales calidos* genannt im Gegensatze zu den für die directe Amalgamation nicht geeigneten Erzen (Schwefel-Arsen-Antimonverbindungen des Silbers) aus den grösseren Teufen der Lagerstätten, welche man *metales frios* nannte.

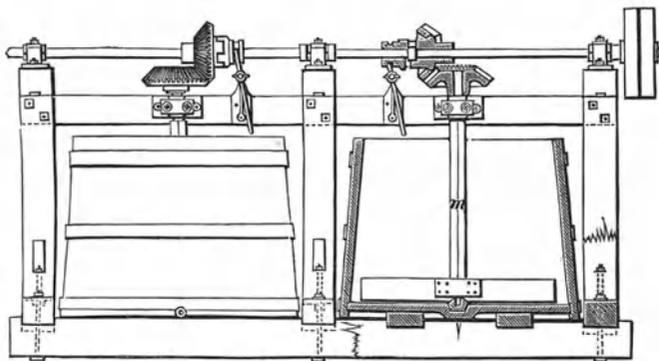


Fig. 530.

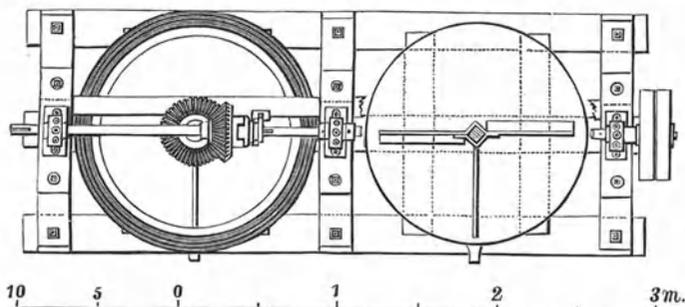


Fig. 531.

Die Erze wurden zuerst in Kollermühlen, sogen. chilenischen Mühlen, fein gemahlen und dann in stehenden Amalgambottichen mit Rührwerken, sogen. *Tinas* der Amalgamation unterworfen. Die Einrichtung dieser *Tinas* ist aus den Figuren 530 und 531 ersichtlich. Die Seitenwände bestehen aus Holz, der Boden ist aus Gusseisen hergestellt. An der senkrechten Axe *m* befinden sich zwei Rührflügel aus Schmiedeeisen, welche auf dem Boden schleifen und die Erze in innige Berührung mit dem Quecksilber bringen. Die Bewegung des Rührwerks erfolgt durch conische Räder. Am Boden der *Tinas* befindet sich eine Spundöffnung, welche durch einen Holzspund verschlossen gehalten wird.

Der Einsatz in die Tinas betrug je nach der Natur der Erze 200 bis 300 kg. Der Quecksilberzusatz betrug gegen 68 kg bei armen Erzen, bei reichen Erzen entsprechend mehr. Während der ganzen Zeit der Amalgamation liess man das Rührwerk mit durchschnittlich 16 Umdrehungen in der Minute umgehen. Die Amalgamation dauerte bei Erzen, welche nur gediegenes Silber enthielten, 4 bis 6 Stunden, bei Erzen, welche Chlorsilber und Chlor-Bromsilber enthielten, durchschnittlich 20 Stunden. Das Chlorsilber war viel schwieriger mit dem Quecksilber in Berührung zu erhalten als das gediegene Silber und erforderte deshalb längere Zeit zur Amalgamation als das letztere.

Nach beendigter Amalgamation wurde das Amalgam durch die gedachte Spundöffnung am Boden der Tina in einen eisernen Topf abgelassen. Darauf liess man den übrigen Inhalt der Tina in Klärkästen fließen, in welchen sich die schwereren Theile absetzten. Das Amalgam wurde zuerst in Säcke aus Segeltuch gebracht, durch deren Wände und Boden das überschüssige Quecksilber durchgedrückt wurde; alsdann wurde es in einer Form aus Eisen gepresst. Das gepresste Amalgam enthielt 16 bis 25% Silber.

In Mexico wurden Erze, welche gediegenes Silber neben geringen Mengen von Schwefelsilber enthielten, nach vorgängiger Zerkleinerung derselben in Pochwerken, in der sogen. Arrastra, einer Art Erzmühle, der Amalgamation unterworfen.

Die Arrastra, deren Einrichtung aus den Figuren 532 und 533 erhellt, stellt eine kreisrunde, aus harten, auf die hohe Kante gesetzten Steinen hergestellte Sohle von 1,5 bis 3,5 m Durchmesser dar, welche mit einer 0,3 m hohen Umfassung aus Steinen oder Holzblöcken versehen ist. In der Mitte der Sohle ist eine stehende Welle *w* aufgestellt. Dieselbe ist mit Armen *a* versehen, an welchen durch Ketten oder Stricke Mahlsteine *M* aus harten Steinen von parallelepipedischer Gestalt befestigt sind. Durch die Drehung derselben, welche durch Wasserkraft oder Maulthiere bewirkt wird, werden die Erze weiter zerkleinert und mit Wasser und Quecksilber zusammengerieben. Durch das Quecksilber wird auch das in den Erzen vorhandene Gold aufgenommen und das Schwefelsilber unter Bildung von Schwefelquecksilber zerlegt.

Auf den Werken zu Batopilas im Staate Chihuahua<sup>1)</sup> wurden die Erze zuerst gepocht und dann über ein Sieb von 0,0158 m Maschenweite geführt, auf welchem die gröberen Silberstücke zurückgehalten wurden. Die letzteren wurden mit dem durch die Amalgamation gewonnenen Silber raffinirt, während der Durchfall des Siebes der Amalgamation in der Arrastra unterworfen wurde. Der Einsatz in die Arrastra betrug 1 t Erz. Dasselbe wurde mit der erforderlichen Menge Wasser und mit 12<sup>1</sup>/<sub>2</sub> kg Quecksilber beschickt, welches letztere allmählich im Zeitraume eines

---

<sup>1)</sup> Percy, Gold and Silver, p. 574.

8 stündigen Betriebes zugesetzt wurde. Jeden Morgen wurde durch Zusatz einer entsprechenden Menge Wasser und 4 bis 6 stündiges Bewegen der Massen in der Arrastra ein Theil der Rückstände in Wasser suspendirt und aus derselben ausgelassen. An Stelle der auf diese Weise entfernten Massen setzte man reichere Erze in die Arrastra nach und fügte eine entsprechende Menge Quecksilber ( $12\frac{1}{2}$  kg auf die t) zu. Nach dreitägigem Betriebe wurde das Amalgam zusammengekratzt und unter Zusatz von Queck-

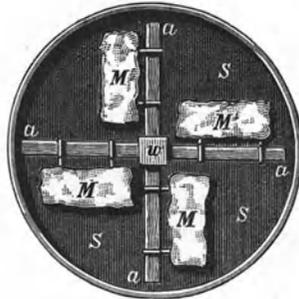


Fig. 532.

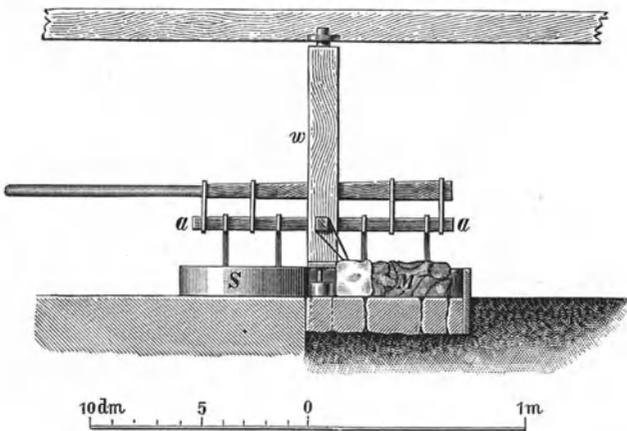


Fig. 533.

silber in hölzernen Trögen gewaschen. Der hierbei erhaltenene silberreiche Schlamm wurde auf einem Heerde verwaschen. Das gewaschene Amalgam wurde in Ballen von 0,05 bis 0,07 m Dicke in Zeugbeuteln geknetet und gepresst, um es von überflüssigem Quecksilber zu befreien, und dann ausgeglüht.

An die Stelle dieser Art der Amalgamation ist zu Batopilas die weiter unten beschriebene Amalgamation in Pfannen getreten. Die besten Apparate für die Amalgamation mit Quecksilber allein sind nach dem

gegenwärtigen Standpunkte der metallurgischen Technik die Pfannen (pans). Dieselben sind weiter unten (Washoe-Prozess) des Näheren besprochen.

## 2. Die Amalgamation unter Anwendung von Reagentien ohne vorgängige chlorirende Röstung.

Diese Art der Amalgamation wird sowohl angewendet, wenn das Silber in zusammengesetzten Schwefelverbindungen (Schwefel-, Arsen-, Antimon-Verbindungen) vorhanden ist, als auch, wenn es sich um die Zerlegung von einfachen Schwefelverbindungen (Schwefelsilber) und von Haloidsalzen des Silbers handelt. Der Zusatz der Reagentien geschieht stets in den Amalgamir-Apparaten.

Die hierher gehörigen Prozesse sind der Cazo-Prozess, der Kröhnke-Prozess, der Patio-Prozess und der Washoe-Prozess (wet process) der Pfannen-Amalgamation. Von diesen Prozessen ist der Washoe-Prozess oder der nasse Prozess der Pfannen-Amalgamation der am meisten angewendete und ist beim Vorhandensein geeigneter Erze grundsätzlich zu empfehlen.

### Der Cazo-Prozess.

Dieser Prozess, auch Caldron-Prozess oder heisse Kessel-Amalgamation genannt, ist anwendbar für Erze, welche Silber-Kerate und gediegen Silber enthalten. Er wird in Gefässen, welche ganz oder theilweise aus Kupfer bestehen, ausgeführt. Die Reagentien sind das Kupfer der Amalgamirgefässe bzw. der Rührwerke derselben und eine siedende Lösung von Chlornatrium. Das Wesen des Prozesses besteht darin, dass das Chlorsilber der Erze durch das Kupfer unter Bildung von Kupferchlorid zersetzt und das ausgeschiedene Silber vom Quecksilber aufgenommen wird. Das Kupferchlorid geht in Berührung mit Kupfer in Kupferchlorür über, welches Salz von der Kochsalzlösung aufgelöst wird. Das mit den Keraten in den Erzen vorhandene „gediegene Silber“ wird ohne Weiteres vom Quecksilber aufgenommen.

Das Verfahren ist im Jahre 1609 von dem Priester Alonzo Barba in Chile erfunden und in Süd-Amerika und Mexico zur Verarbeitung von Silberkerate enthaltenden Erzen, welche in den oberen Teufen der Silbererz-Lagerstätten vorkommen, eingeführt worden. Mit dem Vordringen des Bergbaus in grössere Tiefen gewannen die Schwefel, Arsen und Antimon enthaltenden Erze das Uebergewicht und erforderten andere Methoden der Zugutmachung. Der Cazo-Prozess ist daher gegenwärtig auf den meisten Werken verschwunden.

Das Silberausbringen bei diesem Prozesse war ein sehr hohes. Der Quecksilberverlust betrug das Doppelte bis Zweieinhalbfache des in den Erzen enthaltenen Silbers.

Die Erze wurden zuerst in Pochwerken, dann in Arrastras zerkleinert. Bedurften sie einer Concentration des Silbergehaltes, welcher nicht unter  $\frac{1}{2}\%$  betragen sollte, so wurden sie vor der Amalgamation auf Heerden (planilla) verwaschen. Die Abgänge wurden, wenn sie einen hinreichenden Silbergehalt besaßen, dem Patio-Prozess unterworfen.

Als Amalgamirgefäße dienten zuerst kleinere Kessel, cazos genannt, und später, besonders in Mexico, grössere Kessel, fondons genannt.

Der Cazo bestand ursprünglich ganz aus Kupfer, wurde aber bald durch Gefäße aus Holz oder Mauerwerk mit kupfernem Boden ersetzt. Die Abmessungen desselben waren<sup>1)</sup>: Oberer Durchmesser 1 m, Durchmesser am Boden 0,60 m, Höhe 0,45 m. Die Dicke des Kupferbodens betrug 0,05 bis 0,06 m. Derselbe wurde über eine Feuerung ohne Rost und ohne Esse gesetzt. Der Einsatz in einen derartigen Kessel betrug nur 50 kg Erz. Dasselbe wurde im Cazo mit Wasser zu einem hinreichend dünnen Brei angerührt. Durch Feuern unter dem Kessel wurde das Wasser zum Sieden gebracht und dann Salz (Chlornatrium), dessen Menge 5 bis 15 % von dem Gewichte des Erzes betrug, zugefügt. Um das Festbacken von Salz auf dem Boden des Kessels zu verhindern, musste der letztere bis zur Auflösung des Salzes beständig mit einem an einer Stange befestigten Holze gescheuert werden.

Nach dem Auflösen des Salzes wurde unter fortwährendem Durch-einanderrühren der im Cazo enthaltenen Massen mit einer Stange Quecksilber in einzelnen Portionen zugefügt. Gewöhnlich setzte man zuerst  $\frac{1}{4}$  der gesammten Quecksilbermenge zu, nach Ablauf einer halben Stunde (sobald das gebildete Amalgam das Ansehen eines hellgrauen Sandes hatte) das zweite Viertel, 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden später eine weitere Portion und so fort, bis das Amalgam auf ein Theil Silber zwei Theile Quecksilber enthielt. Nach 6 Stunden war das Silber der Erze amalgamirt. Es wurde nun die Flüssigkeit aus dem Kessel in Behälter ausgeschöpft und bei der nächsten Amalgamation verwendet. Die auf dem Boden des Kessels befindlichen festen Massen, welche das Amalgam enthielten, wurden mit hölzernen Schaalen ausgeschöpft und unter Zusatz von ebensoviel Quecksilber, als zur Amalgamation verwendet worden war, in hölzernen Schüsseln verwaschen. Durch das Quecksilber wurden die verschiedenen, in der Masse enthaltenen Amalgamtheilchen vereinigt.

Eine Hauptbedingung bei diesem Prozesse ist die Vermeidung der Bildung eines Ueberzuges von Quecksilber auf dem Kupfer. Hierdurch wird nicht nur der Gang der Amalgamation verlangsam, sondern es treten auch Verluste an Quecksilber ein, indem in diesem Falle das Quecksilber die Zerlegung des Chlorsilbers unter Bildung von Quecksilberchlorür bewirkt. Man hat gefunden, dass bei einem Verhältnisse des Quecksilbers zu dem in den Erzen enthaltenen Silber von 2:1 die Bildung eines Ueber-

---

<sup>1)</sup> Egleston, Metallurgy of Silver, Gold and Mercury. Vol. I, p. 313.

zuges auf dem Kupfer nicht eintritt. Uebersteigt das Verhältniss 4 Theile Quecksilber auf 1 Theil Silber, so ist die Bildung des gedachten Ueberzuges unvermeidlich.

Die grösseren Kessel, fondons genannt, hatten 2,15 m oberen Durchmesser, 1,80 m Durchmesser am Boden und waren 0,85 m hoch. Der Boden war aus Kupfer gegossen und 0,18 bis 0,20 m dick, 0,18 m tief und hatte 1,80 m Durchmesser. Auf dem aufgebogenen Rande desselben war eine Einfassung von 0,70 m langen Holzdauben angebracht. Die letzteren wurden durch eiserne Reifen zusammengehalten. Auf dem Boden des Fondons wurden zwei an den Armen einer stehenden hölzernen Welle befestigte Kupferblöcke von je 140 kg Gewicht herumgeschleift. Die Bewegung der Welle geschah durch ein Maulthier. Die Heizung des Fondons geschah durch eine Rostfeuerung.

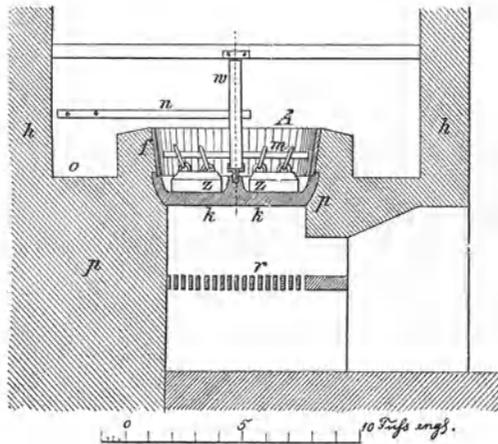


Fig. 534.

Die Einrichtung eines derartigen Fondons ist aus der Figur 534 ersichtlich. A ist der Fondon, k der kupferne Boden desselben; f sind die Holzdauben des Fondons, z die auf dem Boden des Fondons schleifenden Kupferblöcke, welche an den Armen m der stehenden Welle w befestigt sind. n ist der Arm, an welchen das Maulthier angespannt wird. o ist der Gang für das Maulthier, r ist die Rostfeuerung, p ist Mauerwerk.

Der Einsatz in den Fondon beträgt 500 bis 600 kg reiches Erz. Demselben wird soviel Wasser zugesetzt, dass ein dünner Brei entsteht, worauf das Rührwerk in Bewegung gesetzt und das Feuer auf dem Roste angezündet wird. Sobald das Wasser kocht, wird das Salz zugesetzt, dessen Menge je nach dem Silbergehalte des Erzes 10 bis 25% von dem Gewichte desselben beträgt. Das Rührwerk lässt man gegen 10 Umdrehungen in der Minute machen. Das Quecksilber wird, wie bei der Amalgamation im Cazo, in einzelnen Portionen, deren Menge bis zur Hälfte

des Gewichtes des in den Erzen enthaltenen Silbers beträgt, zugesetzt. Die Dauer des Processes beträgt gegen 6 Stunden.

Nach Ablauf dieser Zeit lässt man die Flüssigkeit mit den leichteren Theilen durch eine seitliche Oeffnung abfließen, während die auf dem Boden zurückgebliebenen, das Amalgam enthaltenden schwereren Theile ausgeschöpft und unter Zusatz von Quecksilber verwaschen werden. Die beim Verwaschen fortgeführten festen Theile werden, falls sie noch eine hinreichende Menge Silber enthalten, dem Patio-Prozess unterworfen.

Ist die Menge des im Fondon zugefügten Quecksilbers zu gross oder ist der Gang des Rührwerks ein zu langsamer, so schlägt sich Quecksilber auf dem Kupfer nieder, wodurch, wie erwähnt, der Prozess verzögert wird und ausserdem Quecksilberverluste herbeigeführt werden. Der Quecksilberverlust beträgt 2%. Derselbe entsteht dadurch, dass ein Theil des Quecksilbers zerschlagen wird und ein anderer Theil desselben verdampft.

#### Der Kröhnke-Prozess<sup>1)</sup>.

Dieser Prozess ist von dem früheren deutschen Consul in Copiapo in Chile, B. Kröhnke, erfunden und 1863 in Chile und Bolivia, später auch in Peru und Mexico zur Anwendung gelangt. Er besteht in der Behandlung fein zerkleinerter Silbererze (Schwefel-, Arsen-, Antimon-Verbindungen des Silbers) in rotirenden Fässern mit einer heissen Lösung von Kupferchlorür und Kochsalzlauge, Quecksilber und Zink- oder Blei-Amalgam.

Der Prozess beruht theils auf der galvanischen Reduction des Silbers aus seinen Schwefel-, Arsen- und Antimon-Verbindungen durch elektropositive Metalle (Zink, Blei) und Kochsalzlauge, theils auf der Zerlegung dieser Verbindungen durch eine heisse Lösung von Kupferchlorür in Kochsalzlauge. Bei der galvanischen Reduction wird das Silber in Metall verwandelt, während durch das Kupferchlorür das Silber aus seinen Verbindungen als Chlorsilber ausgeschieden wird. Aus dem Chlorsilber wird das Silber durch Zink oder Blei ausgefällt. Das metallische Silber wird durch Quecksilber amalgamirt.

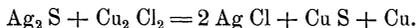
Die galvanische Reduction besteht darin, dass die dem Silber gegenüber sich electropositiv verhaltenden Metalle aus den mit Salzwasser getränkten Verbindungen des Silbers mit Schwefel, Antimon, Arsen pp. metallisches Silber ausscheiden. Am wirksamsten sind Zink und Kupfer, während Eisen, Blei, Zinn und Quecksilber eine schwächere Wirkung zeigen. Die Wirkung wird unter allen Umständen beschleunigt, wenn die Metalle in feiner Vertheilung, als Pulver oder als Amalgam angewendet

---

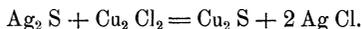
<sup>1)</sup> B. Kröhnke. Methode zur Entsilberung von Erzen. Stuttgart 1900. Verlag von J. Enke.

werden. Durch das Leitungsvermögen der concentrirten Salzlösung wird die galvanische Thätigkeit begünstigt.

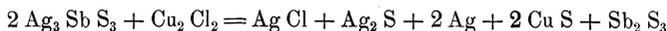
Die Kupferchlorürlösung wirkt auf die Silberverbindungen derartig ein, dass aus ihnen Chlorsilber ausgeschieden wird. Nach den Untersuchungen von Rammelsberg<sup>1)</sup> geschieht die Zerlegung des Schwefelsilbers nach der Gleichung:



Nach Kröhnke geschieht die Zerlegung nach der Gleichung:



Dunkles Rothgiltigerz wird nach den Untersuchungen von Rammelsberg unter Ausscheidung von Chlorsilber, metallischem Silber und Schwefelsilber nach der nachstehenden Gleichung zerlegt:



Nun lässt sich aber weder durch die galvanische Reduction allein noch mit Hülfe von Kupferchlorür allein das gesamte Silber aus den Verbindungen desselben ausziehen. Sobald indess die galvanische Reduction und die Wirkung des Kupferchlorürs vereinigt werden, tritt eine nahezu vollständige Entsilberung ein, wobei die Hauptwirkung dem Kupferchlorür zuzufallen scheint.

Kröhnke sagt in seinem oben citirten Werke S. 30 wörtlich: „Wenn practisch weder durch die galvanische Reduction allein, noch durch Kochsalz und Kupferchlorür allein das in den Erzen enthaltene Silber entschweifelt und dem Quecksilber völlig zugänglich gemacht werden kann, dieses aber fast absolut vollständig geschieht, beinahe vollständiger als durch die Kapellenprobe, wenn beide Einflüsse zusammentreten, so folgt, dass die beiden Wirkungen sich gegenseitig unterstützen, indem entweder der dem Kupferchlorür nicht zugängliche Theil des Schwefelsilbers (oder Schwefelantimonisilbers) galvanisch zersetzt wird und durch diese Zersetzung, wenn sie auch nicht vollständig wurde, jedenfalls der Einwirkung des Kupferchlorürs neue Oberflächen bloss gelegt werden, oder aber umgekehrt, indem die durch die galvanische Reaction unreducirt gebliebenen Silbertheile von Kupferchlorür in Chlorsilber verwandelt und alsdann durch das Zink oder Kupfer zu metallischem Silber reducirt werden. Welche von beiden Reactionen dabei die vorwiegend wichtige Rolle spielt, ist schwer zu beurtheilen, da sie gleichzeitig miteinander statthaben; aus verschiedenen Gründen aber, namentlich weil die Wirkung des Kupferchlorürs eine schnellere ist und durch dieses allein schon der grösste Theil des Schwefelsilbers zersetzt werden kann, glaube ich, dass die Wirkung des Kupferchlorürs bei Weitem die vorwiegende ist.“

<sup>1)</sup> Percy-Rammelsberg, Silber und Gold, S. 115.

Thatsache ist, dass durch die gedachte vereinigte Wirkung der galvanischen Reduction und der Kupferchlorürlösung fast der gesammte Silbergehalt der Erze gewonnen werden kann.

Was die Rolle des Zinks bei der galvanischen Reduction betrifft<sup>1)</sup>, so ruft dasselbe vermöge seiner stark elektropositiven Eigenschaften dem Silber, Arsen und Antimon gegenüber eine galvanische Thätigkeit hervor, welche durch das Leitungsvermögen der concentrirten Salzlösung begünstigt wird. Das Silber wird in Folge dessen metallisch ausgeschieden, während der Schwefel sich mit dem Zink verbindet. Arsen und Antimon werden im metallischen Zustande in höchst feiner Zertheilung ausgeschieden. Kröhnke sagt wörtlich S. 26 seines Buches: „Es ist wohl mehr als wahrscheinlich, dass die Wirkung des Zinks nicht als eine directe zu betrachten ist, indem sich dasselbe unmittelbar mit dem Schwefel des Schwefelsilbers und Schwefelarsens verbindet, sondern eher als eine indirecte, indem es das Wasser zersetzt, die Bestandtheile des Wassers aber in statu nascendi sich mit dem Schwefel und Zink verbinden zu Schwefelwasserstoff und Zinkoxyd, die sich dann sofort wieder zu Schwefelzinkhydrat vereinigen. Das Auftreten von Spuren von Schwefelwasserstoff scheint diese Ansicht zu bestätigen. Ebenso ist es wohl kaum zweifelhaft, dass sich aus dem Schwefelarsen resp. Schwefelantimon des Rothgiltigerzes das Arsen und Antimon zum Theil oder ganz im metallischen Zustande ausscheiden, wenigstens deuten die schwarze Farbe des Rückstandes, der deutliche Arsengeruch nach der Reduction und die grosse Masse metallischen Arsens, die sich mit dem Quecksilber amalgamirt oder ihm hartnäckig an der Oberfläche anhaftet, wenn man das Gemisch nach Entfernung des Zinks damit schüttelt, ziemlich entschieden auf eine Reduction zu metallischem Arsen, obgleich andererseits nicht zu leugnen ist, dass Schwefelarsen und Schwefelantimon für sich nur sehr langsam reducirt werden; doch wäre es wohl möglich, dass die gleichzeitige Gegenwart von Silber die Wirkung erhöhte.“

Das Kröhnke-Verfahren eignet sich für die meisten Erze, bei welchen es sich lediglich um die Gewinnung von Silber, nicht aber gleichzeitig auch um die Gewinnung anderer Metalle handelt. Es ist nicht geeignet für silberhaltigen Bleiglanz und für silberhaltige Zinkblende.

Die Erze, welche im Districte von Copiapo nach demselben verarbeitet werden, enthalten gediegen Silber, Kernte des Silbers, dunkles und liches Rothgültigerz, Silberglanz und Polybasit sowie als Gangarten Kalkstein, Mergel, Diabas, Porphy, Kalkspath, Schwerspath, Gyps, Amianth und Kaolin.

Die Ausführung des Processes zerfällt in die nachstehenden Operationen:

---

<sup>1)</sup> Kröhnke a. a. O. S. 24.

1. Zerkleinerung der Erze.
2. Behandlung der zerkleinerten Erze in rotirenden Fässern mit Kupferchlorürlösung, Quecksilber und Zink- bzw. Bleiamalgam.
3. Reinigung des Amalgams.
4. Verarbeitung des Amalgams auf Silber.

### 1. Die Zerkleinerung der Erze.

Eine Hauptbedingung für das Gelingen des Processes ist die weitgehendste Zerkleinerung der Erze. Dieselbe geschieht auf Kollermühlen.

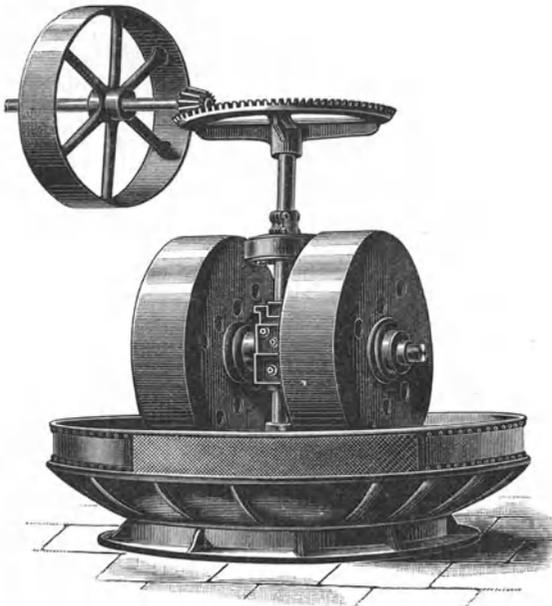


Fig. 535.

Erze, welche gediegen Arsen in grösserer Menge enthalten, welches letztere die feinen Erztheilchen zusammenkittet und bei der Amalgamation die Vertheilung derselben im Quickbrei verhindert, sowie thonige Erze, welche bei der Amalgamation eine gute Zertheilung des Quecksilbers verhindern, müssen vor dem Mahlen mit anderweiten, von diesen Mängeln freien Erzen gattirt werden.

Zu Escobar und Ossa werden die Erze zuerst auf zwei untereinander gestellten Walzwerken zerkleinert und dann auf der Kollermühle (Tropiche) fein gemahlen.

Die Einrichtung einer chilenischen Mühle (Kollermühle), wie sie von der Firma Fraser und Chalmers in Chicago hergestellt wird, ist aus der Figur 535 ersichtlich. Die Läufer sind aus Gusseisen hergestellt und mit

einem Kranze aus Stahl versehen. Der Boden besteht aus einer Stahlplatte. Das Mahlen erfolgt unter beständigem Wasserzufluss (pro Mühle mit 2 Kollern 2 bis 3 cbm per Stunde). Die Ausflussöffnung befindet sich 15 bis 20 cm oberhalb der Bodenplatte. Ein Koller wiegt 1800 kg, besitzt 138 cm Höhe und 30 cm Breite. Die Zahl der Umdrehungen des Läufers beträgt 8 bis 15 in der Minute. Zum Betrieb von zwei Paar Mühlen mit zusammen 4 Kollern sind bei je 14 Umdrehungen des Läufers in der Minute 6 bis 7 Pferdekräfte erforderlich. Die Leistung in 24 Stunden beträgt hierbei je nach der Härte der Erze 6 bis 10 t. Das hinreichend fein gemahlene Erz wird durch einen Wasserstrom abwechselnd in 2 Schlammkästen von je 114 cbm Inhalt für je 100 000 kg Erz geführt, in welchen es sich absetzt.

Sobald ein Kasten gefüllt ist, wird er ausgeschlagen. Der Inhalt wird in flachen, mit Ziegeln oder mit kleinen Steinen gepflasterten Bassins abgetrocknet. Für je 30 bis 40 kg trockenes Erz sind mindestens 30 qcm Fläche erforderlich. Alsdann wird er in Höfen an der Sonne vollends getrocknet. Der getrocknete Schlamm wird in die Amalgamirfässer eingesetzt.

## 2. Die Behandlung der zerkleinerten Erze in rotirenden Fässern mit Kupferchlorürlösung, Quecksilber und Zink- bzw. Bleiamalgam.

Das Kupferchlorür stellt man aus Kupfervitriol, Kochsalz und Kupfer dar. Da das Kupferchlorür sich sehr rasch an der Luft oxydirt und sich in ein Gemenge von Oxychlorid und Chlorid verwandelt (von welchen Körpern das Oxychlorid für die Amalgamation verloren ist, während das Kupferchlorid die Bildung von Quecksilberchlorür veranlasst), so muss dieses Salz unmittelbar vor der Verwendung desselben hergestellt werden.

Zu diesem Zwecke wird 1 Theil Kupfersulfat in 6 bis 20 Theilen concentrirter Kochsalzlösung aufgelöst, wobei man  $\frac{1}{2}$  bis 1 % vom Gewichte des Kupfersulfats an Schwefelsäure zusetzt. Noch besser ist es, zu einer Lösung von Kupfervitriol von 20° B. so lange Chlornatrium zuzusetzen, als sich dasselbe auflöst. Kupfersulfat und Chlornatrium zersetzen sich zu Kupferchlorid und Natriumsulfat. Die Flüssigkeit wird nun in hölzernen Bottichen, in welchen sich Kupferplatten oder abgenutzter Schiffsbeschlag befinden, gekocht, wodurch das Kupferchlorid zu Kupferchlorür reducirt wird. Der erwähnte Zusatz von Schwefelsäure beschleunigt die Reduction, namentlich wenn das Kupfer etwas mit Oxyd oder Oxydul beschlagen ist, und verhütet die Bildung von basischem Chlorid, welches sich, einmal gebildet, in Säuren nicht leicht wieder auflösen lässt. Die Erwärmung der Flüssigkeit geschieht durch Einleiten von Wasserdampf in dieselbe. Das in Wasser nur sehr schwer lösliche Kupferchlorür löst sich in dem unzersetzt gebliebenen Theil der Chlornatriumlauge auf. Die

Reduction des Kupferchlorids zu Kupferchlorür erkennt man an der Entfärbung der Flüssigkeit und an dem weissen Niederschlage, welcher sich beim Verdünnen einer Probe der Flüssigkeit mit Wasser bildet.

Das Zinkamalgam stellt man dadurch her, dass man käufliches Plattenzink mit dem zehnfachen Gewichte Quecksilber, welches mit einer Schicht angesäuerten Wassers bedeckt ist, so lange erhitzt, bis dasselbe aufgelöst ist, und dann nach völligem Erkalten das überschüssige Quecksilber durch ein grobes Tuch abfiltrirt, wobei Zinkamalgam in grösseren krystallinischen Körnern zurückbleibt. Die Bereitung des Amalgams geschieht in viereckigen Kästen von starken Eisenplatten, wovon die Bodenplatte ein einziges ungenietetes Stück bildet und rund herum mit den durch Winkeleisen vernieteten Kanten soweit über die Ofenmauer oder einen Rahmen von Eisenbahnschienen hervorragt, dass etwa austropfendes Quecksilber auf untergelegten Rinnen abfliessen kann. Das Zinkamalgam enthält, nachdem es durch Abtropfen soviel als möglich vom Quecksilber befreit ist, 14 bis 17 % Zink. Der Zinkgehalt kann auf 60 % steigen, wenn das Amalgam sich in grossen Mengen sehr langsam abkühlt, in welchem Falle das Amalgam in grossen, harten Krystallen anschießt und fast frei von überflüssigem Quecksilber erhalten wird.

Das Bleiamalgam stellt man in der nämlichen Weise wie das Zinkamalgam durch Auflösen von Blei in Quecksilber her. Das Blei löst sich schon in 2 Theilen Quecksilber und ohne Säurezusatz. Das Bleiamalgam verhält sich beim Erkalten ebenso wie das Zinkamalgam. Es enthält nach dem Abtropfen des Quecksilbers 45 % Blei. Durch sehr langsames Abkühlenlassen desselben in sehr grossen Mengen kann der Bleigehalt auf 58 $\frac{1}{2}$  % gebracht werden.

Die Amalgamirfässer, wie sie von Kröhnke auf den Werken Maquina del Cerro in Copiapó, Maquina de Potrero Seco und Maquina de Puquios in der Provinz Atacama, Maquina de amalgamacion in Antofagasta angewendet werden, fassen 3 bis 3,5 t trockenes Erz. Dieselben sind aus 7,5 cm dickem gelbem Fichtenholz (pitch pine) hergestellt, besitzen 168 cm lichten Durchmesser, 180 cm innere Länge und sind in der Mitte zur besseren Entleerung des Quecksilbers etwas ausgebaucht. Um die Massen im Fasse zu zertheilen, sind in verschiedenen Abständen von der Längsaxe desselben und parallel derselben sechs 2 $\frac{1}{2}$  cm starke Eisenstäbe angebracht und an den Fassenden mit Kopf und Schraubenmutter befestigt. Die Fassenden werden durch einen 7 $\frac{1}{2}$  cm starken Pfahl von sehr zähem Holze in der Mitte des Fasses und zwei starke Bohlen an den Endflächen auseinandergehalten. Auch hat Kröhnke mit Erfolg anstatt der eisernen Stangen hölzerne Pfähle von 15 cm im Geviert angewendet. Jedes Fass hat 4 Oeffnungen mit gusseisernen, ausgedrehten Mundstücken, von welchen zwei grössere (von je 13 cm Weite) zum Einführen der Erze, und die beiden kleineren (von je 7,5 cm Weite) zum Ablassen des verdünnten Quickbreies bzw. zum Probenehmen dienen.

Für die Amalgamation mit Blei sind 3 Umdrehungen der gedachten Fässer pro Minute erforderlich, für die Amalgamation mit Zink 5 bis 6 Umdrehungen.

Eiserne Pfannen lassen sich anstatt der Fässer nicht anwenden, weil durch das Eisen das Kupfer aus dem Kupferchlorür reducirt werden würde. Pfannen aus Kupfer würden wegen der Weichheit des Kupfers zu rasch verschleissen. Für reiche Erze dagegen würden kupferne Pfannen mit Vortheil anwendbar sein.

Das Zink wird entweder als Amalgam verwendet oder man lässt die Amalgambildung erst im Fasse vor sich gehen. In diesem letzteren Fälle lässt man zuerst die zur Breibildung erforderliche Menge kochendes, concentrirtes Salzwasser in das Fass laufen, fügt alsdann das Quecksilber und das Zink, das letztere in möglichst dünnen Platten, zu, und lässt so lange umgehen, bis das Zink vollständig in dem Quecksilber aufgelöst ist, was nach 10 bis 15 Minuten der Fall ist.

Wird Zink als fertiges Amalgam zugesetzt, so löst sich dasselbe sofort im Quecksilber auf.

Nachdem das Zink bzw. Amalgam gelöst ist, führt man heisse Kupferchlorürlösung und dann das Erz (3 t) in das Fass ein und lässt nun weiter umgehen. Die Consistenz des Quickbreies muss derartig sein, dass man ihn in der Hand wie Ziegellehm formen und mit dem trockenen Finger darin einen leichten Eindruck machen kann.

Das Zink bzw. Zinkamalgam wendet man bei den schwer zersetzbaren Doppelverbindungen des Silbers sowie bei reichen und bei allen solchen Erzen an, welche einen starken Zusatz von elektropositivem Metall erfordern.

Das Blei bzw. Bleiamalgam zieht man dem Zink bei gutartigen Erzen wie Schwefelsilber oder bei Chlor-, Jod-, Bromsilber enthaltenden Erzen, besonders wenn sie arm sind, vor. Das Blei ruft weniger galvanische Spannung hervor als das Zink. Da es nur in unmittelbarer Nähe wirkt, führt es das Silber im Momente seiner Abscheidung in das Quecksilber, wodurch es weniger Gelegenheit zur Bildung isolirter Theilchen von metallischem Silber giebt. Aus diesem letzteren Grunde erreicht die Amalgamation mit Blei, wenn sie auch wegen der geringeren galvanischen Erregung weniger vollständig ist als die mit Zink, ihr Maximum früher als diejenige mit Zink. Bei gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit der Fässer und bei gleicher Consistenz des Breies ist bei Zink doppelt soviel Zeit erforderlich als bei Blei. Die Geschwindigkeit wird deshalb bei Anwendung von Blei auf 3, für Zink auf 5 bis 6 Umdrehungen des Fasses in der Minute gehalten. Dagegen ist der Silberverlust bei Anwendung von Blei um 2 bis 3% höher als bei Anwendung von Zink.

Man führt das Blei entweder in der Form von trockenem Amalgam in das Fass ein, oder wie das Zink in Platten. Das Blei löst sich schneller im Quecksilber auf als das Zink.

Der Verbrauch an heissem Salzwasser und Kupferchlorürlösung zusammen beträgt für je 3 t Erz 1100 bis 1200 kg. Bei einer Concentration des Salzwassers von 8%, wie sie im Durchschnitte angewendet wird, beträgt der Verbrauch an festem Salz 2,9 bis 3,2% vom Gewichte des Erzes.

Die Kraft für die Umdrehung eines Fasses mit 3 t Erz und den entsprechenden Zuthaten wird bei 4 bis 6 Umdrehungen per Minute auf 8 bis 9 Pferdekräfte angegeben. Nach der Füllung des Fasses mit Wasser behufs Ansammlung des zertheilten Quecksilbers bedarf man trotz grösseren Gewichtes des Fassinhaltes kaum noch  $\frac{1}{10}$  Pferdekraft.

Der Kohlenverbrauch mit Einschluss der Waschoperationen beträgt im Durchschnitte auf 3 t Erz 240 kg; dazu kommen noch für das Mahlen 500 kg und für das Erhitzen des Salzwassers und Kupferchlorürs 60 kg, zusammen 800 kg. Den Gesamtkohlenverbrauch bei dem Prozess (einschliesslich der Kohlen zum Schmelzen des Silbers, für Schmiedefeuer etc.) kann man zu 30% von dem Gewichte des zu verarbeitenden Erzes annehmen.

Die Menge des den Erzen zuzusetzenden Quecksilbers soll bei 3 t Erz nicht unter 300 kg betragen. Bei reichen Erzen nimmt man das 11 bis 12fache von dem Gewichte des im Erze enthaltenen Silbers.

Die Dauer der Verquickung beträgt bei gehöriger Consistenz des Quickbreies bei Anwendung von Zinkamalgam 4 bis 6 Stunden, bei Anwendung von Bleiamalgam 2 bis 3 Stunden.

Besondere Sorgfalt ist bei der Amalgamation darauf zu richten, dass stets ein Ueberschuss an Kupferchlorür vorhanden ist und auch nach beendigter Amalgamation noch verbleibt. Andernfalls bleibt zu viel Silber in den Rückständen.

Der Verbrauch von Kupfer in der Form von Kupferchlorür beträgt bei gutartigen Erzen (mit einem Silbergehalt von 50 Zehntausendsteln) für jedes kg Silber nahezu 1 kg Kupfer. Der Verbrauch an Zink betrug bei derartigen Erzen 40 bis 55% des Silbergehaltes, an Blei 120 bis 165% des Silbergehaltes.

Nach beendigter Amalgamation wird das Fass mit kaltem Wasser gefüllt, eine Zeit lang stehen gelassen und dann 1 bis 3 Stunden lang erst in rasche und dann in langsame Rotation versetzt, um die zerstreuten Quecksilberkügelchen aus dem Quickbrei so vollständig als möglich zu vereinigen. Das Entleeren der Fässer geschieht in der nämlichen Weise, wie es bei der europäischen Fässer-Amalgamation dargelegt ist.

### 3. Reinigung des Amalgams.

Das erhaltene Amalgam enthält Kupfer aus der Kupferchlorürlauge ausgefällt. Die von Kröhnke zur Entfernung des Kupfers und Arsens zur Anwendung gebrachten Methoden beruhen:

1. auf der Reduction des Schwefelsilbers und Chlorsilbers durch Kupfer, in ähnlicher Weise wie bei der Amalgamation,

2. auf der Auflöslichkeit des Kupfers in Kupferchloridlösung und heissem Salzwasser,

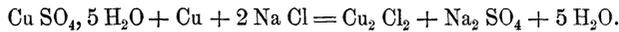
3. auf der Auflöslichkeit des Kupfers in Ammoniak bei Luftzutritt.

Ad 1. Die Entfernung des Kupfers durch Schwefelsilber und Chlorsilber lässt sich mit Hilfe gutartiger kies- und arsenfreier Erze bewirken. Das Verfahren wird ähnlich ausgeführt wie die Hauptamalgamation. Man beschickt das Fass mit Erzen, kochendem Salzwasser, etwa der Hälfte der sonst anzuwendenden Kupferchlorürlösung und je nach dem Silbergehalte des Erzes und dem Grade der Verunreinigung mit mehr oder weniger halbflüssigem Amalgam (ohne weiteren Zusatz von Zink oder Blei). Das Kupfer im Amalgam wirkt dann reducirend auf das Schwefelsilber und namentlich auf das durch Kupferchlorür gebildete oder schon vorher im Erze vorhandene Chlorsilber, indem es sich selbst in Schwefelkupfer bzw. Kupferchlorür verwandelt. Bei diesem Verfahren muss auf das richtige Verhältniss zwischen dem Silbergehalt der Erze und dem Kupfergehalt des Amalgams Rücksicht genommen werden. Bei zu hohem Kupfergehalte des Amalgams im Vergleich zum Silbergehalte des Erzes bleibt das Amalgam unrein, während bei zu niedrigem Kupfergehalte desselben Quecksilber verloren geht, indem das Chlorsilber in der Hitze ebenfalls durch das Quecksilber reducirt wird. Der hierbei entstehende Calomel wird zwar durch heisse Kochsalzlösung wieder in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber zersetzt, indess ist das Quecksilber so fein vertheilt, dass es mechanisch verloren geht, während das Quecksilberchlorid gelöst bleibt und fortgewaschen wird.

Das Verfahren hat zwar den Vortheil, dass man das Kupfer des Amalgams als Kupferchlorür wieder gewinnt, dagegen den Nachtheil, dass das richtige Verhältniss zwischen dem Kupfergehalt des Amalgams und dem Silbergehalte der Erze sehr schwer zu treffen ist.

Die Reinigung mit Kupferchlorid ist am wirksamsten und beruht auf der Lösung des Kupfers in heisser Kupferchloridlauge unter Bildung von Kupferchlorür, welches in heisser Kochsalzlauge aufgelöst wird.

Die Ausführung geschieht in kleinen rotirenden Fässern wie folgt. Man führt in das Fass das zu reinigende, mit Quecksilber halbflüssig gemachte Amalgam, kochendes Salzwasser, Kupfersulfat und etwas Schwefelsäure ein, lässt das Fass 3 bis 10 Stunden lang rasch umgehen, verdünnt mit kochendem, concentrirtem Salzwasser, lässt wiederum einige Stunden umlaufen und zieht nach erfolgter Klärung die das Kupferchlorür enthaltende Lauge zum abermaligen Gebrauche bei der Amalgamation der Erze ab. Das anzuwendende Kupfersulfat soll höchstens das Vierfache des im Amalgam enthaltenen Kupfers wiegen. (125 Th. reines Kupfersulfat lösen theoretisch 31,6 Th. Kupfer.) Der chemische Vorgang bei der Reinigung lässt sich durch die nachstehende Gleichung ausdrücken:



Durch die zugesetzte Schwefelsäure soll das durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf das Kupferchlorür gebildete Kupferoxychlorid aufgelöst werden. Auch hier ist die Bildung von Calomel bzw. von fein zertheiltem Quecksilber und Quecksilberchlorid nicht gänzlich zu vermeiden.

Die Reinigung mit Ammoniak bzw. mit Kalk und Salmiak wird nur angewendet, wenn die Quantität des Kupfers im Amalgam sehr gering ist. Bei diesem Verfahren findet zwar kein Verlust an Quecksilber statt, aber das gelöste Kupfer lässt sich nicht mehr vortheilhaft zu den übrigen Operationen verwenden. Auch hört die Wirkung des Ammoniaks auf, sobald der Sauerstoff der Luft im Fasse absorbiert ist. Bei der Erneuerung der Luft kühlt sich die Flüssigkeit im Fasse ab.

#### 4. Verarbeitung des Amalgams auf Silber.

Das flüssige Amalgam wird in einem Centrifugal-Apparat von sehr starker Construction, von 92 cm Durchmesser der rotirenden Scheibe, die mit einem 15 cm hohen Rande von durchlöcherter Eisenblech und darüber eingeklemmter Leinwand versehen ist, mit 250 Umdrehungen in der Minute von dem überschüssigen Quecksilber getrennt. Nach einer Umdrehungszeit von 5 Minuten bleibt das Amalgam trocken zurück. Dasselbe wird nun in gusseiserne, cylindrische Formen gepresst und dann in einem Glockenapparate ausgeglüht. Das erhaltene Silber wird in einem Flammofen raffinirt.

Der wirkliche Silberverlust bei dem ganzen Prozesse beträgt  $2\frac{1}{2}\%$  gegenüber der Kapellenprobe. Der Quecksilberverlust beträgt durchschnittlich  $30\%$  von dem Gewichte des ausgebrachten Silbers.

Zur Verarbeitung von 8 t Erz in 24 Stunden sind erforderlich: 2 chilenische Mühlen mit 6 Pferdekräften, zwei Schlammbehälter, zwei Amalgamirfässer, welche 8 Pferdekräfte erfordern, ein Bottich zum Verwaschen des Amalgams, ein Bottich (Tina) zum Auffangen des zerschlagenen Quecksilbers, ein Bottich nebst Dampfkessel zur Herstellung der Kupferchlorürlösung, zwei Bottiche zum Auflösen des Kupfersulfats, ein Bottich aus Cement zur Herstellung der Salzlösung nebst Dampferzeuger zum Kochen derselben.

#### Der Patio-Prozess.

Bei diesem Prozess, welcher auch als „Amerikanische Haufen-Amalgamation“ bekannt ist, werden die fein gepulverten feuchten Erze in Haufen auf das Innigste mit Kochsalz, Kupfersulfat und Quecksilber gemengt, wodurch der grösste Theil des Silbers in einfachen sowohl wie in zusammengesetzten Schwefelverbindungen des Silbers (auch Schwefelantimon- und Schwefelarsenverbindungen) in Amalgam übergeführt wird.

Das letztere wird durch Verwaschen von den Rückständen getrennt, filtrirt, gepresst und ausgeglüht.

Obwohl die Art und der Umfang der chemischen Reactionen bei dieser Art der Amalgamation noch nicht mit hinreichender Genauigkeit festgestellt sind, so ist doch als sicher anzunehmen, dass Kochsalz und Kupfersulfat sich zu Kupferchlorid und Natriumsulfat umsetzen, dass das Kupferchlorid theils in einem gewissen Maasse chlorirend auf das Silber der einfachen und zusammengesetzten Schwefelverbindungen einwirkt, theils (durch metallisches Silber, Quecksilber, Kupfer, Halbschwefelkupfer) zu Kupferchlorür reducirt wird, welcher Körper sich im Kochsalz löst und, wie bereits beim Kröhnke-Prozesse dargelegt, sowohl bei Anwesenheit von Quecksilber metallisches Silber aus den einfachen und zusammengesetzten Schwefelverbindungen desselben ausscheiden, als auch chlorirend auf das Silber derselben einwirken kann. Aus dem auf die gedachte Weise gebildeten Chlorsilber wird das Silber durch das Quecksilber unter Bildung von Quecksilberchlorür ausgeschieden. Aus einem Theile des Schwefelsilbers wird das Silber durch Quecksilber unter Bildung von Schwefelquecksilber ausgeschieden. Das auf die gedachte Weise ausgeschiedene Silber sowohl als auch das im gediegenen Zustande in den Erzen vorhandene Silber wird vom Quecksilber aufgenommen.

Der Patio-Prozess ist im Jahre 1557 durch den Bergmann Bartolomé de Medina aus Pachuca in Mexico zuerst in grösserem Maassstabe in Mexico zur Ausführung gebracht worden. Im Jahre 1571 wurde er durch Pero Fernandez de Velasco in Potosi in Peru eingeführt. (Nach einem Berichte von Luis Berrio de Montalvo an den Vicekönig von Mexico, welcher indess erst im Jahre 1643 im Druck erschien, soll Medina die Kenntniss davon, dass Silber durch Quecksilber und Kochsalz aus seinen Erzen gewonnen werden könne, aus Spanien mitgebracht haben. Und in der That war ein ähnliches Verfahren schon früher in Europa bekannt, da in dem 1540 in Venedig erschienenen Werke von Biringuccio „De la Pyrotechnica“ angegeben wird, dass Silbererze auf kaltem Wege unter Zusatz von Eisenvitriol, Grünsphn, Quecksilbersublimat, Kochsalz und Essig zu Gute gemacht werden könnten.)

Der Patio-Prozess steht in Mexico und in Süd-Amerika in Anwendung. Obwohl er lange Zeit für sich in Anspruch nimmt und mit erheblichen Quecksilber- und Silberverlusten verbunden ist, so ist die Herstellung des Amalgams doch ohne Brennstoffverbrauch und unter Verwendung von animalischer Kraft allein ausführbar. Er ist daher für manche Werke in heissen Gegenden, welche abseits vom Verkehr liegen und die Brennstoffe sehr hoch bezahlen müssen, die vortheilhafteste Methode der Silbergewinnung. Bis vor nicht langer Zeit wurden noch  $\frac{3}{4}$  von der Silbererzeugung Mexicos durch den Patio-Prozess ausgebracht. Mit der Entwicklung der Verkehrsverhältnisse und der Zufuhr billiger Brennstoffe ist der Patio-Prozess indess an manchen Orten durch die rascher verlau-

fende Pfannenamalgamation (oder beim Vorhandensein von Bleierzen durch die Verbleiung) verdrängt worden.

Die Haupterfordernisse für den Patio-Prozess sind geeignete Erze und die Zerkleinerung derselben zum feinsten Staub.

Am besten geeignet für den Prozess sind Erze, welche das Silber gediegen und in der Form von einfachen Schwefelverbindungen enthalten, aber frei von Eisen- und Kupferkies, Bournonit, Bleiglanz und Blende sind. (Der Silberglanz muss fein vertheilt in den Erzen vorhanden sein, da er andernfalls wegen seiner Ductilität beim Zerkleinern der Erze zu dünnen Plättchen ausgeplattet und hierdurch schwierig amalgamirbar wird bzw. zu Silberverlusten Anlass giebt.) Dann folgen von zusammengesetzten Silberverbindungen: dunkles Rothgüldigerz, Sprödglasserz, Polybasit. Schwieriger als das dunkle Rothgüldigerz lässt sich das lichte Rothgüldigerz nach dem Patio-Prozess verarbeiten. Silberhaltiger Arsenkies und Arsenfahlerz werden als ungeeignet für den Prozess betrachtet.

Silberhaltiger Bleiglanz, Blende und Bournonit sind nicht geeignet für den Prozess. (Zinkblende zersetzt sich mit Kupferchlorid in Zinkchlorid und Schwefelkupfer.)

Von silberhaltigen Kupfer- und Schwefelkiesen sind nur solche geeignet, welche sich nach dem Durchtränken mit Kochsalzlauge bei längerem Liegen an der Luft oxydiren.

Die natürlichen Kerate des Silbers sind durch den Patio-Prozess viel schwieriger amalgamirbar als das künstlich gebildete Chlorsilber. Besonders gilt das von Bromsilber und Jodsilber führenden Erzen. Man verarbeitet daher Erze, welche Haloidverbindungen des Silbers enthalten, nicht nach dem Patio-Prozess, sondern nach dem bereits dargelegten Cazo- oder Fondon-Prozess.

Was den Silbergehalt der Erze anbetrifft, so ist der Patio-Prozess bei einem Gehalte der Erze von 0,1% Silber in Mexico noch lohnend. Die reicheren Erze enthalten 0,3% Silber.

In manchen Fällen hat man kiesige und blendige Erze zur Erzielung einer besseren Amalgamation einer oxydirenden Röstung in Flammöfen unterworfen. Bei arsen- und antimonhaltigen Erzen ist eine solche Röstung indess zu verwerfen, weil hierbei antimon- und arsensaure, schwer amalgamirbare Silbersalze entstehen.

Wir haben nun als Haupttheile des Patio-Prozesses zu unterscheiden:

1. die Zerkleinerung der Erze,
2. die Behandlung des Erzpulvers im Patio,
3. die Trennung des Amalgams von den amalgamirten Erzen,
4. die Behandlung des Amalgams.

#### Die Zerkleinerung der Erze

zerfällt in eine vorläufige Zerkleinerung in chilenischen Mühlen, Pochwerken, auf Walzen oder Steinbrechern und in eine Verwandlung des

Erzkleins in Pulver in der Arrastra oder in chilenischen Mühlen (Hacienda de Guadalupe). In der Arrastra setzt man, falls die Erze goldhaltig sind, Quecksilber zu, um das Gold und einen Theil des im gediegenen Zustande vorhandenen Silbers auszuziehen.

Die vorläufige Zerkleinerung der Erze geschieht gewöhnlich in chilenischen Mühlen (Kollermühlen) oder in Pochwerken, seltener in Walzwerken. Auch Kugelmühlen sind für diesen Zweck geeignet.

Die älteren chilenischen Mühlen (Kollermühlen) hatten als Läufer einen cylindrischen radförmigen Granitblock von 2 m Durchmesser und 0,40 m Breite im Gewichte von 3 bis 4 t. Derselbe war durch einen horizontalen Arm mit einer stehenden Welle aus Holz verbunden, welche durch ein Maulthier bewegt wurde und dadurch die Rotation des Läufers auf einem kreisförmigen Bett (Teller) aus harten Steinen bewirkte. Die neueren chilenischen Mühlen besitzen Läufer aus Gusseisen mit Rand und Teller aus Stahl. Dieselben können sowohl durch animalische Kraft, als auch durch Wasser und Dampfkraft betrieben werden. Die Läufer derartiger Mühlen besitzen 1,65 m Durchmesser und 0,38 m Breite. Der Eisen- oder Stahlrand ist 0,10 m dick. Die Einrichtung einer neueren chilenischen Mühle ist aus Figur 535 ersichtlich. Gewöhnlich wird das Erz in diesen Mühlen trocken gemahlen. Die Pochwerke und Walzwerke werden durch Wasser oder Dampf betrieben und unterscheiden sich nicht von den gewöhnlichen Vorrichtungen dieser Art.

In Fresnillo in Mexico hat man an Stelle der Pochwerke Walzwerke mit Dampftrieb gesetzt. Die oberen Walzen sind 0,46 m lang und besitzen 0,57 m Durchmesser, während die unteren Walzen bei gleicher Länge 0,69 m Durchmesser besitzen.

Die Verwandlung des zerkleinerten Erzes in feines Pulver geschieht in der sogen. „Arrastra“, deren Einrichtung schon früher ersichtlich gemacht worden ist. Die Arbeit in der Arrastra, welche bis jetzt trotz ihres langsamen Ganges noch nicht durch andere Zerkleinerungsvorrichtungen hat ersetzt werden können, ist von der grössten Wichtigkeit für den Patio-Prozess, da das Ausbringen an Silber wesentlich von dem Grade der Zerkleinerung der Erze abhängt.

Der Boden der Arrastra hat gewöhnlich 3 bis 4 m Durchmesser und wird aus harten behauenen Steinen von 0,15 bis 0,20 m Dicke (gewöhnlich aus Quarzporphyr), welche auf die hohe Kante gestellt werden, hergestellt. Die Fugen zwischen den Steinen werden mit Cement oder Sand ausgefüllt. Ein derartiger Boden hält gegen 12 Monate. Die Einfassung des Bodens wird aus 0,15 bis 0,20 m dicken, flachen Steinen gebildet, welche gegen 0,60 m über den Boden hinausragen. In der Mitte der Arrastra wird ein grosser pyramidenförmiger Stein mit einem Bohrloch in seinem oberen Ende angebracht. In dem letzteren läuft der Zapfen einer stehenden Welle, welche mit 2 oder 4 Armen versehen ist und an ihrem oberen Ende durch einen horizontalen Balken gehalten wird. An jedem Arm sind

1 oder auch 2 Mahlsteine, welche auf dem Boden der Arrastra schleifen, die sogen. Voladoras, mit Hülfe von Riemen oder Ketten befestigt. Diese Steine bestehen aus Quarzporphyr, besitzen rechtwinklig parallelepipedische Gestalt und haben ein Gewicht von je 300 bis 600 kg. Die Befestigung derselben ist derartig, dass bei der Bewegung derselben ihr vorderer unterer Rand sich gegen 0,05 m über dem Boden der Arrastra befindet, während der hintere Theil auf dem Boden schleift. Sie halten 1 bis 3 Monate aus. Die Arrastras können durch Pferde oder Maulthiere, durch Wasserkraft oder durch Dampfkraft betrieben werden.

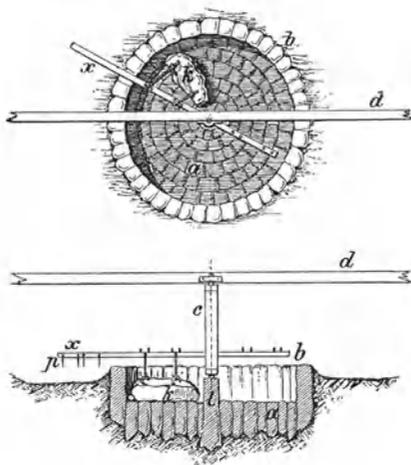


Fig. 536 und 537.

Die Einrichtung einer durch Maulthiere betriebenen älteren Arrastra ist aus den Figuren 536 und 537 ersichtlich. Der Maassstab ist wie 1:120. a sind die Bodensteine, b die Einfassungssteine der Arrastra. c ist die stehende Welle, welche durch den Stein l und den Querbalken d gehalten wird. An den 4 Querarmen derselben, von welchen die Figur nur zwei zeigt, sind mit Hülfe von Ketten die Mahlsteine k befestigt. Die Maulthiere werden bei p an dem verlängerten Querarm x angespannt. Bei den durch animalische Kraft betriebenen Arrastras beträgt die Zahl der verwendeten Maulthiere je nach der Grösse der ersteren 1 bis 6.

Eine Arrastra, welche durch ein horizontales Wasserrad betrieben wird, ist aus den Figuren 538 und 539 ersichtlich<sup>1)</sup>.

a ist das horizontal liegende Schaufelrad, welches die Arrastra c umgiebt. Dasselbe ist mit der stehenden Welle f mittelst der Arme z und der von denselben herabgehenden Stangen t verbunden. Die sämtlichen Arme sind zu diesem Zwecke über den Rand der Arrastra hinaus-

<sup>1)</sup> Engineering 1884, vol. 37, pag. 518.

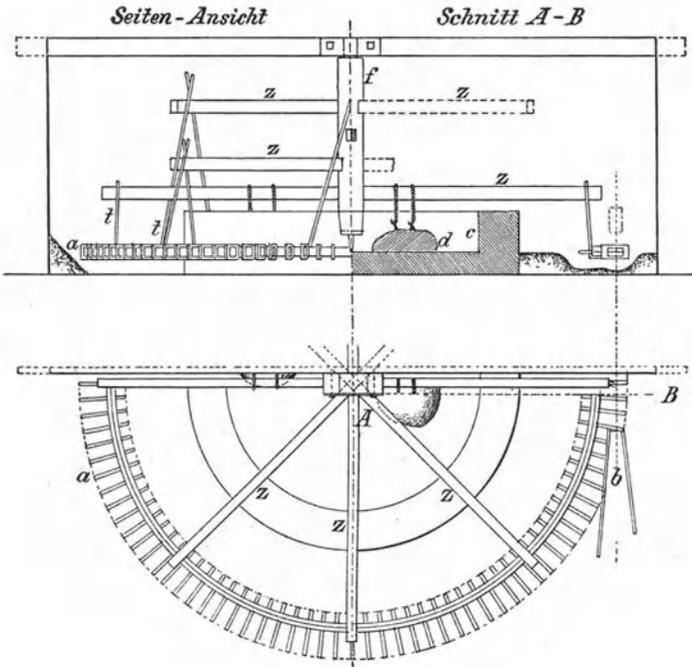


Fig. 538 und 539.

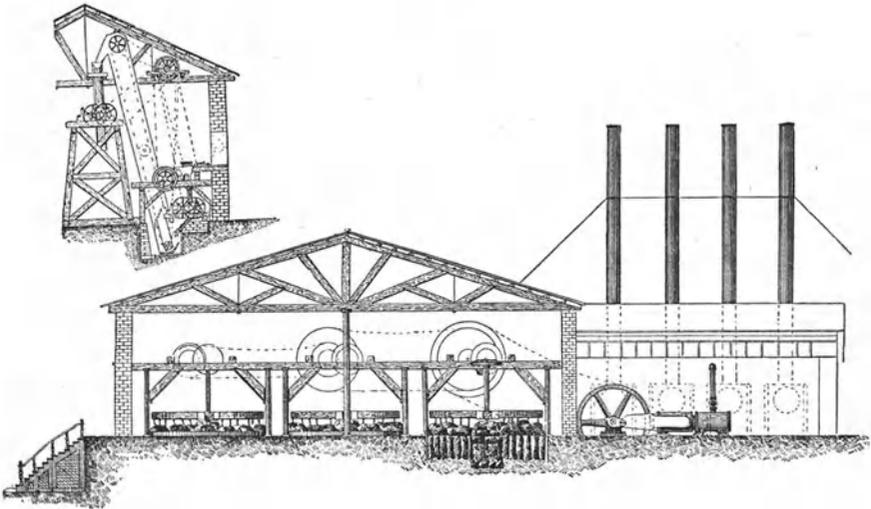


Fig. 540.

geführt. Durch das Gerinne b, welches auf je 3,5 bis 4,5 m Länge eine Neigung von 0,20 m besitzt, wird ein Wasserstrahl gegen die Schaufeln geführt. Wenn die Arrastra 3 m Durchmesser hat, so hat der Raum, welchen das Wasserrad einnimmt, bei 6 m Durchmesser und 0,6 m Breite des letzteren gegen 7 m Durchmesser. Mit Hilfe eines derartigen Rades können bei einer Arrastra von 3 m Durchmesser in 24 Stunden 400 bis 600 kg mildes Erz gepulvert werden, während von hartem Erz in 3 Tagen 700 bis 800 kg fein gemahlen werden. Derartige Räder können nur beim Vorhandensein grosser Mengen von Betriebswasser angewendet

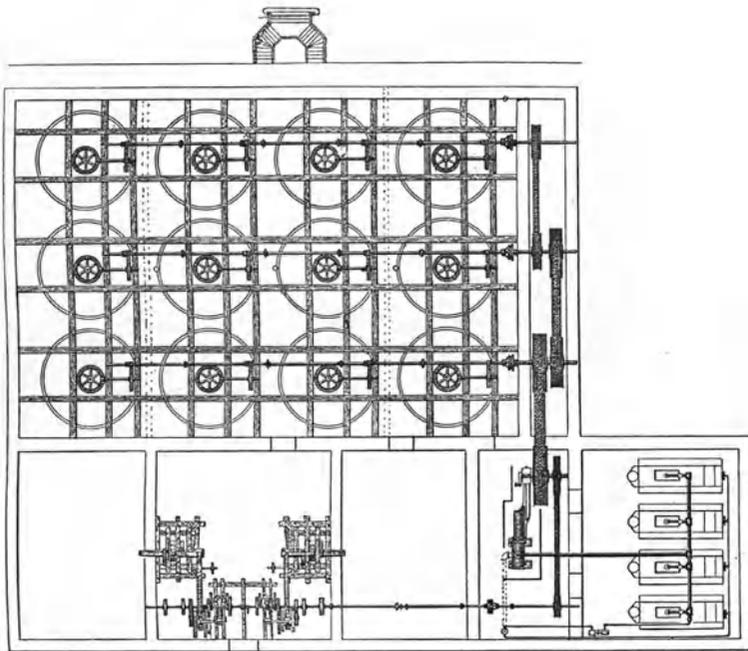


Fig. 541.

werden. Zu Chihuahua in Mexico dient ein solches Rad zum Betriebe des Pochwerks und der Arrastra.

Auch überschlächtige Wasserräder mit Uebertragung der Kraft durch hölzerne Getriebe stehen auf einigen wenigen Werken in Anwendung.

Die Einrichtung von durch Dampfkraft betriebenen Arrastras, wie sie von der Firma Fraser & Chalmers in Chicago erbaut werden, ist aus den Figuren 540 und 541 ersichtlich.

Die Arrastras haben 4 bis 7 m Durchmesser. Die Mahlsteine wiegen 5 bis 12 t und bestehen aus Granit. Als Dampfmaschinen werden Corliss-Maschinen verwendet. Eine derartige Anlage ist auf den Werken der

Edward Morrison Consolidated Mining Co. bei Zacatecas in Mexico im Betriebe.

Das Erz wird daselbst zuerst durch Steinbrecher zerkleinert, gelangt dann auf Walzen und schliesslich in die Arrastras.

Die Arrastras haben je 4 m Durchmesser. Je eine derselben erfordert 6 Pferdekräfte zum Betriebe.

Die Leistung einer derartigen Arrastra beträgt je nach dem Charakter der Erze 6 bis 10 t in 24 Stunden.

Das Mahlen in der Arrastra geschieht unter Zusatz von Wasser. 400 bis 600 kg Erz erfordern zum Feinmahlen 900 bis 1200 l Wasser. Das Einsetzen der Erze in die Arrastra erfolgt allmählich, wobei man den einzelnen Portionen soviel Wasser zusetzt, dass das Erzpulver eine breiige Beschaffenheit annimmt.

Der volle Einsatz wird zuerst bei 6 Umgängen der Mahlsteine in der Minute, welche allmählich mit zunehmender Zerkleinerung der Erze bis auf 10 vermehrt werden, so lange gemahlen, bis das Erz sich zwischen den Fingern schlammig anfühlt. Alsdann wird der erhaltene Erzschlamm aus der Arrastra herausgeholt und nach dem Amalgamirhofe (Patio) gebracht. Die Menge des in 24 Stunden von einer Arrastra mit Maulthierbetrieb gemahlten Erzes beträgt je nach der Härte des letzteren und der Grösse der Arrastra 300 bis 750 kg.

Ist in den Erzen gediegenes Silber und Gold enthalten, so wird beim Mahlen in der Arrastra Quecksilber zur Amalgamation beider Metalle zugesetzt. Das betreffende Verfahren ist bereits bei der directen Amalgamation beschrieben worden.

In seltenen Fällen wird auch das in der Arrastra gemahlene Erz vor der Amalgamation desselben einem Verwaschen unterworfen, um die Kerate von den Schwefelverbindungen zu trennen. Die ersteren werden dann dem Cazo-Prozess, die letzteren hingegen dem Patio-Prozess unterworfen.

#### Die Behandlung des Erzpulvers im Patio.

Das aus der Arrastra kommende Erz stellt einen dünnen Schlamm, lama genannt, dar. Derselbe wird zuerst auf dem Amalgamirhofe, dem sogen. Patio, zu kleineren Haufen vereinigt, um bis zu einem bestimmten Grade einzutrocknen, und dann in die Form der Amalgamirhaufen, der sogen. tortas, gebracht.

Der Patio stellt einen geräumigen Hof dar, welcher auf das Sorgfältigste gepflastert und möglichst undurchdringlich für das Quecksilber gemacht ist. Man hat zur Dichtung auch Cement und Asphalt angewendet und auch wohl den Boden des Patios aus ineinandergefügten Holzbalken hergestellt, indess ist man meistens auf eine möglichst gute Pflasterung ohne die gedachten Dichtungsmittel zurückgekommen. Nach einer Seite hat der Patio eine schwache Neigung, um das Wasser aus den Haufen abfliessen lassen zu können.

Um das Zerfliessen des auf den Patio gebrachten Erzschlammes zu verhindern, werden die Haufen desselben auf kleineren Werken mit einem Sandwall oder mit Balken umgeben, während man ihn auf grösseren Werken in kreisförmige, ummauerte Räume, die sogen. cajetes oder lamos, fliessen lässt.

Nachdem das Wasser aus dem Schlamme durch Abfliessen und Verdampfen so weit entfernt ist, dass derselbe die Consistenz eines dicken Breis angenommen hat, was nach einigen Tagen der Fall ist, werden aus demselben die eigentlichen Amalgamirhaufen, die sog. tortas (torta = Kuchen) gebildet.

Da die Erzmasse auch jetzt noch keinen hinreichenden Zusammenhang besitzt, so bedarf sie gleichfalls einer Umfassung. Die letztere bildet einen Ring aus Holzrahmen oder aus Steinen, deren Zwischenräume durch Thon (oder auch wohl Dünger) gedichtet werden. Die torta nun stellt



Fig. 542.

einen runden Kuchen aus Erzbrei von der Gestalt einer Torte dar. Die Höhe derselben schwankt zwischen 0,15 und 0,30 m, der Durchmesser je nach der Menge des zur Verfügung stehenden Erzbreis zwischen 7 und 15 m. Das Gewicht der eine torta bildenden Erze schwankt zwischen 50 und 100 t, kann aber auch bis 150 t gehen.

Ein Patio mit den tortas ist in Figur 542 dargestellt.

Spätestens 24 Stunden nach der Fertigstellung der torta beginnt die Behandlung derselben mit Reagentien. Dieselbe besteht darin, dass man in dieselbe zuerst Chlornatrium, dann Kupfersulfat enthaltende Körper, den sogen. „Magistral“, und Quecksilber einmengt. Das Quecksilber wird entweder gleichzeitig mit dem Magistral oder unmittelbar nach dem Einmengen desselben zugesetzt.

Als Chlornatrium ist möglichst reines Salz zu verwenden. An verschiedenen Orten in Mexico, an welchen der Preis des reineren Salzes zu hoch ist, verwendet man Salz, welches aus den Chlornatrium enthaltenden Absätzen inländischer Salzseen, der sogen. saltierra, durch Aus-

laugen derselben und Abdampfen der erhaltenen Lauge hergestellt ist. Das so erhaltene Salz enthält 70 bis 90% Chlornatrium und 10 bis 15% Natriumcarbonat.

Als Kupfersulfat enthaltende Körper verwendet man entweder den sogen. „Magistral“ oder in der neuesten Zeit auch reinen Kupfervitriol.

Der Magistral wird in Mexico durch Röstung von kupferhaltigem Pyrit in doppelheerdigen Flammöfen, comalillos genannt, hergestellt, wodurch ein Theil des Kupfers in Kupfersulfat verwandelt wird. Der Gehalt des Magistrals an Kupfersulfat wechselt je nach der Natur der Erze und der Sorgfalt der Röstung, wie durch die nachstehenden Analysen von armem Magistral und vom besten Magistral dargelegt wird.

	Armer Magistral	Bester Magistral
Kupfersulfat	9,03	19,00
Kupferoxyd	5,00	5,50
Eisensulfat	6,75	14,80
Eisenoxyd	18,75	25,80
Unlösl. Rückstand	60,47	34,90

In Ermangelung von geschwefelten Kupfererzen kann man Kupfersulfat durch Rösten oxydischer Kupfererze oder von Carbonaten des Kupfers mit Pyrit oder durch Behandlung derartiger Erze mit Ferrisulfat oder leicht verwitterndem Schwefelkies oder mit Aluminiumsulfat herstellen.

So wird in Chile und Peru Kupfersulfat durch Zusammenmengen eines dort natürlich vorkommenden Eisensulfats mit Kupferoxyd hergestellt. Anstatt des Magistrals hat man auch wohl gerösteten Pyrit angewendet. Das in demselben enthaltene Eisensulfat wirkt indess nur sehr unvollkommen im Vergleiche zum Kupfersulfate und lässt nahezu die Hälfte des Silbers im Erze.

Bei dem verhältnissmässig geringen Gehalte des Magistrals an Kupfersulfat hat man denselben auf vielen Werken in der neueren Zeit mit gutem Erfolge durch Kupfersulfat ersetzt.

Die Menge des Chlornatriums, welche in die Torta eingemengt wird, beträgt 2 bis 6% vom Gewichte des Erzes. Je grösser die Menge desselben ist, um so vortheilhafter verläuft die Amalgamation, da ein Ueberschuss an Chlornatrium Chlorsilber und Kupferchlorür, welche Verbindungen beim Patio-Prozess gebildet werden, in Lösung bringt. Bei Erzen mit 0,09 bis 0,10% Silber setzt man 4% Salz zu, bei Erzen mit 0,13 bis 0,23% Silber 4 $\frac{1}{2}$ %. Das Chlornatrium wird möglichst gleichmässig auf die Torta aufgestreut und dann in dieselbe eingeschaufelt. Um eine möglichst innige Berührung zwischen Salz und Erz herbeizuführen, wird die Torta nun durch Maulthiere oder Pferde durchgetreten. Die Zahl derselben beträgt je nach der Grösse der Torta 8 bis 25. Für eine 60 tons-

Torta sind 16 Maulthiere, für eine 100 tons-Torta 25 Maulthiere erforderlich<sup>1)</sup>. Der Erzbrei muss für dieses Durchtreten, das sogen. „Trituriren“, derartig beschaffen sein, dass die Thiere leicht bis auf den Boden der Torta treten und ebenso leicht ihre Füße aus derselben herausziehen können. Die durch die Tritte der Thiere gemachten Löcher dürfen sich hierbei erst nach Ablauf einiger Secunden wieder schliessen. Die Torta wird während des Tages im Zeitraum mehrerer Stunden mit mehreren Unterbrechungen durchgetreten. Sobald die Thiere sich ausruhen, wird der Haufen umgeschaufelt. Am nächsten Morgen wird die Torta nochmals mehrere Stunden lang durchgetreten und umgeschaufelt, womit das Einmengen des Salzes beendet ist. Man nennt das Durchtreten und Umschaukeln der Masse „Repaso“. Da das Durchtreten der Masse im höchsten Grade anstrengend für die Thiere ist, so hat man dasselbe auf verschiedene Weise, aber stets ohne Erfolg, zu ersetzen gesucht; beispielsweise durch belastete Räder, welche an dem Querarme einer stehenden Welle befestigt sind. Die letztere wird durch ausserhalb der Torta gehende Maulthiere bewegt. Die Räder können mit Hülfe einer Zahnstange und eines Zahnrades so verschoben werden, dass sie mit allen Theilen des Haufens in Berührung kommen.

Nach dem Einmengen des Salzes folgt das Einmengen oder „Incorporiren“ des Magistrals bzw. Kupfersulfats. Nur in seltenen Fällen werden Magistral und Quecksilber gleichzeitig eingemengt.

Die Menge des anzuwendenden Magistrals hängt von dem Gehalte desselben an Kupfersulfat und von der Natur der Erze ab. Sie schwankt gewöhnlich zwischen  $\frac{1}{2}$  und 2% vom Gewichte der Erze. Nur ausnahmsweise bei starkem Pyritgehalt (Zacatecas) geht sie bis  $6\frac{1}{2}$ %. Wird Kupfervitriol als solcher angewendet, so giebt man 0,20 bis 0,25% vom Gewichte der Erzmenge bei einem Silbergehalte der Erze von 0,09 bis 0,19%.

Der Magistral bzw. das Kupfersulfat werden mit hölzernen Schaufeln möglichst gleichmässig auf die Torta gestreut und dann in dieselbe eingeschaufelt, worauf ein Durchtreten der Masse in der gedachten Weise, ein sogen. repaso, erfolgt. Die Torta erwärmt sich hierbei in Folge der Reaction des Kupfersulfats auf das Chlornatrium, erhält eine dunklere Farbe und wird poröser.

Unmittelbar nach dem Incorporiren des Magistrals folgt auf den meisten Werken das Einmengen des Quecksilbers in die Torta. Auf einigen Werken wird auch das Quecksilber gleichzeitig mit dem Magistral incorporirt. Die Methode, nach dem Einmengen des Magistrals die Torta erst einige Tage liegen zu lassen, um der Bildung von Chlorsilber durch Kupferchlorid mehr Zeit zu lassen, und dann erst das Quecksilber einzu-

---

<sup>1)</sup> Laur, Métallurgie de l'argent au Mexique. Annales des Mines. Séries 6 vol. XX, p. 65.

mengen, hat sich nicht bewährt und ist wieder aufgegeben worden, weil das Silberausbringen ein viel geringeres war, als bei dem Einmengen des Quecksilbers unmittelbar nach dem Incorporiren des Magistral. Der Grund hiervon ist der, dass das in den Erzen vorhandene „gediegene Silber“ durch das Quecksilber allein und zwar um so vollständiger ausgezogen wird, je längere Zeit es mit demselben in Berührung bleibt, dass sich bei einem Aufeinanderwirken von Magistral und Kochsalz grosse Mengen von Kupferchlorid und Eisenchlorid bilden, welche bei einem Ueberschusse das Quecksilber in Quecksilberchlorür verwandeln, und dass die Hauptreaction in der Torta überhaupt erst nach erfolgtem Zusatze des Quecksilbers beginnt. Die eigentliche Zersetzung der Silberverbindungen soll daher erst nach dem Zusatze des Quecksilbers eintreten.

Die Menge des einzumengenden Quecksilbers beträgt im Allgemeinen 6 bis 8 kg auf je 1 kg in dem Erze der Torta enthaltenen Silbers. (In Zacatecas soll man nach Clement nur die dreifache Menge von dem Silber anwenden.) Auf manchen Werken setzt man zuerst  $\frac{2}{3}$  der Gesamtmenge des Quecksilbers zu, auf anderen Werken  $\frac{3}{4}$ , auf noch anderen Werken viel geringere Mengen als  $\frac{2}{3}$ . Der Rest der Gesamtmenge des Quecksilbers wird nach Bedürfniss zugesetzt.

Das Quecksilber wird in möglichst kleine Kügelchen vertheilt über die Torta ausgestreut. Zu diesem Zwecke geht ein Arbeiter mit einem Sacke aus Segeltuch, welcher gegen 4 bis 6 kg Quecksilber enthält, über die Torta und lässt das Quecksilber in Form eines feines Regens durch die Poren des Sackes niederfallen. Unmittelbar nach dem Zusatze des Quecksilbers wird die Torta mehrere Stunden lang durchgetreten und während der Rast der Maulthiere umgeschaufelt. Die Maulthiere, deren Zahl höchstens 8 beträgt, werden gewöhnlich zu vieren zusammengespannt und durch einen Mann, welcher in der Mitte der Torta steht, so angetrieben, dass sie alle Stellen der Torta durchtreten. Nach dem Eintreten des Quecksilbers wird ein Zusatz von Magistral oder Kupfersulfat gegeben und gleichfalls in die Torta eingetreten. Auch setzt man statt dieser Körper wohl eine heisse Lösung von Kupfersulfat zu. Die Menge dieser Zusätze hängt von dem Ermessen des Amalgamirmeisters ab. Der letztere hat sich auf Grund der mehrere Male täglich zu nehmenden Proben über den Fortgang des Processes zu unterrichten und die Menge des weiter zuzusetzenden Quecksilbers und Magistral bzw. Kupfersulfats sowie die Zahl und Dauer der nun noch folgenden Repasos zu bestimmen. Die Regel ist, die Torta täglich mehrere Male durchtreten zu lassen, damit das Silber stets eine neue Oberfläche für die Einwirkung des Quecksilbers bietet. Andernfalls würde ich das Silber mit einem Ueberzug von festem Amalgam bedecken, welcher die weitere Einwirkung des Quecksilbers auf das Silber verhindert.

Die Behandlung der Torta dauert je nach der Amalgamirbarkeit der Erze, der Art des Betriebes und der Geschicklichkeit des Amalgamir-

meisters sowie nach der Witterung 3 bis 6 Wochen, bei ungünstigen Verhältnissen aber auch einige Monate. Die Amalgamation wird als beendet angesehen, wenn die Probe ergibt, dass mindestens 75 % des Silbergehaltes der Torta ausgezogen sind.

Bei normalem Betriebe verläuft dieselbe in der ersten Zeit erheblich rascher als später. Beispielsweise ergaben die Silberproben einer Torta zu Guanaxuato in Mexico<sup>1)</sup>, dass von dem aus derselben ausgebrachten Silber nach 12 Tagen schon 92,79 % amalgamirt waren, nach 25 Tagen 97,55 %, nach 28 Tagen 99,10 % und nach 33 Tagen 100 %.

Die Proben, nach welchen der Amalgamirmeister beurtheilt, welche Reagentien in die Torta einzumengen sind und wie der Betrieb zu führen ist, werden gewöhnlich dreimal täglich von den verschiedensten Stellen des Haufens mit einem Hornlöffel genommen. Das Gewicht einer Probe beträgt gegen 250 g. Die Proben werden in einem Hornlöffel oder in thönernen Schüsseln (platillo genannt) von 0,18 m Durchmesser und 0,02 m Tiefe verwaschen. Dadurch, dass man den Waschvorrichtungen eine drehende Bewegung giebt, werden die leichteren Theile aus denselben herausgeschwemmt, während die schweren Theile sich ihren spec. Gewichten entsprechend auf dem Boden der Waschgefäße in concentrischen Ringen niedersetzen. In der Mitte des Bodens befindet sich das noch nicht angegriffene Quecksilber, dann folgt ein Ring von Amalgam (ceja), dann ein Ring von noch unzersetztem, schwarzem Sulphurete des Silbers, dann ein Ring von Pyrit und schliesslich ein Ring von zerschlagenem Quecksilber.

Erscheint das Quecksilber matt und von bleigrauer Farbe, so enthält die Torta zu viel Magistral, sie ist zu heiss (caliente). Es wird daher zu viel Kupferchlorid bzw. Eisenchlorid gebildet, wodurch Quecksilberverluste durch Bildung von Quecksilberchlorür herbeigeführt werden. In diesem Falle überlässt man entweder die Torta mehrere Tage hindurch sich selbst, oder man setzt derselben Holzasche, Kalkpulver oder pulverförmiges Cementkupfer zu. Durch Asche und Kalk werden Carbonate bzw. Hydroxyde aus dem Magistral bzw. den Chloriden niedergeschlagen, während durch Kupfer die Chloride des Kupfers und Eisens in Chlorüre verwandelt werden. In ähnlicher Weise wie Kupfer wirken auch Zink und Eisen.

Erscheint das Quecksilber stark glänzend und vollständig unangegriffen oder hat es einen Stich in das Gelbe, so verläuft der Prozess in der Torta zu langsam, „sie ist zu kalt“ (frio). Man bringt dann die Reactionen durch Durchtretenlassen der Torta oder durch Zusatz von Salz und Magistral und darauf folgendes Durchtretenlassen derselben zu der erforderlichen Lebhaftigkeit.

Bei normalem Verlauf des Prozesses muss das Amalgam,

<sup>1)</sup> Laur l. c.

limadura de plata, dünne Schuppen bilden, welche sich leicht mit den Fingern unter Ausfliessen von Quecksilber zu einer trockenen Masse, pasilla, vereinigen lassen müssen. Lässt es sich unter den Fingern vollständig in feine Tropfen zertheilen, so hat es noch nicht lange genug gewirkt und enthält zu wenig Silber. Ist es dagegen hart und krystallinisch und giebt beim Pressen zwischen den Fingern kein Quecksilber ab, so ist es zu stark (fuerte). In diesem Falle fehlt es an Quecksilber in der Torta, welches zuzusetzen ist.

Die gedachten Erscheinungen treten bei verschiedenen Erzen und an verschiedenen Orten nicht immer in gleicher Weise auf. Auch kommt es vor, dass trotz günstiger Erscheinungen der Probe der Prozess in der Torta nicht fortschreitet, in welchem Falle bei warmer Witterung häufig ein Zusatz von Salz hilft. Die sicherste Gewähr über das Fortschreiten des Prozesses giebt immer die Ermittlung des in den Erzen verbliebenen Silbergehaltes.

Die Vorgänge in der Torta werden nämlich nicht nur durch Fehler in den Mengenverhältnissen der zuzusetzenden Reagentien, sondern auch durch die Temperatur- und Witterungsverhältnisse beeinflusst. Eine hohe Temperatur befördert die Amalgamation, während niedrige Temperatur dieselbe verlangsamt und beim Heruntergehen bis zum Gefrierpunkte zum Stillstande bringen kann. Regengüsse verdünnen die in der Torta enthaltenen Salzlösungen und machen dadurch eine Erhöhung des Magistralzusatzes erforderlich.

Zur Beförderung der Amalgamation in kälteren Gegenden hat man wohl Wärme zu Hülfe genommen, indem man die Torta, nachdem ungefähr die Hälfte des Silbers derselben amalgamirt war, aus dem mit einem Dache versehenen Patio in einen Raum brachte, unter dessen Boden sich mit einer Feuerung verbundene Feuerzüge befanden. In diesem Raum (estufa) wurde die Torta drei Tage lang erwärmt und dann auf den Patio zurückgebracht, wo die Amalgamation zu Ende geführt wurde. Man erhielt hierdurch eine Erhöhung des Silberausbringens, hatte aber so hohe Quecksilberverluste, dass das Verfahren wieder aufgegeben werden musste.

Ist die Amalgamation in der Torta beendet, so giebt man zur Verflüssigung und Ansammlung des Amalgams, sowie zur Ansammlung von zerstreutem und zerschlagenem Quecksilber noch einen erheblichen Quecksilberzusatz und lässt denselben in die Torta eintreten. Darauf wird die Torta zur Ausscheidung des Amalgams und Quecksilbers aus derselben ohne Verzug verwaschen. Wenn man die Torta vor dem Verwaschen noch liegen lässt, so können noch Silberverluste durch Entstehung von sehr fein vertheiltem Silberamalgam (desecho) in Folge der Einwirkung unzersetzt geliebener Kupfersalze (Kupfersulfat)<sup>1)</sup> eintreten.

---

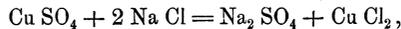
<sup>1)</sup> Egleston, Silver, Gold and Mercury I. pag. 298.

## Die chemischen Vorgänge in der Torta.

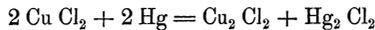
Wie schon im Anfange dieses Capitels erwähnt, sind die chemischen Vorgänge beim Patio-Prozess noch nicht mit hinreichender Sicherheit festgestellt. Es bietet sich daher hier noch ein grosses Feld für metallurgische Untersuchungen. Wenn auch auf Grund der Untersuchungen von Karsten, Boussingault<sup>1)</sup>, Grützner<sup>2)</sup>, Bowering, Uslar, Laur, Huntington und Rammelsberg<sup>3)</sup> ein wesentlicher Theil der Reactionen in der Torta ermittelt worden ist, so gehen doch die Ansichten derselben über den Verlauf und Umfang sowie über gewisse Vorgänge in der Torta auseinander. Insbesondere sind die Ansichten darüber getheilt, ob eine Bildung von Chlorsilber überhaupt in grösserem Umfange eintritt oder nicht, ob das Kupferchlorid oder das Kupferchlorür die Hauptrolle bei der Bildung des Chlorsilbers spielt, ob das aus dem Kupferchlorür entstandene Kupferoxychlorid eine wesentliche Rolle bei der Zersetzung der Erze spielt oder nicht.

Wir können als thatsächlich feststehend annehmen:

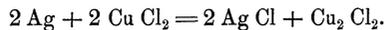
1. dass Kupfersulfat und Chlornatrium sich im Patio in Kupferchlorid und Natriumsulfat umsetzen nach der Gleichung:



2. dass Kupferchlorid durch Quecksilber sowohl als durch etwa in den Erzen enthaltenes Silber in Kupferchlorür verwandelt wird nach den Gleichungen:

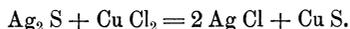


beziehungsweise



Auch durch in der Torta vorhandenes Kupfer und Halbschwefelkupfer wird Kupferchlorid in Kupferchlorür verwandelt. Kupferchlorür entsteht ferner aus Kupferoxyd und Eisenchlorür, welche Körper in der Torta vorhanden sein können.

Die Ansicht, dass bei der Einwirkung von Kupferchlorid auf Schwefelsilber Kupferchlorür entsteht, ist nach Rammelsberg's neuesten Untersuchungen nicht zutreffend. Es bildet sich bei der Einwirkung von Kupferchlorid auf Schwefelsilber ausser Chlorsilber nur Einfach-Schwefelkupfer nach der Gleichung:



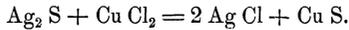
3. dass Schwefelsilber durch Kupferchlorid sowohl wie durch Kupferchlorür in Chlorsilber verwandelt wird.

<sup>1)</sup> Annal. Chim. Phys. 51, 337 (1834).

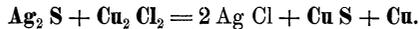
<sup>2)</sup> Grützner, Die Augustin'sche Silberextraction 1851.

<sup>3)</sup> Percy-Rommelsberg, Metallurgie des Silbers und des Goldes. Preuss. Minist.-Zeitschr. Bd. 29, S. 191.

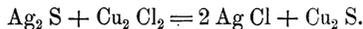
Kupferchlorid bewirkt die Verwandlung in Chlorsilber nach der eben dargelegten Gleichung:



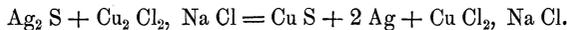
Kupferchlorür, in Kochsalz gelöst, wirkt nach den neuesten Untersuchungen von Rammelsberg auf Schwefelsilber so ein, dass Chlorsilber, Einfach-Schwefelkupfer und metallisches Kupfer entstehen nach der Gleichung:



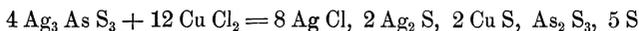
Die Ergebnisse der Untersuchungen von Rammelsberg stimmen mit denen von Boussingault überein, mit dem Unterschiede, dass Boussingault die Bildung von Halbschwefelkupfer annahm nach der Gleichung:



Nach den Untersuchungen von Laur bildet sich bei der Einwirkung von Kupferchlorür auf Schwefelsilber bei Anwesenheit von Quecksilber kein Chlorsilber, sondern es scheidet sich das Silber metallisch aus unter gleichzeitiger Bildung von Einfach-Schwefelkupfer und Kupferchlorid nach der Gleichung:



4. dass das Schwefelsilber in zusammengesetzten Schwefelverbindungen (Schwefel-Arsen-Silber- und Schwefel-Antimon-Silber-Verbindungen) durch Kupferchlorid in Chlorsilber, durch Kupferchlorür entweder in Chlorsilber oder in Chlorsilber und metallisches Silber verwandelt wird. Nach den Untersuchungen von Rammelsberg findet bei Anwendung von Kupferchlorid bei der Zersetzung von lichtem Rothgültigerz die Gleichung:

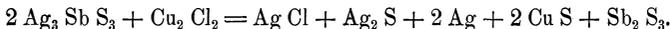


und bei der Zersetzung von dunklem Rothgültigerz die Gleichung:

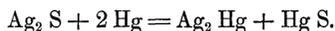


statt.

Bei der Zersetzung von dunklem Rothgültigerz durch Kupferchlorür verläuft die Zersetzung nach den Untersuchungen von Rammelsberg wie folgt:



5. dass das Schwefelsilber in einfachen sowohl wie in zusammengesetzten Verbindungen durch Quecksilber in Silber bzw. Amalgam und Schwefelquecksilber verwandelt wird nach der Gleichung:



6. dass Chlorsilber durch Quecksilber unter Ausscheidung von Silber in Quecksilberchlorür verwandelt wird nach der Gleichung:



7. dass das im gediegenen Zustande in den Erzen vorhandene Silber nur oberflächlich in Chlorsilber verwandelt und zum grössten Theile direct durch das Quecksilber aufgenommen wird.

Nach Rammelsberg (und nach Karsten und Sonneschmidt) wird durch die Einwirkung des Kupferchlorids, welches Salz aus Chlornatrium und Kupfersulfat entstanden ist, ein grosser Theil des in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen enthaltenen Schwefelsilbers, sowie ein kleiner Theil des im gediegenen Zustande vorhandenen Silbers in Chlorsilber verwandelt. Durch das Kupferchlorür, welches in Folge der Einwirkung von Quecksilber und Silber auf Kupferchlorid entsteht, wird nur ein sehr geringer Theil des Schwefelsilbers in Chlorsilber verwandelt, weil sich dieses Salz in Berührung mit der Luft sehr schnell in Oxychlorid verwandelt und in diesem Zustande keine weitere Einwirkung ausübt. Aus dem Chlorsilber wird das Silber durch das Quecksilber unter Bildung von Quecksilberchlorür ausgeschieden und durch einen weiteren Theil Quecksilber in Amalgam verwandelt.

Ein anderer erheblicher Theil des Schwefelsilbers in einfachen und zusammengesetzten Schwefelverbindungen wird durch das Quecksilber unter Ausscheidung von Silber und Bildung von Schwefelquecksilber zersetzt. Das ausgeschiedene Silber, sowie der grösste Theil des im gediegenen Zustande vorhandenen Silbers wird durch das Quecksilber in Amalgam verwandelt.

Dass nicht alles Silber durch die Einwirkung von Quecksilber auf Chlorsilber entsteht, ergibt sich daraus, dass bei einer derartigen Zerlegung auf 216 Theile Silber 400 Theile Quecksilber erforderlich sein würden, während in Wirklichkeit der gesammte Quecksilberverlust beim Patio-Prozess, einschliesslich der nicht unerheblichen mechanischen Verluste, das Anderthalbfache des gewonnenen Silbers beträgt.

Nach den Untersuchungen von Boussingault, Bowring, Uslar, Grützner und Laur gebührt nicht dem Kupferchlorid, sondern dem Kupferchlorür die Hauptrolle bei der Amalgamation im Patio.

Boussingault nimmt an, dass das Schwefelsilber in einfachen und zusammengesetzten Schwefelverbindungen durch das Kupferchlorür erst in Chlorsilber übergeführt und das letztere dann durch Quecksilber zerlegt wird, während die übrigen angeführten Metallurgen die Bildung von Chlorsilber in Abrede stellen und eine directe Ausscheidung von metallischem Silber durch das Kupferchlorür (bei Anwesenheit von Sauerstoff bzw. von metallischem Silber) annehmen.

Das Kupferchlorür bildet sich, wie oben dargelegt ist, durch Einwirkung von Quecksilber, von etwa in den Erzen vorhandenem, metallischem Silber, von Amalgamen des Kupfers, des Zinks oder durch Einwirkung dieser Metalle selbst, welche öfters in die Torta eingemengt werden, auf Kupferchlorid, ferner durch Einwirkung von Kupferchlorid auf in den Erzen etwa vorhandenes Halbschwefelkupfer, durch gegenseitige Zersetzung

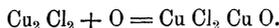
von Kupferoxyd und Eisenchlorür, welches letztere Salz durch gegenseitige Zersetzung von im Magistrale enthaltenem Ferrosulfat und von Chlornatrium entsteht.

Nach Boussingault nun sind die Vorgänge in der Torta die nachstehenden.

Beim Zusammenmengen von Salz und Magistral bildet sich Kupferchlorid, welches Salz indess in nur sehr geringem Maasse auf das Schwefelsilber einwirken kann, da es durch das Quecksilber zu Kupferchlorür reducirt wird. Das letztere löst sich in der Chlornatriumlauge auf, durchdringt die Erzmasse und verwandelt das Schwefelsilber der einfachen und zusammengesetzten Schwefelverbindungen in Chlorsilber unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkupfer bzw. nach Rammelsberg von Einfach-Schwefelkupfer und Kupfer. Das Chlorsilber löst sich in der Kochsalzlauge, aus welcher durch das Quecksilber das Silber unter Bildung von Quecksilberchlorür metallisch ausgeschieden und durch eine weitere Menge von Quecksilber amalgamirt wird.

Bowring, Uslar und Grützner nehmen an, dass das auf die oben gedachte Weise entstandene Kupferchlorür die Hauptrolle bei der Amalgamation spielt, dass eine Bildung von Chlorsilber überhaupt nicht eintritt, sondern dass das Kupferchlorür bei Anwesenheit von Sauerstoff das Silber aus dem Schwefelsilber im metallischen Zustande ausscheidet.

Nach Bowring und Uslar verbindet sich das Kupferchlorür mit dem Sauerstoff der Luft zu Kupferoxychlorid nach der Gleichung:



Das Kupferoxychlorid soll aus dem Schwefelsilber metallisches Silber unter Bildung von Kupferchlorür ausscheiden. Die weiter angegebenen Reactionen beweisen allerdings eine sehr mangelhafte Kenntniss chemischer Vorgänge, indem der Schwefel des Schwefelsilbers durch den Sauerstoff des Kupferoxychlorids zu Schwefliger Säure oxydirt werden soll, welche letztere mit einem weiteren Theile Sauerstoff und einer weiteren Menge von Kupferoxychlorid aus dem Chlornatrium Chlor entwickeln soll. Das letztere soll das Kupferchlorür wieder in Kupferchlorid verwandeln.

Nach Stölzel<sup>1)</sup> würde der Prozess, wenn man von den angeführten unmöglichen chemischen Vorgängen absieht, verlaufen wie folgt:



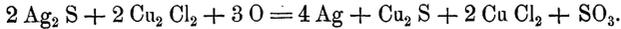
Es würde also neben Schwefelsäure Kupferchlorür entstehen, welches durch Aufnahme von Luftsauerstoff wieder in Kupferoxychlorid verwandelt würde.

Nach Grützner<sup>2)</sup> bildet sich nicht Kupferoxychlorid, sondern das

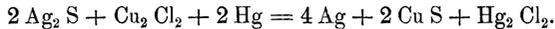
<sup>1)</sup> Metallurgie. Silber S. 1235.

<sup>2)</sup> Die Augustin'sche Silberextraction 1851.

Kupferchlorür scheidet bei Anwesenheit von Sauerstoff aus dem Schwefelsilber metallisches Silber aus unter Bildung von Halbschwefelkupfer, Kupferchlorid und Schwefelsäure nach der Gleichung:



Nach Laur scheidet Kupferchlorür aus Schwefelsilber ohne Mitwirkung von Sauerstoff, aber bei Anwesenheit von Quecksilber und Kochsalz metallisches Silber unter Bildung von Einfach-Schwefelkupfer und Quecksilberchlorür aus. Die für diesen Vorgang von Stölzel aufgestellte Gleichung ist die nachstehende:



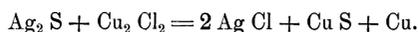
Die Ansicht von Laur über die Vorgänge in der Torta beruht auf der Thatsache, dass die Hauptreaction in der Torta erst beginnt, wenn das Quecksilber in dieselbe eingemengt worden ist, sowie auf einer Reihe von Versuchen von Laur. Durch dieselben wurde nachgewiesen, dass natürliches Schwefelsilber durch eine Lösung von Kupfersulfat und Kochsalz in Berührung mit Kupfer sowohl wie in Berührung mit Quecksilber so zerlegt wurde, dass das Silber in kurzer Zeit vollständig als Metall ausgeschieden wurde, während gleichzeitig Schwefelkupfer bzw. Schwefelkupfer und Quecksilberchlorür entstanden. Die schnelle Zersetzung des Schwefelsilbers hörte dagegen auf, wenn die Berührung desselben mit dem Kupfer oder Quecksilber aufgehoben wurde.

Das bei der Zerlegung des Schwefelsilbers gebildete Einfach-Schwefelkupfer kann durch die Einwirkung der Luft in Kupfersulfat verwandelt werden, welches letztere durch das Chlornatrium in Kupferchlorid verwandelt wird. Aus dem letzteren wird durch Quecksilber eine neue Menge Kupferchlorür gebildet. Eine Verwandlung des Kupferchlorürs in Kupferoxychlorid findet nicht statt, da das Kupferchlorür unmittelbar nach seiner Bildung auf das Schwefelsilber einwirkt.

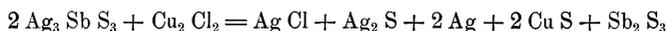
Aus den vorstehend dargelegten Ansichten über die Vorgänge in der Torta ergibt sich, 1. dass der Umfang, in welchem Kupferchlorid und Kupferchlorür an der Zerlegung der Silbererze Theil nehmen, noch nicht feststeht, 2. dass die Frage, in welchem Umfange das Silber aus den einfachen und zusammengesetzten Schwefelverbindungen desselben in Chlorsilber übergeführt wird, und in welchem Umfange es ohne vorgängige Bildung von Chlorsilber aus den gedachten Verbindungen metallisch ausgeschieden wird, zur Zeit noch unbeantwortet ist, und 3. dass über die Art der Einwirkung von Kupferoxychlorid auf die Schwefelmetalle der Torta weder Ergebnisse von Untersuchungen noch Erfahrungen vorliegen.

Nach der Ansicht des Verfassers wird zuerst Kupferchlorid aus Kochsalz und Kupfersulfat gebildet. Da dieses Salz aber sehr langsam auf die Zersetzung des Schwefelsilbers einwirkt, so dürfte dem Kupferchlorür die Hauptrolle bei der Zersetzung der Silberverbindungen zuzuschreiben

sein, was mit den Thatsachen übereinstimmt, dass die eigentliche Reaction in der Torta erst nach dem Incorporiren des Quecksilbers in dieselbe (bzw. nach der Reduction des Kupferchlorids zu Kupferchlorür durch Quecksilber) beginnt, und dass das Kupferchlorür, wie durch den Kröhnke-Prozess bekannt ist, sehr schnell zersetzend auf die Silberverbindungen einwirkt. Da sich das Kupferchlorür an der Luft ziemlich rasch in Kupferoxychlorid verwandelt, so muss es unmittelbar nach seiner Entstehung zerlegend auf die Silbererze einwirken. Nach den Untersuchungen von Rammelsberg und Boussingault wird ein Theil des Schwefelsilbers in Chlorsilber übergeführt nach der Gleichung:



Dass sich neben metallischem Silber Chlorsilber bildet, geht aus den Untersuchungen von Rammelsberg über die Einwirkung von Kupferchlorür auf dunkles Rothgültigerz hervor, welche nach der Gleichung:



verläuft. Ein Theil des Schwefelsilbers wird durch das Quecksilber zerlegt; in den Erzen vorhandenes metallisches Silber wird theils durch Kupferchlorid unter Reduction desselben zu Kupferchlorür in Chlorsilber verwandelt, theils direct vom Quecksilber amalgamirt. Das Chlorsilber wird durch Quecksilber zerlegt; das hierbei ausgeschiedene Silber wird von einem weiteren Theile Quecksilber amalgamirt.

Die Ansicht von Kröhnke, welcher auf Grund eines genauen Studiums der Vorgänge beim Patio-Prozess seinen eigenen Prozess erfand, dürfte von besonderer Bedeutung sein. Derselbe sagt in seinem neuesten Werke<sup>1)</sup> „der von mir eingeführte Amalgamationsprozess (Kröhnke-Prozess), der gerade durch eingehendes Studium des Patio-Prozesses erzeugt und entwickelt wurde, dürfte die Sache nach allen Richtungen hin völlig und endgültig entscheiden, nämlich dass die hauptsächlich wirkenden Principien in Kupferchlorür und nicht Kupferchlorid, in Salz und Quecksilber und zuweilen sogar metallischem Kupfer bestehen, dass aber von Entstehung von Schwefelsäure und (durch dieselbe und Kochsalz) Salzsäure, von Blosslegung des Silbers im metallischen Zustande durch Kupferchlorür ohne Chlorsilberbildung, von Silberchlorür pp. nicht die Rede sein kann. Die directe Einwirkung des Kupferchlorids ist nur auf metallisches Silber und Quecksilber, die es in Chlorüre verwandelt, und zwar mit ziemlicher Leichtigkeit, bemerkenswerth; die Wirkung auf die Schwefelungen von Silber, Antimon, Arsen u. s. w. ist ungemein viel schwächer als die des Kupferchlorürs, und da, wie ich gefunden habe, das gediegene,

<sup>1)</sup> Methode zur Entsilberung von Erzen. Stuttgart 1900.

natürliche, gewöhnlich in größeren Platten oder Körnchen, jedenfalls nicht in atomenfeinem Zustande vorkommende Silber sich stets auch ohne Gegenwart von Kupferchlorid ebenso gut in Fässern wie in irgend anderen Bottichen mit eisernen Kreuzen, wie sie in Copiapo in allen Etablissements existirten, amalgamiren lässt, die Einwirkung auf das Quecksilber aber Verluste desselben verursacht, so kann die Gegenwart des Kupferchlorids nur eine unerwünschte sein, die durch das weniger schädliche, aber viel kräftiger entschwefelnd wirkende, vorher bereitete Kupferchlorür in allen Fällen mit Vortheil zu ersetzen gewesen wäre. Dass bei dem Prozess das Quecksilber nicht nur eine das Silber aufsammlende und Chlorsilber reducirende Rolle spielt, sondern auch nebenbei galvanisch reducirend auf das Schwefelsilber wirkt, ist bereits gezeigt und der günstige Einfluss von gleichzeitiger Gegenwart von metallischem Kupfer, das stärker elektropositiv ist als Quecksilber, ausserdem aber auch das Kupferchlorid reduciren hilft und zwar ebenfalls unter Chlorürbildung, finden dadurch leicht ihre Erklärung. Das Kochsalz wirkt ebensowohl auflösend auf Kupfer und Silberchlorür als leitend auf die galvanische Thätigkeit.

Von Lukis (Engin. and Min. Journ. May 7. 1892) ist vorgeschlagen worden, antimon- und arsenhaltige Sulfide theilweise (bis zum Decrepitiren) zu rösten und denselben vor dem Zusatze des Quecksilbers per t Erz 1 bis  $1\frac{1}{2}$  lbs. Natriumthiosulfat zuzufügen. Hierdurch soll die Amalgamation beschleunigt werden.

#### Die Trennung des Amalgams von den amalgamirten Erzen.

Die Trennung des Amalgams und Quecksilbers von den amalgamirten Erzen geschieht durch Verwaschen der Torta in Bottichen oder Kästen. Die Bottiche, welche mit einem durch animalische Kraft betriebenen Rührwerke versehen sind, verdienen bei Weitem den Vorzug vor den Waschkästen. Dieselben sind aus Holz oder Mauerwerk hergestellt und befinden sich entweder über der Hüttensohle oder in derselben.

Man setzt der Torta die erforderliche Menge Wasser zu und lässt das Rührwerk einige Stunden lang umgehen; dann lässt man die schwereren Theile sich absetzen und entfernt die Flüssigkeit mit den leichteren Theilen der Torta durch Spundöffnungen, welche in angemessener Entfernung vom Boden des Bottichs angebracht sind, in einen zweiten und manchmal noch in einen dritten und einen vierten Bottich. Die Einrichtung eines älteren, in der Hüttensohle befindlichen Bottichs mit durch Maulthiere betriebenen Rührwerk ist aus der Figur 543 ersichtlich<sup>1)</sup>.

A ist der aus Mauerwerk hergestellte Bottich (tina), dessen Boden z aus einem einzigen Porphyrblock hergestellt ist. rr sind die an der stehenden Welle B befestigten hölzernen Rührarme; w ist die durch Maul-

<sup>1)</sup> Percy, Silver and Gold, pag. 622.

thiere bewegte Hauptwelle, welche durch das Rad *y* die Rührwellen *q* und *q*<sup>1</sup> von zwei nebeneinander befindlichen Bottichen antreibt. *m* ist der Gang für die Maulthiere, welche an den Armen *i* angespannt werden. In der Stunde werden in einem derartigen Bottich 2300 kg Masse der Torta verwaschen. Das Amalgam setzt sich auf dem Boden des Bottichs ab und wird von demselben herausgeholt.

Das Verwaschen in einer aus vier Bottichen bestehenden Anlage fand z. B. auf der Hacienda de Rocha bei Guanaxuato statt. Hier sammelte sich der grösste Theil des Amalgams im ersten Bottich<sup>1)</sup> und der noch in der Trübe verbliebene letzte Theil desselben im vierten Bottich. Die aus demselben abfliessende Trübe setzte ihren Schlamm in einem besonderen Behälter ab. Dieser Schlamm wurde verwaschen und

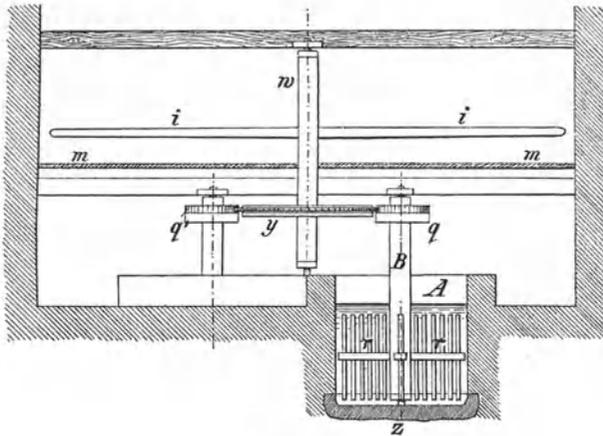


Fig. 543.

lieferte einen kiesreichen Schlich mit einem bis 3% heraufgehenden Silbergehalte. In 24 Stunden wurden 600 Quintals der Masse (1 Quintal = 46,01 kg) der Torta verwaschen. Das in den Bottichen verbliebene Amalgam war noch mit schweren Erztheilen vermengt und wurde deshalb zur Trennung von den letzteren in hölzernen Schüsseln (bateas) verwaschen, welche in einem grösseren Wasserbehälter durch einen Arbeiter in eine schüttelnde Bewegung versetzt wurden. Darauf behandelte man das Amalgam zur Entfernung der letzten Erztheilchen in einem Steintrog mit Quecksilber und wischte die auf der Oberfläche desselben sich absondernden Erztheilchen mit einem Flanelltuch ab. Dann wusch man das Amalgam so lange mit Wasser, bis die Oberfläche desselben blank erschien.

Die Einrichtung eines Waschkastens, in welchem der in denselben

<sup>1)</sup> Percy, l. c., pag. 623.

eingeführte Schlamm durch Arbeiter mit den Füßen aufgerührt wird, ist aus den Figuren 544, 545 und 546 ersichtlich. Dieser Kasten, *lavadero* genannt, 2 m lang,  $\frac{1}{2}$  m weit und 1 m tief, ist gemauert und mit Cement gefüttert. Nur die Vorderseite desselben besteht aus Holz und enthält 6 Löcher *s s s* von je 0,05 Durchmesser, welche durch Holzpflocke verschlossen werden können. Vor diesen Löchern befindet sich ein senkrechtes Gerinne *g*, durch welches die durch die gedachten Löcher abgelassenen Schlämme in ein geneigtes Gerinne *i* gelangen. Auf dem Boden desselben befinden sich mehrere mit Quecksilber gefüllte Vertiefungen *t*, in welchen das mitgerissene Quecksilber oder Amalgam aufgefangen wird.

Dieser Kasten wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt, worauf 2 Arbeiter in denselben steigen und ein dritter den Schlamm von der Pritsche *z* allmählich in den Kasten einführt. Gleichzeitig mit dem Schlamm führt

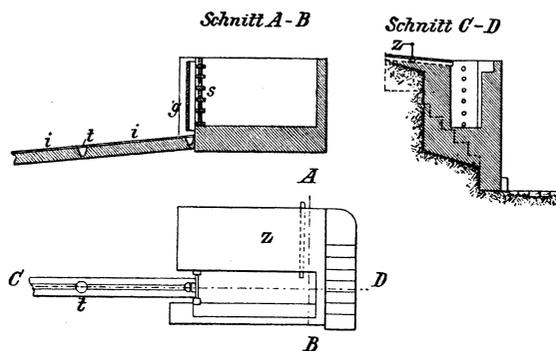


Fig. 544, 545 und 546.

man auch noch Wasser bis zum obersten Spundloch in den Kasten. Die Arbeiter halten die im Kasten befindlichen Massen mit den Füßen in steter Bewegung. Während die schwereren Theile der *Torta* auf den Boden des Kastens gelangen, lässt man die leichteren mit dem Wasser durch das oberste Spundloch ausfließen und lässt stets eine der ausgeflossenen gleichen Menge von Wasser zufließen. Die austretende Flüssigkeit fällt in dem Gerinne *g* herunter und gelangt in das Gerinne *i*, durch welches sie über die Amalgamfänger *t* in die Schlammbehälter gelangt. Von Zeit zu Zeit lässt man auch einen Theil der Flüssigkeit aus den nächst tieferen Spundlöchern ausfließen. Das Amalgam entfernt man erst nach dem Verwaschen der ganzen *Torta*, indem man den Wasserzufluss abstellt, die Spundlöcher nacheinander (von oben nach unten) öffnet und das aus denselben austretende Amalgam auffängt.

Die von dem Amalgam getrennten Theile der *Torta* enthalten gewöhnlich noch Erztheilchen, deren Silbergehalt der Amalgamation entgangen ist. Sie werden daher einem Verwaschen in gewöhnlich sehr einfachen Apparaten, den sogen. *Planillas*, unterworfen, deren Einrichtung

aus den Figuren 547 und 548 ersichtlich ist. Die Planilla stellt einen aus Mergel oder feinen Erzschlamm in einem Rahmen von Holz oder Mauerwerk geschlagenen Heerd *H* von 3,50 m Länge und 2,30 m Breite dar, an dessen unterem Ende sich ein Wasserbehälter *r* befindet. Der Erzschlamm wird am Kopfe *k* des Heerdes zu einem Haufen vereinigt. Darauf wird mit einem Hornlöffel, welcher ungefähr  $\frac{1}{4}$  l fasst, Wasser auf den Haufen gegossen. Die leichteren Theile desselben werden nach unten geführt, während die schwereren Theile liegen bleiben. Nach einiger Zeit werden die leichtesten Theile, welche sich vom Wasserbehälter an 1 m aufwärts auf dem Heerd angesammelt haben, von dem letzteren entfernt



Fig. 547.

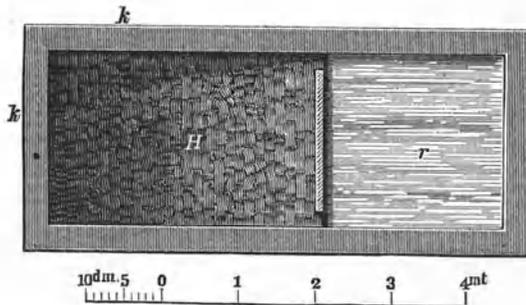


Fig. 548.

und weggeworfen, während die weiter aufwärts liegenden Theile wieder zu dem Haufen am Kopfe des Heerdes zurückgebracht werden, worauf das Verwaschen in der gedachten Weise von Neuem beginnt. Man erhält schliesslich als Ergebniss des Verwaschens einen Haufen schwarzer silberhaltiger Sulfurete, *polvillo* genannt. Dieselben werden wohl in Holzschüsseln in der Gestalt eines umgekehrten abgestumpften Kegels von 0,62 m oberem Durchmesser und 0,4 m Tiefe nochmals verwaschen, indem man unter Wasserzusatz die Massen aufrührt und sich dann absetzen lässt. Während des Absetzens zieht man das Wasser ab. Der Absatz besteht aus 3 Lagen. Die oberste Lage besteht hauptsächlich aus Sand und wird weggeworfen. Darunter befinden sich arme Sulfurete, *colas* genannt, welche geröstet und dann einer neuen *Torta* zugesetzt werden. Die unterste Lage wird durch silberreiche Sulfurete und eine kleine Menge von Amalgam gebildet. Die silberreichen Sulfurete werden an geeigneten

Orten auf trockenem Wege verarbeitet. Gold- und silber- sowie gleichzeitig kupferhaltige Pyrite, welche man beim Verwaschen erhält, werden wohl geröstet und als Magistral benutzt.

Die von den Planillas abfliessende Trübe hat man auf einigen Werken auf Rundheerden verwaschen und auf denselben noch einen Schlich, welcher bis 0,2% Silber enthielt, erhalten.

Auf einigen Werken in Mexico hat man in der neueren Zeit die Amalgamations-Rückstände chlorirend geröstet, das gebildete Chlorsilber durch Thiosulfate von Calcium oder Natrium ausgezogen und aus den erhaltenen Laugen das Silber durch Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium als Schwefelsilber ausgefällt.

#### Die Behandlung des Amalgams.

Das Amalgam wird in an einem eisernen Ringe aufgehängte, nach unten spitz zulaufende Säcke aus Segeltuch (manga) gefüllt. Unter den Säcken befindet sich ein Behälter zur Aufnahme des durch dieselben hindurchtröpfelnden Quecksilbers. Nachdem es einige Stunden gegangen hat, ist es zum Ausglühen fertig.

Früher wurde es auf den meisten Werken in eiserne Formen geschlagen, aus welchen es als Kuchen (bolos) in der Gestalt von Kreissectoren hervorging. Darauf wurde es in den später zu betrachtenden Glockenöfen ausgeglüht.

In der neueren Zeit wird es in eiserne Quecksilberflaschen, aus welchen der Boden ausgebrochen ist, gepresst und in denselben, wie später dargelegt wird, ausgeglüht.

Die Quecksilberverluste beim Patio-Prozess sind theils chemischer, theils mechanischer Natur. Die chemischen Verluste hängen hauptsächlich von der Zusammensetzung und den Beimengungen der Erze ab. Sie werden um so geringer sein, je mehr Silber in gediegenem Zustande in den Erzen vorhanden ist. Der Gesamt-Quecksilberverlust einschliesslich des verhältnissmässig geringen Verlustes beim Ausglühen des Amalgams hat auf den verschiedenen Werken für 1 kg ausgebrachten Silbers zwischen 0,87 und 4 kg geschwankt. Im grossen Durchschnitt kann man ihn zu 1,5 G.-Th. Quecksilber auf 1 G.-Th. ausgebrachten Silbers annehmen. Beispielsweise betrug derselbe nach Laur auf den Hütten von Quebradillas und La Granja bei Zacatecas 1,43 Th. auf 1 Th. Silber, zu Guanaxuato 1,62, nach Silliman auf der Hacienda nueva bei Fresnillo im Staate Zacatecas 1,65 Th., nach Stetefeldt auf der Hacienda Saucedá bei Zacatecas 1,62 Th.

Das Ausbringen an Silber beträgt im grossen Durchschnitt 75 bis 80% von dem durch die Probe ermittelten Gehalte der Erze. Bei zinkblendehaltigen Erzen beträgt es gegen 70% und kann bei Erzen, welche Schwefelarsen- und Schwefelantimonverbindungen enthalten, auf 60% heruntergehen.

Als Beispiel für den Patio-Prozess sei das grösste Werk in Mexico, die Hacienda Nueva bei Fresnillo im Staate Zacatecas angeführt<sup>1)</sup>. Dasselbe enthält 12 Stempelpochwerke, 314 Arrastras, Stallungen für 1500 Maulthiere und einen Patio für 64 Tortas von je 12,7 m Durchmesser. Das wöchentlich verarbeitete Erzquantum beträgt 900 t. Von 1853 bis 1862 wurden 452 264 t Erze verarbeitet und daraus 1 096 281 Mark Silber (1 Mark = 248,83 g) im Werthe von 9 825 598 Dollars gewonnen. An Kochsalz wurden 6%, an Magistral 1,75% vom Gewichte des verarbeiteten Erzes verbraucht. Der Quecksilberverlust betrug 1,65 G.-Th. auf 1 Th. ausgebrachtes Silber. Der durchschnittliche Silberverlust betrug 19,48% (80,52% Ausbringen).

Zu Huantla (Morelos) in Mexico werden die Abgänge von aufbereiteten Erzen dem Patio-Prozess unterworfen. Die 98 Unzen Silber per t enthaltenden Erze werden auf Frue Vanners verwaschen und liefern 8% ihres Gewichtes an Schlichen mit 720 Unzen Silber per t und Tailings mit 40 Unzen Silber per t. Die letzteren werden einem modificirten Patio-Prozess unterworfen, wodurch 90% ihres Silbergehaltes amalgamirt werden. Die Amalgamations-Rückstände enthalten unter 4 Unzen Silber per t. Das Gesamt-Ausbringen an Silber durch diesen combinirten Prozess beträgt 96%<sup>2)</sup>.

Ausser in Mexico steht der Patio-Prozess noch in Süd-Amerika (Peru, Chile, Bolivia) in Anwendung.

In Peru steht er in ausgedehntem Maasse für ärmere Erze in Anwendung. Die oxydischen Erze werden in der nämlichen Weise behandelt wie in Mexico. Die Haufen enthalten gewöhnlich 50 bis 100 t Erz. Die sulfidischen Erze, welche viel Fahlerz und Zinkblende enthalten, werden zuerst in kleinen Flammöfen geröstet. Man setzt bei der Amalgamation keinen Magistral zu, weil durch die Röstung eine hinreichende Menge von Kupfersulfat gebildet wird.<sup>3)</sup>

In Chile ist der Patio-Prozess zur Zeit fast überall durch den Kröhnken-Prozess verdrängt worden.

In Bolivia steht er am Cerro de Pasco und in Potosi in Anwendung.

In Potosi werden die sulfidischen Erze vor der Amalgamation oxydierend geröstet. Die Tortas enthalten nur  $2\frac{1}{2}$  t Erz und werden durch Menschen durchgetreten. Zur Verminderung des Quecksilberverlustes setzt man eine gewisse Menge Zinn-Amalgam zu.

### **Der Washoe-Prozess oder der nasse Prozess der Pfannen-Amalgamation.**

Bei diesem Prozesse werden die durch Steinbrecher vorgebrochenen und dann in Nass-Pochwerken zerkleinerten Erze in mit Reib- bzw. Rühr-

<sup>1)</sup> Engineering and Mining Journal 1883, pag. 394.

<sup>2)</sup> Collins, l. c., p. 133.

<sup>3)</sup> Collins, l. c., S. 59.

vorrichtungen versehenen Gefässen aus Eisen von der Gestalt niedriger Cylinder oder abgestumpfter Kegel, den sogen. „Pfannen“ (pans), mit Quecksilber und geringen Mengen von Kupfervitriol und Kochsalz in der Wärme auf das Innigste zusammengerieben bzw. zusammengemengt, wodurch der grösste Theil des in den Erzen im gediegenen Zustande, als Chlorsilber und als Schwefelsilber enthaltenen Silbers in Amalgam übergeführt wird. Zusammengesetzte, Antimon und Arsen enthaltende Schwefelverbindungen sind nicht für den Prozess geeignet und dürfen daher nur in geringer Menge in den Erzen vorhanden sein.

Das erhaltene Amalgam wird in besonderen Waschapparaten (settler) von den Rückständen getrennt, filtrirt, gepresst und ausgeglüht.

In den Pfannen wird das gepochte, mit Wasser zu einem Brei von der erforderlichen Consistenz angemengte Erz zuerst mit Hülfe der eisernen Reib- und Rührwerke zum feinsten Pulver zerrieben und dann unter fortwährendem Umrühren und Erhitzen durch Wasserdampf der Einwirkung der Reagentien überlassen.

Als Reagentien wirken in erster Linie Eisen und Quecksilber, in untergeordnetem Maasse Kupfersulfat und Kochsalz. Das Eisen gelangt theils schon beim Pochen der Erze in dieselben, theils wird es durch die Pfannen und Rührwerke geliefert.

Das Wesen des Prozesses besteht nun darin, dass aus dem Schwefelsilber das Silber durch das Quecksilber in Gegenwart von Eisen ausgeschieden wird, dass Chlorsilber durch Eisen und Quecksilber unter Ausscheidung von Silber zerlegt wird, und dass aus dem entstandenen Quecksilberchlorür das Quecksilber durch das Eisen wieder ausgeschieden wird. Das auf die gedachte Art ausgeschiedene Silber sowie das im gediegenen Zustande in den Erzen enthaltene Silber wird vom Quecksilber aufgenommen.

Aus den in geringer Menge zugesetzten Reagentien — Kupfersulfat und Kochsalz — bildet sich Kupferchlorid, welches Salz durch das Eisen zu Kupferchlorür reducirt wird und dann in der nämlichen Weise aus Schwefelsilber und besonders aus etwa vorhandenen zusammengesetzten Schwefelverbindungen des Silbers (Schwefel-Arsen-Antimonverbindungen) Silber ausscheidet, wie es beim Kröhnke-Prozess und beim Patio-Prozess dargelegt ist.

Das Pochen der Erze geschieht auf Nass-Pochwerken, weshalb der in Rede stehende Prozess auch der nasse Prozess (wet process) der Pfannen-Amalgamation genannt wird im Gegensatze zum trockenen Prozesse der Pfannen-Amalgamation (dry process), bei welchem die Erze trocken gepocht werden, weil der Amalgamation derselben in Pfannen wegen der widerspenstigen (refractory) Natur der Erze eine chlorirende Röstung derselben vorausgehen muss.

Ausser dem Namen „Nasser Prozess“ führt die gedachte Art der

Amalgamation den Namen „Washoe-Prozess“ nach dem Washoe-Districte in Nevada, in welchem er zuerst (1861) ausgeführt wurde. In diesem Districte wurde 1859 von Goldsuchern, unter welchen der hervorragendste Comstock war, der berühmte 6700 m lange und 20 bis 200 m mächtige Comstock-Gang entdeckt, welcher lange Zeit hindurch die bedeutendste Silbererzlagerstätte der Welt war. Für die Zugutemachung der Erze dieses Ganges, welche hauptsächlich Schwefelsilber neben gediegenem Silber und Gold führten, wurden je nach ihrem Silber- und Goldgehalte und ihren Beimengungen zwei Arten der Amalgamation eingeführt. Für die reicheren Erze, welche grössere Mengen von Kiesen, Blei- und Zinkerzen führten, wurde die chlorirende Röstung mit nachfolgender Amalgamation in Fässern, wie sie in Freiberg früher in Anwendung stand, eingeführt. Die übrigen Erze wurden ohne vorgängige Röstung in Pfannen amalgamirt. Die erstere Art der Zugutemachung wurde später verworfen und an deren Stelle ebenfalls die Pfannen-Amalgamation ohne vorgängige Röstung gesetzt.

Der Washoe-Prozess hat sich im Laufe der Zeit auf den Werken zur Verarbeitung der Comstock-Erze im Washoe-District und später auf anderen Werken in den Vereinigten Staaten (Montana, Colorado) zu einer hohen Stufe der Vollkommenheit entwickelt.

Mit dem vorgeschrittenen Abbau der Erze des Comstock-Ganges ist er auf den betreffenden Werken theilweise zum Erliegen gekommen.

Gegenwärtig versucht man aus den Halden sowie aus einem Theile der gefördertten Erze silberhaltige Schliche zu gewinnen und verkauft dieselben an Schmelzwerke. Die Zerkleinerung geschieht durch den Apparat von Kinkead, das Verwaschen auf Frue vanners. Der Kinkead'sche Apparat stellt einen eisernen Trog dar, in welchem ein den ganzen Boden desselben bedeckender hohler Stenpel, welcher durch einen Kurbelarm mit einer Welle verbunden ist, in drehend-wiegender Bewegung erhalten wird. Die zu zerkleinernden Massen werden durch den hohlen Stenpel selbst zugeführt. Das Aufgeben derselben geschieht durch seitliche Oeffnungen des Stenpels. Die Pochtrübe fliesst durch seitliche Oeffnungen des Troges aus. Die Leistung eines derartigen Apparates beträgt 10 t in 24 Stunden bei 2 P.S. Kraftverbrauch. (Die californischen Pochwerke leisten mit 2 P.S. nur 5 bis 6 t in 24 Stunden.) Nach dem Engin. and Min. Journal 1900, S. 660 sind die Versuche mit diesem Apparate in Verbindung mit dem Verwaschen der zerkleinerten Massen sehr günstig ausgefallen. Es ist daher möglich, dass der Washoe-Prozess durch dieselben ernstlich gefährdet wird.

Die Hauptwerke im Washoe-District waren Consolidated Virginia Mill und die California Mill bei Virginia City.

Bedingung für den Washoe-Prozess ist die Abwesenheit grösserer Mengen von Schwefelarsen- und Schwefelantimon-Verbindungen des Silbers, sowie grössere Mengen von Bleiglanz und Zink-

blende. Kleinere Mengen von zusammengesetzten Schwefelverbindungen des Silbers werden durch das aus den zugesetzten Reagentien gebildete Kupferchlorür zerlegt. Auch werden Bleiglanz und Blende durch dieses Salz zersetzt.

Die Erze des Comstock-Ganges enthalten: Gediegen Gold und Silber sowie Silberglanz, in geringen Mengen Polybasit, Sprödglasserz, Rothgültigerz, ferner Quarz, Bleiglanz, Zirkblende, Pyrit, Kupferkies, Eisenoxyd, Manganoxyde, Sulfate und Carbonate von Kalk, Magnesia, Kupfer und Blei. Der Gehalt an Silber beträgt: 0,05 bis 2,786%, an Gold: 0,001 bis 0,57%.

Der allgemeine Gang des Washoe-Prozesses ist der nachstehende. Die Erze werden in Steinbrechern vorgebrochen und dann in Nass-Pochwerken gepocht. Die Pochtrübe mit dem feingepochten Erz durchfließt eine Reihe von Sümpfen, in welchen der bei Weitem grösste Theil desselben niedergeschlagen wird. Die durch die abfließende Trübe mitgeführten Erztheilchen (2 bis 10% vom ursprünglichen Haufwerk) werden häufig noch in grossen Schlammbehältern aufgefangen und mit dem übrigen Pochgut gemeinschaftlich verarbeitet. Aus den Sümpfen wird das fein gepochte Erz ausgeschlagen und dann in die Pfannen gebracht, wo es zuerst fein gerieben und dann unter Zusatz von Quecksilber und Reagentien amalgamirt wird. Nach beendigter Amalgamation wird der mit Wasser verdünnte Inhalt der Pfannen in mit Rührwerken versehene Bottiche, die sogen. settler, entleert, in welchen, soweit es nicht bereits in den Pfannen geschehen ist, das Amalgam durch Verwaschen von den Erzurückständen getrennt wird. Die Erzurückstände werden zur Ausscheidung der letzten Amalgamtheilchen und von unzersetzten Erzen auf einigen Werken noch in weitere, mit Rührwerk versehene Waschbottiche, die sogen. Agitatoren, geführt.

Die aus den Settlern bzw. aus den Agitatoren austretenden Rückstände, die sogen. tailings, werden zur Ausgewinnung der noch in ihnen enthaltenen schwereren Erztheile über breite, schwach geneigte und sehr lange Plannenherde oder auch wohl durch lange, in kurzen Zwischenräumen mit schlitzförmigen Vertiefungen versehene Gerinne geleitet oder auf besonderen Concentrations-Vorrichtungen verarbeitet.

Das in den Pfannen und Settlern erhaltene Amalgam wird in Spitzbeuteln aus Segeltuch durch Filtriren von dem überschüssigen Quecksilber befreit und dann in liegenden gusseisernen Retorten der Destillation unterworfen.

Das noch durch verschiedene Gegenstände verunreinigte Amalgam, wie es sich in den Pfannen festsetzt und bei der Reinigung derselben gewonnen wird, sowie das sonstige harte Amalgam aus den Pfannen und Settlern wird unter Zusatz von Quecksilber und Wasser in kleineren, mit Rührwerk versehenen cylindrischen Gefässen aus Eisen, den sogen. clean-up pans (Reinigungspfannen), mehrere Stunden lang durchgerührt und

dann, nachdem es durch diese Behandlung hinreichend flüssig und rein geworden ist, der Filtration in der gedachten Weise unterworfen.

Die Anlagen zur Ausführung des Washoe-Prozesses werden, wenn möglich, so eingerichtet, dass die einzelnen Apparate, der Reihenfolge der Operationen entsprechend, unter einander angeordnet sind, so dass ein Rücktransport nicht stattfindet.

Wir haben nun zu unterscheiden:

1. das Zerkleinern der Erze,
2. die Behandlung des Erzpulvers in der Pfanne,
3. die Trennung des Amalgams von den amalgirten Erzen,
4. die Behandlung des Amalgams,
5. die Behandlung der amalgirten Erze.

#### Die Zerkleinerung der Erze.

Die von den Gruben angelieferten Erze werden auf ein Rätter gebracht. Der Durchfall kommt direct zu den Pochwerken, während die größeren Stücke erst in Steinbrechern vorgebrochen werden. Die am häufigsten angewendeten Steinbrecher sind die von Blake. Die Steinbrecher von Dodge werden verhältnissmässig selten angewendet. Ein einziger Blake'scher Steinbrecher genügt für ein Pochwerk von 60 Stempeln.

Die Pochwerke, welche beim Washoe-Prozess angewendet werden, sind in Californien erfunden worden und als „Californische Pochwerke“ bekannt.

Die Pochstempel derselben sind Stangen aus rundem, abgedrehtem Schmiedeeisen und rotiren während des Betriebes. Der Pochtrog besteht aus Gusseisen und ist in einem Stück gegossen. Pochschuhe und Pochsole bestehen aus hartem, weissem Gusseisen, in der neuesten Zeit auch aus Stahl. Die Siebe zum Austragen des Pochgutes bestehen aus gelochtem Eisenblech oder Stahlblech und sind an einer langen Seite oder auch wohl an beiden langen Seiten des Pochtroges angebracht. Je fünf Stempel sind gewöhnlich zu einer Batterie vereinigt. Die Führung derselben geschieht durch Holzbüchsen, von welchen eine Reihe am oberen Ende und eine Reihe in der Mitte des Pochgerüsts angebracht ist. Das Aufgeben der Erze geschieht gewöhnlich selbstthätig durch Vorrichtungen, welche von den Stempeln aus in eine schüttelnde Bewegung versetzt werden.

Die Einrichtung eines derartigen Pochwerks ist aus den Figuren 549 und 550 ersichtlich.

a ist das aus starken Holzbalken zusammengesetzte Fundament; p ist der in einem Stück aus Gusseisen hergestellte Pochtrog, in welchem sich die Pochsole t (die) befindet. i ist die Oeffnung zum Eintragen der Erze. Das Austragen der Pochtrübe geschieht an den beiden langen

Seiten des Pochtroges durch Siebe  $x$ , welche durch Keile  $k$  festgehalten werden.  $y$  ist der durch die Holzbüchsen  $ll$  geführte Pochschaft. Am unteren Ende desselben befindet sich ein Eisencylinder (head), in welchem der Pochschuh  $s$  befestigt ist.  $u$   $u$  sind die an der Pochwelle angebrachten Heblinge (cams). Dieselben heben die mit den Pochschäften verbundenen Eisencylinder  $v$  (tappets) und damit die Pochstempel.  $FF$  sind um die Welle  $o$  drehbare Finger, welche so gedreht werden können, dass ihre

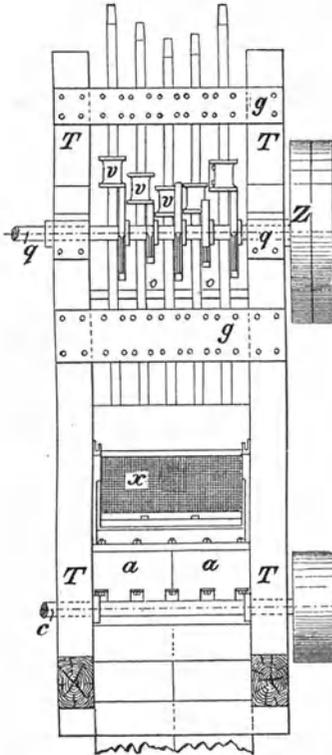


Fig. 549.

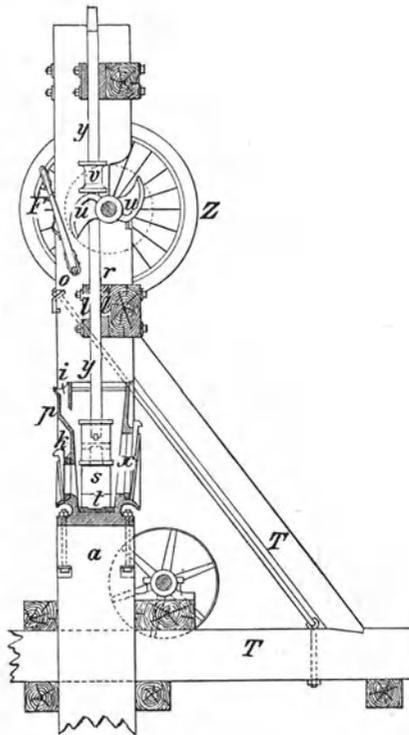


Fig. 550.

Spitze unter die Cylinder  $v$  greift und dadurch den Pochstempel ausserhalb des Angriffsbereichs des Heblings bringt, wie es bei Reparaturen erforderlich ist.  $q$  ist die Pochwelle mit der Riemscheibe  $Z$ , welche von der Welle  $c$  aus angetrieben wird.  $TT$  sind Theile des Pochgerüsts.  $gg$  sind Holzbalken, welche zur Unterstützung des Pochgerüsts und der an sie angeschraubten hölzernen Führungsbüchsen dienen.

Die perspectivische Ansicht eines Pochwerks für den Washoe-Prozess ist aus der Figur 551 ersichtlich.

Was nun die Haupttheile des Pochwerks anbetrifft, so besteht

das Fundament der Batterie aus senkrecht stehenden schweren Holzbalken, welche durch Schrauben verbunden sind. Die Länge dieser Balken beträgt je nach der Natur des Bodens und der Höhe, in welcher die Pochtrübe ausgetragen werden soll, 1,8 bis 3,6 m. Ihre Dicke beträgt 0,76 m im Quadrat. (Auf der Consolidated Virginia silver mill betrug die Länge 3,6 m, die Dicke 0,76 m im Quadrat.)

Der auf die Fundamentbalken aufgeschraubte Pochtrog (mortar) besteht ganz aus Gusseisen und hat eine Länge und Höhe von 1,2 bis 1,5 m und an der Stelle, an welcher die Pochsohlen angebracht werden,

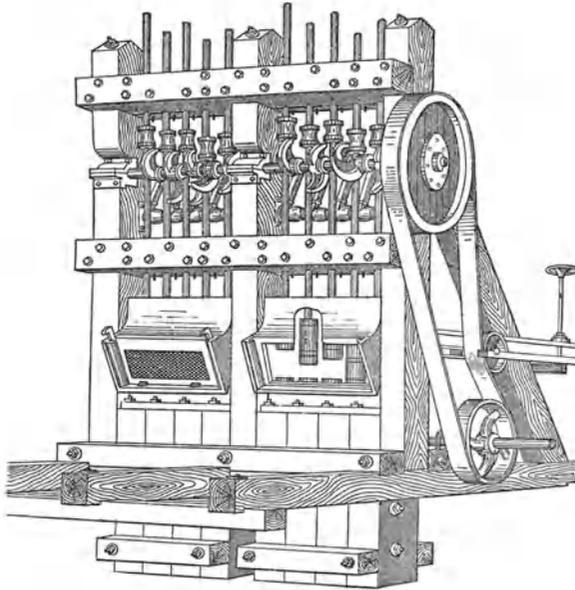


Fig. 551.

eine lichte Weite von 0,304 m. Die Eintrageöffnung für die Erze bildet einen Spalt von 0,076 bis 0,101 m Weite, welcher nahezu die Länge des Pochtroges besitzt.

Wird die Pochtrübe nur an einer langen Seite des Pochtroges ausgetragen, so liegt die Austrageöffnung der Eintrageöffnung gegenüber an der hinteren Seite des Pochtroges. Beim Austragen an den beiden langen Seiten des Pochtroges, wodurch die Leistungsfähigkeit des Pochwerks erhöht wird, befindet sie sich über der Austrageöffnung an der hinteren Seite des Pochtroges.

Die Austrageöffnungen sind nahezu so lang wie der Pochtrog und besitzen eine Höhe von 0,304 bis 0,457 m. Die Siebe, welche die Austrageöffnungen verschliessen, sind in Holzrahmen eingelassen, welche ihrerseits durch Keile aus Schmiedeeisen in ihrer Lage gehalten werden. Ein

Pochtrog mit zwei Austrageöffnungen ist aus der Fig. 552 ersichtlich. Es sind hier *r* die hölzernen Siebrahmen mit den geneigten Sieben, *k* die Keile aus Schmiedeeisen zum Halten der Siebrahmen. *e* ist die Eintrageöffnung.

Die Siebe aus gelochtem Eisenblech zieht man wegen ihrer grösseren Haltbarkeit den Sieben aus Drahtgeflecht (beim Washoe-Prozess) vor. Die Lochweite beträgt 0,1 bis 0,6 mm.

Für jeden Stempel wird als Pochsohle ein Cylinder aus hartem, zähem, weissem Gusseisen, „die“ genannt, in den Pochtrog eingesetzt. Um das Einsetzen auf die Sohle des Pochtroges zu erleichtern, ist dieser

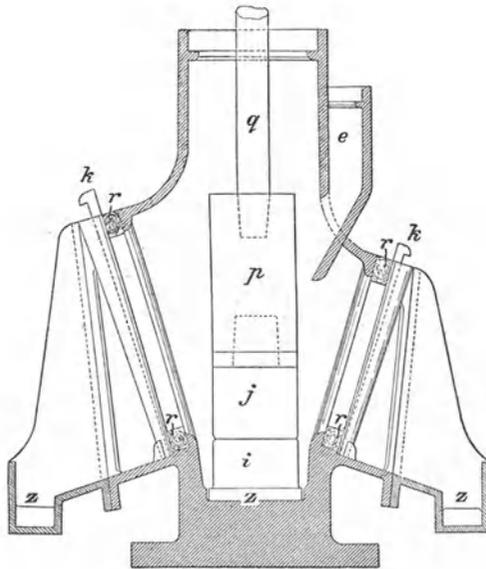


Fig. 552.

Cylinder mit einer angegossenen, an den Ecken abgestumpften Fussplatte versehen. Der Cylinder ist mit der Bodenplatte 0,10 bis 0,15 m hoch und hat den Durchmesser des Pochschuhs (0,20 bis 0,25 m). In Fig. 552 ist *i* der Cylinder und *z* die Bodenplatte desselben.

Der Schaft des Pochstempels stellt eine runde abgedrehte Stange aus Schmiedeeisen von 0,076 m bis 0,12 m Durchmesser und 3,048 bis 0,36 m Höhe dar. Derselbe ist an seinem unteren Ende in einen Cylinder aus zähem Gusseisen von 0,203 bis 0,25 m Durchmesser und 0,38 bis 0,50 m Höhe, head, boss oder socket genannt, eingelassen. In der unteren Hälfte dieses Cylinders, dessen Einrichtung aus den Figuren 553 und 554 hervorgeht, ist der Pochschuh so befestigt, dass er herausgenommen werden kann. *g* sind um den Cylinder an seinem oberen und unteren Ende herumgelegte Ringe aus Schmiedeeisen.

Der Pochschuh, Fig. 555, wird aus weissem Gusseisen oder aus Stahl hergestellt und besteht aus dem eigentlichen Schuh *s* und dem conischen Theile *u*, welcher letztere in eine entsprechende Oeffnung des gedachten Cylinders hineinpasst. Der eigentliche Schuh hat 0,203 bis 0,304 m Durchmesser und ist 0,127 bis 0,152 m hoch. Sobald die Höhe desselben durch Abnutzung des Eisens auf 0,0254 m heruntergegangen ist, wird er ausgewechselt. Das ursprüngliche Gewicht desselben beträgt 45 bis 80 kg.

Die Befestigung des Schuhs in dem Haupt (head) geschieht mit Hilfe von Holzplättchen. Dieselben werden um den Conus herumgelegt und durch einen Faden an demselben befestigt. Darauf wird der Conus in die entsprechende Oeffnung des Hauptes eingetrieben. Beim Nasspochen schwellen die Holzbrettchen auf und sichern so einen festen Anschluss des Pochschuhs an das Pochhaupt.

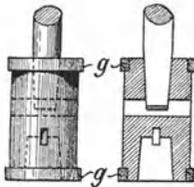


Fig. 553.



Fig. 554.

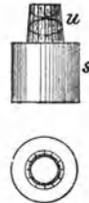


Fig. 555.

Die Cylinder, an welche die Heblinge angreifen, die sogen. tappets, bestehen aus Gusseisen und besitzen einen gebohrten Durchgang für den Pochschaft. Sie werden an dem letzteren mit Hilfe von Keilen, welche in entsprechende Nuthen passen, befestigt.

Die Heblinge besitzen 2 Arme und werden aus zähem Gusseisen hergestellt. Die Gestalt derselben sowie der Angriff auf die tappets geht aus den Figuren 556 und 557 hervor. Sie heben und drehen die Stempel gleichzeitig. *a* sind die tappets, *c* die Heblinge; *d* ist die Pochwelle.

Das Einführen der Erze in den Pochtrog geschieht durch selbstthätige Aufbevorrichtungen. Eine der am häufigsten angewendeten Vorrichtungen dieser Art ist die in der Figur 558 abgebildete von Tulloch (Tulloch's ore feeder). Dieselbe besteht aus einem Schütteltrog *B*, über welchem sich der Aufgebetrichter *A* befindet. Der Schütteltrog wird durch die an der Schüttelwelle *D* befestigte Stange *E* in eine schüttelnde Bewegung versetzt. Die Schüttelwelle erhält ihre Bewegung durch die Stange *J*, welche durch den zweiarmigen Hebel *LL* auf die Stange *H* und durch diese auf den Arm *G* der Schüttelwelle *D* wirkt. Die Stange *J* erhält ihre Bewegung durch die Pochstempel, indem das obere Ende der ersteren bis unter das tappet des mittleren Batteriestempels reicht (zu welchem Zwecke die unteren Führungsbalken durchbohrt sind).

Durch eine starke Stahlfeder *M* wird der Trog in seine ursprüng-

liche Lage zurückversetzt. Die Stärke der Bewegung, welche der Schütteltrog erhält, richtet sich nach der auf der Pochsohle liegenden Erzmengung. Ist dieselbe hoch mit Erz bedeckt, so ist die Fallhöhe des Pochstempels eine geringe und in Folge dessen auch die schüttelnde Bewegung des Schütteltroges eine schwache, so dass nur wenig Erz in den Pochtroge gelangt. Ist dagegen wenig Erz im Pochtroge, so vergrössert sich die Fallhöhe des Stempels; der Schütteltrog erhält stärkere Stösse und schüttet eine grössere Menge Erz in den Pochtroge.

Das Gesamtgewicht eines Pochstempels beträgt zwischen 350 und 450 kg. Die Zahl der Schläge in der Minute ist zwischen 70 und 80, geht auch manchmal bis 100. Die Fallhöhe derselben schwankt

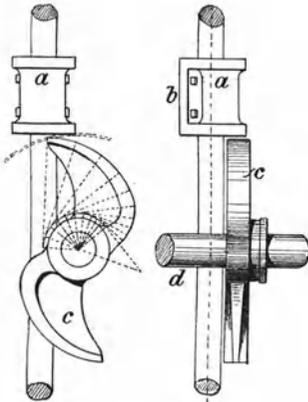


Fig. 556.

Fig. 557.

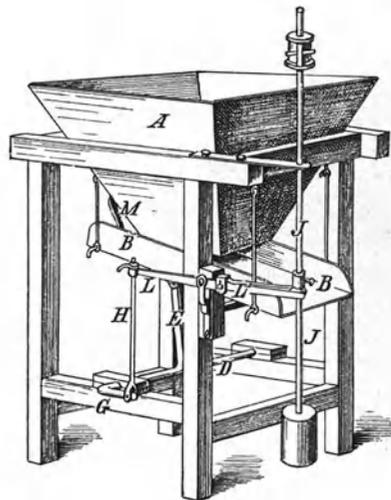


Fig. 558.

zwischen 0,177 und 0,254 m. Die Leistung eines Stempels in 24 Stunden beträgt 1 bis 5 t Erz, je nach der Härte desselben. Von den quarzigen Erzen des Comstock-Ganges zerkleinert ein Stempel in 24 Stunden 2 bis 3 t.

Der Wasserverbrauch beträgt im grossen Durchschnitte pro Stempel und Stunde 72 Gallonen (1 engl. Gallon = 4,543 l) = 327 Liter.

Die Pochtrübe wird in Gerinne geleitet, welche sie in Behälter zum Absetzen der festen Theile führen. Diese Gerinne sind 0,152 bis 0,203 m tief. Aus den Sammelbehältern gelangt die Trübe in Schlammbehälter und dann gewöhnlich in die wilde Fluth. Die Sammel- und Schlammbehälter können ausgeschaltet und ausgeschlagen werden, ohne dass der Trübestrom, welcher nun in andere bereitstehende Behälter geleitet wird, eine Unterbrechung erfährt. Auf der Consolidated Virginia Mill bei Virginia City in Nevada (Comstock lode) besaßen die Sammelgefässe,

deren 42 vorhanden waren, je 2,74 m Länge, 1,52 m Breite und 0,914 m Tiefe. Hinter jedem Sammelbehälter befand sich ein Schlammbehälter von den nämlichen Abmessungen.

Aus diesen Behältern wurde das Erz mit Hilfe von an Stielen befestigten Eimern ausgeschlagen und in die Pfannen (pans) gebracht.

#### Die Behandlung des Erzpulvers in der Pfanne.

Die Pfannen sind mit Rühr- bzw. Reibvorrichtungen versehene Gefäße von der Gestalt niedriger, stehender Cylinder oder abgestumpfter Kegel. Sie bestehen gewöhnlich ganz aus Gusseisen; in manchen Fällen sind die Seitenwände aus Holz hergestellt. In früheren Zeiten machte man zur Ersparung von Kraft den Boden der Pfannen conisch. Hiervon ist man indess abgekommen und macht den Boden gegenwärtig grundsätzlich eben. Der Durchmesser der Pfannen beträgt 1,2 bis 1,7 m, die Höhe 0,60 bis 0,76 m.

Die Reib- und Rührvorrichtung hat den Zweck, das gepochte Erz in feinen Staub zu verwandeln und dasselbe mit dem Quecksilber und den zugesetzten sonstigen Reagentien in die innigste Berührung zu bringen. Dieselbe besteht aus einem Läufer (muller) und aus dem Mahlboden.

Der Läufer besteht in seiner einfachsten Gestalt aus einem gusseisernen Kegel, in dessen Mantel eine Reihe von Oeffnungen angebracht sind und dessen aus einer Gusseisenscheibe bestehender Boden mit 0,05 bis 0,07 m starken Eisenstücken von je 250 bis 400 kg Gewicht, welche auf dem Mahlboden gleiten, den sogen. Schuhen (shoes) besetzt ist. Die Zahl dieser Schuhe muss mindestens 6 betragen.

Der Läufer wird durch eine in der Pfanne angebrachte stehende Welle angetrieben und lässt sich heben und senken.

Der Mahlboden ist über dem eigentlichen Boden der Pfanne angebracht und gewöhnlich aus einzelnen Eisenstücken, welche radiale Rinnen zwischen sich lassen, den sogen. dies, hergestellt.

Durch die Bewegung des Läufers, welcher 60 bis 90 Umdrehungen in der Minute macht, wird das Quecksilber auf dem Boden der Pfanne zertheilt und in eine Bewegung gebracht, welche die einzelnen Theile desselben mit dem Erzbrei in Berührung bringt. Es bilden sich in Folge der Gestalt der Schuhe und der Oeffnungen im Conus des Läufers Strömungen, welche den Erzbrei an den Seiten der Pfanne in die Höhe heben, während das Quecksilber sich am Boden bewegt. Der an den Seiten der Pfanne in die Höhe gestiegene Erzbrei sinkt in der Mitte derselben nieder, gelangt unter den Läufer, wo er mit dem Quecksilber in innige Berührung kommt, und tritt dann zwischen den Schuhen und den dies hindurch an die Pfannenwand, wo er von Neuem emporgehoben wird. Um ein zu starkes Emporsteigen des Erzbreis zu ver-

hindern, sind in einer gewissen Höhe an den Seitenwänden der Pfanne Flügel angebracht.

Die Reactionen in der Pfanne gehen am besten vor sich, wenn die Temperatur in derselben den Siedepunkt des Wassers erreicht. Zu diesem Zwecke wird die Pfanne durch Wasserdampf erwärmt. Man leitet denselben entweder unter den Pfannenboden in einen Raum, welcher durch Herstellung eines falschen Bodens in der Pfanne gebildet wird, oder direct in die Pfanne, oder man wendet gleichzeitig beide Arten der Erwärmung an. Gegenwärtig lässt man vielfach den falschen Boden weg und leitet directen Dampf in die Pfanne. Dieser Dampf ist direct dem Dampfkessel zu entnehmen, da sich der Abdampf von Maschinen wegen der in ihm enthaltenen Fett- und Schmiertheile aus den Maschinen, welche auf die Amalgamation hinderlich einwirken, hierzu nicht eignet. Wohl aber lässt sich derartige Dampf unter den Boden der Pfanne leiten.

Die Pfannen sind mit einem Deckel aus Holz oder Eisen versehen, durch welchen mittelst eines Eisenrohres der Dampf eingeleitet wird.

Im Laufe der Zeit sind Pfannen von den verschiedensten Einrichtungen ausgeführt worden, ohne dass hierdurch indess die wesentlichen Principien derselben verändert worden wären. Die Abweichungen der einzelnen Pfannen sind hauptsächlich durch die Zahl der Schuhe und die Befestigung derselben am Läufer, durch die Zahl der Mahlbodenplatten und die Befestigung derselben am Pfannenboden, durch die Gestalt des Läufers sowie die Vorrichtungen zum Aufhängen, Heben und Senken desselben und durch die Gestalt der an den Seitenwandungen der Pfannen befestigten Flügel bedingt.

Nachstehend sollen die am meisten angewendeten Pfannen besprochen werden.

Die älteste 1862 erfundene Pfanne, die Wheeler-Pfanne, ist in der Figur 559 perspectivisch dargestellt.

a ist die aus Gusseisen hergestellte Pfanne von 1,52 m Durchmesser und 0,609 m Höhe. Dieselbe besitzt einen doppelten Boden zum Einleiten von Dampf in den Zwischenraum zwischen beiden Böden. Mit dem eigentlichen Boden bildet der Conus b ein einziges Gussstück. Durch denselben geht die stehende Welle c hindurch, welche ihr Zapfenlager bei x hat. Mit der Welle ist der Läufer d durch die auf denselben aufgekeilte Glocke e (driver) verbunden. f sind Schwalbenschwänze (dovetails), mit deren Hülfe die Schuhe am Läufer befestigt sind. Die Art der Befestigung ist aus Fig. 560 ersichtlich, in welcher f die an die Schuhe angegossenen Schwalbenschwänze darstellen. Die letzteren werden in entsprechende Oeffnungen des Läufers eingekeilt. Der flache Mahlboden besteht aus 8 einzelnen Theilen (dies), welche durch Schwalbenschwänze befestigt sind. Die Entfernung zwischen Läufer und Mahlboden wird mit Hülfe des Handrades k regulirt. Durch dasselbe wird der Hebelarm z bewegt, welcher auf das Zapfenlager x und die in demselben befindliche Welle c

wirkt. Mit der letzteren wird der Läufer gehoben bzw. gesenkt. An der Pfannenwandung sind zur Beschränkung des Emporsteigens und zur Führung des Erzbreis Flügel befestigt. Der Erzbrei steigt an den Flügeln in die Höhe, fällt dann auf den Mantel des Conus b und gelangt, auf demselben herabfließend, unter die Schuhe des Läufers, von wo er durch die Zwischenräume zwischen den Schuhen und „dies“ an die Pfannenwandung gelangt und hier wieder emporsteigt. Die stehende Welle c

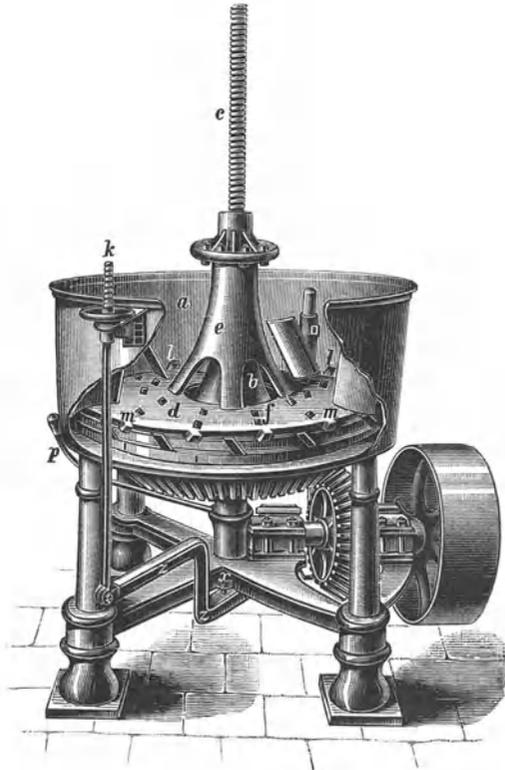


Fig. 559.

ist mit einem Gewinde versehen, an welchem der Läufer bei der Reinigung der Pfanne und nothwendigen Reparaturen in die Höhe geschraubt werden kann.

Die Einrichtung einer Wheeler-Pfanne mit hölzerner Seitenwandung ist aus der Figur 561 ersichtlich. b ist der doppelte Boden, in welchen der Dampf eingeführt wird. Derselbe ist mit dem Conus z verbunden. g ist die mit dem Läufer e verbundene stehende Welle. c sind die an dem Pfannenboden mit Hülfe von Schwalbenschwänzen befestigten Abtheilungen des Mahlbodens. d sind die Schuhe, welche am Läufer e

gleichfalls mit Hülfe von Schwalbenschwänzen befestigt sind. *r* ist das Rad zum Heben bzw. Senken des Läufers. *y* sind Flügel zur Beschränkung des Emporsteigens des Erzbreis. Eigenthümlich bei der Wheeler-Pfanne ist die verhältnissmässig grosse Entfernung zwischen Läufer und Pfannenwandung.

Die Einrichtung der Horn-Pfanne ist aus der Figur 562 ersichtlich.

Dieselbe besteht aus Gusseisen und ist an den flachen Boden *z* angeschraubt. Die „dies“ sind durch die Schwalbenschwänze *s* mit dem Pfannenboden verbunden. Unter dem letzteren befinden sich zwei Rinnen *k*, welche mit einander in Verbindung stehen, so dass in denselben der

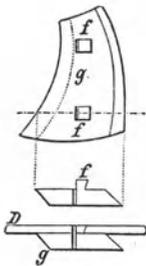


Fig. 560.

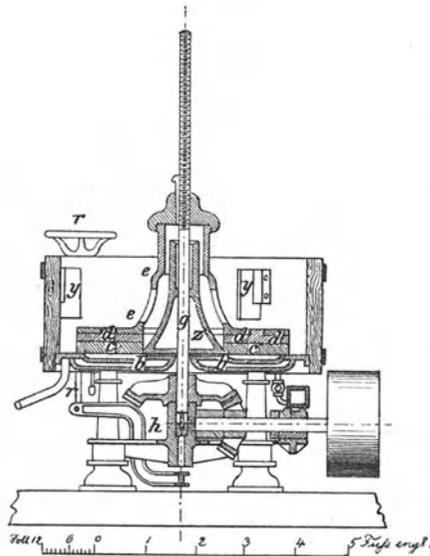


Fig. 561.

Dampf zur Erwärmung der Pfanne circuliren kann. Derselbe tritt durch das Rohr *o* ein und bei *kp* aus. Die Schuhe sind gleichfalls durch Schwalbenschwänze am Läufer befestigt. Der letztere erhält seine Bewegung durch die Glocke (driver) *f*, mit welcher er indessen nicht fest verbunden ist. Er wird durch dieselbe mitgenommen, wenn sie sich in dem entsprechenden Sinne dreht. Die Bewegung des Läufers geschieht durch Zahnradübertragung. Durch eine mit Handrad *w* versehene Schraubenspindel lässt sich der Läufer heben und senken. Das darunter befindliche Handrad dient zum Festhalten des Läufers in der jeweilig gewünschten Höhe. *t* und *u* sind Schaber am äusseren und inneren Rande des Läufers.

Die Einrichtung der sogen. „Combination pan“, welche Vorrichtungen von Wheeler, Horn und Patton enthält, ist aus der Figur 563 er-

sichtlich. Die Flügel l derselben sind mit Kupferplatten versehen, auf welchen sich ein Theil des Amalgams niederschlägt. In derselben lassen sich in 24 Stunden 15 t Erz verarbeiten.

Die Pfanne von Mac Cone ist in den Figuren 564 bis 567 dargestellt. Die Mahlbodentheile und Schuhe derselben weichen nicht von denjenigen der übrigen ab.

Eine der in der letzten Zeit häufig angewendeten und der am meisten gerühmten Pfannen ist die von Stevenson, welche in den Figuren 568 bis 571 dargestellt ist<sup>1)</sup>. Bei derselben ist für eine gute Vertheilung des

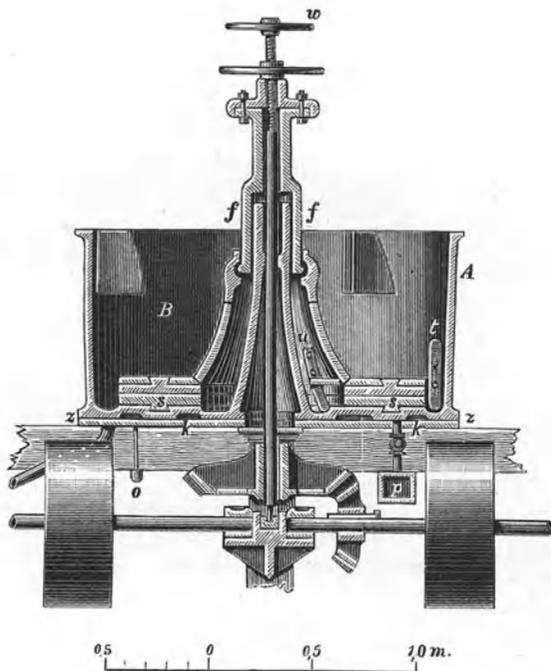


Fig. 562.

Erzbreis durch Streicheisen gesorgt. Durch dieselben wird das Erz an die Seitenwand der Pfanne geworfen, von wo es unter den Läufer gelangt. Die Heizung der Pfanne geschieht durch Einleiten von Dampf unter den Boden derselben. Die Zahl der am Läufer befestigten Schuhe beträgt 6. Das Gewicht derselben beträgt je 50 kg. Die Zahl der den Mahlboden zusammensetzenden Segmente beträgt 8. Das Gewicht eines einzelnen Segmentes beträgt 42,5 kg. Die Pfanne fasst 1750 kg Erz. Diese Pfanne hat eine verhältnissmässig kleine Mahlfäche und erfordert deshalb weniger Kraft zum Betriebe als die übrigen Pfannen.

<sup>1)</sup> Egleston, Silver, Gold and Mercury, p. 379.

Was nun den Betrieb anbelangt, so wird zuerst der Läufer etwas (um 0,0127 m) gehoben und dann Wasser in die Pfanne eingelassen. Darauf wird der Läufer mit 60 bis 90 Umdrehungen in der Minute in Gang gebracht und das Erz, dessen Gewicht je nach der Grösse der Pfannen 400 bis 2250 kg beträgt, eingetragen. So beträgt beispielsweise der Einsatz in die combination pan der California Mill bei Virginia City 1800 kg und in die Wheeler-Pfanne der Eureka Mill (Nevada) 1600 kg. Erz und Wasser werden zu einem Brei angerührt, welcher ungefähr die Hälfte der Pfanne ausfüllt. Sobald der Brei eine gleichmässige

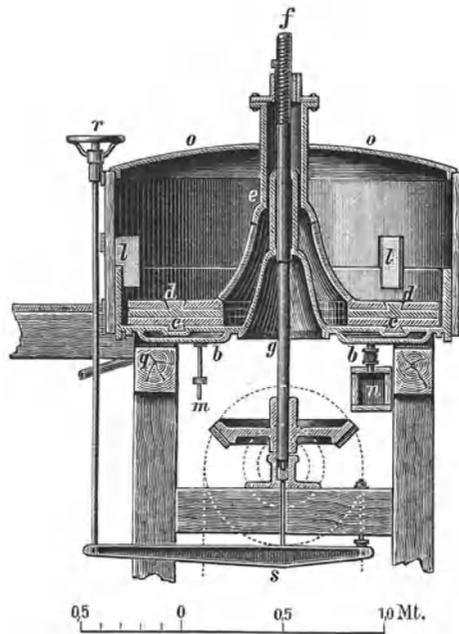


Fig. 563.

Consistenz (Honig-Consistenz) besitzt, wird der Läufer soweit herabgelassen, dass sich die Schuhe und der Mahlboden nahezu berühren. Das Erz wird nun unter Erwärmung der Pfanne durch Wasserdampf fein gemahlen. In der Regel ist das Erz nach zwei Stunden fein gemahlen, und man setzt nun das Quecksilber zu. Um das Zerschlagen desselben zu verhüten, wird der Läufer gewöhnlich etwas (um 0,0127 m) gehoben und dann noch 2 bis 3 Stunden umgerührt. Die Menge des eingesetzten Quecksilbers beträgt im grossen Durchschnitte 10% vom Gewichte des Erzeinsatzes. Die Gesamtdauer der Verarbeitung eines Einsatzes beträgt 5 bis 6 Stunden.

Die sogen. „Chemikalien“ werden gewöhnlich gleichzeitig mit

dem Erze in die Pfanne eingeführt. Bei manchen Erzen lässt man dieselben vollständig fort. Von den vielen Chemikalien, welche von den Amalgamatoren auf dem Comstock lode zum Theil ohne jegliche Kennt-

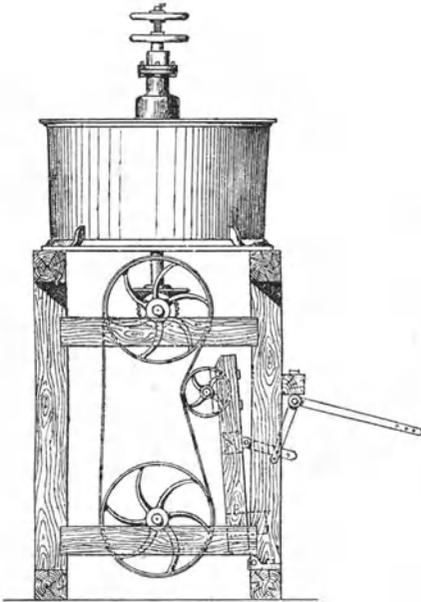


Fig. 564.

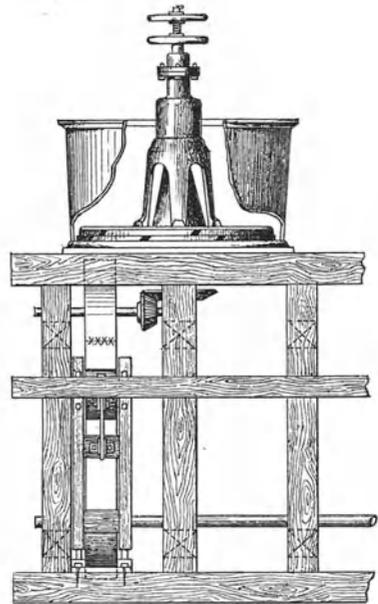


Fig. 565.

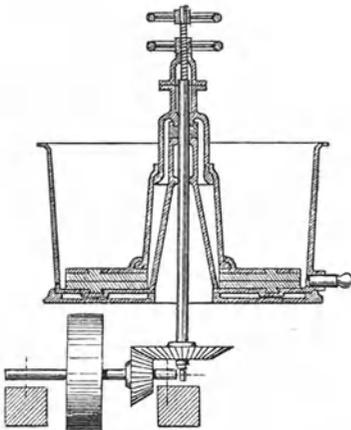


Fig. 566.

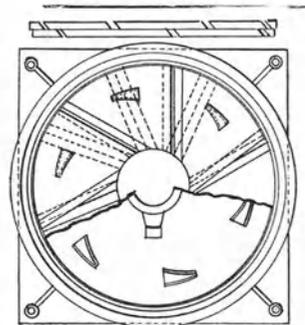


Fig. 567.

niss ihrer chemischen Wirkung angewendet wurden — z. B. Thee- und Tabaksabguss —, haben sich Kochsalz und Kupfervitriol bewährt und werden auch gegenwärtig noch angewendet. Ihre Wirkung, welche

die nämliche ist, wie beim Kröhnke- und beim Patio-Prozesse, ist bereits oben besprochen worden. Ihre Menge hängt von der Beschaffenheit der Erze ab. So schlug man auf der California Mill bei Virginia City auf jeden Einsatz 6 bis 12 kg Salz und 2 bis 4 kg Kupfervitriol zu.

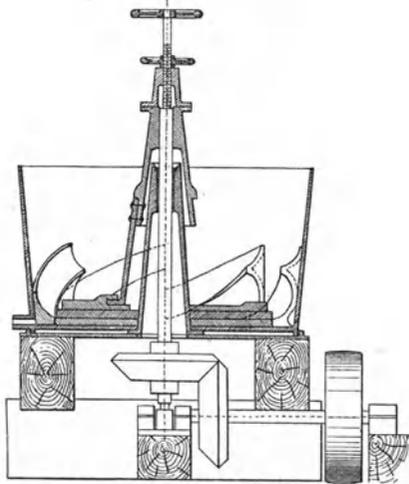


Fig. 568.

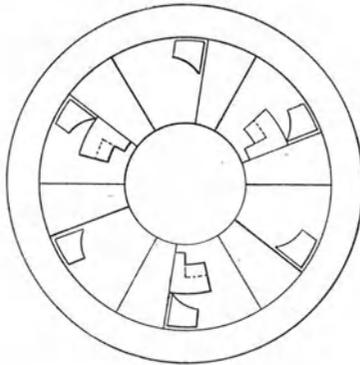


Fig. 569.

Auf der Consolidated Virginia Mill ebendasselbst schlug man auf jede t Erz 3 kg Salz und  $1\frac{1}{2}$  kg Kupfervitriol zu.

Das Eisen, welches zusammen mit dem Quecksilber die Ausscheidung des Silbers aus dem Schwefelsilber bewirkt und aus den Quecksilbersalzen Quecksilber ausfällt, gelangt durch die Abnutzung der Pochstempel, der Schuhe und Mahlbodenstücke sowie der

Pfannenwände in das Erzpulver. Nach Egleston<sup>1)</sup> beträgt die Abnutzung an Eisen auf 1 t Erz im Pochwerk 1½ bis 3 kg, in der Pfanne 3½ bis 5 kg.

Von sonstigen Chemikalien benutzt man wohl Aetzkali, Soda und Pottasche zur Entfernung von Fett aus den Erzen, Cyankalium zum Reinigen des Quecksilbers, Natriumamalgam zur Verhütung der Bildung von zerschlagenem Quecksilber.

Die Amalgamation des Silbers verläuft im Anfange sehr rasch und nimmt dann schnell ab. Nach Versuchen<sup>2)</sup> in den Vereinigten Staaten waren von dem Silbergehalte der Erze nach einstündigem Betriebe der Pfanne bereits 74,66 % des Silbers amalgamirt, am Ende der zweiten Stunde 76,26%, am Ende der dritten Stunde 77,74% und am Ende der vierten Stunde 81,04%. Durch weiteren Betrieb über diese Zeit hinaus wurde kein Silber mehr amalgamirt.



Fig. 570.

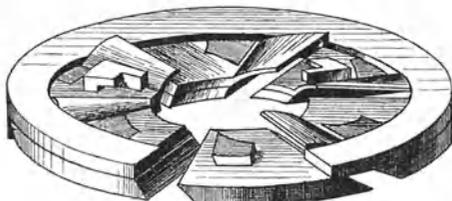


Fig. 571.

Nach beendigter Amalgamation erfolgt die Entleerung der Pfannen und die Trennung des Amalgams von den Erzen. Ungefähr ¼ Stunde vor der Entleerung wird die Zahl der Umdrehungen des Läufers in der Minute auf 40 herabgesetzt und die Pfanne wird bis zu ihrem oberen Rande mit Wasser gefüllt.

Man zieht nun entweder den grössten Theil des Amalgams für sich ab und entleert den übrigen Inhalt der Pfanne in den Settler, in welchem der Rest des Amalgams aufgefangen wird, oder man entleert den ganzen Inhalt der Pfanne mit Einschluss des Amalgams direct in den Settler und trennt in dem letzteren das Amalgam von dem Erz. Das Entleeren der Pfanne nimmt gegen ½ Stunde in Anspruch. Während desselben lässt man Wasser in die Pfanne nachfliessen.

<sup>1)</sup> l. c. p. 386.

<sup>2)</sup> Trans. Am. Inst. Min. Eng. vol. XI p. 104.

Soll der grösste Theil des Amalgams direct aus der Pfanne aufgefangen werden, so zieht man dasselbe 10 Minuten nach dem Einführen des Wassers in die Pfanne durch ein an den Boden der letzteren angegossenes Rohr, an welches ein während des Betriebes verschlossen gehaltener Kautschuckschlauch angeschlossen ist, in einen Behälter aus Eisen ab. Alsdann entleert man den Inhalt der Pfanne in den Settler. Auf diese Weise erhält man  $\frac{9}{10}$  von der Gesamtmenge des Amalgams direct aus der Pfanne. Es bleibt stets eine gewisse Menge Amalgam zwischen den Schuhen, den „dies“ und an den Wänden der Pfannen hängen, welche bei der alle 14 Tage oder 4 Wochen stattfindenden Reinigung der Pfanne sowie bei der Auswechslung der Schuhe und „dies“ gewonnen wird.

Auf der California Mill bei Virginia City erforderten 44 Pfannen eine Bedienungsmannschaft von 28 Mann in 24 Stunden, nämlich 6 Amalgamirmeister, 20 Leute zum Schlammschaukeln und 2 Leute zur Reparatur der Pfannen.

Der Inhalt von je 2 Pfannen wird stets in einen Settler entleert. Eine Batterie von 5 Stempeln erfordert 2 bis 3 Pfannen.

#### Die Trennung des Amalgams von den amalgamirten Erzen.

Die vollständige Trennung des Amalgams von den amalgamirten Erzen geschieht in einem mit Rührwerk versehenen Klärbottich, dem sogen. „Settler“, und ausserdem in manchen Fällen noch in einem zweiten Klärbottich, dem sogen. „Agitator“.

Der Settler ist ein cylindrischer, mit einem Rührwerk versehener Bottich von 2,43 bis 3,04 m Durchmesser und 0,914 m Höhe. Der Boden desselben ist aus Gusseisen hergestellt, während die Wände gewöhnlich aus Holz bestehen. Das Rührwerk wird in ähnlicher Weise bewegt, wie der Läufer der Pfannen. Dasselbe besteht entweder aus 4 an der Glocke (driver) befestigten, ein Kreuz bildenden Armen aus Eisen, an welchen sich Schuhe von der Gestalt einer Pflugschaar aus Holz oder Gusseisen befinden, oder aus einer an der Glocke befestigten Scheibe aus Eisen, welche mit langen, hölzernen, radial gestellten Schuhen versehen ist. Die letztere Einrichtung, welche gegenwärtig am häufigsten angewendet wird, ist aus der Figur 572 ersichtlich. Es ist hier *s* die an der Glocke *G* befestigte Eisenscheibe, während *u* die radial gestellten Holzschuhe sind. Die ältere Einrichtung mit kreuzweise gestellten Armen und Schuhen von der Gestalt einer Pflugschaar ist aus der Figur 573 ersichtlich. *a* sind die Arme, *b* die Holzschuhe.

Die Schuhe reichen bis auf den Boden des Settlers und können in der nämlichen Weise wie die Läufer der Pfannen gehoben und gesenkt werden. Der Boden der Settler ist nach der Seitenwand hin geneigt und besitzt an derselben eine Rinne, in welcher sich das flüssige Amalgam ansammelt und aus derselben durch ein Rohr in ein Gefäss ausserhalb des

Settlers fließt. Dieses Gefäß befindet sich entweder unmittelbar an der Wand des Settlers und wird von Zeit zu Zeit entleert, oder es befindet sich unterhalb des Settlers, so dass das Amalgam kontinuierlich aus dem letzteren ausfließen kann. Die erstere Einrichtung ist aus Figur 573 er-

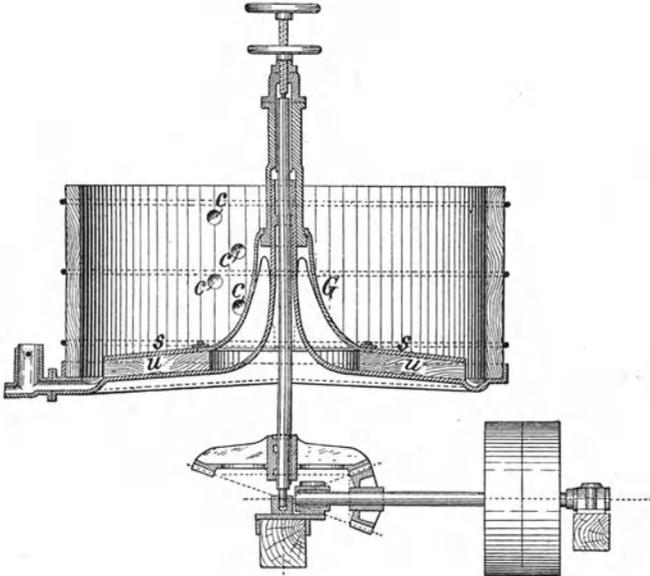


Fig. 572.

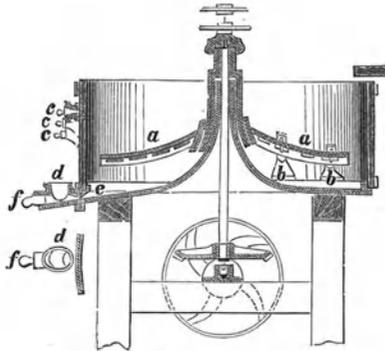


Fig. 573.

sichtlich. Es ist hier *d* der Amalgambehälter, aus welchem das Amalgam durch Öffnen des Pflockes *f* abgelassen wird. In der Einrichtung Figur 572 fließt das Amalgam beständig aus dem Settler aus. In verschiedenen Höhen sind in der Seitenwand des Settlers Abzugsöffnungen *c* (Figur 572 und 573) angebracht, durch welche die im Wasser suspendirten Rückstände abgelassen werden.

Sobald der Inhalt von je 2 Pfannen in den Settler entleert ist, wird derselbe mit Wasser (bis 0,152 m gegen den oberen Rand hin) gefüllt, während die Rührvorrichtung sich mit 10 bis 15 Umdrehungen in der Minute, bei grobkörnigem Erze auch mit 20 Umdrehungen bewegt. Die Schube derselben hält man in der ersten halben Stunde des Betriebes gegen 0,203 m über dem Boden und senkt sie dann innerhalb 2 Stunden allmählich so weit, dass sie den Boden nahezu berühren. Durch die Bewegung des Rührwerks werden die leichteren Theile im Wasser suspendirt erhalten, während Amalgam, Quecksilber, unzersetzt gebliebene geschwefelte Erze und feine Eisentheile sich auf dem Boden des Settlers absetzen. Die Zeit des Rührens wird so bemessen, dass der Settler entleert ist, wenn die Amalgamation in den Pfannen beendigt ist, so dass er unmittelbar nach der Entleerung aus den Pfannen von Neuem gefüllt wird. Im Durchschnitte dauert das Umrühren  $3\frac{1}{2}$  Stunden, worauf das Entleeren des Settlers erfolgt. Zu diesem Zwecke entfernt man den Verschluss der obersten Abflussöffnung und lässt unter Zufluss von Wasser und unter fortgesetztem Umrühren die Trübe ausfliessen. Dann öffnet man nacheinander den Verschluss der zweiten, dritten und schliesslich der letzten Abflussöffnung und verfährt in gleicher Weise bis der Inhalt des Settlers bis auf die gedachten schweren Theile entfernt ist. Die ganze Dauer der Entleerung beträgt gegen  $\frac{1}{2}$  Stunde. Die Settler werden einmal in der Woche einer gründlichen Reinigung unterworfen.

Auf einigen Werken wird die aus dem Settler austretende Trübe noch in eine besondere Art von Klärbottichen, die sogen. „Agitatoren“, geleitet, um noch einen Theil von Amalgam, Quecksilber und unzersetzten Erzen aus derselben auszugewinnen.

Dieselben sind cylindrische Bottiche aus Holz von 2,4 bis 5 m Durchmesser und 0,76 bis 1,21 m Höhe. Gewöhnlich dient ein Agitator für 5 bis 6 Settler. Das Rührwerk besteht aus 4 an einer Glocke befestigten Armen aus Eisen, an welchen hölzerne Rührstäbe befestigt sind, und macht in der Minute 10 bis 20 Umdrehungen. Die Einrichtung des Agitators ist aus der Figur 574 ersichtlich. Durch Schraube und Handrad kann das Rührwerk höher und niedriger gestellt werden. Man lässt während des Ganges des Rührwerks beständig Wasser in den Agitator einfliessen und Trübe aus demselben durch eine Oeffnung am Boden austreten. Auf dem Boden desselben setzen sich die gedachten schwereren Theile ab und werden von Zeit zu Zeit (alle 3—4 Tage) ausgeschaufelt.

Die Agitatoren werden nur noch selten angewendet. Gewöhnlich lässt man die Trübe aus dem Settler über Plannenheerde laufen oder concentrirt den Erzgehalt derselben, falls es überhaupt der Mühe werth erscheint, auf besonderen Concentrationsvorrichtungen. Da, wo man in der neuesten Zeit die Einrichtung von weiteren Klärbottichen für nöthig erachtet hat, sind die Agitatoren durch abgeänderte Settler ersetzt worden.

### Die Behandlung des Amalgams.

Das Amalgam aus den Pfannen und Settlers wird von dem überschüssigen Quecksilber durch eine Filtration in Beuteln aus Segeltuch getrennt.

Alles Amalgam, welches beim Reinigen der Pfannen und Settler erhalten wird, sowie alles sonstige unreine Amalgam wird zuerst unter Zusatz von Quecksilber in kleinen Pfannen, den sogen. Clean-up-pans, gereinigt und dann zusammen mit dem oben gedachten Amalgam der Filtration in Säcken aus Segeltuch unterworfen.

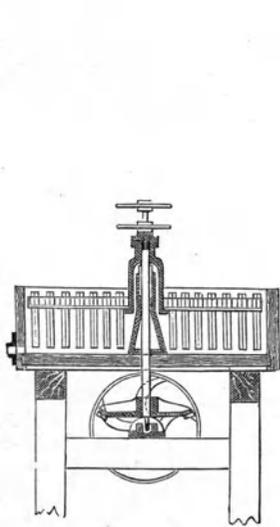


Fig. 574.

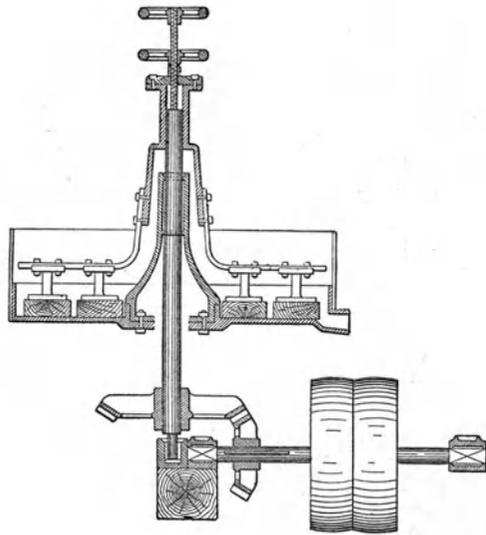


Fig. 575.

Die Einrichtung einer Clean-up-pan, der sogen. Knox-Pfanne, ist aus der Figur 575 ersichtlich. Dieselbe hat 1,21 m Durchmesser, besteht aus Gusseisen und hat ein Rührwerk, welches aus eisernen Armen mit daran befestigten Holzschuhen besteht. Das Rührwerk kann mit Hilfe von Handrädern gehoben und gesenkt werden.

Das Amalgam wird in diesen Pfannen durch Zusatz einer grossen Menge von Quecksilber (vielfach 1 Th. Quecksilber auf 1 Th. Amalgam) hinreichend flüssig gemacht und unter Zusatz von Wasser längere Zeit (bis 12 Stunden) bei gegen 20 Umdrehungen des Rührwerks in der Minute durchgerührt. Hierdurch werden die Verunreinigungen des Amalgams ausgewaschen und mit dem abfliessenden Wasser entfernt. In manchen Fällen werden die ausgewaschenen unzersetzten Erze (Sulfide) besonders aufgefangen und für sich verarbeitet.

Die Segeltuchbeutel, in welchen das Abfiltriren des Quecksilbers vom Amalgam vorgenommen wird, werden entweder direct an einen eisernen Ring angenäht oder an Leder befestigt, welches seinerseits an einen eisernen Ring angenäht ist. Der Durchmesser der Beutel beträgt am Ring 0,25 bis 0,30 m, die Länge 0,6 bis 0,8 m. Das Gewicht des Amalgams, welches sie aufnehmen, geht bis 600 kg. Das Gewicht des Amalgams reicht hin, um den grössten Theil des Quecksilbers durch die Poren des Segeltuchs durchzudrücken. In der neueren Zeit hängt man die Beutel, um den Diebstahl von Amalgam zu vermeiden, in Kästen, welche durch mit Hängeschloss versehene Deckel verschlossen gehalten werden. Die Einrichtung derartiger Kästen, der sogen. Amalgam Safes, ist aus den Figuren 576 und 577 ersichtlich. Die Figur 576 stellt den am

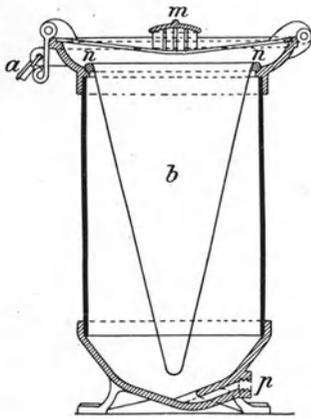


Fig. 576.

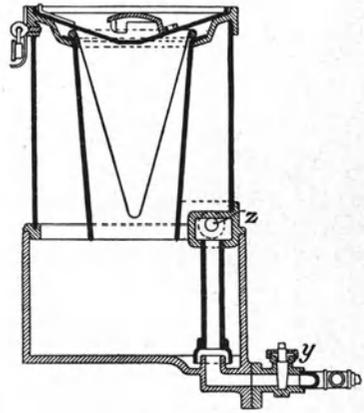


Fig. 577.

häufigsten angewendeten Amalgamkasten dar. Der cylindrische Theil desselben besteht aus Schmiedeeisen, während der Boden und Deckel aus Gusseisen hergestellt sind. *b* ist der an dem Eisenring *n* befestigte Amalgambeutel. Der Deckel des Kastens wird durch das Hängeschloss *a* verschlossen. In dem ersteren ist eine Oeffnung *m* angebracht, durch welche das Amalgam aus dem Abzugsrohr des Settlers in den Beutel fliesst. Das Amalgam bleibt in einem teigigen Zustande in dem Beutel zurück, während das Quecksilber durch den Druck der Flüssigkeitssäule im Beutel durch die Poren desselben durchgepresst wird, und sich auf dem Boden ansammelt, von wo es durch die Oeffnung *p* in einen Behälter geführt wird, aus welchem es durch eine Pumpe oder einen Quecksilber-Elevator wieder über die Pfannen gelangt.

Figur 577 stellt einen Kasten dar, aus welchem ein Ueberschuss von Quecksilber durch das Rohr *z* abfliessen kann. Der Abfluss des Quecksilbers nach dem Sammelbehälter wird durch die Stellung des Hahns *y* geregelt.

Das Amalgam, welches sich in den Beuteln ansammelt, enthält 7 G.-Th. Quecksilber auf 1 Th. Silber. Durch Pressen lässt sich der Quecksilbergehalt auf die Hälfte ( $3\frac{1}{2}$  G.-Th.) herunterbringen. Das ausgepresste Quecksilber ist in diesem Falle aber stark silberhaltig.

Gewöhnlich ist für je 2 Settler ein Amalgamkasten vorhanden und unterhalb derselben aufgestellt. Aus diesen Kästen fliesst das Quecksilber auf den grösseren Werken in einen Sammelbehälter, aus welchem es mit Hilfe von Pumpen oder Elevatoren in einen über den Pfannen angebrachten Sammelbehälter gehoben wird. Aus dem letzteren wird es durch Rohre in kleinere Behälter vertheilt, welche über den Pfannen angebracht sind und deren einer je zwei Pfannen gemeinschaftlich ist. Aus diesen kleineren Behältern lässt man das Quecksilber in die Pfannen fließen, von wo der Kreislauf desselben von Neuem beginnt.

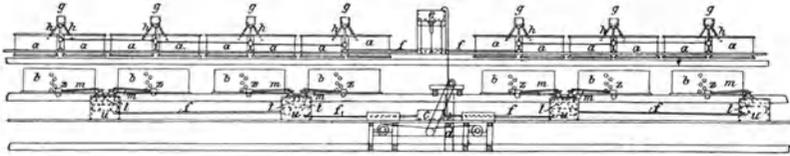


Fig. 578.

Einen Begriff über die Art der Circulation des Quecksilbers auf der Consolidated Virginia Mill bei Virginia City in Nevada giebt die Figur 578 (Egleston). Das in Eisenflaschen bezogene frische Quecksilber wird in das tief gelegene Sammelgefäss c gegossen und aus demselben mit Hilfe der Quecksilberpumpe d in den hochgelegenen Sammelbehälter e gepumpt. Aus diesem Behälter gelangt das Quecksilber durch ein vom Boden desselben herabgehendes, in der Figur nicht sichtbares Rohr in das horizontale Rohr f und aus dem letzteren in die über den Pfannen a angebrachten Behälter g. Für je zwei Pfannen ist ein derartiger Behälter vorhanden und steht durch die geneigten Rohre h mit denselben in Verbindung. Aus den Pfannen gelangt das Amalgam bzw. Quecksilber in die Settler b und sammelt sich in den vor denselben angebrachten Gefässen z an. Aus den letzteren fliesst es durch die Rohre m, welche etwas geneigt sind, um den Druck des Quecksilbers zu beschränken, in die Amalgamkästen bzw. in die Segeltuchbeutel t. Das durch dieselben durchgedrückte Quecksilber sammelt sich in den Kästen u an und fliesst aus denselben durch die Rohre f in das Gefäss c, aus welchem es in das Gefäss e gepumpt wird und den dargelegten Kreislauf von Neuem macht.

Das Emporheben des Quecksilbers aus dem tiefsten in den höchsten Behälter geschieht entweder mit Hilfe von Pumpen oder mit Hilfe von Elevatoren. In der neuesten Zeit zieht man die Elevatoren vor.

Die Einrichtung einer Quecksilberpumpe ist aus den Figuren 579 bis 581 ersichtlich.

Die Pumpe besitzt einen Plunser  $x$  (Fig. 580) aus Stahl. Die Packung der Stopfbüchse desselben besteht aus Kautschuk, welcher mit geschmolzenem Talg durchtränkt ist. Unter dem Kautschuk befindet sich Wasser als Liderungsmaterial. Die Ventile sind aus Kautschuk hergestellt. Durch das Material der Ventile und die hydraulische Liderung des

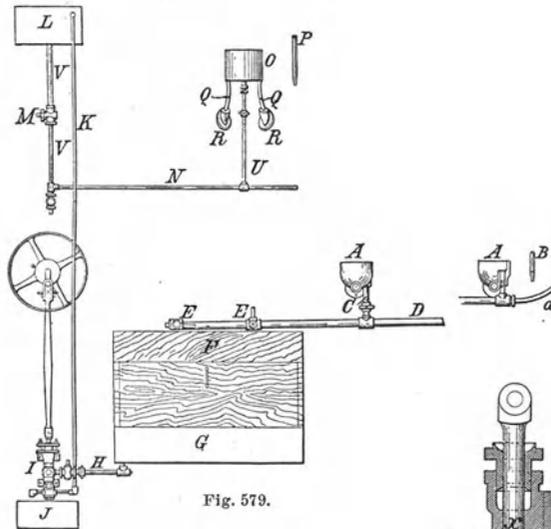


Fig. 579.

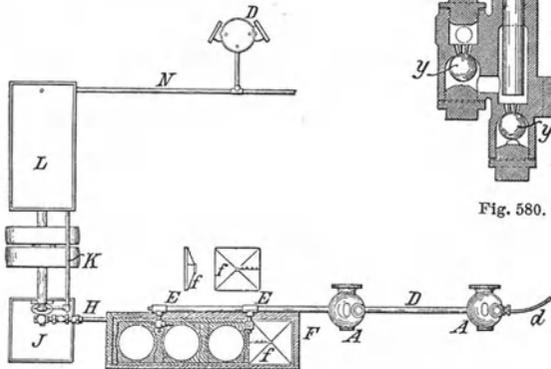


Fig. 580.

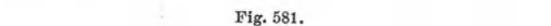


Fig. 581.

Plunser wird das Zerschlagen des Quecksilbers verhütet. Unter der Pumpe befindet sich ein Kasten  $J$ , in welchem etwa wegfließendes Quecksilber aufgefangen wird. Das in die Höhe zu pumpende Quecksilber fließt aus dem eisernen Kasten  $G$ , in welchem sich das durch die Beutel durchfiltrirte Quecksilber ansammelt, durch das Rohr  $H$  in die Pumpe. Der Plunser der letzteren macht in der Minute 40 Hübe von je 0,127 m Höhe.

Das Quecksilber wird durch das Steigrohr K von 0,019 m Durchmesser in den oberen Sammelkasten L gedrückt. Durch das verticale Rohr V (0,0254 m Durchmesser), welches mit einem Hahn M versehen ist, gelangt das Quecksilber in das horizontale Rohr N und aus diesem durch das aufsteigende Rohr U in den für je 2 Pfannen gemeinsamen Vertheilungsbehälter O. Der Quecksilberzufluss in diesen Behälter kann durch Einführen eines Holzpflöckes P in die Mündung des Rohres U abgeschlossen werden. Durch die Rohre Q fiesst das Quecksilber in die Pfannen. A sind die am Boden der Settler angebrachten Quecksilbernäpfe. Aus denselben gelangt das Amalgam bzw. Quecksilber durch kurze Rohre C in das horizontale Rohr D und aus diesem durch kleine drehbare Rohre E auf die in dem Holzkasten F aufgehängenen Amalgambeutel. Das abfiltrirte Quecksilber sammelt sich in dem unter je 4 Beuteln angebrachten eisernen Kasten G, welcher 1,524 m lang, 0,3048 m tief und 0,457 m weit ist, an und gelangt aus demselben wieder in die Pumpe. Das Rohr d in der Verlängerung des Rohres D dient zum Einführen von Wasserdampf in das letztere im Falle einer Reinigung desselben.

Der Quecksilber-Elevator ist ein Becherwerk, welches sich in einem Gehäuse aus Eisen bewegt. Die Becher besitzen eine eigenthümliche, aus Figur 584 ersichtliche Gestalt. Das Quecksilber wird aus dem gusseisernen Kasten w, Figur 582 und 583, in den Kasten K aus dem nämlichen Materiale gehoben. Aus dem letzteren gelangt es auf die Pfannen.

Das in den Amalgambeuteln verbliebene Amalgam wird in den später zu besprechenden Gusseisen-Retorten ausgeglüht.

Der Quecksilberverlust beim Washoe-Prozess beträgt  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  kg auf die Tonne Erz. Derselbe ist theils chemischer, theils mechanischer Natur.

Auf mechanischem Wege wird er besonders hervorgerufen durch Mineralien von hohem Volumgewicht, wie Cerussit, welche das Quecksilber mit sich führen, durch wasserhaltige Silicate von Thonerde und Magnesia, welche das Quecksilber einhüllen, durch fettige und schmierige Substanzen, durch Bildung von zerschlagenem Quecksilber beim Pochen, Mahlen und Waschen, durch Verflüchtigung von Quecksilber. Beim Vorhandensein von Schwefelverbindungen des Kupfers und von Bleiglanz in den Erzen sowie beim Zusatz einer zu grossen Menge von Kupfersulfat werden leicht Amalgame gebildet, welche trotz ihres teigigen Zustandes leicht zerschlagen werden.

Die chemischen Verluste rühren hauptsächlich von der Bildung von Schwefelquecksilber beim Vorhandensein von Schwefelsilber in den Erzen her, weniger von der Bildung von Quecksilberchlorür, welches durch Eisen wieder zu Metall reducirt wird.

Das Ausbringen an Silber beim Washoe-Prozess beträgt je nach der Natur der Erze 70 bis 80% vom probemässigen Silbergehalte derselben.

## Die Behandlung der amalgamirten Erze.

Die aus den Settlern und Agitatoren mit dem Trübestrom austretenden Rückstände, die sogen. tailings, enthalten noch gewisse Mengen von unzersetzten Erzen, deren Gewinnung häufig lohnend ist. Man fängt die festen Theile daher wohl in grossen Behältern auf und unterwirft dieselben einer Aufbereitung, oder man leitet den Trübestrom direct über Plannen-

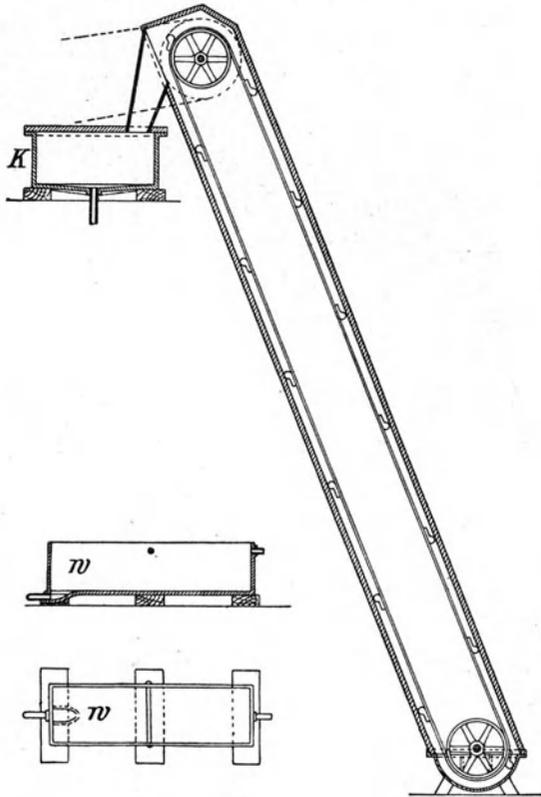


Fig. 582.

Fig. 583.

Fig. 584.

heerde (blanket sluices), auf welchen die schwereren Theile aufgefangen und zusammengekehrt werden. Die Plannenheerde haben sich bis jetzt als die besten und billigsten Vorrichtungen zum Auffangen der schwereren Erztheile bewährt und stehen besonders in Nevada in Anwendung. Dieselben bestehen aus Holz, sind 0,050 bis 0,076 m hoch, 0,508 m weit und bis 548 m lang mit einer Neigung von 0,15 bis 0,25 m auf je 3,65 m und werden zu 2 bis 3, in einigen Fällen sogar zu 15 bis 20 nebeneinandergelegt. Sie werden mit Plannen belegt. Die letzteren können bei nicht

langen Heerden leicht entfernt und ausgewaschen werden. Bei längeren Heerden werden sie getheert und dann festgenagelt.

Der durch die Plannenheerde geführte Trübestrom setzt auf den Plannen die schwereren Erztheilchen ab. Bei kurzen Heerden hebt man die Plannen mit den aufgefangenen Erztheilen zeitweise aus den Heerden heraus und wäscht dieselben in Gefässen aus. Bei langen Heerden entfernt man die auf den Plannen zurückgebliebenen Erztheile durch Abkehren derselben mit Besen. Dieselben werden in Schlitze gekehrt, durch welche sie in tiefer liegende Gerinne gelangen und dann in Sammelbehälter geführt werden.

Nach Egleston<sup>1)</sup> gelangt auf der Eureka Mill bei Eureka in Nevada die Trübe aus den Agitatoren zuerst in einen Sammelbehälter, aus welchem sie durch eine archimedische Schraube in einen hölzernen Behälter von 3,048 m Länge, 0,3048 m Weite und 0,406 m Tiefe gehoben wird. Von diesem Kasten gehen 6 nebeneinandergelegte Plannenheerde von je 365,7 m Länge, 0,508 m Weite und 0,076 m Höhe aus, welche durch Bretter von je 0,012 m Dicke von einander getrennt sind. Die Heerde sind mit je 3,048 m langen getheerten Plannen belegt, welche durch Stifte und Klampen an denselben befestigt sind. In Entfernungen von je 60,9 m ist ein 0,76 m weiter Schlitz im Heerdboden angebracht, welcher, so lange der Trübestrom über den Heerd läuft, durch einen Deckel aus Eisenblech geschlossen ist. Dieser Schlitz steht mit einem unter dem Heerde angebrachten Gerinne in Verbindung. Sobald sich eine gewisse Menge Erz auf den Plannen angesammelt hat (alle 4 bis 6 Stunden), werden die Deckel abgehoben und die Erze werden mit Besen in die Schlitze bzw. Gerinne gekehrt. Auf der gedachten Vorrichtung erhält man mit Hülfe von 3 Arbeitern täglich 6 t Erze. Die letzteren werden in gleicher Weise behandelt wie die rohen Erze.

Die grossartigste Vorrichtung der gedachten Art sind die von Egleston<sup>2)</sup> beschriebenen Woodworth Sluices bei Dayton in Nevada. Auf denselben werden die Tailings von 25 bis 30 Amalgamiranlagen des Gold Cañon, welche zusammen 262 Pochstempel von je 2 tons täglicher Leistungsfähigkeit besitzen, concentrirt. Die Trübestrome der verschiedenen Werke werden in einem 3 $\frac{1}{2}$  engl. Meilen langen Canal von 0,457  $\times$  0,457 qm Querschnitt angesammelt und durch denselben nach den Woodworth Sluices geführt. Der Trübestrom gelangt zuerst in einen Sammelkasten und aus diesem in einen darunter befindlichen, mit einem Schieber für jeden Plannenheerd versehenen Vertheilungskasten, aus welchem die Trübe auf 12 nebeneinandergelegte Plannenheerde von je 518 m Länge, 0,486 m Breite und 0,076 m Höhe fliesst. Der Fall der Heerde beträgt

<sup>1)</sup> l. c. p. 449.

<sup>2)</sup> Engineering 1880 vol. 30 p. 395 u. 451. — Metallurgy of Silver, Gold and Mercury. Vol. I p. 450.



Behälter k, in welchen sich die Erztheile aus derselben absetzen. Die niedergeschlagenen Erztheile (pulp) werden aus den Behältern ausgeschaufelt und dann in die Pfannen s gebracht, in welchen die Amalgamation des Silbers bewirkt wird. Nach beendigter Amalgamation lässt man den Inhalt der Pfanne in die Settler t fließen, in welchen aus dem mit Wasser verdünnten Erzbrei das Amalgam niedergeschlagen wird. Die Trübe wird mit den Erztheilen in Agitatoren oder in Plannenheerde oder auf Concentrations-Apparate (Frue vanners) oder direct in die wilde Fluth abgelassen.

Die Leistungsfähigkeit, die Zahl der Apparate und der Kraftverbrauch verschiedener Werke für den Washoe-Prozess ist aus der nachstehenden Zusammenstellung von Egleston<sup>1)</sup> ersichtlich.

	Anlage mit 10 Stempeln und einer Leistungsfähigkeit von 18 bis 20 t in 24 Stunden		Anlage mit 20 Stempeln, Leistungsfähigkeit: 40 t in 24 Stunden		Anlage mit 60 Stempeln, Leistungsfähigkeit: 130–140 t i. 24 St.	
	Zahl der Apparate	Pferdekraft	Zahl der Apparate	Pferdekraft	Zahl der Apparate	Pferdekraft
Blake'scher Steinbrecher	1	6	1	6	1	5,5
Selbstthätige Aufgebearrichtungen	2	0	4	0	—	—
Stempel von je 375 kg Gewicht mit 90 Hüben per Minute	10	12	20	23	60	67,5
Pfannen von 1,524 m Durchmesser	6	30	12	60	28	112
Settler, 2,438 m Durchmesser	3	9	6	18	14	28
Concentrator	—	—	—	—	3	6
Kraftverbrauch für Reibung	—	7	—	13	—	25
Summa der Pferdekräfte:	—	64	—	120	—	244

Die Maschinen für Anlagen mit 60 Stempeln werden in Nevada doppelt so stark gemacht, als die Berechnung ergibt.

Was den Verbrauch an Wasser beim Washoe-Prozesse anbetrifft, so nimmt man denselben nach Egleston für den Kessel zu 7½ gallons<sup>2)</sup> pro Stunde und Pferdekraft, für jeden Stempel zu 72 gallons pro Stunde, für jede Pfanne zu 120 gallons pro Stunde, für jeden Settler zu 60 gallons in der Stunde.

Wenn das Wasser von den Pochwerken, Pfannen und Settlern in Klärbehältern gesammelt wird, so lässt es sich mit einem ungefähren Verlust von 25% von Neuem benutzen.

Im Grossen und Ganzen nimmt man den Wasserverbrauch für die t zu behandelnden Erzes zu 2000 bis 2500 gallons = 9086 bis 11 357 l an.

<sup>1)</sup> l. c. p. 443.

<sup>2)</sup> 1 gallon = 4,543 Liter.

Auf der Sheridan Mill, Mogollon Mts, Neu-Mexico wurden 1893 Erze mit 17,5 Unzen Silber per t verarbeitet. Das Gewicht eines Stempels betrug 1100 lbs., die Zahl der Hübe per Minute 85, das Sieb hatte 25 Maschen auf den Zoll; die Leistung eines Stempels betrug 2,2 t per Tag; der Einsatz einer Pfanne betrug 2000 lbs., die Dauer der Behandlung in der Pfanne 6 Stunden. Der Procentsatz des ausgebrachten Silbers war 69,8. Der Rückhalt des Silbers in den Tailings war  $5\frac{1}{2}$  Unzen per tons. Die Kosten der Verarbeitung von 1 t<sup>1)</sup> Erz betragen £ 1. 1. 0 $\frac{1}{2}$ .

Auf der De Lamar Mill bei De Lamar, Idaho, wurden 1894<sup>2)</sup> Erze mit 1,04 Unzen Gold und 10,03 Unzen Silber per t verarbeitet. Es wurden 70,1% des Goldgehaltes und 90,4% des Silbergehaltes der Erze gewonnen. Der Rückhalt an Silber in den Tailings betrug 7 Unzen per t. Die Kosten der Verarbeitung von 1 t Erz betragen £ 1. 1. 9 $\frac{1}{2}$ .

Dass sich der Washoe-Prozess auch für Erze eignet, welche gediegen Silber und Kerate des Silbers enthalten, ist durch die Erfahrungen in Nevada (white Pine) und Utah (Silber Reef) erwiesen. Auf den Werken der Broken Hill Proprietary Company zu Broken Hill in Neu-Süd-Wales hat sich die Verarbeitung quarziger und kaolinhaltiger Erze, welche das Silber in der Form von gediegen Silber, Chlorsilber und Jodsilber führen, nicht bewährt.

#### **Abänderung des Washoe-Prozesses.**

Der Washoe-Prozess hat in einigen Fällen Abänderungen erfahren. Dieselben bestehen einestheils in einer Vereinigung der Amalgamation mit der Aufbereitung, anderentheils in der Amalgamation der nämlichen Erzmenge nicht in einer einzigen Pfanne, sondern in einer Reihe von Pfannen, welche der Trübestrom nacheinander durchfließt. Man nennt die erste Art der Amalgamation den „Combination-Prozess“, die zweite Art derselben nach ihrem Erfinder Boss den Boss-Prozess.

#### **Der vereinigte Aufbereitungs- und Amalgamir-Prozess.**

(Combination-Prozess.)

Dieser Prozess ist mit Vortheil auf solche Erze anwendbar, welche sich nicht direct für den Washoe-Prozess eignen, weil sie Erze (Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Schwefelkies) enthalten, welche die directe Amalgamation beeinträchtigen, und andererseits eine vorgängige chlorirende Röstung nicht lohnend erscheinen lassen. Ebenso ist er geeignet für Gold und Silber enthaltende Erze, welche die gedachten Sulfide führen.

Derselbe besteht darin, dass die Erze gepocht und dann einem Verwaschen auf Frue vanners unterworfen werden. Auf diesen Auf-

<sup>1)</sup> Andersen Engin. and. Min. Journ. 15. Febr. 1896.

<sup>2)</sup> Collins, l. c. S. 104.

bereitungsapparaten werden die gedachten widerspenstigen Erze, die Sulfide, ausgeschieden, während die erfolgenden Tailings nun geeignet für den Washoe-Prozess sind. Man führt dieselben in Klärkästen, in welchen sie von dem Wasser getrennt werden, und amalgamirt sie dann in Pfannen. Sind die Erze goldhaltig, so setzt man zur Amalgamation des Goldes schon im Pochtroge Quecksilber zu und leitet die Pochtrübe zuerst über amalgamirte Kupferplatten, wo das mitgeführte Goldamalgam und noch vorhandenes Freigold zurückgehalten werden, und dann erst auf die Waschapparate (Frue vanners). Durch die letzteren scheidet man die Erze, wie erwähnt, in Sulfide und Tailings, welche letzteren der Amalgamation unterworfen werden.

Die erhaltenen Sulfide (concentrates) lassen sich auf verschiedene Weise (chlorirende Röstung und Amalgamation, Ausziehen des Goldes durch Chlor, Verbleiung etc.) zu Gute machen und werden an geeignete Werke verkauft.

Dieser Prozess ist mit Vortheil auf verschiedenen Werken zur Anwendung gelangt, auf welchen der directe Washoe-Prozess ungünstige Ergebnisse lieferte. Mit besonderem Vortheile steht er für goldhaltige Silbererze auf den Werken der Montana Company Ltd. bei Marysville (Montana) in Anwendung. Er ist ferner eingeführt auf den Werken der Combination Mining and Milling Co. bei Philipsburg (Montana), auf der Lone Pine Mine, der Maginiss Mine in Montana und auf den Werken der Webster Mining and Milling Co. bei Marysvale, Utah. Die Erze dieser letzteren Gesellschaft enthalten 8% Blei in der Form von Bleiglanz und Cerussit. Die auf dem Frue vanner gewonnenen Concentrates enthalten 50% Blei mit erheblichen Mengen von Gold und Silber und werden an Schmelzwerke verkauft. Man bringt aus den Erzen 85% vom Werthe der in denselben enthaltenen Edelmetalle aus.

### **Der Boss-Prozess.**

Der Boss-Prozess führt den Erzbrei aus dem Pochwerk zuerst in Pfannen, in welchen er fein gemahlen wird (grinding pans), und dann nacheinander durch die sämmtlichen Amalgamir-Pfannen und Settler. Hierdurch fällt das Herausholen des Erzbreis aus den Klärbehältern und das Einbringen desselben in die Pfannen durch die Bedienungsmannschaft fort und das Erz wird dadurch, dass es nicht eine einzige, sondern die sämmtlichen Pfannen durchläuft, in eine fortgesetzte innige Berührung mit dem Quecksilber gebracht. Die Pfannen, in welchen das Erz fein gemahlen wird, befinden sich gewöhnlich vor den Pochstempeln. Die Pochtrübe tritt aus dem Pochtrog durch Rohre in die Mahlpfannen, von welchen zwei untereinanderstehen. Je zwei dieser untereinander befindlichen Pfannen dienen für je 10 Pochstempel. Der Erzschlamm fließt aus der ersten Pfanne durch ein am Boden derselben angebrachtes Rohr in die

zweite Pfanne, in welcher das Feinmahlen beendigt wird. Aus der zweiten Mahlpfanne durchfließt der Erzschlamm nun die sämtlichen hintereinander aufgestellten Amalgamirpfannen und dann die sämtlichen hintereinander auf dem nämlichen Niveau wie die Pfannen aufgestellten Settler. Pfannen und Settler stehen in einer Reihe. Zur Bewerkstelligung des Durch-

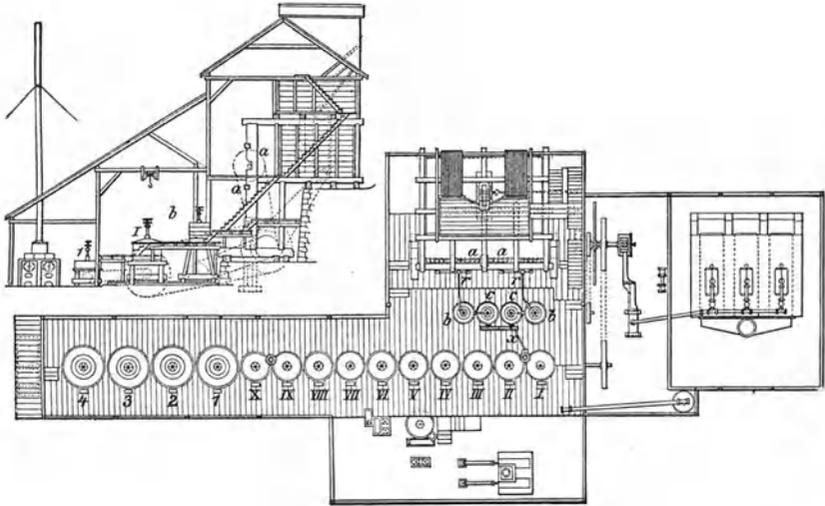


Fig. 586 und 587.

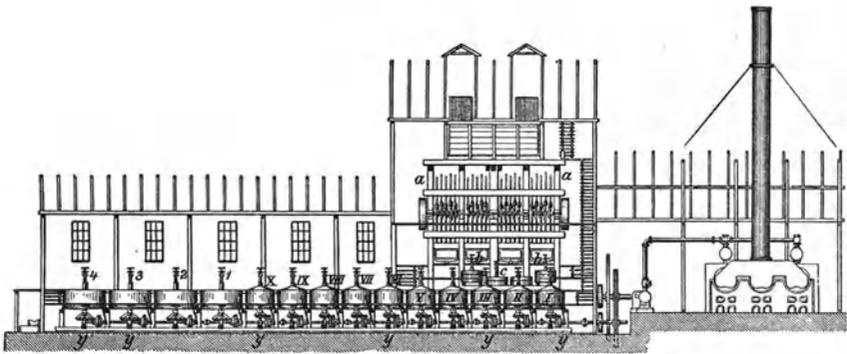


Fig. 588.

fließens der Trübe ist jede Pfanne mit der nächstfolgenden der Reihe durch ein Ueberflussrohr, welches am oberen Rande der Seitenwand angebracht ist, verbunden. Die letzte Pfanne ist in gleicher Weise mit dem ersten Settler und dieser wieder mit dem folgenden Settler u. s. f. verbunden. Es tritt hiernach der Trübestrom aus den Mahlpfannen in die erste Amalgamirpfanne ein und aus dem letzten Settler aus. Jede Pfanne

sowohl wie jeder Settler kann aus dem System ausgeschaltet werden. Die Erztrübe wird im Falle der Ausschaltung eines dieser Apparate mit Hilfe von Dampfdruck durch ein besonderes Rohr in den nächsten im Betriebe stehenden Apparat gedrückt. Das Quecksilber wird in der oben besprochenen Art ohne menschliche Beihülfe vertheilt. Das Amalgam sammelt sich in Behältern, deren einer vor jeder Pfanne und vor jedem Settler angebracht ist, und wird aus denselben in der oben beschriebenen Weise auf die Amalgambeutel abgelassen.

Die allgemeine Einrichtung einer Anlage für den Boss-Prozess ist aus den Figuren 586, 587 und 588 ersichtlich.

Das Erz wird in der schon beschriebenen Art sortirt, vorgebrochen und dann auf das Pochwerk a gebracht, welches 20 Stempel hat. Die Trübe von je 10 Pochstempeln fliesst durch ein Rohr r auf die vor dem betreffenden Pochsatz befindliche Mahlpfanne b und aus der letzteren in die Mahlpfanne c. Die Trübe aus den beiden Mahlpfannen c gelangt nun durch das Rohr x in die erste Amalgamirpfanne I und durchfliesst die sämtlichen hintereinander aufgestellten Pfannen I bis X. Aus der Pfanne X tritt sie in den ersten Settler 1, dann der Reihe nach in die Settler 2, 3 und 4, um dann in die wilde Fluth oder auf Concentrationsvorrichtungen zu treten. Die Rührwerke der Pfannen und Settler lassen sich durch Klauenkuppelungen aus den Getrieben y ausrücken. Die Heizung der Pfannen geschieht durch Einleiten von Wasserdampf in den Raum unter dem Boden derselben.

Der Boss-Prozess erfordert einen verhältnissmässig dünnen Erzbrei.

Als Vortheile desselben werden im Vergleiche zur nicht continuirlichen Amalgamation gerühmt: ein geringerer Verbrauch an Arbeit, Wasser, Brennstoff und Quecksilber sowie ein höheres Ausbringen an Silber.

Auf der Garfield Mill bei Calico in Californien, wo das Verfahren (1896) ausgeführt wird, beträgt das Gewicht eines Pochstempels 850 lbs. mit einer täglichen Leistung von 2,2 t. Die Läufer der Pfannen machen 65 Umgänge in der Minute. Auf die t Erz werden 8 bis 15 lbs. Kupfervitriol gebraucht. Der Quecksilberverlust beträgt 1 bis 1,5 Unzen per t Erz. Von dem Silbergehalte der Erze werden 80 bis 90% ausgebracht<sup>1)</sup>.

Auf der Hacienda de San Francisco, Pachuca, Mexico werden dem Boss-Prozesse (1896) Erze mit 32,64 Unzen Silber per t unterworfen. Das Gewicht eines Pochstempels beträgt 1050 lbs. mit einer täglichen Leistung von 2,89 t. Per t Erz werden  $44\frac{3}{16}$  lbs. Salz und 19 lbs. Kupfervitriol verbraucht. Der Quecksilberverlust per t Erz beträgt  $1\frac{3}{16}$  lbs. Von dem Silbergehalte der Erze werden 87,7% ausgebracht. Der Rückhalt an Silber in den Tailings beträgt 4 Unzen per t.

<sup>1)</sup> Transact. Am. Inst. M. E. vol. XV. p. 733.

### 3. Die Amalgamation

**unter Anwendung von Reagentien nach vorgängiger chlorirender Röstung der Erze bzw. Hüttenerzeugnisse.**

Diese Art der Amalgamation besteht darin, das Silber der Erze durch eine Röstung derselben mit Kochsalz in Chlorsilber überzuführen, aus dem letzteren das Silber durch Eisen oder Kupfer metallisch auszuscheiden und dann an Quecksilber zu binden. Die chlorirende Röstung der Erze wird in Flammöfen ausgeführt, während die Ausscheidung des Silbers aus dem Chlorsilber und die Bildung desselben an Quecksilber in den Amalgamir-Apparaten bewirkt wird. Als Amalgamirvorrichtungen dienen Fässer, Pfannen und Tinas. Hiernach unterscheidet man die Fässer-Amalgamation (auch europäische Amalgamation genannt), die Pfannen-Amalgamation (Reese-River-Prozess) und die Tina-Amalgamation (Francke-Tina-Prozess genannt).

Diese Art der Amalgamation ist für viele Arten von Erzen anwendbar, welche sich nicht für die directe Amalgamation und den Washoe-Prozess eignen. Grundsätzlich unterwirft man derselben die zusammengesetzten Schwefelverbindungen des Silbers, besonders Schwefel-Arsen- und Schwefel-Antimon-Verbindungen desselben, sowie Schwefelsilber enthaltende Erze, welche mit grösseren Mengen von Schwefelmetallen des Eisens, Kupfers, Zinks und Bleis gemengt sind. Sobald der Bleigehalt der Erze eine gewisse Höhe erreicht, macht er dieselben auch für diese Art der Amalgamation ungeeignet.

Während sie in Europa nur noch vereinzelt in Anwendung steht, wird sie in Amerika auf vielen Werken ausgeführt und hat daselbst in der letzten Zeit einen hohen Grad der Vollkommenheit erreicht.

Für die chlorirende Röstung müssen die Erze die Form eines feinen Pulvers besitzen und vollkommen trocken sein. Sind dieselben feucht, so backen sie mit dem Kochsalz bei der Röstung zusammen und bilden kleine Klumpen (Klümper), welche eine vollkommene Röstung verhindern. Die Erze sind daher grundsätzlich trocken zu pochen. Vor dem Pochen sind sie zu trocknen. (Werden dieselben nass gepocht, so muss das Trocknen nach dem Pochen geschehen.) Durch Steinbrecher werden die Stückerze in die für das Trocknen erforderliche Form gebracht.

Wir haben daher zu unterscheiden:

1. das Trocknen und Zerkleinern der Erze,
2. die chlorirende Röstung der Erze,
3. die Fässer-Amalgamation,
4. die Pfannen-Amalgamation (Reese-River-Prozess),
5. die Tina-Amalgamation (Francke-Tina-Prozess).

### Das Trocknen und Zerkleinern der Erze.

Die Regel ist, die Erze erst zu trocknen und dann trocken zu pochen. Soll die Zerkleinerung der Erze durch Nasspochen bewirkt werden, wie es früher wohl geschehen ist, so muss die Trocknung nach dem Pochen erfolgen.

Grundsätzlich wendet man gegenwärtig das Trockenpochen und das vorgängige Trocknen der Erze an.

Werden die Erze in zerkleinertem Zustande angeliefert, so werden sie direct getrocknet, andernfalls werden sie vor dem Trocknen auf Steinbrechern vorgebrochen.

Das Trocknen kann sowohl auf gusseisernen Platten als auch in besonderen Trockenöfen geschehen. Das Trocknen auf gusseisernen Platten, unter welchen Feuergase (gewöhnlich die Abhitze der Röstöfen) hinstreichen, nimmt längere Zeit in Anspruch und ist mit mehr Handarbeit verbunden als das Trocknen in besonderen Trockenöfen; dabei wirkt der Erzstaub höchst nachtheilig auf die Gesundheit der Arbeiter ein. Seit längerer Zeit (1873) werden daher Trockenrichtungen dieser Art nicht mehr eingerichtet. Das Trocknen geschieht daher auf allen neueren Werken in Trockenöfen. Auf den als mustergültig zu betrachtenden Werken in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika wendet man als Trockenöfen sowohl horizontal liegende rotirende Cylinder aus Gusseisen als auch Stetefeldt'sche Trockenöfen an.

Die rotirenden Cylinder (Revolving ore Dryer) sind ähnlich eingerichtet wie die oben beschriebenen, aus einem rotirenden Cylinder bestehenden continuirlichen Röstöfen. Sie sind an dem einen Ende weiter als an dem anderen Ende. Die üblichen Abmessungen derselben sind: 5,48 m Länge, 1,11 m Durchmesser an dem weiteren Ende und 0,914 m Durchmesser an dem schmaleren Ende. Das Erz wird am schmaleren Ende aufgegeben und mit Hülfe eines die Gestalt einer Schraube besitzenden Eisenblechs nach dem weiteren Ende vorgerückt, wo es ausgetragen wird. Der Ofen hat, wie die in gleicher Weise eingerichteten Röstöfen, an dem weiteren Ende eine Rostfeuerung, während sich an dem schmaleren Ende der mit der Esse verbundene Fuchs befindet. Das Erz wird continuirlich eingetragen und ausgetragen. Es fällt in eine Vertiefung, aus welcher es durch ein Becherwerk noch heiss in die Aufgebearrichtungen der Pochwerke geschafft wird. In 24 Stunden werden in einem Cylinder 30 bis 40 t Erz getrocknet.

Der Stetefeld'sche Trockenofen ist ähnlich eingerichtet wie der ältere Röstofen von Hasenclever (S. 63). Er stellt einen Schacht dar, welcher mit abwechselnd parallel liegenden Platten aus Gusseisen von 38° Neigung ausgesetzt ist. Das am oberen Ende des Schachtes aufgegebene Erz rutscht in Folge dieser Lage der Platten an der Oberfläche seines

natürlichen Böschungswinkels allmählich herunter und fällt von der letzten Platte, welche aus dem Ofen herausragt, in einen vor dieselbe gestellten Behälter. Zur Erzeugung der Hitze ist zur Seite des Ofens eine Rostfeuerung vorhanden. Die Feuergase werden so geleitet, dass sie die Platten von oben nach unten bestreichen. Sie streichen erst über, dann unter

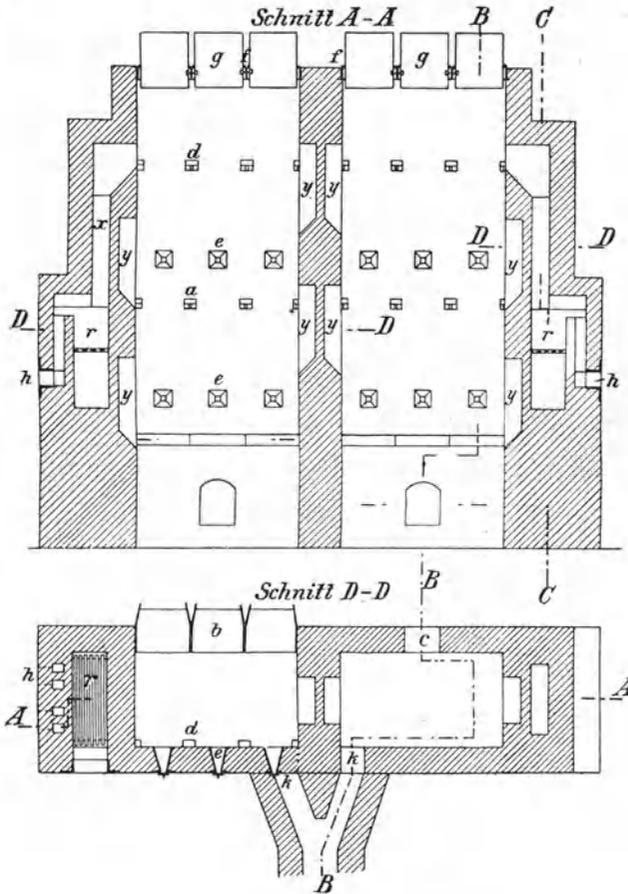


Fig. 589 und 590.

jeder einzelnen Platte hin, indem sie durch in den schmalen Seitenwänden des Schachtes angebrachte Canäle von oben nach unten gelangen und ziehen, nachdem sie die untere Seite der untersten Platte bestrichen haben, durch einen Canal in eine gut ziehende Esse. Die Leitung der Feuergase in dieser Weise ist erforderlich, damit die heißen Gase zuerst mit dem feuchten Erz in Berührung kommen und hierdurch soweit abgekühlt werden, dass die Gusseisenplatten nicht angegriffen werden und

sich nicht ziehen, ferner damit die aus dem Erze ausgetriebene Feuchtigkeit, welche auf ihrem Wege nach unten mit immer heisserem Erze in Berührung kommt, keine Gelegenheit hat, sich zu condensiren.

Die Einrichtung des Ofens ist aus den Figuren 589 bis 592 ersichtlich. *g* sind die Aufgebetrichter. *a* sind die gusseisernen Platten, auf welchen das Erz herunterrutscht. *r* ist die Rostfeuerung. *h* sind Luftcanäle. Die Feuergase ziehen in dem Raum *x* in die Höhe und treten dann über die oberste Gusseisenplatte, von wo sie ihren Weg abwärts nehmen, um schliesslich durch den Canal *k* in die Esse zu ziehen. *y* sind Canäle in den schmalen Seitenwänden des Ofens, welche das Herabziehen

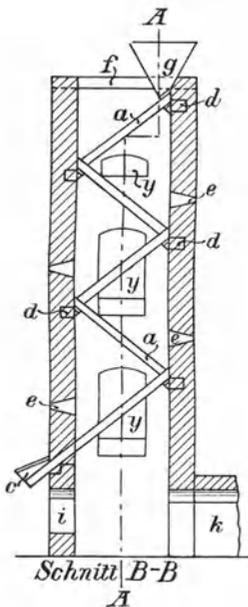


Fig. 591.

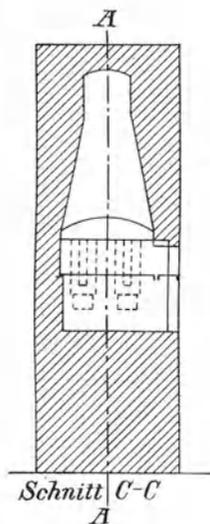


Fig. 592.

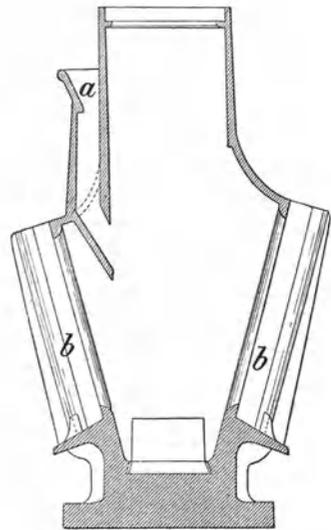


Fig. 593.

der Gase am Ende der Platten vermitteln. *e* sind Beobachtungs- und Störöffnungen zum Einführen von Gezähen im Falle von Versetzungen. Die Höhe des Ofens bis zum Ende des Trichters beträgt 6,4 m. Die Weite des Ofenschachtes beträgt 2,2 m, die Tiefe desselben 1,2 m.

In diesem Ofen, welchen der Verfasser auf der Lexington Mill bei Butte City, Montana, im Betriebe gesehen hat, werden Erze sowohl als auch Salz getrocknet. In einem Ofen werden in 24 Stunden 15 bis 25 t Erz bzw. 6 bis 8 t Salz getrocknet bei einem Brennstoffaufwand von 1 cord Holz. Die Bedienung für einen Ofen beträgt 1 Mann in der Schicht.

Die Zerkleinerung der Erze kann mit Hülfe der verschiedensten Vorrichtungen (Kollermühlen, Arrastras, Kugelmühlen, Pochwerken) ge-

schehen. In den Vereinigten Staaten wendet man grundsätzlich die oben beschriebenen californischen Pochwerke an. Das getrocknete Erz wird noch warm durch Arbeiter von den Trockenapparaten in eisernen Karren nach den oben beschriebenen selbstthätigen Aufbevorrichtungen der Pochwerke geschafft, aus welchen es in die Pochtröge gelangt. Die letzteren tragen entweder nach einer Seite oder nach zwei Seiten aus. Die Siebe, durch welche das Austragen bewirkt wird, bestehen aus Messingdrahtgeflecht. Die Zahl der Maschen beträgt auf den Längenzoll (0,0254 m) 30 bis 100. Die Einrichtung eines Pochtroges für Trockenpochen mit Austragen an beiden langen Seiten ist aus der Figur 593 ersichtlich. a ist die Eintrageöffnung. bb sind die Siebrahmen. Das gepochte Erz gelangt aus dem Pochtroge auf Transportschnecken. Dieselben führen es in einen Raum, aus welchem es durch einen Elevator auf den Aufgebetrichter des Röstofens gehoben wird. Die Einrichtung eines derartigen sogen. Belt-Elevators ist aus den Figuren 594 und 595 ersichtlich. a sind Becher aus Eisenblech, welche an einem Riemen befestigt sind. Zur Verhütung der Verzettelung von Erztheilchen ist der Elevator mit einem Gehäuse aus Holz umgeben.

Die näheren Verhältnisse und die Leistung einiger Trockenpochwerke in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika sind aus der nachstehenden Zusammenstellung von Egleston<sup>1)</sup> ersichtlich.

	Pine White Stanford Mill	Pioche Raymond and Ely Mill	White Pine Inter- national Mill	Butte City Lexington Mill
Zahl der Pochtröge . . . . .	6	6	6	10
Austragen an einer oder an zwei Seiten . . . . .	2	2	2	1
Zahl der Stempel in jedem Pochtroge	5	5	5	5
Gesamtzahl der Stempel . . . . .	30	30	30	50
Gewicht eines Pochstempels in pounds	750	750	750	850
Fallhöhe in Zoll (amerikan.) (1 Zoll = 0,0254 m) . . . . .	8	8	7½	7—8
Zahl der Hübe in der Minute . . . .	95	95	93	94
Zahl der t Erz, welche in 24 Stunden gepocht werden . . . . .	52	48	33	60
Leistung eines Stempels in 24 Stun- den t . . . . .	1,73	1,6	1,1	1,2

### Die chlorirende Röstung der Erze.

Dieselbe besteht in einer Röstung der Erze mit Kochsalz. Bedingung für eine gute Röstung ist, abgesehen von den Mangansuperoxyd enthaltenden Erzen, ein gewisser nicht zu hoher Gehalt der Erze an Kiesen, weil durch dieselben die Bildung von Sulfaten und von freier Schwefel-

<sup>1)</sup> Egleston, Silber and Gold, I. pag. 185.

säure herbeigeführt wird, welche Körper zerlegend auf das Kochsalz einwirken. Sind zu wenig Kiese in den Erzen vorhanden, so schlägt man denselben Körper zu, welche in der Hitze Schwefelsäure entwickeln, wie Rohstein, Kupfer- und Eisenvitriol. Enthalten die Erze eine zu grosse Menge von Kiesen, so röstet man sie zuerst ohne Kochsalzzusatz.

Die für die Röstung erforderliche Menge von Kiesen (der Rohsteingehalt) schwankt je nach der Natur der Erze zwischen 6 und 30 %.

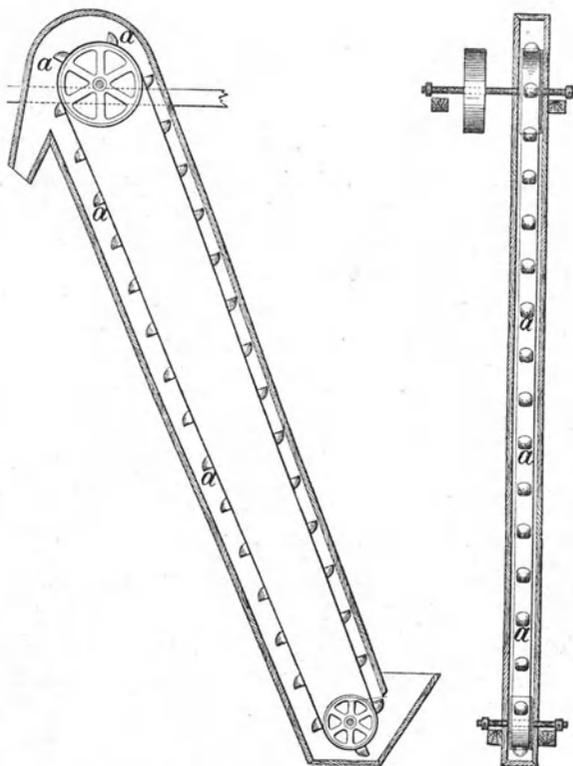


Fig. 594.

Fig. 595.

Während man zur Zeit, als die Amalgamation noch in Freiberg bestand, mit 20 bis 30 % Rohsteingehalt arbeitete, reichen auf manchen Werken der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika 6 bis 10 % Rohsteingehalt aus. Mangansuperoxyd enthaltende Erze bedürfen zur chlorirenden Röstung keines Kiesgehaltes.

Die Menge des für die chlorirende Röstung erforderlichen Kochsalzes hängt hauptsächlich von der Art der Beimengungen der Erze, den Röstvorrichtungen und der Art des Arbeitens in den letzteren ab. Kiese, Zinkblende, Kalkspath, Braunspath, Flusspath erfordern Schwefel-

säure bzw. Chlor zur Zersetzung und erhöhen, falls sie in grösseren Mengen vorhanden sind, den Kochsalzverbrauch erheblich. Nach der Menge der gedachten Körper schwankt der Kochsalzzusatz zwischen 3 und 20% vom Gewichte der Erze. Bei einem hohen Kiesgehalt der Erze vermindert man den Kochsalzverbrauch dadurch, dass man das Salz erst nach vorgängiger oxydirender Röstung bis zu einem gewissen Grade zusetzt.

Die chlorirende Röstung ist stets mit einer oxydirenden Röstung verbunden. Durch die letztere werden die Schwefelmetalle in Oxyde und Sulfate verwandelt. Die Sulfate setzen sich zum Theil mit dem Chlornatrium in Chlormetalle und Natriumsulfat um, zum Theil werden sie durch die Hitze in Oxyde bzw. Metalle und dampfförmige Schwefelsäure zerlegt. Das Schwefelsäureanhydrid wirkt derartig auf das Chlornatrium ein, dass sich unter Bildung von Natriumsulfat Chlor entwickelt. Kommt Schwefelsäureanhydrid mit Wasserdampf zusammen, so entsteht Schwefelsäurehydrat, welches aus dem Chlornatrium unter Bildung von Natriumsulfat Chlorwasserstoff entbindet.

Das freie Chlor verwandelt Schwefelarsen- und Schwefelantimonmetalle unter Bildung von Chlorschwefel bzw. Chlorarsen und Chlorantimon in Chlormetalle.

Die Chlorwasserstoffsäure wirkt auf in den Erzen vorhanden gewesene oder durch die oxydirende Röstung gebildete Metalloxyde, Sulfate, Arseniate und Antimoniate chlorirend ein, wobei ausser Chlormetallen noch Wasser und Chlorschwefel bzw. Chlorarsen, Chlorantimon und Chlor entstehen.

Flüchtige Chloride entstehen durch die Umsetzung von Sulfaten mit Chlornatrium sowie durch die Einwirkung von Chlor und Chlorwasserstoff auf die gedachten Körper. Von denselben geben Eisenchlorid und Kupferchlorid an metallisches Silber, Schwefelmetalle, Arsen- und Antimonmetalle sowie an Sulfate, Arseniate und Antimoniate einen Theil Chlor ab, indem sie selbst in Chlorüre verwandelt werden.

Als Ergebniss der Röstung erhält man den grössten Theil des Silbers als Chlorsilber, neben geringen Mengen von unzersetzten Silbererzen, Arseniaten und Antimoniaten des Silbers, das Eisen hauptsächlich als Oxyd, daneben als Chlorid, Chlorür und Sulfat, das Mangan als Oxyd, Sulfat und Chlorid, das Kupfer als Oxyd neben geringen Mengen von Sulfat, Chlorür und Chlorid, das Zink als Oxyd, Sulfat und Chlorid, das Blei als Oxyd, Sulfat und basisches Chlorid, Nickel und Kobalt als Oxyde, Sulfate, Chloride und Arseniate.

Bei der Röstung in Heerdflämmöfen mit festliegender Erhitzungskammer und Handbetrieb unterscheidet man die Perioden des Anfeuerns, des Abschweifens und des Gutröstens. In der Periode des Anfeuerns wird der Röstprozess eingeleitet. In der Abschweifungs- oder Oxydationsperiode wirkt man auf die Bildung von

Sulfaten aus den Schwefelmetallen hin. In der Gutröstungsperiode führt man durch Verstärkung der Hitze die Zerlegung des Chlornatriums in der gedachten Weise und die Bildung von Chlorsilber herbei. Diese Perioden lassen sich bei der Röstung in Oefen mit rotirender Erhitzungskammer und continuirlichem Betriebe sowie im Stetefeldt-Ofen, wie sie gegenwärtig auf den meisten Werken angewendet werden, nicht mehr scharf trennen.

Auch wird gegenwärtig auf den meisten Werken die Röstung nicht mehr so lange fortgesetzt, bis alles Silber in Chlorsilber verwandelt ist, sondern man zieht das Röstgut schon vor der vollständigen Chlorirung des Silbers aus dem Ofen und überlässt es zu grösseren Massen vereinigt einer langsamen Abkühlung (12 bis 30 Stunden lang), wodurch eine weitere Chlorirung des noch nicht chlorirten Silbers herbeigeführt wird. Dieselbe kann sich bis auf 40% des Silbergehaltes belaufen.

Von dem Silbergehalte der Erze werden durch die chlorirende Röstung bzw. die Röstung mit Nachchlorirung bis 95% in Chlorsilber übergeführt.

Der Silberverlust durch Verflüchtigung bei der chlorirenden Röstung dürfte, wenn man den durchschnittlichen Verlust der verschiedenen Röstöfen in Betracht zieht, nicht viel unter 8% betragen<sup>1)</sup>. Derselbe hängt ab von der Dauer der Röstung, von der Temperatur, von der Menge der zugeführten Luft und von dem Vorhandensein flüchtiger Elemente (Arsen, Antimon, Selen, Tellur) in den Erzen. Die Dauer der Röstung kann nur dann eine Rolle spielen, wenn hohe Temperatur und starker Zug die Silberverluste begünstigen. Bei nicht hoher Temperatur und geringem Zuge bzw. bei wenig geöffneten Zugregistern dürfte sie, entgegen den Annahmen von Stetefeldt, ohne Einfluss auf die Silberverluste sein, wie ja auch der Umstand beweist, dass bei der Nachchlorirung des gerösteten Erzes auf den Kühlböden nennenswerthe Silberverluste nicht mehr stattfinden.

Je höher die Temperatur, um so grösser sind die Silberverluste, wie vielfach festgestellt worden ist. Nach Clemes<sup>2)</sup> betragen dieselben auf einem Werke in Sonora in einem Fortschaufelungssofen bei Kirschrothglut 15,9%, bei Rothglut 13,7% und bei Dunkelrothglut 11,6%. Die Hälfte des Gesamtverlustes trat im letzten Stadium der Röstung ein. Nach Hofman<sup>3)</sup> schwankte der Verlust in Fortschaufelungsöfen zu Yedras der Temperatur entsprechend zwischen 2 und 18%.

Nach Godshall ist der Silberverlust um so grösser, je grösser die Luftzufuhr bei der Röstung ist. Diese Thatsache lässt sich dadurch erklären, dass das Chlorsilber in einer Atmosphäre von Chlorgas und von

---

<sup>1)</sup> H. F. Collins, *The Metallurgy of Silver*, London 1900. p. 171.

<sup>2)</sup> Proc. Inst. Civ. Eng. Vol. CXXV, p. 107.

<sup>3)</sup> Engin. and Min. Journal, Febr. 1899.

Salzdämpfen weniger flüchtig ist als in einer hauptsächlich aus Luft bestehenden Atmosphäre.

Die Ausführung der chlorirenden Röstung hat grundsätzlich in Flammöfen zu geschehen. Muffelöfen werden wegen des hohen Brennstoffaufwandes beim Betriebe derselben nur ausnahmsweise angewendet.

Es stehen sowohl Heerdflammöfen als auch Schachtflammöfen in Anwendung.

Von den Heerdflammöfen mit festliegender Erhitzungskammer sind anzuführen: der Krählofen mit einfachem und doppeltem Heerde, der Fortschaufelungssofen und die bei der Röstung der Kupfererze erwähnten Oefen mit durch Maschinen betriebenen Krähvorrichtungen, von den Heerdflammöfen mit beweglicher Erhitzungskammer die Oefen von Brückner, White und Howell. Von Schachtflammöfen steht nur ein einziger, der Ofen von Stetefeldt in Anwendung.

Von den Oefen mit festliegender Arbeitskammer wird man grundsätzlich dem Fortschaufelungssofen und den Oefen mit Maschinenbetrieb, welche bereits beim Kupfer und Blei erörtert und beschrieben worden sind, den Vorzug vor den Flammöfen mit discontinuirlichem Betriebe (Krählöfen) geben, da die letzteren weniger durchsetzen und eine grössere Menge Brennstoff verbrauchen als die ersteren.

In Peru und Bolivia stehen ausschliesslich Fortschaufelungsöfen für die der Tina-Amalgamation vorhergehende chlorirende Röstung in Anwendung.

Auf den Playa Blanca-Werken der Huanchaca-Gesellschaft ist der Ofen 49 Fuss lang und 35 Fuss breit und hat 3 terrassenförmig übereinanderliegende Heerde. In einem derartigen Ofen werden bei 4 Mann Belegschaft in der 12 stündigen Schicht 5 bis 8 Einsätze zu je 1400 kg verarbeitet, so dass das Durchsetzquantum 7 bis 12 t beträgt. Die Feuerung geschieht durch Generatorgas, welches in Taylor-Generatoren erzeugt wird. Hierbei beträgt der Verbrauch an chilenischer Steinkohle 14 % vom Gewichte des gerösteten Erzes.

Aber auch die Fortschaufelungsöfen sind in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika und in Mexico vielfach durch Flammöfen mit rotirender Arbeitskammer und den Schachtflammofen von Stetefeldt verdrängt worden. Diese Oefen machen den Verlauf der Röstung unabhängig von der Einwirkung der Arbeiter und gestatten bei geringem Brennstoff- und Arbeitsverbrauch eine hohe Chlorirung des Silbers.

Der zuerst erfundene Ofen mit rotirender Erhitzungskammer ist der oben (S. 107) beschriebene Brückner-Ofen mit intermittirendem Betriebe. Derselbe enthielt im Anfange zum besseren Durchrühren der Erze ein sogen. „Diaphragma“, welches sich indess als unzweckmässig erwies und später fortgelassen wurde. Ihm folgte der gleichfalls oben (S. 109) beschriebene White-Ofen mit continuirlichem Betriebe und dann als eine

Verbesserung des White-Ofens der Howell-Ofen, welcher in Figur 596 abgebildet ist. Derselbe unterscheidet sich von dem oben beschriebenen White-Ofen dadurch, dass er an dem der Feuerung F zugekehrten unteren Theile ( $\frac{1}{3}$  seiner Länge) weiter ist als an dem dem Fuchs N zugekehrten Theile. Der gedachte weitere Theil des Cylinders ist mit einem Futter aus feuerfesten Steinen versehen, während der engere Theil des aus einzelnen Gusseisentheilen bestehenden Cylinders keinerlei Futter besitzt. An der Cylinderwandung angebrachte gusseiserne Rippen heben bei der Drehung des Cylinders das Erz in die Höhe und lassen es, sobald es seinen natürlichen Böschungswinkel erreicht hat, niederfallen. Zur Erhitzung (bzw. zum Nachchloriren) des Flugstaubes besitzt dieser Ofen (ebenso wie der White-Ofen) öfters eine Hilfsfeuerung Z. Die Länge des Ofens macht man zu 7,315 m und zu 8,229 m, den Durchmesser desselben zu 1, zu 1,3 und zu 1,5 m. Das Durchsetzquantum in 24 Stun-

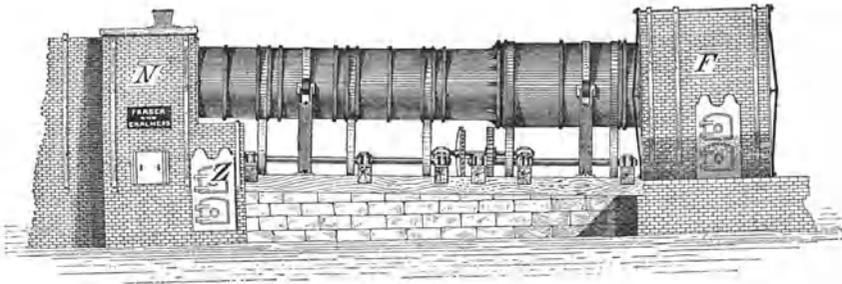


Fig. 596.

den beträgt je nach der Grösse der Oefen und der Art der Erze, bei den kleinsten Oefen 15 bis 20 t (7,315 m Länge und 1 m Durchmesser), bei mittleren Oefen (8,229 m Länge, 1,3 m Durchmesser) 20 bis 30 t, bei grossen Oefen (8,229 m Länge und 1,5 m Durchmesser) 30 bis 45 t.

Der eigentliche oben beschriebene White-Ofen hat die nämlichen Abmessungen wie der Howell-Ofen und setzt die nämliche Erzmenge in 24 Stunden durch.

Die Menge Erz, welche im Brückner-Ofen geröstet werden kann, ist in Folge der intermittirenden Betriebsweise desselben geringer als diejenige Menge, welche in der nämlichen Zeit in dem White-Ofen und dem Howell-Ofen geröstet werden kann. Auch ist der Brennstoffverbrauch in dem Brückner-Ofen grösser als in den beiden gedachten Oefen. Je nach der Natur der Erze werden im Brückner-Ofen in 24 Stunden 3 bis 10 t Erz abgeröstet und bis 96 % des Silbergehaltes derselben in Chlorsilber übergeführt. Das Kochsalz kann bei dem Brückner-Ofen erst später zugesetzt werden, während es beim White- und Howell-Ofen mit dem Erz zusammen in den Ofen gebracht werden muss. Der Brennstoffverbrauch beträgt bei dem Brückner-Ofen 900 Pfd. engl. auf die t Erz, bei

dem Fortschaufelungssofen 600 Pfd., bei den Oefen von White und Howell 300 Pfd., bei dem Stetefeldt-Ofen 200 Pf. Die Chloration ist in allen Oefen die gleiche.

Brückner hat später vorgeschlagen, mehrere Cylinder untereinander zu legen, um einen continuirlichen Betrieb seines Ofens zu erzielen. Diese Abänderung seines Ofens scheint indess nicht zur Anwendung gelangt zu sein.

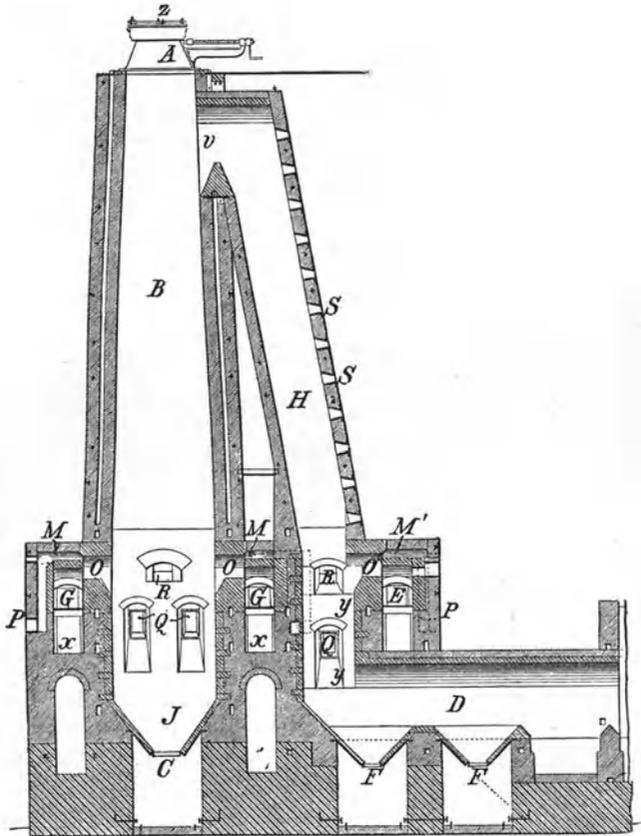


Fig. 597.

Von den Oefen mit rotirender Erhitzungskammer werden gegenwärtig bei der chlorirenden Röstung der Silbererze wegen der gedachten Vorzüge die Oefen von White und Howell grundsätzlich angewendet.

Der Stetefeldt-Ofen liefert hinsichtlich der Höhe der Chloration, des Brennstoffverbrauchs und des Durchsetzquantums gleichfalls vorzügliche Resultate und steht den letztgedachten Oefen mindestens gleich.

Er steht auf einer grossen Zahl von Werken im Westen der Vereinigten Staaten in Anwendung. Der Stetefeldt-Ofen stellt einen mit

zwei seitlichen Rostfeuerungen versehenen Schacht dar. Das zu röstende Erz fällt in demselben frei herab, während die Feuergase emporsteigen. Durch eine Oeffnung im obersten Theile des Schachtes gelangen die Feuergase mit einem Theile der Erze in einen Abzugscanal, dessen unterer Theil gleichfalls durch eine Rostfeuerung geheizt wird, und dann in eine Kammer zum Auffangen des Flugstaubs. Aus der letzteren treten die Feuer- und Röstgase noch in eine Reihe von Flugstaubcanälen, in welchen die noch in ihnen enthaltenen Erztheile abgesetzt werden, und schliesslich in eine gut ziehende Esse.

Die Einrichtung des Ofens ist aus der Figur 597 ersichtlich.

B ist der Schacht, in welchen das mit Salz gemengte Erzpulver mit Hilfe der mechanischen Aufgebvorrichtung z (dieselbe ist in Figur 598 des Näheren erläutert) continuirlich eingeführt wird. Die Heizung des Schachtes erfolgt durch 2 Rostfeuerungen G, unter welche die Verbrennungsluft durch die Aschenfälle x tritt. Die Feuergase treten durch die Flammlöcher O O in den Schacht. Durch die Canäle M tritt Luft in den Schacht. Dieselbe dient theils zur oxydirenden Röstung, theils zur vollständigen Verbrennung der bei O austretenden Feuergase. Durch eine Oeffnung v im oberen Theile des Schachtes treten die Feuergase mit einem Theile des Erzpulvers in den absteigenden Canal H, dessen unterer Theil y durch die Rostfeuerung E geheizt wird. Die Feuergase der letzteren treten durch die Oeffnung O' ein. Durch den Canal M' tritt Luft ein. Aus y ziehen die Gase in den Raum D und aus dem letzteren durch Flugstaubcanäle in die Esse. Der Zug des Ofens wird durch einen Essenschieber regulirt. Das geröstete Erz sammelt sich theils in dem im unteren Theile des Schachtes B angebrachten Trichter J, theils auf dem Boden der Flugstaubkammer D, welche gleichfalls, wie der Boden des Schachtes B, Trichter besitzt. Die sämmtlichen Trichter können durch Schieber geöffnet bzw. geschlossen werden. Das geröstete Erz wird in unter dieselben geschobene Wagen entleert.

R und Q sind Oeffnungen zum Reinigen bzw. auch zum Einführen von Luft. SS sind Oeffnungen zum Reinigen (d. i. zum Wegstossen von gesinterten Massen) des Abzugscanals H.

Die Aufgebvorrichtung ist aus der Figur 598 ersichtlich. Dieselbe besteht aus einem gelochten Eisenblech m, über welchem ein Sieb aus Eisendraht n hin- und herbewegt werden kann. Das gelochte Eisenblech m ist auf einem gusseisernen Rost c c befestigt. Das Drahtsieb n bildet den Boden des auf den Frictionsrollen G aufliegenden Rahmens E. Die beiden Siebe m und n lassen sich durch Verstellen der Rollenträger H mit Hilfe von Schrauben sowohl einander nähern als auch von einander entfernen. Der Siebrahmen E trägt eine Welle M, welche ihrerseits mit einer excentrischen, durch Arme K getragenen Welle W verbunden ist. Durch die Bewegung der letzteren wird der Rahmen E und mit ihm das Sieb n in eine hin- und hergehende Bewegung versetzt. o sind an den

Seitenwänden des Rahmens befestigte quer gestellte Eisenbleche, welche, in ihrer Höhe durch Schrauben verstellbar, bis nahe auf den Boden des Rahmens hinabreichen und eine gleichmässige Vertheilung des aufgegebenen Erzes bewirken. Durch die hin- und hergehende Bewegung des Siebrahmens fällt das Erz auf das untere Sieb *c* und gelangt durch dasselbe hindurch in den Schachtraum. Die Menge des aufzugebenden Erzes regelt man durch die Zahl der Stösse (20 bis 60 in der Minute) des Siebrahmens, durch den Abstand der beiden Siebe und durch den Abstand der aus Eisenblech bestehenden Vertheiler *o* von dem Boden des Siebrahmens.

Die Höhe des Ofens schwankt je nach der Natur der Erze und dem beabsichtigten Durchsetzquantum zwischen 9,14 und 14,6 m. Der Horizontalquerschnitt des Schachtes ist quadratisch und hat je nach dem Durchsetzquantum 1,21 bis 1,82 m Seite.

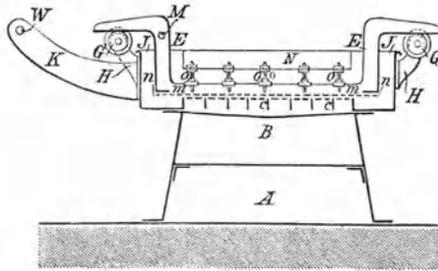


Fig. 598.

Die Menge Erz, welche in einem Stetefeldt-Ofen abgeröstet werden kann, hängt von der Natur der Erze und besonders von der Art der Beimengungen derselben ab. So wurden nach Egleston auf der auch von dem Verfasser besuchten Ontario Mill in Utah in 24 Stunden 55 t Erz, auf der Northern Belle in Nevada 55 bis 70 t, auf der Lexington Mill in Montana, welche gleichfalls vom Verfasser besucht wurde, bei kiesigen, blendigen und Bleiglanz enthaltenden Erzen 30 t Erz durchgesetzt.

Von dem gerösteten Erz sammelt sich ungefähr die eine Hälfte auf dem Boden des Hauptschachtes, die andere Hälfte in der Flugstaubkammer an und zwar 80 % von dieser Hälfte in dem ersten Trichter auf dem Boden derselben.

Das Erz aus dem Ofen wird in besonderen Räumen (cooling floors) zusammengehäuft und hier mindestens 12 Stunden lang einer langsamen Abkühlung bzw. Nachchlorirung überlassen. In den Flugstaubkammern lässt man das Erz so lange wie möglich liegen, weil auf dem Boden derselben gleichfalls eine Nachchlorirung stattfindet.

Die Chloration des Silbergehaltes der Erze beträgt, nachdem

es hinreichend lange auf dem Kühlflur gelegen hat, 90 bis 95%. Beispielsweise betrug nach den Angaben des Directors der Lexington Mill bei Butte City in Montana die Chlorirung der Erze unmittelbar nach dem Niederfallen desselben im Hauptschachte 65%, nachdem es 2 Stunden auf dem Boden des Hauptschachtes gelegen hatte, 75 bis 80% des Silbergehaltes, des Erzes in der ersten Flugstaubkammer 72 bis 78% des Silbergehaltes. Nach 36 bis 48 stündigem Liegen auf dem Kühlboden betrug die Chlorirung 92 bis 93% des Silbergehaltes der Erze. (Die Amalgamation ergab 94% vom Silbergehalte der Erze.)

Der Salzverbrauch beträgt je nach der Natur der Erze 3 bis 18% vom Gewichte derselben und ist durch besondere Versuche zu bestimmen. Beispielsweise beläuft er sich auf der Lexington Mill in Montana auf 10 bis 10,5% vom Gewichte der Erze.

Der Brennstoffverbrauch hängt von der Natur der Erze und dem Durchsetzquantum ab. Im Grossen und Ganzen schwankt er zwischen 1½ und 5 cords Holz in 24 Stunden. Man nimmt nach Egleston an, dass 2½ bis 2¾ cords guten und trockenen Holzes erforderlich sind, um in 24 Stunden 20 bis 25 t Erz zu rösten. Auf der Lexington Mill setzte man zur Zeit der Anwesenheit des Verfassers auf derselben in 24 Stunden in einem Stetefeldt-Ofen 40 t Erz bei einem Brennstoffverbrauch von 2½ bis 3 cords Holz durch.

Die Belegschaft des Ofens beträgt 1 Mann in der Schicht für die Feuerung und Beaufsichtigung der Aufgebearbeitung, sowie 2 Mann in der Schicht zum Entleeren des Ofens und zum Abkühlen der Erze.

Der Ofen ist für Erze von den verschiedensten Silbergehalten geeignet. So hatten die in demselben gerösteten Erze in Reno 30 bis 800 Unzen in der t; in Manhattan 100 Unzen, auf der Lexington Mill 40 bis 60 Unzen, auf der Ontario Mill 60 bis 100 Unzen, auf der Northern Belle 30 bis 100 Unzen.

Für Erze mit mehr als 6% Schwefel, welche reich an Kieselsäure sind, sowie für Erze mit mehr als 20% Kalk hält Godshall den Stetefeldt-Ofen wegen zu geringer Chloration des Silbers für ungeeignet.

Die Silberverluste werden bei Anwendung der verschiedenen Oefen verschieden angegeben. Sie hängen von so verschiedenen Umständen ab, dass sich allgemein gültige Zahlen nicht anführen lassen. Nach Godshall<sup>1)</sup> betrug in Aspen (Colorado) der Silberverlust im Stetefeldt-Ofen 9%, im Fortschaufelungsofen 4,2%. Im Howell-White-Ofen soll der Silberverlust grösser sein als im Brückner-Ofen.

Was nun die Auswahl unter den Oefen für die chlorirende Röstung von Silbererzen anbetrifft, so wird man die Krählföfen überhaupt nicht mehr anwenden; bei billigen Arbeitslöhnen, geübten Arbeitern und der Verarbeitung nur geringer Mengen von Erz wird man Fortschaufelungs-

<sup>1)</sup> Trans. A. I. M. E. Pittsburgh Meeting. Febr. 1896.

öfen oder Flammöfen mit mehreren Sohlen, bei hohen Arbeitslöhnen, ungeübten Arbeitern und der Nothwendigkeit der Verarbeitung grosser Mengen von Erz dagegen White- bzw. White-Howell-Oefen oder Stetefeldt-Oefen anwenden, die letzteren besonders, wenn die Erze unter 10% Schwefel enthalten und nicht bleisch sind.

### Die Fässer-Amalgamation.

Die Fässer-Amalgamation wird in horizontal liegenden, rotirenden Fässern ausgeführt. Sie führt auch den Namen der „Europäischen Amalgamation“, weil sie in Europa erfunden und ausgebildet worden ist. Nachdem Born in Wien die chlorirende Röstung der Silbererze eingeführt und dieselbe 1786 in Schemnitz in Ungarn mit der Amalgamation in kupfernen Kesseln (Cazo-Prozess) verbunden hatte, führte Gellert in Freiberg die chlorirende Röstung der Silbererze und die Amalgamation der gerösteten Erze in hölzernen Fässern ein, welche nach dem Vorschlage von Ruprecht eine horizontale Lage erhielten und drehbar gemacht wurden.

Die erste grosse Amalgamiranstalt mit rotirenden Fässern wurde im Jahre 1790 auf der Halsbrücker Hütte bei Freiberg in Betrieb gesetzt und bis zum Jahre 1857 im Betriebe erhalten. Von hier aus verbreitete sich die Fässer-Amalgamation auf viele Hüttenwerke Europas und auch auf einige Hüttenwerke in Amerika. In Europa ist sie durch Schmelzprozesse, Prozesse des nassen Weges im engeren Sinne und durch elektrometallurgische Prozesse, in Amerika durch die Pfannen-Amalgamation verdrängt worden. Sie steht daher gegenwärtig nur noch vereinzelt in Anwendung. Man unterwarf derselben nicht nur Erze, sondern auch Hüttenzeugnisse (Steine, Schwarzkupfer, Speisen<sup>1)</sup>.

Die gerösteten Erze, welche noch einen Ueberschuss von Kochsalz enthalten, werden in den Fässern zuerst eine Zeit lang mit Eisenstücken und Wasser behandelt. Durch das Wasser wird das Kochsalz in Lösung gebracht, welches seinerseits das Chlorsilber auflöst. Aus dieser Lösung wird das Silber durch Eisen ausgefällt. Gleichzeitig wird Eisenchlorid in Eisenchlorür verwandelt. Kupferchlorid wird zu Kupferchlorür reducirt. Es können hiernach Eisenchlorid und Kupferchlorid nicht mehr nachtheilig auf das später zuzusetzende Quecksilber einwirken, welches sie bekanntlich in Quecksilberchlorür verwandeln und dadurch zu Quecksilberverlusten Anlass geben. (Bei kupferhaltigen Hüttenerzeugnissen, welche nach der Röstung immer grössere Mengen von Kupfersalzen enthalten, ersetzt man die Eisenstücke durch Kupferstücke, weil durch das Eisen Kupfer in fein vertheiltem Zustande aus den Kupfersalzen niedergeschlagen und

<sup>1)</sup> K. Winkler, Europäische Amalgamation der Silbererze. Freiberg 1848.

das Kupfer in diesem Zustande vom Quecksilber aufgenommen wird. Grössere Kupferstücke dagegen werden nur wenig vom Quecksilber angegriffen.) Durch das Quecksilber, welches einige Stunden später zugesetzt wird, erfolgt die Amalgamation des Silbers.

Die Einrichtung eines Amalgamirfasses ist aus der Figur 599 ersichtlich. Dasselbe stellt eine horizontal liegende Tonne aus Eichen- oder Tannenholz von 0,9 bis 1,3 m Durchmesser im Bauche und 1 bis 1,5 m Länge dar, welche an jedem Boden eine eiserne Scheibe mit angegossenen Zapfen besitzt. Diese Zapfen liegen in besonderen Lagern, so dass das Fass rotiren kann. Die Rotation wird durch Eingreifen eines Zahnrades in einen um das Fass gelegten Zahnkranz bewirkt. Der grösseren Haltbarkeit halber sowie zum besseren Durchmengen der Massen sind die Tonnen im Bauche mit eingetriebenen, in das Innere derselben hineinragenden Holzpflöcken versehen. Das Füllen und Entleeren des Fasses erfolgt durch einen Spund *d*, welcher während der Rotation durch Bügel und Schrauben verschlossen gehalten wird.

Die Einrichtung einer Amalgamir-Anlage mit 4 Fässern ist aus den Figuren 600 und 601 ersichtlich. *qq* sind die Fässer, Quickfässer genannt, welche durch die zwischen ihnen befindlichen Stirnräder *kk* in rotirende Bewegung versetzt werden. *v* sind am unteren Ende mit Schläuchen versehene Aufgebetrichter, durch welche die der Amalgamation zu unterwerfenden Körper in die Fässer eingeführt werden. *o* ist eine Rinne zum Einführen des Quecksilbers in die Fässer. Dieselbe besitzt für jede Tonne eine durch einen Pflock verschliessbare Oeffnung, vor welche eine bis zum Spundloche des Quickfasses reichende Rinne gesetzt werden kann. *n* sind Rinnen, in welche mit Hülfe der Ablassrohre *v* und von an dem Spundloch der Tonnen zu befestigenden Schläuchen das Amalgam aus den Fässern abgelassen werden kann.

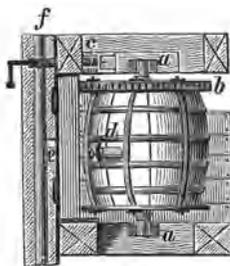


Fig. 599.

In das Fass bringt man 150 kg Wasser, 500 bis 700 kg geröstetes Erzmehl und 50 bis 55 kg Eisenstücke von je 18 ccm Grösse und der Gestalt von Würfeln mit abgerundeten Kanten und Ecken. Dann rückt man das Fass in das Stirnrad ein und lässt dasselbe bei 10 bis 12 Umdrehungen in der Minute 2 Stunden lang rotiren.

Während dieser Zeit tritt, wie dargelegt, die Ausscheidung des Silbers im metallischen Zustande und die Reduction der Chloride des Eisens und Kupfers zu Chlorüren ein. Die Chlorverbindungen von Kobalt, Nickel, Zink und Mangan bleiben unzersetzt.

Die im Fasse befindliche Erzmasse, der sogen. Quickbrei hat in dieser Zeit die für eine gute Amalgamation erforderliche gleichmässige Beschaffenheit und Honig-Consistenz angenommen.

Man rückt nun (nach Ablauf von 2 Stunden) das Fass aus dem Getriebe aus, lässt 150 bis 250 kg Quecksilber in dasselbe einlaufen, rückt es wieder in das Getriebe ein und lässt es 18 bis 20 Stunden lang bei 20 bis 22 Umgängen in der Minute rotiren.

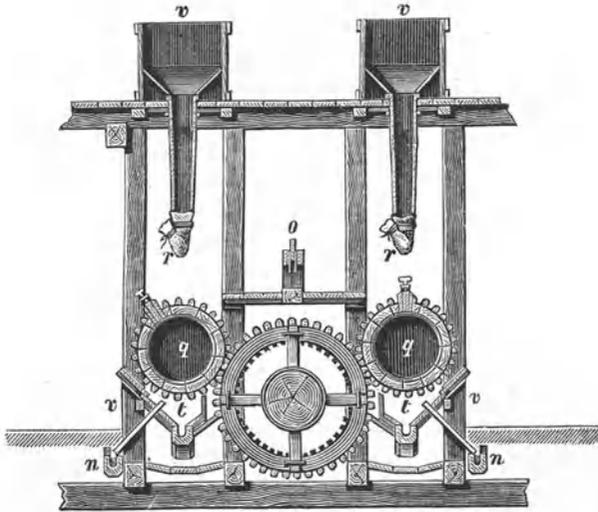


Fig. 600.

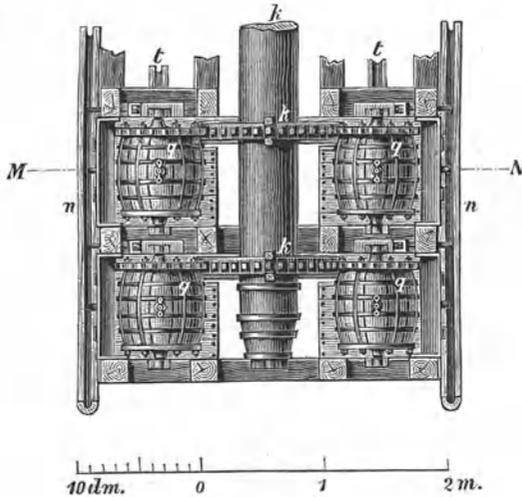


Fig. 601.

Während dieser Zeit tritt die Amalgamation des ausgeschiedenen Silbers und die Zerlegung von noch unzersetzt gebliebenem Chlorsilber ein. Hierbei entsteht ein galvanischer Strom zwischen Eisen, Quecksilber und dem feuchten Leiter und eine Erhöhung der Temperatur bis 30°.

Zur Absonderung des Amalgams von den Rückständen wird das nur zu  $\frac{2}{3}$  gefüllte Fass ganz mit Wasser gefüllt und noch 2 Stunden lang bei 8 bis 9 Umläufen in der Minute gedreht. Dann zieht man aus dem Spunde einen in denselben gesteckten Eisenzapfen heraus und schafft dadurch eine Oeffnung für den Austritt des Amalgams. In die letztere führt man einen Schlauch ein und lässt das Amalgam durch denselben in die Röhre  $v$  (siehe Zeichnung) und aus dieser in die Rinne  $n$  laufen. Durch diese Rinne fließt es in einen Sammelbehälter, die Amalgamkammer. Nach dem Abfließen des Amalgams öffnet man das ganze Spundloch und lässt die Rückstände ausfließen. Dieselben gelangen durch die unter dem Fasse befindliche Rinne in einen Bottich, in welchem sie durch Verwaschen von den letzten Theilen des Amalgams getrennt werden. Aus der nach dem Verwaschen verbliebenen Lauge wurde nach dem Klären derselben in Sumpfen durch Eindampfen und Krystallisiren Glaubersalz gewonnen.

Das erhaltene Amalgam wird in Schüsseln, Bottichen oder Trögen verwaschen und dann auf Zwillichbeutel gebracht, um überschüssiges Quecksilber von dem Amalgam zu trennen.

Man hat das Amalgam auch wohl gepresst, hierbei aber ein silberhaltiges Quecksilber erhalten. Das in Zwillichbeuteln abfiltrirte Quecksilber enthielt nur 0,06% Silber, während das durch Pressen vom Amalgam getrennte Quecksilber 1,12% Silber enthielt. Das Freiburger Amalgam, welches sich im oberen Theile der Zwillichbeutel ansammelte, enthielt 10 bis 12% Silber und 4 bis 6% Kupfer, Blei und Antimon.

Das Amalgam wird in Röhren aus Gusseisen oder in Glocken ausgeglüht.

Der Quecksilberverlust bei der Fässer-Amalgamation ist gering. Derselbe beträgt 0,044 bis 0,09% vom Gewichte des Quecksilbers oder auf 100 G.-Th. ausgebrachtes Silber 22 bis 45 G.-Th. Quecksilber.

Der Silberverlust einschliesslich des Verlustes beim Rösten, beim Ausglühen des Amalgams und beim Raffiniren des Silbers beträgt 5 bis 10% vom Silbergehalte der Erze.

In Freiberg wurden Erze mit 0,09 bis 0,26% Silber in Mengen von je 250 kg mit gegen 10% Kochsalz in kleinen ungarischen Flammöfen mit doppelter Sohle 4 bis 5 Stunden lang geröstet. 500 kg Röstgut wurden mit 150 kg Wasser, 50 kg Stabeisen und 250 kg Quecksilber in den oben beschriebenen Fässern verquickt. Der Gesamtquecksilberverlust betrug 0,044% vom Gewichte des Quecksilbers oder auf 100 Th. Silber 22 G.-Th. Quecksilber. Der Silberverlust betrug 3 bis  $4\frac{1}{2}$ %.

Zu Arany-Idka in Ungarn, wo die Fässer-Amalgamation bis vor Kurzem noch im Betriebe stand, wurden Erze (Jamesonit) mit 0,35 bis 0,45% Silber, 1 bis 2% Kupfer, 1,5 bis 3% Blei, 0,3 bis 0,5% Zink, 10 bis 14% Antimon und wenig Gold mit 16% Kochsalz in ungarischen Öfen mit doppeltem Heerd geröstet. 500 bis 700 kg Röstgut wurden

mit 50 kg Eisen, 150 kg Wasser und 175 kg Quecksilber verquickt. Der Quecksilberverlust betrug 0,09 % vom Gewichte des angewendeten Quecksilbers. In den Rückständen verblieben 0,04 % Silber.

In Amerika wurde die Fässer-Amalgamation nur vereinzelt in Mexico, Nevada und Colorado ausgeführt. Auf den Pelican Reduction works bei Georgetown in Colorado wurden bleihaltige Erze mit 0,5 % Silber und 25 bis 30 % Zink trocken gepocht und in Mengen von 1500 bis 1700 kg im Brückner-Ofen 10 bis 12 Stunden lang geröstet. Nach Ablauf dieser Zeit setzte man das Kochsalz (6 bis 10 % vom Erzgewichte) zu und röstete noch 4 bis 6 Stunden. Das Röstgut wurde durchgeseibt. Die Siebgröße wurde gemahlen und nochmals geröstet. Das Siebfeine wurde in Fässern von 1,2 m Durchmesser und 2 m Länge verquickt. Der Einsatz betrug 1 t Röstgut. Die Menge des zugesetzten Quecksilbers betrug 10 % vom Gewichte des Erzes. Die Dauer des Amalgamationsprozesses betrug 18 Stunden. Die beiden ersten Stunden lief das Fass ohne Quecksilberzusatz um. Der Quecksilberverlust wurde zu  $\frac{1}{2}$  kg auf die t Erz angegeben, das Silberausbringen zu 90 %.

#### Amalgamation von Kupferstein<sup>1)</sup>.

Die Amalgamation von Kupferstein stand von 1832 bis 1849 auf der Gottesbelohnungshütte bei Hettstädt für die Kupfersteine der Mansfelder Hütten in Anwendung. Dieselbe trat an die Stelle der Entsilberung des Schwarzkupfers durch den Saigerprozess und wurde ihrerseits wieder durch den Augustin'schen Silberextractionsprozess verdrängt.

Diese Art der Amalgamation ist dadurch eigenthümlich, dass die Chlorirung des Silbers zum Theil auf nassem Wege bewirkt wurde.

Der 0,25 % Silber enthaltende Kupferstein wurde gepocht, gemahlen und geseibt. Das Siebfeine wurde in Mengen von je 150 kg zuerst auf dem oberen Heerde des Mansfelder Röstflamofens vorgeröstet und dann auf dem unteren Heerde abgeschwefelt. Durch diese Röstung wurde das Silber zum grösseren Theile in den Zustand des Metalls, das Kupfer in den des Oxyds übergeführt. Der so geröstete Stein wurde mit Kochsalzlösung (8 % Kochsalz vom Gewichte des Röstgutes) und 12 % Kalk zu einem Brei angerührt, welcher gut getrocknet und dann gemahlen wurde. Durch diese Operation, das sogen. „Einsümpfen“, sollte die Verwandlung des Silbers in Chlorsilber eingeleitet werden. Die hierbei entstandenen Chloride des Kupfers und Eisens sollten durch den Kalk zerlegt bzw. in Hydroxyde übergeführt werden.

Der getrocknete, zwischen Walzen zerkleinerte und dann gemahlene Brei wurde zur vollständigen Chlorirung des Silbers einer nochmaligen Röstung in den gedachten Oefen, dem sogen. Gaarrösten, unterworfen. Das Röstgut wurde in Fässern in der nämlichen Weise behandelt wie die

<sup>1)</sup> K. Winkler, l. c.

Erze. Die Lauge vom Verquicken benutzte man wegen ihres Kochsalzgehaltes (theilweise entstanden durch die gegenseitige Zerlegung von Natriumsulfat und Chlorcalcium) wieder zum Anquicken. Die verwaschenen Rückstände wurden in Schachtöfen auf Schwarzkupfer verschmolzen.

Der Silberverlust betrug 11 bis 12%. Der grösste Theil des nicht ausgebrachten Silbers blieb im Kupfer zurück.

#### Die Amalgamation von Schwarzkupfer

stand früher in Ungarn in Anwendung. Auf der jetzt ausser Betrieb stehenden Stefanshütte, wo man sie noch in der neueren Zeit ausführte, wurde sie durch die Elektrolyse verdrängt.

Zur Zerkleinerung musste das Schwarzkupfer rothglühend gemacht werden. In diesem Zustande wurde es entweder in Granalienform gepocht oder, nachdem es bis zum Eintritt der breiigen Consistenz erhitzt war, mit hölzernen Hämmern zerrieben.

Das so zerkleinerte Schwarzkupfer wurde gemahlen und gesiebt. Das Siebfeine wurde in den gedachten ungarischen Flammöfen mit Kochsalz geröstet. Bei der Röstung wurde das Silber theils direct durch das Kochsalz, theils durch Kupferchlorid chlorirt. Das Natrium des Chlornatriums wurde hierbei in Natron verwandelt. Zur Zersetzung basischer Salze liess man beim Schlusse der Röstung eine Erhöhung der Temperatur eintreten. Durch Zuschlag von Pyrit und Eisenvitriol liess sich der Prozess beschleunigen. Die chemischen Vorgänge waren in diesem Falle die nämlichen wie bei der Röstung von Schwefelmetallen, indem sowohl eine gegenseitige Zerlegung zwischen Sulfaten und Chlornatrium, als auch eine Entwicklung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlornatrium durch Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid bzw. Schwefelsäurehydrat auf dasselbe eintrat.

Das Röstgut wurde in rotirenden Fässern verquickt. Anstatt der Eisenstücke verwendete man aber Kupferkugeln, weil andernfalls durch das Eisen aus den Kupfersalzen Kupfer in fein vertheiltem Zustande niedergeschlagen und vom Quecksilber aufgenommen worden wäre. Man hätte so ein kupferreiches Amalgam und beim Ausglühen desselben ein sehr kupferreiches Silber erhalten. Dieser Uebelstand wird durch die Kupferkugeln vermieden, da Kupfer im compacten Zustande durch das Quecksilber nur sehr schwach amalgamirt wird. Durch die Kupferkugeln wird das Silber aus dem Chlorsilber ausgefällt und Kupferchlorid sowie Eisenchlorid werden zu Chlorüren reducirt.

Zu Stefanshütte bei Kaschau wurde das Schwarzkupfermehl mit 10% Salzzusatz in Mengen von 280 kg in einem zweieerdigen ungarischen Flammofen geröstet. Es verweilte hierbei 10 Stunden auf dem oberen Heerde und 5 Stunden auf dem unteren Heerde. Das Röstgut wurde gesiebt. Das Siebfeine wurde in Mengen von 600 bis 750 kg mit 50 kg Kupferkugeln, erwärmter Kochsalzlauge und etwas Kalkmilch 2 Stunden

lang im Amalgamirfass behandelt. Dann erfolgte ein Zusatz von 200 kg Quecksilber und eine 18 stündige Behandlung im Amalgamirfass<sup>1)</sup>.

Ein ähnlicher Prozess wurde zu Schmöllnitz mit Schwarzkupfer von 0,37 bis 0,5 % Silber ausgeführt.

Die Rückstände von der Amalgamation wurden nach vorgängigem Verwaschen auf Kupfer verarbeitet.

Der Silberverlust wird von Winkler (l. c.) auf  $3\frac{3}{4}$  % angegeben, wovon  $2\frac{1}{2}$  % auf den Silberrückhalt im Kupfer kommen. Der Quecksilberverbrauch wird auf 0,1 % vom Gewichte des Schwarzkupfers angegeben.

Bei Schwarzkupfersorten, welche frei von Blei und Gold waren, zeigte sich die Amalgamation dem Verbleien überlegen. Dagegen ging bei einem Bleigehalte des Schwarzkupfers das erstere in das Amalgam über, während das Gold nur unvollkommen durch das Quecksilber ausgezogen wurde.

Die Amalgamation des Schwarzkupfers ist gegenwärtig überall durch Prozesse auf nassem Wege (Schwefelsäure-Laugerei) und durch die Elektrolyse verdrängt.

#### Die Amalgamation von Speisen.

Die Speisen müssen zur möglichsten Entfernung von Arsen und Antimon zuerst einer sorgfältigen oxydierenden Röstung unterworfen werden, worauf unter Zusatz von Kochsalz und Eisenvitriol die chlorirende Röstung erfolgt.

Das Kochsalz verwandelt das durch die oxydierende Röstung in den Zustand des Metalls und des Arseniats bzw. Antimoniats übergeführte Silber in Chlorsilber. Auch werden die in der Röstmasse vorhandenen basisch arsensauren Salze der unedlen Metalle in Chlorverbindungen verwandelt, von welchen die höheren Chloride des Eisens und Kupfers wieder chlorirend auf Silber und Silberarseniat bzw. Silberantimoniat einwirken. Der Eisenvitriol beschleunigt die chlorirende Röstung, indem sowohl die Schwefelsäure desselben Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus dem Kochsalz entbindet als auch das aus ihm gebildete Eisenchlorid chlorirend auf das Silber einwirkt.

Bei kupferhaltigen Speisen wendet man anstatt der Eisenstücke Kupferstücke oder Kupferkugeln an.

Die Speiseamalgamation stand früher zu Oberschlema in Sachsen und zu Stefanshütte in Oberungarn in Anwendung.

Zu Oberschlema<sup>1)</sup> wurde die Arsenkobaltspeise zuerst vorgeröstet, wobei die entwickelte Arsenige Säure in Giftfängen aufgefangen wurde. Darauf wurde sie gemahlen und gesiebt. Das Siebfeine wurde mit 8 % Kochsalz und 2 % entwässertem Eisenvitriol in Mengen von 200 bis 225 kg 6 Stunden lang gaar geröstet. Das Röstgut wurde durchgesiebt. Das

<sup>1)</sup> Winkler l. c.

Siebfeine wurde der Amalgamation in rotirenden Fässern unter Zusatz von Eisenstücken unterworfen. Die Siebgröße wurde gemahlen und unter Zusatz von 2% Kochsalz und  $\frac{1}{2}$ % Eisenvitriol nochmals geröstet.

Auf der Stefanshütte wurden 350 bis 450 kg zerkleinerte Antimonspiese von der Verarbeitung von Fahlerzen, welche 27% Cu, 62% Sb, 9% Fe, 1 bis 2% S und 0,20 bis 0,28% Ag enthielt, im ungarischen Flammofen 5 Stunden lang bei niedriger Temperatur geröstet. Das Röstgut wurde gerättert, gemahlen und gesiebt. Das Siebfeine wurde in Mengen von 350 kg unter Zusatz von Kalkstein zuerst 5 Stunden lang auf dem oberen Heerde, dann eine gleiche Zeit lang auf dem unteren Heerde des ungarischen Röstflammofens geröstet. Auf dem unteren Heerde wurde wiederholt Kohle zur Entfernung des Antimons eingemengt. Das Röstgut wurde nun mit 7% Kochsalz 4 Stunden lang auf dem unteren Heerde des Flammofens chlorirend geröstet.

Alsdann wurde dasselbe in Einsätzen von 600 kg der Amalgamation in rotirenden Fässern unterworfen. Zuerst wurde es mit 2% Kochsalz und 50 kg Kupferkugeln unter Zusatz von heisser Kochsalzlösung und etwas Kalkmilch zur Bindung freier Säure 5 Stunden lang im Fass behandelt; darauf erfolgte ein Zusatz von 200 kg Quecksilber und eine weitere 15 stündige Behandlung. Die ausgewaschenen kupferhaltigen Rückstände wurden auf Kupferstein verschmolzen. Der Quecksilberverlust wird zu 0,06% vom Gewichte des Quecksilbers, der Kupferverbrauch zu 0,053% vom Gewichte der rohen Spiese, das Silberausbringen zu 97,7% angegeben.

### Die Pfannenamalgamation (Reese-River-Prozess).

Die Pfannenamalgamation der gerösteten Erze wird in Pfannen von der nämlichen Einrichtung und Grösse ausgeführt, wie sie bei dem Washoe-Prozess beschrieben sind. Auch gilt für den Betrieb dieser Art der Amalgamation, für die Trennung des Amalgams von den Rückständen, das Verwaschen der letzteren und die Behandlung des Amalgams das Nämliche, was beim Washoe-Prozess gesagt worden ist, so dass hier nur darauf Bezug genommen zu werden braucht. Dagegen ist das Silberausbringen höher als bei dem Washoe-Prozess während die Quecksilberverluste geringer sind. Das erstere geht bis 97%, während der Quecksilberverlust durchschnittlich  $\frac{1}{4}$  kg auf die t Erz beträgt. Dieser Prozess ist im Reese-River District in Nevada zuerst angewendet worden und führt daher auch den Namen Reese-River-Prozess. Er verläuft bei Weitem schneller als die Fässeramalgamation und hat ein mindestens ebenso hohes Silberausbringen und nicht höhere Quecksilberverluste als dieselbe. Er wird daher in den Vereinigten Staaten gegenwärtig grundsätzlich für die Amalgamation chlorirend gerösteter Erze angewendet und hat die Fässeramalgamation an den wenigen Orten, wo sie überhaupt zur Einführung gelangt ist, verdrängt.

Da die Wände der Pfannen, wenn sie aus Eisen bestehen, durch die chlorirend gerösteten Erze sehr stark angegriffen werden, so macht man sie häufig aus Holz.

Die gerösteten Erze werden gewöhnlich mit Wasser allein ohne Reagentien in die Pfannen gebracht; nur bei sehr schlecht gerösteten Erzen setzt man zur Zerlegung des Schwefelsilbers Kupfervitriol und Kochsalz zu. Nach ein- bis zweistündigem Betriebe der Pfanne erfolgt der Zusatz des Quecksilbers. Man stellt während des ganzen Prozesses den Läufer der Pfanne so hoch, dass eine weitere Zerkleinerung des Erzes nicht eintritt. Das Erz soll durch den Läufer nur in innige Berührung mit dem Quecksilber gebracht werden.

Die chemischen Vorgänge sind die nämlichen wie bei der Fässer-amalgamation. In der ersten Zeit des Betriebes wird das Chlorsilber durch das Eisen unter Ausscheidung von metallischem Silber zerlegt. Das Eisen ist theils in fein vertheiltem Zustande in den Erzen enthalten, indem es durch die Abnutzung der Eisentheile der Pochsohlen und Pochstempel in dieselben hineingelangt ist, theils wird es durch die Läufer und die Pfannen geliefert. Nur ausnahmsweise sieht man sich veranlasst, den Erzen Eisenbohrspähne zuzusetzen.

Das Eisen reducirt die höheren Chloride von Kupfer und Eisen und zerlegt auch nach dem Zusatze des Quecksilbers das durch Einwirkung des letzteren auf Chlorsilber und höhere Chloride unedler Metalle entstandene Quecksilberchlorür unter Ausscheidung von Quecksilber.

Die chlorirende Röstung der Erze wird grundsätzlich in rotirenden Cylindern (Brückner, White, Howell) oder im Stetefeldt-Ofen vorgenommen.

Die Anlagen werden terrassenförmig hergestellt und so eingerichtet, dass möglichst wenig Rücktransport stattfindet. Die Anordnung der Apparate der im Jahre 1884 in Betrieb gesetzten Granite-Mountain-Mill bei Phillipsburg in Montana, welche von der Firma Fraser & Chalmers in Chicago erbaut worden ist, ergiebt sich aus den Figuren 602 und 603. Die nämliche Einrichtung wie diese Anstalt besitzen die General Custer Mill, die Vienna Mill und die Atlanta Mill in Idaho mit dem Unterschiede, dass die Röstung in diesen drei Anstalten nicht in einem Howell-Ofen, sondern im Brückner-Ofen geschieht und dass die Atlanta Mill durch Wasserkraft betrieben wird.

Das Erz wird durch einen Aufzug l auf den Boden n geschafft und daselbst auf einen Rost gestürzt. Der Durchfall desselben gelangt auf die Aufgebvorrichtung b für den Trockenapparat c, einen rotirenden Cylinder. Die Stückerze rutschen auf den Steinbrecherboden herab und werden durch den Steinbrecher a zerkleinert. Von demselben gelangen sie gleichfalls in die Aufgebvorrichtung b und dann in den Trocken-

apparat c. Die noch heißen Erze werden in die Aufgebearrichtungen d des Trockenpochwerks geführt und durch dieselben selbstthätig in den Pochtrog geschafft. Das an beiden Seiten des Pochtroges ausgetragene Erzpulver wird durch Schrauben s s einem Elevator zugeführt, welcher es

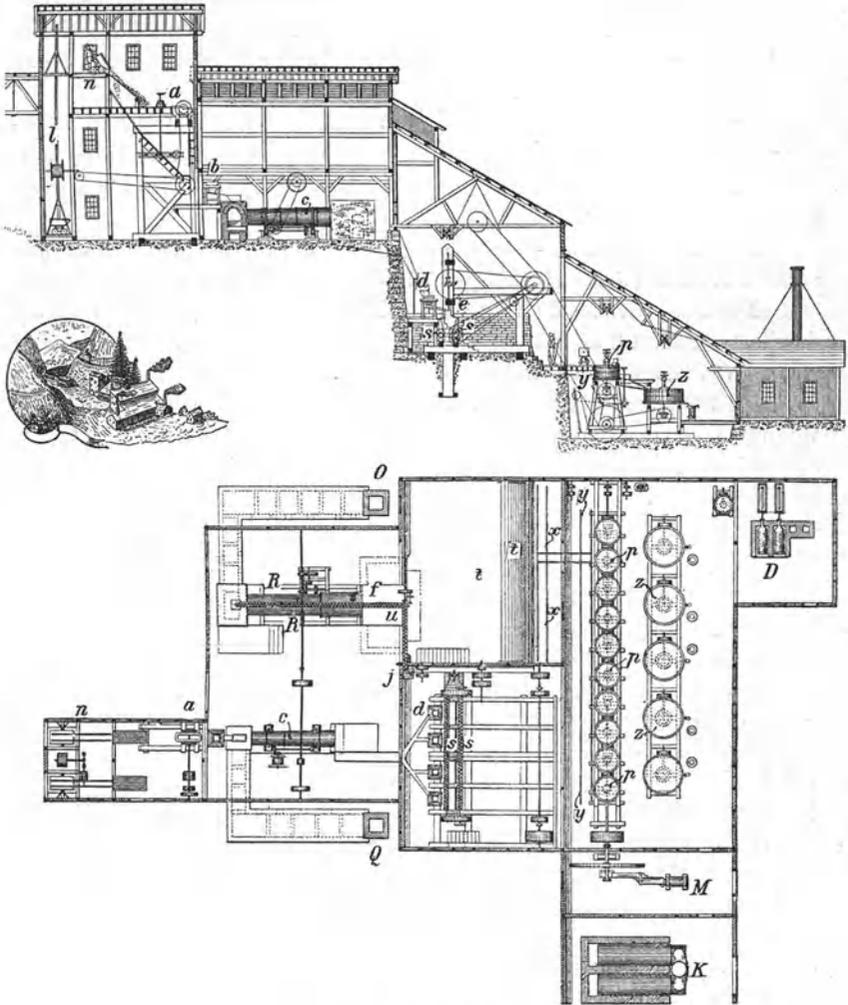


Fig. 602 und 603.

in einen Trichter j (über den Röstofen) hebt. Von hier aus wird es durch Transportschrauben dem Röstofen, einem White-Howell-Ofen, zugeführt. Das geröstete Erz tritt bei f aus dem Röstofen aus und wird auf dem Trockenflur t der Abkühlung überlassen. Dann wird es auf den Schienen-geleisen x und y nach den Pfannen p gebracht und gelangt nach be-

endigter Amalgamation in die Settler z. D ist der Raum, in welchem das Amalgam ausgeglüht wird; K sind die Dampfkessel. N ist die Umtriebsmaschine. Q und O sind die zum Trockenofen bzw. zum Röstofen gehörigen Essen.

In ähnlicher Weise sind alle neueren Anlagen für den Reese-River-Prozess eingerichtet, wobei der rotirende Trockenofen c durch einen Stetefeldt'schen Trockenofen und der rotirende Röstofen R durch einen Stetefeldt-Ofen ersetzt sein kann.

Beispielsweise hat die Lexington Mill bei Butte City in Montana, eine der am besten eingerichteten und betriebenen Amalgamir-Anstalten, als Trockenofen einen Stetefeldt'schen Dry Kiln und als Röstofen einen Stetefeldt-Ofen.

Die Betriebsverhältnisse dieser vom Verfasser im Jahre 1892 besuchten Anstalt mögen als Beispiel für den Reese-River-Prozess dienen.

Die Erze, welche die Lexington Mill verarbeitete, fanden sich auf durchschnittlich 1,2 m mächtigen Gängen im Granit. Sie stellten ein Gemenge von Kupferkies, Eisenkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Fahlerz (wenig), Bleiglanz, Zinkblende, Arsenkies, Schwefelantimon und Arsenverbindungen des Silbers, metallischem Silber und Gold mit Quarz, Manganspath, Kieselmangan und geringen Mengen von Kalkspath und Eisenspath dar. Der durchschnittliche Gehalt an Silber betrug 1891 = 28,5 Unzen in der t (0,0886 ‰), der Goldgehalt 0,58 Unzen per t = 0,0018‰.

Das Erz wurde durch einen Steinbrecher von 0,038 bis 0,05 m Schlitzweite gequetscht und dann im Stetefeldt'schen Trockenofen von seiner Feuchtigkeit befreit. Auch das Salz wurde im Stetefeldt'schen Ofen getrocknet. In einem derartigen Ofen wurden in 24 Stunden 20 t Erz bzw. 6 bis 7 t Salz getrocknet. Das Erz wurde hierbei so hoch erhitzt, dass es noch heiss in das Pochwerk gelangte. Der Trockenofen hatte 5 Terrassen von 2,1 m Länge und 1,67 m Breite. Man verbrauchte 98 cord Holz (1 cord = 128 cbf. englisch) zum Trocknen von 2450 t Erz und 290 t Salz. Im Winter wurde, da das angekaufte Erz Schnee und Eis enthielt, gegen 50% mehr Brennstoff verbraucht als im Sommer. Das Pochwerk hatte 60 Stempel, von welchen 50 zum Pochen des Erzes und 10 zum Pochen des Salzes dienten. Das Austragen des heissgepochten Erzes erfolgte an 2 Seiten. Die Siebe an der Futterseite bestanden aus Messingdraht, auf der entgegengesetzten Seite aus Stahlblech. Sie hielten 15 bis 40 Tage. Auf die Länge von 0,0254 m kamen 24 Löcher. Die Hubhöhe der Stempel betrug durchschnittlich 0,203 m, das Gewicht derselben 1000 Pfund amerikanisch. Die Zahl der Hübe in der Minute betrug 92 bis 95. Hebling, Däumling und Stempelkopf bestanden aus Gussstahl. Das Pocheisen bestand aus dichtem, zähem, weissem Gusseisen. Die Pochsohlen bestanden aus hartem, zähem Gusseisen. Die Dauer dieser Eisentheile betrug 3 bis 4 Monate. Die Leistung eines Pochstempels in 24 Stunden betrug nach

dem Durchschnitte des Jahres 1891 = 1,7 t. Das Salz wurde gleichfalls heiss gepocht. Die Stempel waren leichter als die Stempel für die Erze. Das Austragen des Salzes geschah durch ein Sieb von 400 Maschen auf den Quadratzoll (amerikanisch).

Das gepochte Erz wurde mit 10% Salz gemengt und dann im Stetefeldt-Ofen geröstet. Die wirksame Höhe desselben betrug 10 m. Der Horizontalquerschnitt des Ofens war quadratisch. Derselbe hatte im engsten Theile 1,2 m Seite, im weitesten Theile 1,8 m Seite. In 24 Stunden wurden 40 t Erz durchgesetzt bei einem Brennstoffverbrauch von 2½ bis 3 cord Holz. Zur Bedienung des Ofens waren 3 Mann in der Schicht erforderlich, davon 2 zur Entfernung des Erzes aus dem Ofen.

Die Chlorirung des Silbers im Erz betrug im Ofen mindestens 80%, mit der Nachchlorirung auf dem Kühlboden 93 bis 94%. Bei der Röstung wurden gegen 20% des Goldgehaltes verflüchtigt.

Das aus dem Ofen ausgezogene Erz wurde auf den Kühlboden gebracht, wo es 36 bis 48 Stunden liegen blieb, um die gedachte Nachchlorirung herbeizuführen.

Alsdann wurde es in die Amalgamirpfannen gebracht. Die Wände derselben bestanden aus Holz. Der Einsatz einer Pfanne betrug 1½ t Erz. Das letztere wurde mit Wasser zu einem Brei angerührt, worauf man den Läufer 2 Stunden umgehen liess. Alsdann folgte ein Quecksilberzusatz von 10% des Erzgewichtes und ein weiteres Umlaufen des Läufers für die Dauer von 6 Stunden. Die Masse wurde nun in der oben beschriebenen Weise mit Wasser verdünnt und in die Settler eingelassen. Aus dem Settler gelangt die Trübe noch in einen Agitator und dann in die wilde Fluth. Die Zahl der Pfannen betrug 20, die der Settler 10, die der Agitatoren 1. Das Amalgam wurde in der beim Washoe-Prozess beschriebenen Art behandelt.

Die Umtriebsmaschine hatte 180 Pferdekraft und verbrauchte 9 t Kohlen in 24 Stunden.

Der gesammte Quecksilberverlust betrug 181 bis 226 g auf die t Erz. Das Ausbringen an Silber betrug bis 97%; im Durchschnitte des Jahres 1891 war es 93,3%. Das Goldausbringen betrug 60%. (Das Gold sammelt sich im Silber an.) Die Tailings enthielten in den letzten Jahren 1,94 Unzen Silber und 0,16 Unzen Gold. Die Qualität des Amalgams wurde durch das Blei sehr verschlechtert. Enthielten die Erze über 5% Blei, so war die Amalgamation nicht mehr mit Vortheil auszuführen.

Auf der Alice Mill bei Butte, Montana wurde (1897) das Erz zuerst gepocht und dann in rotirenden Cylindern (Howell-Oefen) geröstet. Das Gewicht eines Pochstempels betrug 950 lbs. Die Leistung desselben betrug bei 92 Hüben in der Minute und bei Anwendung eines Siebes von 24 Maschen auf den Längszoll 1,33 t täglich. Der Howell-Ofen setzte in 24 Stunden 30 bis 35 t Erz bei einem Salzverbrauch von 200 lbs. per t

Erz durch. Der Einsatz in die Pfanne betrug 4000 lbs., die Dauer der Amalgamation 8 Stunden. Von dem Silbergehalt der Erze wurden 92% (auf geröstetes Erz bezogen) in Amalgam übergeführt<sup>1)</sup>.

### Die Tina-Amalgamation.

(Francke-Tina-Prozess.)

Die Tina-Amalgamation, welche von dem deutschen Consul Francke in Bolivia eingeführt wurde und daher auch den Namen Francke-Tina-Prozess führt, ist eine Amalgamation der gerösteten Erze in Holzgefäßen, sogen. Tinas mit kupfernem Boden, in welchem sich Läufer mit kupfernen Schuhen bewegen. Die Wände derselben sind gleichfalls stellenweise mit Kupfer bekleidet. Durch Einleiten von Wasserdampf in die Tinas werden die Massen erwärmt. Dieser Prozess unterscheidet sich von dem Reese-River-Prozess durch die Verwendung von Kupfer anstatt des Eisens und durch den Zusatz von Salz zu dem gerösteten Erz in den Tinas.

Die chemischen Vorgänge sind ähnliche wie bei der Fässer-Amalgamation unter Anwendung von Kupferkugeln und wie beim Cazo-Prozess. Das in den gerösteten Erzen enthaltene Chlorsilber wird in der Kochsalzlauge aufgelöst und durch das Kupfer unter Ausscheidung von metallischem Silber zersetzt. Kupferchlorid und Eisenchlorid werden durch das Kupfer zu Chlorüren reducirt und dadurch für die Einwirkung auf das Quecksilber unschädlich gemacht. Das Kupferchlorür löst sich in der Kochsalzlauge auf und wirkt auf das Silber der noch unzersetzt gebliebenen Erztheile ähnlich ein wie beim Kröhnke-Prozess und Patio-Prozess. Durch das Quecksilber wird das ausgeschiedene Silber amalgamirt.

Mit Hülfe dieses Prozesses wird zur Zeit der grösste Theil des Silbers in Peru und Bolivia gewonnen. Die demselben unterworfenen Erze sind hauptsächlich Fahlerze mit Proustit und Pyrrargyrit, welchen häufig Arsenikkies und Cassiterit beigemischt sind.

Diese Erze werden zuerst trocken gepocht oder mit Hülfe von Kugelmühlen gemahlen, dann geröstet und dann in den Tinas behandelt.

Zu Oruro und Huanchaca (Bolivia) geschieht die Zerkleinerung mit Hülfe von Kugelmühlen. Zu Playa Blanca (Antofogasta) wird das Erz auf Blake-Steinbrechern vorgebrochen, dann in rotirenden Cylindern getrocknet und dann gepocht.

Das Rösten geschieht in Flammöfen mit fest stehendem Heerde. Versuchsweise angewendete rotirende Cylinder sind wegen der mit dem Betriebe derselben verbundenen hohen Silberverluste nicht zur definitiven

<sup>1)</sup> Collins, l. c., p. 120.

Anwendung gelangt<sup>1)</sup>. Zu Oruro wendet man Oefen von  $10\frac{1}{4}$  Fuss Länge und  $8\frac{3}{4}$  Fuss Breite ohne Feuerungs-Anlage an. Nach dem Anzünden des 1000 lbs. betragenden Einsatzes durch auf denselben gelegtes Strauchwerk erfolgt die weitere Erhitzung durch den in den Erzen enthaltenen Schwefel. Vor der Beendigung des 6 Stunden in Anspruch nehmenden Durchkrählens werden 5% Salz zugesetzt. Die Chloration beträgt 86 bis 96%. Zur Bedienung des Ofens ist ein Mann erforderlich.

Zu Huanchaca und Playa Blanca<sup>2)</sup> stehen mit Gas gefeuerte Oefen mit je 3 Heerden und einer Gesamtlänge jeden Ofens von 49 Fuss und einer Breite von 15 Fuss in Anwendung. In 24 Stunden werden 7 bis 12 t Erz durchgesetzt. Das Gas (Luftgas) wird in Taylor-Generatoren aus chilenischer Kohle geringer Qualität hergestellt. Der Kohlenverbrauch beträgt 14% vom Gewichte des gerösteten Erzes. Zur Bedienung eines Ofens sind 4 Mann in der 12 stündigen Schicht erforderlich. Durch eine sorgfältige oxydirende Röstung sucht man das Silber z. Th. in Metall zu verwandeln. Die Chloration des Silbers beträgt nur 40 bis 50%. Das Erz lässt man bis 72 Stunden auf dem Kühlboden liegen<sup>3)</sup>.

Zu Potosi<sup>4)</sup> wird das Erz zuerst in Kilns vorgeröstet und dann in einem kleinen Flammofen mit doppeltem Heerd fertig geröstet. Auf dem oberen Heerde wird das Erz oxydirend geröstet; auf dem unteren Heerde setzt man 8% Salz zu und röstet chlorirend. In 24 Stunden werden in einem Ofen 2 bis  $2\frac{1}{2}$  t Erz geröstet. 1 Mann bedient 2 Oefen. Auf eine vollständige Chloration des Silbers wird kein Werth gelegt, da durch eine gute oxydirende Röstung das Silber in den Zustand des Metalls oder Sulfats übergeführt und durch die Amalgamation vollständig gewonnen wird. Nach Wendt werden aus einem nur zu 20% chlorirten Erze in der Tina 90% Silber amalgamirt. Bei reinem Schwefelsilber ist der Zusatz von Salz weder bei der Röstung noch bei der Amalgamation in der Tina von Bedeutung.

Die Tinas waren ursprünglich Pfannen mit einem Boden aus Kupfer oder Bronze und Läufern aus dem gleichen Materiale. In der neuesten Zeit hat man auch einzelne Theile derselben aus Eisen gemacht, so dass sich die Tinas den Pfannen noch mehr nähern. Als wichtigste Neuerung wird die Anwendung eiserner Läufer bei Tinas mit Boden aus Bronze hingestellt (Collins, l. c., p. 78).

Die Einrichtung der Tinas, wie sie zu Guadalupe bei Potosi angewendet werden, ist aus den Figuren 604 und 605 ersichtlich<sup>5)</sup>.

T ist die Tina. Die Seitenwände derselben bestehen aus Holz, während der Boden a eine 0,076 m starke Kupferplatte bildet. Die Höhe

<sup>1)</sup> Collins, l. c., p. 74.

<sup>2)</sup> Engin. and Min. Journ. Decbr. 28, 1895.

<sup>3)</sup> Collins, l. c., p. 74.

<sup>4)</sup> Wendt, Transact. A. J. M. E. vol. XIX, p. 99.

<sup>5)</sup> Edgar Rathbone. Engineering 1884 vol. 38.

der Tina beträgt 1,52 m. Der Durchmesser schwankt je nach der Grösse der zu verarbeitenden Einsätze zwischen 1,828 und 3,048 m. An der Seitenwand der Tina sind Kupferplatten K angeschraubt. Dieselben sind gerippt, um mehr Oberfläche zu bieten. In der Tina bewegt sich ein mit kupfernen Schuhen S versehener Läufer L. Derselbe ist mit der Welle w verbunden, welche letztere durch ein Getriebe bewegt werden kann. Mit Hilfe der Schraube v kann der Läufer höher und niedriger gestellt

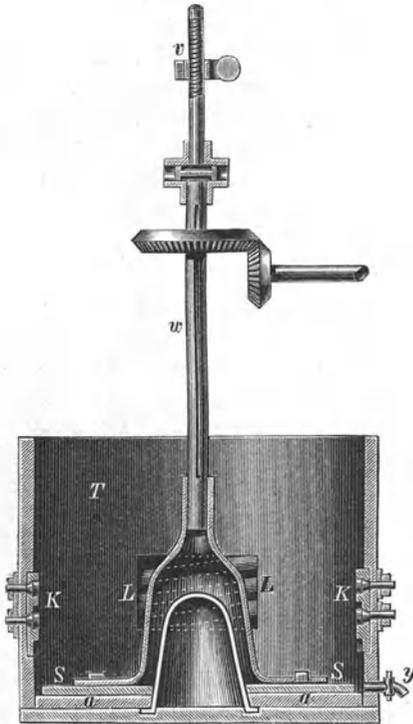


Fig. 604.

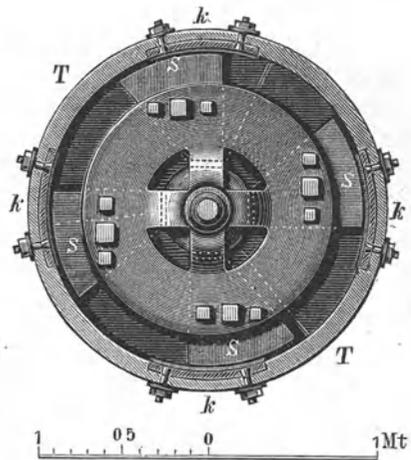


Fig. 605.

werden. Am Boden der Tina ist eine verschliessbare Oeffnung y angebracht, durch welche das Amalgam und die Erzurückstände abgelassen werden können.

Zu Huanchaca hat man bei den neuesten Tinas den Boden aus Eisen hergestellt. Die Schuhe und der innere Conus des Läufers bestehen aus einer Legirung von 93% Kupfer, 6% Zinn und 1% Zink im Gesamtgewichte von 1200 kg. Auf den Playa Blanca-Werken sind die Bronce-läufer und deren Bronze-Conus durch eiserne Läufer bzw. Conus ersetzt worden. Die an der Seitenwand der Tina angeschraubten Kupferplatten sind bei den Tinas von Huanchaca und Playa Blanca weggelassen worden. Die aus Bronze bestehenden Läufer und Sohlen von 1200 bzw. 1100 kg

Gewicht sind nach 3 Monaten auf 340 bzw. 260 kg Gewicht heruntergegangen, so dass sie ausgewechselt werden müssen.

Zu Guadalupe bei Potosi geschieht der Betrieb der beschriebenen Tina wie folgt.

Zuerst wird die Tina 0,30 m hoch mit Wasser gefüllt; alsdann werden auf je 1 t zu verarbeitendes (noch nicht eingefülltes) Erz 130 bis 160 kg Salz zugefügt. Darauf führt man Wasserdampf ein und lässt den Läufer mit 45 Umdrehungen in der Minute umgehen. Sobald die Lösung siedet (nach  $\frac{1}{2}$  Stunde), führt man den gesammten Erzeinsatz, gewöhnlich  $2\frac{1}{2}$  t ein. Nach Ablauf einer halben Stunde setzt man die erste Portion Quecksilber zu und lässt je nach Bedarf noch mehrere Zusätze folgen. Gewöhnlich fügt man das Quecksilber in drei gleichen Portionen, deren Grösse von der Natur der Erze abhängt, zu. Die zweite Portion setzt man um die Mitte des 8 bis 12 Stunden dauernden Prozesses und die letzte gegen Ende desselben zu. Bei Erzen mit 200 Unzen Silber per t beträgt die Grösse jedes Quecksilberzusatzes 50 kg, bei Erzen mit 150 bis 175 Unzen Silber per t 30 kg und bei Erzen mit 20 bis 30 Unzen (0,06 bis 0,09%) per t 20 kg bei einem jedesmaligen Einsatze von  $2\frac{1}{2}$  t Erz. Nach Ablauf von 8 bis 12 Stunden ist der Prozess beendet. Die Tina wird dann in der nämlichen Weise wie die Pfannen entleert. Der Kraftverbrauch der Tina beträgt  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Pferde oder 1 Pferdekraft für die Behandlung einer t Erz.

Der Quecksilberverlust wird bei den ganz aus Kupfer bestehenden Tinas zu  $\frac{1}{3}$  vom Gewichte des ausgebrachten Silbers angegeben. Bei den neuesten Tinas mit eisernen Läufern (Playa Blanca) soll derselbe auf  $\frac{1}{6}$  vom Gewichte des Silbers heruntergebracht worden sein.

Zu Oruro enthalten die Erze 80 bis 100 Unzen Silber per t. Das Gewicht eines Einsatzes in die Tina beträgt 8000 lbs., der Salzzusatz  $12\frac{1}{2}\%$ , das Gewicht des Quecksilberzusatzes 120 lbs., die Zeit der Amalgamation 4 bis 5 Stunden und der Procentsatz der Amalgamation 80 bis 85%. Der Rückhalt an Silber in den Abgängen (Tailings) beträgt 8 bis 15 Unzen per t.

Zu Huanchaca enthalten die Erze 130 Unzen Silber per t. Die Grösse des Einsatzes beträgt 5500 lbs., der Salzzusatz 10%, das Gewicht des Quecksilberzusatzes 120 bis 160 lbs., die Zeit der Amalgamation 5 bis 6 Stunden, der Procentsatz des amalgamirten Silbers 82 bis 87%. Der Silbergehalt der Abgänge beträgt 9 bis 12 Unzen per t. Der Quecksilberverlust beträgt  $\frac{1}{3}$  von dem Gewichte des ausgebrachten Silbers. Der Kupferverbrauch beträgt 100% von dem Gewichte des ausgebrachten Silbers. Der Silberverlust setzt sich zusammen wie folgt<sup>1)</sup>: Transport und Mahlen  $1\frac{1}{2}$  bis 2%, Rösten 3 bis 5%, Amalgamation 8 bis 10%, Diebstahl 0,1%, Schmelzen 0,6%, zusammen 13 bis  $17\frac{1}{2}\%$ .

<sup>1)</sup> Collins, l. c., S. 78.

Zu Playa Blanca beträgt der Silbergehalt der Erze 75 bis 90 Unzen per t, das Gewicht des Einsatzes 5720 lbs., der Salzzusatz 10%, der Quecksilberzusatz 120 bis 160 lbs., die Dauer der Amalgamation 4 bis 5 Stunden, der Procentsatz der Amalgamation 90%, der Silbergehalt der Tailings 8 bis 9 Unzen per t, der Quecksilberverlust  $\frac{1}{6}$  vom Gewichte des ausgebrachten Silbers.

### **Amalgamation mit Anwendung des Quecksilbers in der Form löslicher Verbindungen.**

Diese Art der Amalgamation hat sich nicht bewährt.

Die einzige im Grossen ausgeführte Amalgamation dieser Art ist der Designolle-Prozess, welcher in Schemnitz und Ravaspatak bei Nagybanya in Ungarn eine Zeit lang in Anwendung gestanden hat. Bei diesem Prozess wird das Quecksilber erst während des Prozesses selbst durch Ausfällen aus einer Quecksilberchloridlösung vermittelt Eisen hergestellt. Das so gebildete Quecksilber wirkt kräftiger amalgamirend als von Anfang an im metallischen Zustande vorhanden gewesenes Quecksilber. Das Wesen des Prozesses zeigt am besten der nachstehende Versuch: „Uebergiesst man Gold- oder Silberstückchen mit einer Lösung von Quecksilberchlorid und bringt dann metallisches Eisen in Berührung mit den gedachten Metallen, so schlägt sich auf dem Gold bzw. Silber Quecksilber nieder und bildet mit diesen Metallen Amalgame.“

Die Ausführung des Prozesses geschieht wie folgt: Die Erze (falls sie einfache oder zusammengesetzte Schwefelverbindungen des Silbers sind, wie es in Schemnitz und Ravaspatak der Fall ist) werden zuerst mit Kochsalz geröstet und dann in liegenden rotirenden Cylindern aus Schmiedeeisen mit Eisenkugeln und Quecksilberchloridlösung behandelt. Das Eisen fällt zuerst Gold und Silber aus den Chlorverbindungen dieser Metalle und dann aus dem Quecksilberchlorid Quecksilber aus, welches letztere das Gold und Silber aufnimmt. Nach erfolgter Amalgambildung setzt man metallisches Quecksilber in den Cylinder, welches die einzelnen Amalgamtheilchen vereinigt. Das Amalgam und die Erze spült man nun in Settler, in welchen der grösste Theil des Amalgams aufgefangen wird. Die Trübe leitet man über amalgamirte Kupferplatten, welche in einem stehenden Cylinder aus Schmiedeeisen über einander angeordnet sind, und schliesslich noch durch 2 Agitatoren.

Das Amalgam wird in Zwillichsäcken von dem überschüssigen Quecksilber getrennt und dann in Röhren aus Gusseisen ausgeglüht.

Die Regeneration des Quecksilberchlorids geschieht dadurch, dass man das zurückerhaltene Quecksilber in Thongefässen zuerst mit Salpetersäure und dann mit Salzsäure behandelt.

In Schemnitz und Ravaspatak wurden durch diesen Prozess 90%

des Silbergehaltes, aber nur 60% des Goldgehaltes der Erze ausgebracht. Dabei entstanden grosse Verluste an Quecksilber dadurch, dass ein Theil des Quecksilberchlorids unzersetzt blieb und in die wilde Fluth ging, ein anderer Theil desselben zu Chlorür reducirt wurde und gleichfalls verloren ging, und dass schliesslich ein erheblicher Theil Quecksilber zerschlagen wurde, welches nicht aufgefangen werden konnte.

Der Designolle-Prozess dürfte bessere Ergebnisse liefern, wenn eine Röstung nicht erforderlich ist, weil bei der chlorirenden Röstung goldhaltiger Geschicke immer ein erheblicher Goldverlust eintritt.

Die Giftigkeit des Quecksilberchlorids und die hohen Quecksilberverluste haben den Designolle-Prozess nicht aufkommen lassen.

Die Apparate desselben hat der Verfasser im Jahre 1886 auf der Schemnitz'er Hütte gesehen. Im Jahre 1887 fand er sie in Schemnitz sowohl wie in Ravaspatak nicht mehr vor. Der Designolle-Prozess war durch Schmelzprozesse (Verbleiung) ersetzt.

### **Die Abscheidung des Silbers aus dem Amalgam.**

Das durch Filtriren, in seltenen Fällen auch durch darauf folgendes Pressen von einem Ueberschusse des Quecksilbers getrennte Amalgam wird dem Ausglühen unterworfen. Bei dieser Operation, welche in geschlossenen Gefässen ausgeführt wird, verflüchtigt sich das Quecksilber und wird condensirt, während das Silber und die unedlen Metalle als Rückstand verbleiben.

Die Gefässe, in welchen das Ausglühen geschieht, bestehen aus Gusseisen und besitzen die Gestalt von Glocken, von stehenden und liegenden Cylindern und von Glasretorten.

Am besten von diesen verschiedenen Gefässen haben sich die liegenden Cylinder bewährt. Dieselben sind daher grundsätzlich zum Ausglühen des Amalgams anzuwenden. Glocken fanden früher in Europa und finden gegenwärtig noch in Mexico und Süd-Amerika Anwendung. Stehende Cylinder finden in Mexico Anwendung, während in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika fast allgemein liegende cylindrische Gefässe aus Gusseisen benutzt werden.

Die Einrichtung der alten mexicanischen Glocken ist aus den Figuren 606 und 607 ersichtlich. *g* ist ein mit einer Vertiefung *h* versehenes Gefäss, in welchem Wasser zu- und abfliessen kann. *a* ist ein kupferner Trichter mit aufgebogenem Rande, welcher in das gedachte Gefäss eingehängt ist; *d* ist die gusseiserne, gewöhnlich an einer Kette aufgehängte Glocke (*capellina*) von 0,90 m Höhe und 0,45 m Durchmesser, welche auf den Trichterrand aufgesetzt werden kann. Auf den Trichter ist ein Rost *b* aufgelegt. Auf demselben wird das Amalgam aufgeschichtet. Dasselbe ist zu Ziegeln gepresst, welche eine solche Gestalt besitzen, dass sich je

6 derselben zu einem Ringe aneinanderlegen lassen. Nachdem das Amalgam aufgeschichtet ist, wird die Glocke niedergelassen und eine kreisförmige Mauer aus Ziegelsteinen um die letztere aufgeführt. In der Mauer werden Luftzuführungsanäle *f* ausgespart. Darauf wird der gegen 0,20 m breite Zwischenraum zwischen der Glocke und der Mauer mit Holzkohle gefüllt. Die letztere wird angezündet. Nach 15stündigem Feuern ist die Destillation beendet. Man erhält gegen 200 kg Silber bei einem Aufwand von 250 kg Holzkohlen.

Diese Glocken sind gegenwärtig in Mexico auf den meisten Werken ausser Anwendung gekommen und durch stehende oder liegende Cylinder ersetzt worden.

Die Glocke, wie sie früher in Freiberg in Anwendung stand, wo sie aber auch später durch liegende Cylinder verdrängt wurde, ist aus der Figur 608 ersichtlich. *a* ist die im Schachte *b* aufgestellte gusseiserne

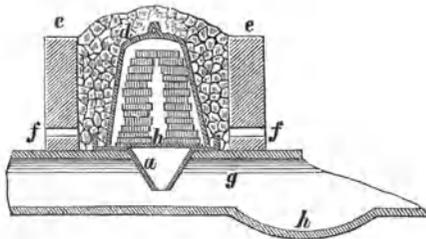


Fig. 606.

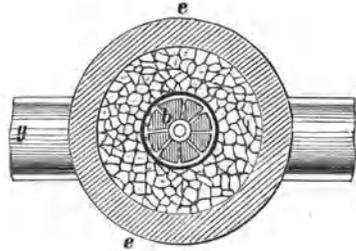


Fig. 607.

Glocke. Unter derselben befindet sich ein mit Wasser gefülltes Gefäß *d*, welches ein zweites kleineres Gefäß *e* enthält. Auf dem Boden des letzteren ist eine mit der Fussplatte *f* versehene Stange *s* aufgestellt, auf welche Teller *t* zur Aufnahme des Amalgams aufgeschoben werden. Der Raum *r* zwischen der Glocke und den Seitenwänden des Schachtes wird mit Holzkohlen gefüllt. Das beim Erhitzen der Glocke aus dem Amalgam ausgetriebene Quecksilber condensirt sich in dem mit Wasser gefüllten Gefässe, während das Silber auf den Tellern zurückbleibt. Das Gewicht des eingesetzten Amalgams betrug 100 bis 200 kg.

Stehende Cylinder werden gegenwärtig vielfach in Mexico zum Ausglühen des durch den Patio-Prozess gewonnenen Amalgams benutzt. Es sind dies Quecksilberflaschen, aus welchen der Boden ausgebrochen ist. In dieselben werden 30 bis 35 kg Amalgam eingestampft. Dieselben werden auf oben und unten offene, in eine Eisenplatte eingehängte Cylinder (gleichfalls aus Quecksilberflaschen gebildet) gestellt. Um das Amalgam zu verhindern, aus den Flaschen herauszufallen, sind zwischen die obere und untere Flasche durchlöchernde Eisenplatten gelegt. Die Flaschen werden so aufgestellt, dass die unteren derselben in ein Gefäß mit Wasser tauchen. Beim Erhitzen der oberen Flaschen destillirt das

Quecksilber durch die Löcher der Bodenplatte und sammelt sich auf dem Boden des mit Wasser gefüllten Gefäßes an. Vor dem Erhitzen werden die Gefäße mit Thon überstrichen. Ebenso wird die Eisenplatte, in welcher die unteren Flaschen hängen, mit einer Thonschicht bedeckt. Die Erhitzung der Gefäße geschieht entweder durch Holzkohlen oder durch Flammenfeuerung. Im ersteren Falle wird eine Ziegelmauer um die Flaschen aufgeführt. Die Zwischenräume in dem so gebildeten Schacht werden mit Holzkohlen ausgefüllt. Im letzteren Falle ist eine stabile Feuerungsanlage vorhanden.

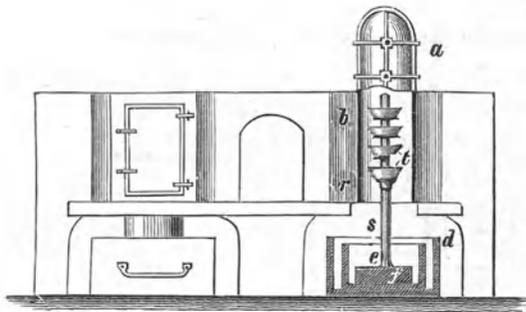


Fig. 608.

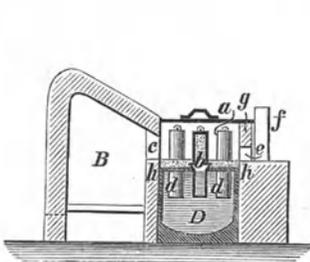


Fig. 609.

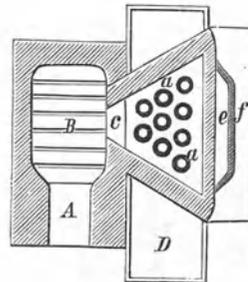


Fig. 610.

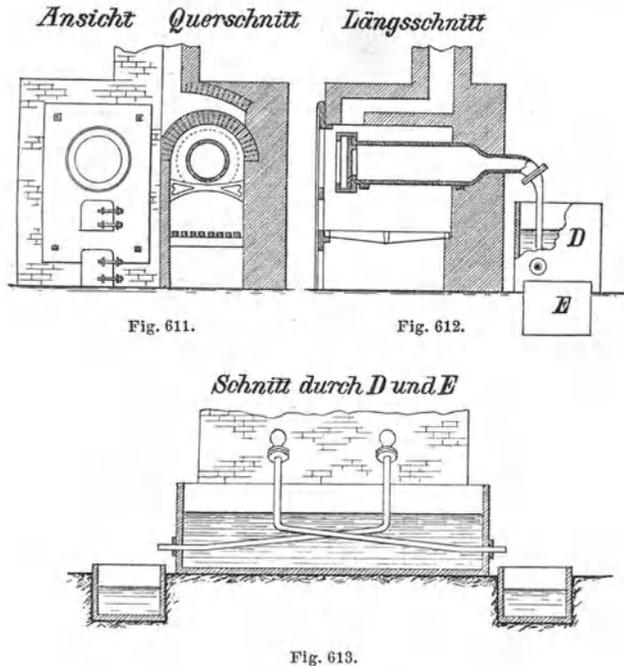
Die Einrichtung eines Amalgamglühofens mit Flammenfeuerung ist aus den Figuren 609 und 610 ersichtlich. B ist die Rostfeuerung; c ist das Flammloch, D der Wasserkasten. a sind die oberen Flaschen, d die unteren Flaschen; b ist die Eisenplatte, in welche die unteren Flaschen eingehängt sind. Die Decke des Erhitzungsraums wird durch einen abhebbaren Deckel gebildet. e ist der Fuchs, vor welchen während des Ausglühens ein Eisenschirm f gesetzt wird. g ist eine Mauer, welche die Vorderseite des Ofens bildet und zu Ende der Destillation entfernt wird. Die Destillation ist beendet, wenn eine unter die unteren Flaschen gehaltene Holzplatte sich nicht mehr mit Quecksilbertropfen beschlägt.

Die Dauer des Ausglühens beträgt 4 Stunden, der Brennstoffaufwand 100 kg Holz.

Das Silber wird in einem kleinen Flammofen raffiniert und hat dann 990 bis 998 Tausendtheile Feingehalt.

Die Einrichtung des Glühofens mit liegender cylindrischer Retorte, wie er in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika in Anwendung steht, ist aus den Figuren 611, 612 und 613 ersichtlich.

Die gusseiserne Retorte hat 0,304 bis 0,355 m Durchmesser i. L. und 1,21 bis 1,52 m Länge. Die Wände besitzen eine Stärke von 44 mm. An ihrer Vorderseite wird sie durch eine Gusseisenplatte, welche durch eine besondere Oeffnung eingesetzt wird, verschlossen. An der Hinterseite



verjüngt sie sich auf 63 mm D. und ist mit dem Rohre zum Abführen der Quecksilberdämpfe verbunden. Das letztere geht durch den mit Wasser gefüllten Kühlkasten D und führt das condensirte Quecksilber in den gleichfalls mit Wasser gefüllten Kasten E. Die Retorte liegt ganz innerhalb des Ofens und ruht mit ihrem hinteren Theile auf dem Mauerwerk des Ofens, mit ihrem vorderen Theile auf einem gusseisernen Träger.

Auf einigen Werken sind auch 2 gusseiserne Träger im Ofen vorhanden. Anstatt derselben verwendet man auch wohl abgenutzte Pochstempel.

Das Amalgam, welches gewöhnlich 1 Th. Silber auf 5 bis 7 Th. Quecksilber enthält, wird entweder in Tröge aus Eisenblech, welche sich der unteren Wandung der Retorte anschmiegen, eingesetzt, oder direct in

die Retorte eingeführt. Zur Vermeidung des Festbackens von Silber muss der Trog bzw. der Boden der Retorte mit Thonbrei überzogen werden. Der Einsatz in die Retorte schwankt je nach der Grösse derselben zwischen  $\frac{1}{4}$  t und 1 t. Die Zeit des Ausglühens beträgt je nach der Grösse des Einsatzes 5 bis 10 Stunden. Der Brennstoffverbrauch beträgt für je  $\frac{1}{2}$  t Amalgam  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{5}$  cord Holz. Die Hitze wird allmählich bis zur Kirschrothgluth gesteigert. Bei dieser Temperatur wird das Quecksilber bis auf 1 bis  $1\frac{1}{2}\%$  aus dem Amalgam entfernt. Bei höherer Temperatur zieht sich die Retorte und erhält Beulen. Man giebt daher die gedachte Quecksilbermenge verloren. Eine Retorte hält das Ausglühen von 150 bis 300 Einsätzen aus.

Zur Beförderung der Destillation hat man auf einigen Werken ein Vacuum in der Retorte dadurch geschaffen, dass man einen Dampfstrahl in das Vorlagerrohr einführt. Wenn man das Ende der Vorlage durch ein Rohr mit dem vorderen Ende der Retorte verbindet, werden auch die letzten Theile des Quecksilbers aus der Retorte entfernt. In diesem Falle macht die zuerst in der Retorte vorhanden gewesene Luft einen beständigen Kreislauf durch Vorlage und Retorte und nimmt auch die letzten Quecksilberdämpfe mit sich in die Vorlage.

Das Silber wird gewöhnlich noch in kleinen Flammöfen raffinirt. Ist es ziemlich rein, so wird es in Tiegeln raffinirt.

### **3. Die Gewinnung des Silbers durch Ueberführung desselben in die Form wässriger Lösungen.**

Diese Art der Silbergewinnung besteht darin, das Silber in Erzen und Hüttenerzeugnissen nach vorgängiger Ueberführung desselben in die Form löslicher Verbindungen in wässrige Lösungen zu bringen, aus denselben mit Hilfe geeigneter Fällungsmittel niederzuschlagen und den Niederschlag auf reines Silber zu verarbeiten.

Die Ueberführung des Silbers in eine lösliche Verbindung geschieht durch Verwandlung desselben in Chlorsilber, in Silbersulfat oder in Cyankalium-Silber. Das Chlorsilber wird durch Kochsalzlauge oder durch Thiosulfatlaugen, das Silbersulfat durch heisses Wasser, das Cyankalium-Silber durch kaltes Wasser in Lösung gebracht.

Aus der Lösung des Chlorsilbers in Kochsalzlauge sowie aus der Silbersulfatlösung wird das Silber durch Kupfer als Metall, aus den Thiosulfatlösungen durch Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium als Schwefelmetall, aus Cyankaliumlösungen durch Salzsäure als Chlorsilber ausgefällt. Die Niederschläge werden auf trockenem Wege auf reines Silber verarbeitet. In seltenen Fällen wird das Silber aus der Lösung seiner Chlorverbindung als Jodsilber niedergeschlagen.

Die wichtigsten Prozesse, bei welchen das Silber als Chlorsilber in Lösung gebracht wird, sind der Augustin-Prozess, welcher Kochsalzlauge als Lösungsmittel benutzt, der Patera-Prozess, welcher Natriumthiosulfat als Lösungsmittel benutzt, und der Kiss-Prozess, welcher Calciumthiosulfat als Lösungsmittel anwendet. Hierzu gesellt sich als Hilfsprozess noch der Russel-Prozess, welcher das nicht chlorirte Silber, welches als Metall oder Schwefelverbindung in den Erzen zurückgeblieben ist, durch Natriumkupferthiosulfat in Lösung bringt.

Der Prozess, welcher das Silber in Sulfat verwandelt und das letztere durch heisses Wasser in Lösung bringt, ist unter dem Namen des Ziervogel-Prozesses bekannt.

Das Verfahren der Ueberführung des Silbers in Cyankaliumlösungen ist von Netto vorgeschlagen worden.

### **Prozesse, bei welchen das Silber als Chlorsilber in Lösung gebracht wird.**

Nur selten (Broken Hill) ist das Silber in den Erzen schon in solcher Vertheilung als Chlorsilber vorhanden, dass es ohne Weiteres durch die gedachten Lösungsmittel ausgelaugt werden kann. Die Regel ist die Ueberführung des Silbers in den Zustand des Chlorsilbers durch eine chlorirende Röstung. Wiederholt ausgeführte Versuche, die Chloration des Silbers auf nassem Wege zu bewirken, haben bis jetzt keine günstigen Ergebnisse geliefert.

Von den Lösungsmitteln für das Chlorsilber haben sich die Thiosulfate des Natriums und Calciums am besten bewährt, da sie eine bei Weitem grössere Lösungsfähigkeit für das Chlorsilber besitzen als die Kochsalzlauge.

Die gedachten Prozesse sind in gewissen Fällen den Schmelzprozessen und der Amalgamation vorzuziehen, nämlich bei Erzen, welche einfache und zusammengesetzte Schwefelverbindungen des Silbers enthalten und zu reich an Blei und Zink sind, um der Amalgamation mit Vortheil unterworfen werden zu können, zu arm an Blei und zu reich an Zink, um vortheilhaft verschmolzen zu werden.

Die Amalgamation erfordert theuerere Anlagen und grössere Betriebskraft als die gedachten Prozesse, hat aber den Vortheil, dass sie rascher verläuft und dass bei nicht vollständiger Chloration des Silbers das als gediegen Silber und das in Schwefelverbindungen vorhandene Silber durch das Quecksilber doch noch in Amalgam übergeführt wird. Wenn nun auch nach einem Verfahren von Russel noch ein Theil des nicht chlorirten Silbers aus den Erzen ausgezogen werden kann, so ist die Gewinnung des Silbers aus dem Amalgam bei Weitem einfacher als aus dem schwefel-

kupferhaltigen Schwefelsilberniederschläge, welchen man bei dem Russel-Prozess erhält. Es werden daher die gedachten Prozesse immer nur für solche Erze in Frage kommen können, bei welchen die Amalgamation wegen zu hohen Blei- und Zinkgehaltes derselben keine günstigen Resultate liefert. Bedingung ist aber in diesem Falle ein nicht zu hoher Blei-, Arsen- und Antimon Gehalt der Erze. Das Blei wird bei der Röstung in Bleisulfat und Chlorblei verwandelt. Beide Körper hüllen Erztheilchen ein und entziehen das Silber derselben der Chlorirung. Antimon bildet gleichfalls leicht Sinterknoten. Ferner bilden Antimon und Arsen bei der Röstung Arseniate und Antimoniate des Silbers, welche schwierig zu chloriren sind und aus welchen das Silber durch Thiosulfate nicht so schnell in Lösung gebracht wird wie das Chlorsilber.

Die Gewinnung des Silbers aus kupferhaltigen Hüttenerzeugnissen (Schwarzkupfer, Kupferstein, Speise) mit Hülfe des Augustin-Prozesses findet gegenwärtig nicht mehr statt. Dieselbe ist durch den Ziervogel-Prozess, die Schwefelsäurelaugerei und durch die Elektrolyse verdrängt worden.

### Der Augustin-Prozess.

Dieser Prozess besteht darin, das Silber in Erzen und Hütten-erzeugnissen durch eine chlorirende Röstung in Chlorsilber zu verwandeln, das Chlorsilber durch eine concentrirte Kochsalzlösung als ein Doppelsalz „Chlornatrium-Chlorsilber“ in Lösung zu bringen und aus der letzteren das Silber durch Kupfer im metallischen Zustande auszufällen. Aus der erhaltenen Chlorkupferlauge lässt sich das Kupfer durch Eisen metallisch niederschlagen.

Die Thatsache, dass Chlorsilber durch concentrirte Kochsalzlauge aufgelöst wird, ist von Wetzlar ermittelt worden. Der Berggeschworene Augustin in Eisleben führte auf Grund derselben in den vierziger Jahren den vorgedachten Prozess, welcher seinen Namen trägt, auf den Mansfelder Hüttenwerken zur Extraction des Silbers aus silberhaltigen Kupfersteinen an Stelle der Amalgamation ein. Auch in Freiberg wurde er zur Extraction des Silbers aus Kupfersteinen eingeführt. An beiden Orten ist er aber schon seit langer Zeit ausser Anwendung gekommen. In Mansfeld wurde er durch den Ziervogel-Prozess, in Freiberg durch die Schwefelsäurelaugerei verdrängt. Für Erze steht er in seiner Reinheit zur Zeit noch in Kosaka (Japan) in Anwendung. Zu Kapnik bei Nagybanya in Ungarn wird er gegenwärtig für Erze in Verbindung mit den Verfahren von Patera und Kiss (Verfahren von Bittsanszky) angewendet. Der nämliche combinirte Prozess ist von dort aus auch im Altai in Sibirien (Barnaul) eingeführt worden. Zu Tajowa bei Neusohl (Besterzebanya) in Ungarn hat er für silberhaltiges Schwarzkupfer noch bis 1893 in Anwendung ge-

standen. In den Vereinigten Staaten ist er nicht zur dauernden Anwendung gelangt.

Nach Versuchen von Russel<sup>1)</sup> lösen 100 Gew.-Th. festes Chlornatrium (in Wasser gelöst) 0,4 Gew.-Th. Chlorsilber auf. Nach Versuchen von A. Vogel (Seite 610) löst ein Liter gesättigter Kochsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur 0,950 g Chlorsilber, nach Versuchen von H. C. Hahn und W. M. Curtis bei  $19,6^{\circ} = 1,27$  g Chlorsilber. Durch Chlorcalcium und Chlormagnesium wird die Lösungsfähigkeit des Chlornatriums für Chlorsilber bei Weitem übertroffen. Die Lösungsfähigkeit einer concentrirten Kochsalzlösung für Chlorsilber ist für alle Temperaturen bis herab zu  $6^{\circ}$  C. gleich. Erst unter  $6^{\circ}$  nimmt sie ab.

Der Augustin'sche Prozess findet wegen der geringen Lösungsfähigkeit der Kochsalzlauge für Chlorsilber für Erze nur noch in Verbindung mit dem Patera-Prozess Anwendung. Für Hütten-erzeugnisse wird man ihn nur ausnahmsweise anwenden.

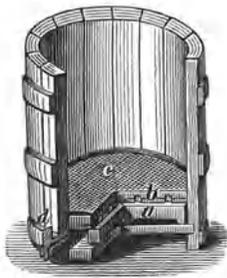


Fig. 614.

Um mit dem Silber auch das Gold in Lösung zu bringen, ist von Rössner und Patera mit Chlor gesättigte Kochsalzlösung vorgeschlagen worden, aber nicht dauernd zur Anwendung gelangt. Am besten ist es, zum Ausziehen des Goldes eine Nachlaugung mit Natriumthiosulfat oder Calciumthiosulfat vorzunehmen.

Die Röstung wird in Flammöfen in der nämlichen Weise ausgeführt, wie sie bei der Amalgamation dargestellt worden ist.

Das Auslaugen des Chlorsilbers geschieht in Holzbottichen mit Holzrost oder mit einem aus durchlöchernten Bohlen hergestellten Losboden. Ueber dem Rost bzw. Losboden befindet sich ein Filter oder eine Filterschicht. Die Einrichtung eines derartigen Bottichs mit Losboden, wie er früher in Freiberg angewendet wurde, ist aus der Figur 614 ersichtlich. Der Losboden b ruht auf dem Holzkreuz a. Derselbe ist aus durchlöchernten Bohlen hergestellt. Ueber demselben befindet sich eine Reisiglage und darüber ein Leinwandfilter. Das letztere wird durch einen Reifen, welcher dicht an die Wand des Bottichs anschliesst, festgehalten. Auf das Filter wird die auszulaugende Masse aufgestürzt. Die Flüssigkeit, welche die Masse durchdringt, fliesst durch die Oeffnung d ab.

Ein Auslaugbottich, wie er zu Tajowa in Ungarn zum Auslaugen von chlorirend geröstetem, silberhaltigem Schwarzkupfer in Anwendung stand, ist aus der Figur 615 ersichtlich. Ueber dem falschen Boden be-

<sup>1)</sup> Transact. A. J. M. E. Vol XIII p. 53.

findet sich eine 25 mm starke Lage von Birkenreisern und darüber das Leinwandfilter. Zur gleichmässigen Vertheilung der Lauge wird nach dem Eintragen des Röstgutes ein durchlöcherter Schwimmer *x* auf dasselbe gelegt. Der Bottich, in welchen 130 kg Röstgut eingesetzt werden, ist mit zwei Abflussröhren *v* und *w* versehen. Durch *w* wird die erste reiche Lauge, durch *v* die silberarme Lauge und das Waschwasser abgelassen. Unter demselben befindet sich eine Bühne *y*, durch welche etwa verzettelte

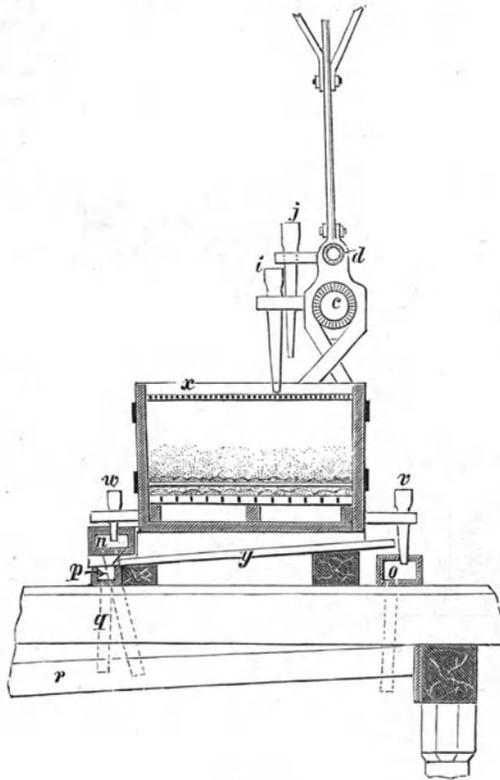


Fig. 615.

Lauge in das Gerinne *n* geleitet wird. Die in das Gerinne *n* abgelassene Lauge fliesst durch dasselbe in die Fällbottiche. Die neueren Laugebottiche, wie sie in den Vereinigten Staaten bei der Thiosulfatlaugerei angewendet werden, sind weiter unten beschrieben. Dieselben sind bei Weitem grösser und fassen bis 50 t Erz. Ihr Durchmesser beträgt 3 bis 4,5 m, ihre Höhe 1 bis 2 m.

Nachdem das ausgesiebte und abgekühlte Röstgut in diese Bottiche, von welchen gewöhnlich eine ganze Reihe neben einander auf einem Gerüst stehen, eingetragen worden ist, lässt man Kochsalzlauge zutreten.

Dieselbe befindet sich in einem über den Laugegefässen angebrachten Behälter und kann erforderlichen Falles durch directen oder indirecten Dampf erhitzt werden. Dieselbe durchdringt das Röstgut, löst das Chlorsilber auf und tritt am Boden der Bottiche durch Abflussröhren in ein Gerinne, durch welches sie in Klärbehälter geführt wird. Aus den letzteren fliesst sie in die Fallkästen. Man lässt die Kochsalzlauge so lange durch das Röstgut durchfliessen, bis sich ein blankes Kupferblech nach  $\frac{1}{4}$  stündigem

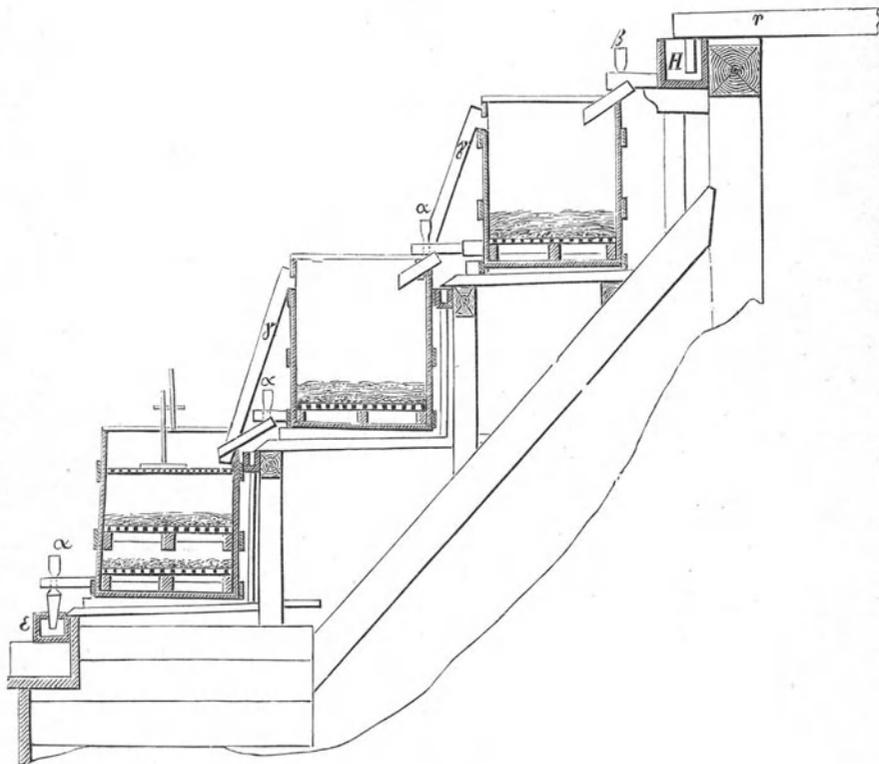


Fig. 616.

Liegen nicht mehr mit einer bläulichen Silberschicht beschlägt. Dann laugt man die Rückstände mit heissem Wasser aus und schlägt sie schliesslich aus den Bottichen aus.

Die Fällbottiche sind ähnlich eingerichtet wie die Laugebottiche. Gewöhnlich sind mehrere derselben unter einander angebracht, so dass die Lauge mehrere Fällbottiche durchfliesst. Das Kupfer wendet man am besten in Granalienform an. In den obersten Fällbottich legt man die feinsten Granalien, in die unteren Bottiche gröbere Granalien.

Die Einrichtung einer aus drei Bottichen bestehenden Fällvorrichtung ist aus Figur 616 ersichtlich. Die Lauge fliesst durch

das Gerinne H in den obersten Fällbottich, gelangt durch einen Hahn am Boden desselben in den zweiten und aus diesem in den dritten Fällbottich. Die einzelnen Bottiche sind auch noch durch Ueberfallluten  $\gamma$  mit einander verbunden. Die Kupfergranalien ruhen auf Losböden aus Holz. Der unterste Fällbottich besitzt zwei Losböden. Die entsilberte Lauge fließt aus dem untersten Bottich in einen mit Eisenabfällen gefüllten Kasten zur Ausfällung des Kupfers ab. Die Menge der in den drei Fällbottichen enthaltenen Kupfergranalien beträgt 100 kg. Anstatt reiner Kupfergranalien kann man auch Granalien von silberhaltigem Schwarzkupfer verwenden, deren Silbergehalt in diesem Falle ausgewonnen wird.

Beim Ausfällen des Silbers durch das Kupfer entsteht Kupferchlorür, welches Salz sich in der Chlornatriumlauge auflöst. Bei zu langem Verweilen der Lauge in den Fällgefäßen scheidet sich Kupferoxychlorid aus und verunreinigt das Fällsilber. Das letztere lagert sich in einer filzartigen, aus kleinen Krystallen bestehenden Schicht auf dem Kupfer ab. Ist die Lauge zu heiss (über  $70^{\circ}$ ), so scheidet sich das Silber in so fein vertheiltem und dichtem Zustande ab, dass die Filtration erschwert wird. Das niedergeschlagene Silber, Cementsilber genannt, ist durch basische Salze von Kupfer und Eisen sowie häufig durch Chlorblei verunreinigt. Es wird von Zeit zu Zeit vom Kupfer entfernt, in einem Siebe zuerst mit heissem Wasser zur Entfernung der löslichen Salze (Chlorblei), dann auch wohl noch mit Salzsäure zur Entfernung der basischen Salze ausgewaschen und schliesslich in Graphittiegeln eingeschmolzen.

Die Lauge wird, nachdem das Kupfer aus derselben ausgefällt ist, eine Zeit lang der Luft ausgesetzt, um das Eisen als basisches Salz auszuscheiden, und dann von Neuem zum Auslaugen des Chlorsilbers benutzt.

Für Erze steht der Augustin-Prozess zu Kosaka in Japan in Anwendung. In Kapnik und Barnaul ist er mit der Thiosulfatlaugerei verbunden.

Zu Kosaka in Japan<sup>1)</sup> werden demselben Erze mit durchschnittlich  $10\frac{1}{4}$  Unzen Silber per t von der nachstehenden Zusammensetzung unterworfen:

Si O <sub>2</sub>	27,00 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,85 -
Fe	7,41 -
Ca O	0,50 -
Mg O	0,35 -
Pb	4,42 -
Cu	0,23 -

<sup>1)</sup> Columbia College School of Mines Quarterly Vol. XV, p. 355.

Zn	2,44 %
Ag	0,036 -
S	2,66 -
Ba SO <sub>4</sub>	49,28 -

Die Erze werden in Fortschaufelungsöfen von 27 Fuss (englisch) Länge und 12 Fuss Breite mit 4 % Salz geröstet. Die Gasammtmenge des im Ofen befindlichen Erzes beträgt 5100 lbs. Das Gewicht eines Einsatzes beträgt 1700 lbs. Derselbe bleibt nur 1 Stunde im Ofen. Die Chloration des Silbers beträgt 75 %. Der Silberverlust durch Verflüchtigung wird zu 7 % angegeben.

Die Laugebottiche bestehen aus Holz und besitzen elliptische Gestalt. Sie sind 7 Fuss lang, 5 Fuss breit und 2 $\frac{1}{2}$  Fuss tief und fassen je 2 t geröstetes Erz. Der Losboden besteht aus Holz und hat Löcher von je 1 Zoll Durchmesser. Das Filter wird durch 2 Lagen Strohmatten gebildet. Nachdem die Laugebottiche mit Erz gefüllt sind, erfolgt das Auslaugen der letzteren mit heisser Kochsalzlösung von 18% Chlornatriumgehalt von einem Vorrathsbottich aus mit Hilfe von Gerinnen. Nach dem Auslaugen des Silbers erfolgt das Auswaschen, worauf die Bottiche entleert werden. Das Auslaugen dauert 10 $\frac{1}{2}$  Stunden und erfordert pro Bottich 41 Cubikfuss Lauge oder pro t Erz 20 $\frac{1}{2}$  Cubikfuss. Das Auswaschen mit Wasser dauert 1 Stunde.

Die Lauge gelangt zuerst in Klärgefäße und dann in die Fällgefäße, welche in zwei Reihen untereinander stehen. Dieselben bestehen aus Ziegelmauerwerk und sind im Innern cementirt. Sie sind je 125 Fuss lang und in 8 Abtheilungen getheilt, so dass das Ausschlagen des Silbers (einmal im Monat) ohne Unterbrechung des Betriebes geschehen kann. Sie besitzen die nämlichen falschen Böden wie die Laugenbottiche. Ueber denselben befindet sich ein 2 Zoll starkes Bett von Kupfergranalien und darüber Kupfer in Dachziegelform von 8 Zoll Länge, 6 Zoll Breite und 1 Zoll Dicke. Unter den Fällgefäßen befinden sich mit Eisenabfällen angefüllte Gefäße, in welchen das Kupfer ausgefällt wird. Die abfließende Lauge gelangt in einen Sumpf, in welchem sie durch Zusatz von frischem Salz wieder auf ihre ursprüngliche Stärke gebracht wird.

Das Cementsilber wird durch eine Schraubenpresse zu Kuchen geformt (von 1 Fuss Durchmesser und 3 $\frac{1}{2}$  Zoll Dicke). Die Kuchen werden getrocknet und in Einsätzen von 125 bis 170 lbs. mit 300 lbs. Blei zu jedem Einsatz in einem Treibofen mit Portland-Cement-Heerd angetrieben. Das in demselben raffinirte Silber wird granulirt und dann in Graphittiegeln umgeschmolzen. Dasselbe wird in Formen gegossen und mit 985 Tausendtheilen Feingehalt an die Münze zu Osaka abgegeben. Das Ausbringen an Silber hat im Jahre 1891 78,6 % betragen.

Zu Kapnik bei Nagybania in Ungarn ist der Augustin-Prozess durch Bittsanszky zuerst mit dem Patera-Prozess, später mit dem

Patera-Prozess und dem Kiss-Prozess verbunden worden. Dem letzteren combinirten Verfahren entsprechend besteht er gegenwärtig<sup>1)</sup> im chlorirenden Rösten der Erze, in einem erstmaligen Auslaugen des Silbers und Goldes aus dem Röstgute durch Kochsalzlauge, in dem darauf folgenden Auslaugen des Restes des Silbers und Goldes durch Natrium-Calcium-Thiosulfatlauge, in der Ausfällung des Silbers und Goldes aus der Kochsalzlösung durch Eisen und aus der Thiosulfatlösung durch Natrium-Calcium-Sulfid.

Das Verfahren eignet sich besonders für solche Silbererze, die sich wegen hohen Zinkgehaltes nicht gut auf trockenem Wege verarbeiten lassen, sowie auf bleiarmer, an Gold nicht zu reiche Silbererze.

Die in Kapnik nach demselben verarbeiteten Erze sind zur Hälfte Silbererze je mit 0,058 % güldischem Silber, 11 % Zinkblende und 20 % Lechgehalt, zur Hälfte sogen. „Schweifige Schliche“ mit 0,058 % güldischem Silber, 26 % Zinkblende, 5 % Blei und 70 % Lechgehalt.

Der Betrieb umfasst die nachstehenden Arbeiten:

1. das Gattiren und Trocknen der Erze,
2. das Sieben der getrockneten Gattirung,
3. das Mengen der getrockneten und gesiebten Gattirung mit Kochsalz,
4. das chlorirende Rösten der mit Kochsalz gemengten Gattirung in selbstheizenden Oefen,
5. das Sieben des Röstgutes,
6. das Mahlen der Siebgröße,
7. das Nachchloriren des Siebfeinen und der gemahlene Siebgröße durch Rösten mit Kochsalz in Flammöfen,
8. das Auslaugen des Röstgutes
  - a) mit Kochsalzlösung,
  - b) mit Natrium-Calcium-Thiosulfatlösung,
9. das Ausfällen von Gold, Silber, Kupfer und Blei aus der Kochsalzlösung durch Eisen,
10. das Ausfällen von Gold, Silber und Blei aus der Thiosulfatlauge durch Natrium-Calcium-Sulfid-Lösung,
11. das Auswaschen und Trocknen des Cementsilbers,
12. das Trocknen des durch Fällen mit Natrium-Calcium-Sulfid erhaltenen Schwefelmetall-Niederschlag,
13. das Auslaugen des beim Rösten erhaltenen Flugstaubes mit kochendem Wasser.

Hierzu kommen noch als Nebenarbeiten die Herstellung der Kochsalzlösung, der Natrium-Calcium-Thiosulfatlösung und der Natrium-Calcium-Sulfidlösung.

<sup>1)</sup> Vortrag von Sigmund Kurovsky auf dem montanistischen und geologischen Millenniums-Congress in Budapest (25. und 26. September 1896).

Die Erze werden so gattirt, dass in der Gattirung 2,5 % Blei, 0,057 % güldisches Silber (in 1 kg güldischem Silber = 0,006 kg Gold), 18 % Zinkblende, 0,3 % Kupfer und 45 % Lech enthalten sind.

Das Trocken der Erze geschieht auf den mit Eisenplatten bedeckten Flugstaubkammern der Flammöfen.

Die Röstung erfolgt zuerst in sogen. „selbstheizenden Oefen“ und dann in Flammöfen. Diese erst neuerdings eingeführte Art der Röstung hat sich als sehr vortheilhaft erwiesen und eine chlorirende Röstung des ausgelaugten Röstgutes, welche früher bei der Fertigröstung in den selbstheizenden Oefen erforderlich war, überflüssig gemacht. Dabei ist das Ausbringen an Gold auf die Höhe des Silberausbringens (94,65 %) gestiegen, da das Verhältniss des Goldes zum Silber in den ausgelaugten Rückständen das nämliche ist wie in den Erzen.

Die selbstheizenden Oefen sind nach der Grundform der Malétra-Oefen eingerichtete Plattenöfen mit je 7 übereinanderliegenden Platten und einer Rostfeuerung am unteren Ende, welche beständig unterhalten wird. Je 6 dieser Oefen sind zu einem Massiv vereinigt.

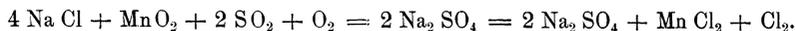
Der Salzzuschlag zu den Erzen beträgt 16 % ihres Gewichtes. Hier von werden den Erzen 6 % in den Aufgebetrichtern der selbstheizenden Oefen, 6 % während der Röstung in denselben, 2 % bei der Röstung in den Flammöfen und 2 % zusammen mit 1 %  $MnO_2$  unmittelbar vor dem Ausziehen aus dem Flammofen zugesetzt.

Das Erz wird 35 Stunden in den selbstheizenden Oefen belassen. In Zeiträumen von je 50 Minuten werden aus einer Ofengruppe (6 Einzelöfen) 100 kg Röstgut ausgezogen und eine entsprechende Menge frisches Erz eingeführt. In 24 Stunden werden in einer Gruppe von je 6 Oefen demnach 2880 kg Erz oder in einem Einzelofen 480 kg Erz durchgesetzt.

Der Kochsalzzusatz während der Röstung (6 % von dem Gewichte der rohen Erze) wird auf die vierte Platte der Oefen eingetragen.

Das aus den selbstheizenden Oefen ausgezogene Röstgut ist noch nicht hinreichend chlorirt. Es erfährt deshalb noch eine zweite Chloration durch eine Röstung in Flammöfen. Zuerst wird das Röstgut durch Sieben von den zusammengesinterten Theilen befreit.

Die letzteren werden fein gemahlen, dann mit dem Siebfeinen vereinigt mit 2 % Kochsalz gemengt und dann in Einsätzen von je 1 bis 1,2 t 4 Stunden lang in Flammöfen mit je 2 Arbeitsbeerden geröstet. In 24 Stunden werden in einem Flammofen 6 t Röstgut durchgesetzt. Unmittelbar vor dem Ausziehen des Röstgutes aus dem Ofen werden ihm 2 % Kochsalz und 1 % Braunstein ( $MnO_2$ ) zugesetzt, um eine Nachchlorirung von Gold und Silber zu bewirken. Diese Nachchlorirung findet in Kühlgruben von je 3 cbm Inhalt statt. Sie verläuft nach der Gleichung:



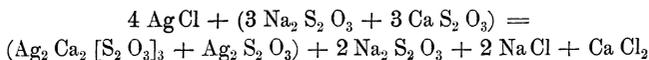
Das auf diese Weise entbundene freie Chlor verbindet sich mit demjenigen Theile der edlen Metalle, welcher durch Zerlegung bereits gebildeter Chlorverbindungen wieder frei geworden ist.

Das fertig chlorirte Röstgut besteht aus Silberchlorid, Kupferchlorid, Kupferchlorür, Zinkchlorid, Bleichlorid, Eisenchlorid, Natriumsulfat, Kochsalz, neutralen und basischen Metallsulfaten, Oxyden und nur sehr geringen Mengen von unzersetzten Schwefelmetallen. Dasselbe wird in hölzernen Laugekästen von je 12,25 cbm Inhalt, deren 20 Stück mit einer Gesamt-arbeitsfläche von 245 qm für 3 Ofengruppen mit je 6 Einzelöfen und 2 Flammöfen vorhanden sind, zuerst mit Kochsalzlauge und dann mit Natrium-Calcium-Thiosulfatlauge behandelt. Die Laugekästen besitzen einen aus Holzgeflecht bestehenden Losboden, über welchen Leinen gelegt ist. Sie fassen 2½ bis 3 t Röstgut. Durch die Kochsalzlauge wird der grösste Theil der an Chlor gebundenen Metalle gelöst, während durch die Natrium-Calcium-Thiosulfatlauge die durch die erste Lauge nicht oder nur unvollständig gelösten Chloride, besonders das Goldchlorid, ferner das zurückgebliebene Silberchlorid und das Zinkchlorid sowie metallisches Gold und Silber gelöst werden.

Durch diese vereinigte Laugerei gewährt das Verfahren den Vortheil eines verhältnissmässig geringen Verbrauches an Thiosulfaten und stellt sich daher billiger als die gewöhnliche Thiosulfatlaugerei, bei der ausschliesslich mit Thiosulfatlösungen gelaugt wird.

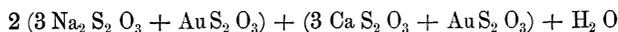
Die Kochsalzlauge wird durch eine Dampfschlange erwärmt und hat eine Dichte von 20 bis 22° B. Man laugt mit derselben das Röstgut 4 Tage lang. Der verbleibende Rückstand enthält in 100 kg noch 0,012 bis 0,016 kg güldisches Silber, d. i. noch 24 bis 32 % des ursprünglichen Gold- und Silbergehaltes. Dieses güldische Silber ist aber viel reicher an Gold als das güldische Silber der Erze. Es enthält in 1 kg 0,010 bis 0,012 kg Gold, während in den Erzen nur 0,006 kg Gold vorhanden waren.

Auf das Laugen mit Kochsalzlösung folgt ein zweitägiges Laugen mit Natrium-Calcium-Thiosulfatlösung, welches nach der Gleichung



verläuft.

Das Gold soll ein Doppelsalz von der Zusammensetzung

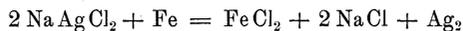


bilden.

Der nach dem Auslaugen verbliebene Rückstand enthält noch 0,001 bis 0,003 kg güldisches Silber in 200 kg. 1 kg dieses güldischen Silbers enthält 0,006 kg Gold. Es ist also das Verhältniss zwischen Silber und Gold in dem ausgelaugten Rückstande das nämliche wie in den Erzen; demnach sind Silber und Gold in gleichen Procentsätzen aus der in den Erzen vorhandenen Menge beider Metalle ausgezogen worden.

Die Kochsalzlauge wird zum Zwecke der Ausfällung des Silbers mit Eisen in Berührung gebracht und zwar zuerst in kreisrunden Gefäßen aus Steingut (Cementirwannen) von 0,5 m Durchmesser und 0,6 m Höhe und dann in 4 m langen und 40 cm breiten Cementirtrögen. Die Wannen, deren 462 Stück neben- und untereinander zu 33 Gruppen vereinigt sind und in welche die Lauge durch fast bis zum Boden reichende 3 cm weite Bleiröhren einfließt, enthalten je 160 kg Alteisen. Die Cementirtröge, deren 12 auf dem Werke vorhanden sind und durch welche die Lauge mit Hilfe von Scheidewänden in einer Schlangenlinie durchgeführt wird, enthalten zusammen 11 520 kg Alteisen.

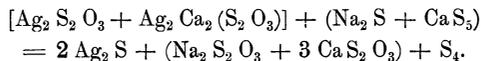
Das Silber wird nach der Gleichung:



ausgefällt.

Der hierbei erhaltene Niederschlag enthält durchschnittlich 2,265 kg güldisches Silber in 100 kg (in 1 kg güldischem Silber 0,0013 kg Gold), 18 bis 20 % Kupfer und 15 bis 16 % Blei. Er wird verbleit.

Die Ausfällung der Metalle aus den Thiosulfatlaugen durch Natrium-Calciumsulfidlauge wird in Holzbottichen von 1 m Durchmesser und 1,3 m Höhe vorgenommen. Die Zahl dieser Bottiche beträgt 65. Die Fällung erfolgt nach der Gleichung:

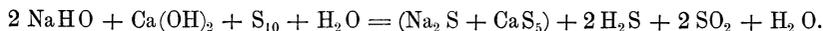


Der erhaltene Niederschlag enthält in 100 kg 1,300 kg güldisches Silber (in 1 kg güldischem Silber 0,010 bis 0,012 kg Gold) und 4 bis 5 % Blei. Dieser Niederschlag wird ebenso wie der Niederschlag aus der Kochsalzlauge verbleit. Zu diesem Zwecke werden beide Niederschläge in Werkblei eingetränkt, wodurch 25 bis 30 % ihres Gold- und Silbergehaltes in das Blei übergeführt werden, während 70 bis 75 % dieses Gehaltes mit dem Kupfer in den Abzug übergehen. Das Blei enthält nach dem Eintränken in 100 kg 1 bis 2 kg güldisches Silber und wird dem Abtreiben unterworfen. Der Abzug enthält 0,6 bis 0,7 % güldisches Silber und wird mit der Bleiglätte und dem Heerd vom Abtreiben sowie mit quarzigen und eisenhaltigen Zuschlägen in Schachtöfen auf Reichblei mit 0,4 bis 0,5 % güldischem Silber und auf Stein mit 25 bis 30 % Kupfer, 8 bis 10 % Blei und 0,08 bis 0,1 % Silber verschmolzen.

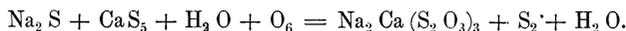
Der in den Flugstaubkammern der Röstöfen aufgefangene Flugstaub macht 3 % vom Gewichte der Erze aus und enthält Silber in der Form von Chlorid, Chlorür und in metallischem Zustande, Kupfer in der Form von Chlorid, Chlorür, Oxyd und Sulfat, Blei in der Form von Chlorid, Oxyd und Sulfat und Zink in der Form von Chlorid, Oxyd und Sulfat. Er wird mit heissem Wasser ausgelaugt; aus der erhaltenen Lauge werden die Metalle durch Eisen ausgefällt. Der Niederschlag enthält in 300 kg

0,100 bis 0,110 kg güldisches Silber, 15 bis 20 % Kupfer und 10 bis 12 % Blei. Der ausgelaugte Rückstand enthält in 100 kg 0,070 bis 0,075 kg güldisches Silber (in 1 kg güldischem Silber sind 0,040 kg Gold) und 15 bis 16 kg Blei. Beide Erzeugnisse werden an fremde Hüttenwerke verkauft.

Die Natrium-Calcium-Sulfidlauge wird durch Kochen von Aetznatron, gelöschtem Kalk und Schwefelblumen mit Wasser in gusseisernen Kesseln hergestellt. Der chemische Vorgang verläuft nach der Gleichung:



Die Natrium-Calcium-Thiosulfatlauge stellt man dadurch her, dass man die gedachte Sulfidlauge längere Zeit hindurch der Einwirkung der Luft aussetzt. Hierbei bildet sich die Thiosulfatlauge nach der Gleichung:



Da sich diese Lauge bei der Ausfällung der von ihr gelösten Metalle durch Natrium-Calciumsulfid zurückbildet, so wird nur die zur einmaligen Auslaugung erforderliche Menge derselben hergestellt.

Im Jahre 1894 hat das Ausbringen an Gold 96,5 %, an Silber 94,46 % betragen. Dasselbe vertheilte sich auf die einzelnen Erzeugnisse wie folgt:

	Silber	Gold
	%	%
Cementsilber aus der Kochsalzlauge	69,70	16,34
Schwefelmetall-Niederschlag aus der Thiosulfatlauge	20,82	51,07
Auslaugungserzeugniß des Flugstaubs	3,94	29,09
	<hr/>	<hr/>
	94,46	96,50

Die Lauge kostete pro 100 kg Erz 92,19 Kreuzer. Die gesammten Kosten der Zugutemachung mit Einschluss des Eintränkens, Abzugschmelzens und Abtreibens (ohne Generalkosten) beliefen sich auf 1 Gulden 15,6 Kreuzer pro 100 kg Erz.

Zur Gewinnung des Silbers aus Kupfersteinen ist der Augustin-Prozess früher in Mansfeld und Freiberg angewendet, daselbst aber längst durch andere Prozesse verdrängt worden. An seine Stelle ist in Mansfeld der Ziervogel-Prozess, in Freiberg die Schwefelsäurelaugerei getreten.

Auf den Werken der Boston and Colorado Smelting Co. zu Black Hawk in Colorado wurden früher nach Ziervogels Methode geröstete und von ihrem Gehalt an Silbersulfat durch Auslaugen mit heissem Wasser befreite Kupfersteine, welche 25 Unzen Silber in der t enthielten, mit Kochsalz geröstet und dann mit Kochsalzlauge behandelt, um den Rest des Silbers auszugewinnen. Diese Methode ist gleichfalls aufgegeben worden. Auf den Werken der Gesellschaft, welche von Black Hawk nach Argo bei Denver verlegt worden sind, werden die gedachten

Rückstände gegenwärtig auf Stein und Bottoms geschmolzen und der Stein wird nochmals dem Ziervogel-Prozess unterworfen.

Auf Speisen ist der Augustin-Prozess eine Zeit lang zu Stefanshütte in Ober-Ungarn angewendet, wegen unvollständigen Silberausbringens aber wieder aufgegeben worden. Es trat nicht nur eine bedeutende Silberverflüchtigung ein, sondern es bildeten sich auch erhebliche Mengen von Arseniaten und Antimoniaten des Silbers, welche durch Kochsalzlauge nur unvollkommen zerlegt wurden.

Für die Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Schwarzkupfer hat der Augustin-Prozess bis in das Jahr 1893 hinein zu Tajova bei Neusohl in Ober-Ungarn in Anwendung gestanden. Anlagen für die Gewinnung des Silbers auf diese Weise werden gegenwärtig nicht mehr ausgeführt, da es vortheilhafter ist, die Trennung von Silber und Kupfer mit Hilfe der Elektrolyse oder bei hohen Kupfervitriolpreisen und billiger Schwefelsäure mit Hilfe der Schwefelsäurelaugerei zu bewirken.

Bedingung für die Verarbeitung des Schwarzkupfers nach dem Augustin-Prozess ist ein nicht zu hoher Gehalt desselben an Antimon und Blei.

In Tajova verarbeitete man Schwarzkupfer mit 80 bis 84% Kupfer, 0,30 bis 0,36% Silber und 3 bis 7% Antimon, sowie Schwarzkupfer von Schemnitz mit 70 bis 80% Kupfer, 0,20 bis 0,25% Silber und 9 bis 15% Blei.

Das Schwarzkupfer wurde nach dem Abstechen in breiartigem Zustande auf eisernen Platten ausgebreitet und auf denselben mit hölzernen Hämmern zerkleinert. Das zerkleinerte Schwarzkupfer wurde gesiebt. Das Siebfeine war zur Röstung geeignet. Von der Siebgröße wurden die feineren Theile (bis Linsengrösse) gemahlen, die größeren Theile gepocht. Darauf wurde die so zerkleinerte Größe nochmals gesiebt. Das Siebfeine ging zur Röstung, während die Siebgröße gemahlen wurde.

Behufs der Röstung wurden die zerkleinerten Schwarzkupfersorten derart gattirt, dass der Bleigehalt der Gattirung 7% nicht überstieg. Die Röstung erfolgte in einem ungarischen kleinen Flammofen mit 2 Heerden. Der Einsatz betrug 250 kg.

Die Einrichtung des ungarischen Flammofens ist aus den Figuren 617 bis 620 ersichtlich.

a ist der untere Heerd, b der obere Heerd, c die Rostfeuerung. Die Feuergase streichen zuerst über den unteren Heerd, treten dann durch den Canal d auf den oberen Heerd und verlassen den letzteren durch den Fuchs e, um durch die Flugstaubkammern f in den Canal g und aus dem letzteren in die Esse zu ziehen. i sind die Arbeitsöffnungen, vor welchen sich je eine Walze k zum Auflegen des Gezähes befindet. Das durch die Arbeitsöffnung auf den oberen Heerd aufgegebene Erz wird nach beendigter Vorröstung durch den Canal h auf den unteren Heerd gestürzt, wo die

Gaarröstung erfolgt. *n* sind Canäle, durch welche beim Reinigen der Flugstaubkammern der Flugstaub in die Kammer *p* gestürzt wird. Aus der letzteren wird er durch die Oeffnung *q* entfernt.

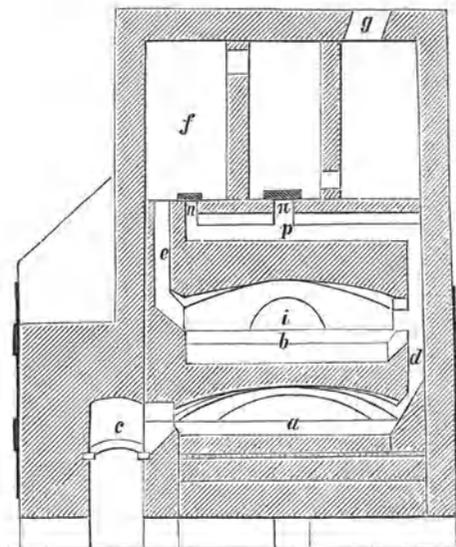


Fig. 617.

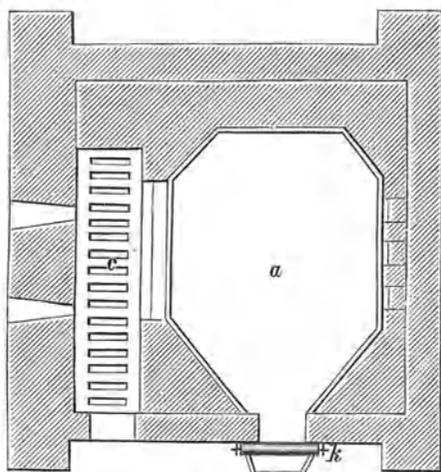


Fig. 618.

Die Röstpost wurde mit 15% Salz gemengt auf den oberen Heerd des Röstofens gebracht, wo sie nach Ablauf einer Stunde rothglühend erschien. Sie wurde daselbst beständig durchgekrählt und wiederholt gewendet. Nach Ablauf von 7 bis 10 Stunden wurde sie auf den unteren

Heerd gestürzt, wo sie unter wiederholtem Einmengen von Kohlenstaub (4%) zur Zerlegung der Antimoniate  $3\frac{1}{2}$  Stunde lang durchgekrählt und gewendet wurde. Darauf brachte man die Hitze 2 Stunden lang auf starke

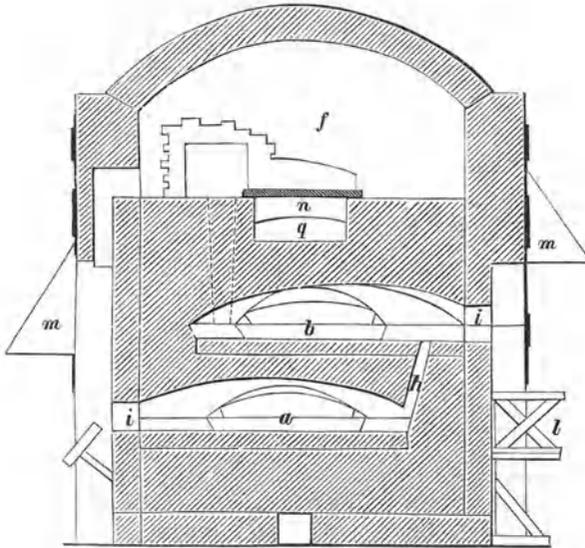


Fig. 619.

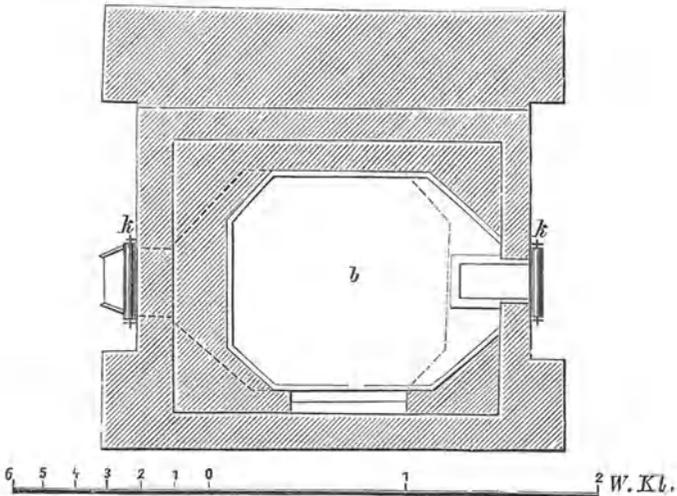


Fig. 620.

Rothglut, um die Zerlegung der basischen Salze herbeizuführen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Post unter Einstellung der Feuerung noch  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde lang durchgekrählt und dann der Nachchlorirung im Ofen

überlassen. Die Dauer des Verweilens der Post auf dem unteren Heerde betrug 10 Stunden.

Die Bildung des Chlorsilbers bei der Röstung erfolgte theils durch die directe Einwirkung von Chlornatrium auf das Silber unter Bildung von Natron, theils durch die Einwirkung des bei der Röstung entstandenen Kupferchlorids auf das Silber, wobei Kupferchlorür entstand.

Das Röstgut wurde noch heiss gesiebt. Das Siebfeine gelangte heiss in die Laugegefässe, während die Siebgröbe gemahlen und mit einer folgenden Röstpost verarbeitet wurde.

Der Einsatz für ein Laugegefäss betrug 130 kg. Die zum Laugen verwendete Kochsalzlösung hatte eine Temperatur von 10 bis 15°. Durch eine derartige kalte Lauge wurde bei Weitem weniger Chlorblei und Chlorantimon in Lösung gebracht als durch heisse Laugen. Hierdurch wurde der Kochsalzverbrauch beim Laugen verringert und die Verunreinigung des Silbers beim Fällen beschränkt, da sich die gedachten Salze hier zum Theil ausschieden. Auch löste die heisse Kochsalzlauge mehr Kupferchlorür auf als kalte Kochsalzlauge, so dass bei Anwendung der letzteren zum Laugen das ausgefällte Silber auch weniger kupferhaltig (durch ausgeschiedenes Kupferchlorür und basische Salze) wurde als bei Anwendung heisser Laugen. Beim Auslaugen liess man fortwährend Kochsalzlauge durch die auszulaugenden Massen durchfliessen. Nach 30 bis 36 Stunden war die Laugung beendigt. Es folgte nun ein Auswaschen der Rückstände mit heissem Wasser. Die ausgelaugten Rückstände enthielten nur noch 0,005 bis 0,010% Silber. Sie bestanden hauptsächlich aus Kupferoxyd und wurden mit Lech im Spleissofen auf Rohkupfer verschmolzen.

Die das Silber enthaltende Lauge wurde in einem Gerinne gesammelt und in den in Figur 616 dargestellten Fällapparat geleitet.

Das Fällsilber sammelte sich in einer bis 5 cm starken Schicht in filzartig zusammengewachsenen kleinen Krystallen über den als Fällungsmittel dienenden Kupfergranalien an. Dasselbe wurde zeitweise aus den Fällbottichen herausgenommen, in einem Sieb mit heissem Wasser erforderlichen Falles auch noch mit Salzsäure (zur Entfernung basischer Salze und Oxychloride) gewaschen, gepresst, getrocknet und dann in Graphittiegeln eingeschmolzen. Der Feingehalt desselben betrug 982 Tausendtheile.

Die entsilberte kupferhaltige Lauge floss durch eine lange Reihe von Gerinnen, in welchen Eisen zum Ausfällen des Kupfers vorgeschlagen war. Das ausgefällte Kupfer enthielt noch geringe Mengen von Silber und wurde daher bei der chlorirenden Röstung des Schwarzkupfers zugesetzt.

Die entkupferte Lauge wurde wieder zum Auslaugen des Chlorsilbers benutzt. Vorher wurde sie von ihrem Gehalte an Chlorblei, welches letztere die Lösungsfähigkeit der Lauge für Chlorsilber beeinträchtigte, sowie von Eisensalzen befreit. Das Blei wurde durch Zink aus der Lauge nieder-

geschlagen. Das Eisen schied sich bei längerem Stehen der Lauge an der Luft als basisches Salz aus. Die Laugen mit Einschluss des entkupferten Waschwassers wurden in einem Behälter gesammelt und durch Pumpen in einen über den Laugebottichen angebrachten Behälter gehoben, aus welchem sie wieder den Laugegefässen zugeführt wurden. Nach 10 bis 12monatlicher Benutzung wurden sie abgesetzt.

### Der Patera-Prozess.

Der Patera-Prozess besteht in der chlorirenden Röstung der silberhaltigen Erze, in dem Auslaugen des Chlorsilbers durch Natriumthiosulfatlauge, in dem Ausfällen des Silbers aus der Thiosulfatlauge durch Schwefelnatrium als Schwefelsilber und in der Verarbeitung des letzteren auf Silber. Eine Ausfällung des Silbers aus der Lauge im metallischen Zustande durch Kupfer ist nicht ausführbar, weil metallisches Silber sowohl als auch Kupfer durch Natriumthiosulfatlauge aufgelöst werden. Das Schwefelsilber dagegen ist unlöslich in der Natriumthiosulfatlauge. Auch wird beim Niederschlagen des Silbers aus dieser Lauge mit Hilfe von Schwefelnatrium das Natriumthiosulfat regeneriert.

Nach Russel's Versuchen<sup>1)</sup> lösen 100 Gew.-Th. festes Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) 40 Gew.-Th. Chlorsilber (bzw. 30,1 G.-Th. Silber) auf, während 100 Gew.-Th. festes Chlornatrium nur 0,4 G.-Th. Chlorsilber auflösen. Die Lösungskraft des Natriumthiosulfats für Chlorsilber ist demnach gegen 100 Mal so gross als die des Kochsalzes. Die Lösungskraft des Calciumthiosulfats ist 91,5% von der des Natriumthiosulfats.

Die Anwendung von Thiosulfaten zum Auflösen des Chlorsilbers wurde 1846 von Hauch und 1850 von Percy vorgeschlagen. Aber erst im Jahre 1858 führte Patera ein hierauf gegründetes Verfahren auf der Hütte zu Joachimsthal in Böhmen im Grossen aus. An Stelle des von Patera angewendeten Natriumthiosulfats führte Kiss im Jahre 1860 auf der Hütte zu Schmöllnitz in Ungarn das Calciumthiosulfat als Lösungsmittel für das Chlorsilber ein und fällte das Silber durch Schwefelcalcium als Schwefelsilber. Hofmann schlug eine Vereinigung des Patera- und Kiss-Prozesses in der Weise vor, dass die Lösung durch Natriumthiosulfat und die Fällung durch Schwefelcalcium erfolgt.

Bei diesen Verfahren bewirken die Thiosulfatlösungen eine Zerlegung des Chlorsilbers und die Bildung löslicher Doppelsalze von Natriumsilberthiosulfat bzw. Calciumsilberthiosulfat. Durch Behandeln der Lösungen dieser Doppelsalze mit Schwefelnatrium bzw. Schwefelcalcium wird das Silber als Schwefelsilber ausgefällt, während gleichzeitig das Natriumsilberthiosulfat bzw. Calcium-

<sup>1)</sup> Transact. Americ. Instit. of Min. Engin. Vol. XIII, p. 53.

silberthiosulfat wieder in Natriumthiosulfat bzw. Calciumthiosulfat verwandelt werden.

In Europa gab man eine Zeit lang dem Kiss-Verfahren den Vorzug vor dem Patera-Verfahren, weil das Calciumthiosulfat und das Schwefelcalcium billiger herzustellen sind als das Natriumthiosulfat bzw. Schwefelnatrium, und weil man der Ansicht war, dass in den Erzen vorhandenes metallisches Gold nur durch Calciumthiosulfat, nicht aber durch Natriumthiosulfat gelöst würde. Seitdem sich aber herausgestellt hat, dass das Natriumthiosulfat metallisches Gold ebenso gut auflöst wie das Calciumthiosulfat, stehen beide Verfahren in Anwendung. Sie haben jedoch in Europa, wo man den grössten Theil des Silbers durch Verbleiung gewinnt, nur eine beschränkte Anwendung gefunden. Nachdem die Hütte zu Joachimsthal schon lange ausser Betrieb gesetzt ist, steht der Patera-Prozess in Verbindung mit dem Kiss-Prozess und dem Augustin-Prozess nur noch auf der Hütte zu Kapnik bei Nagybanya in Ungarn in Anwendung. Der Kiss-Prozess wird noch auf einigen kleinen Privathütten in der Umgebung von Nagybanya ausgeführt.

In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika wurde das Auslaugen mit Thiosulfaten (Patera-Prozess) 1874 durch Küstel zu Melrose in Californien und dann durch O. Hofmann auf mehreren anderen Werken in Californien sowie in Nevada und Arizona eingeführt. Die sämtlichen gedachten Werke sind aber gegenwärtig schon eingestellt. Dagegen ist der Patera-Prozess 1882 auf der Bertrand Mill in Nevada, 1883 auf der Mount-Cory Mill ebendasselbst und 1885 auf der Cortez Mill gleichfalls in Nevada, zur Anwendung gelangt und steht daselbst auch gegenwärtig noch in Ausführung.

In Mexico ist er 1868 zur Einführung gelangt und steht daselbst gegenwärtig auf mehreren Werken in Anwendung.

Bedingung für die vortheilhafte Anwendung des Patera-Prozesses ist, dass die Erze nicht zu reich an Blei, Kupfer und Kalkspath sind.

Das Blei wird bei der Röstung in Chlorblei und Bleisulfat verwandelt. Beide Körper schmelzen mit Chlorsilber zusammen und hüllen unzersetzte Erztheile ein. Sie gehen mit dem Silber in Lösung, so dass bei der Fällung desselben durch Schwefelnatrium auch das Blei als Schwefelmetall niedergeschlagen wird.

Das Kupfer geht gleichfalls theilweise in Lösung und wird ebenso (als Sulfat und Chlorid) wie das Blei mit dem Silber als Schwefelmetall niedergeschlagen. Der Silberniederschlag erfährt daher durch beide Metalle eine starke Verunreinigung. Kalkspath wird bei der Röstung z. Th. in kaustischen Kalk verwandelt. Der letztere reducirt das Silber aus dem Chlorsilber und vermindert die Löslichkeit der meisten Silberverbindungen in der Thiosulfatlauge, indem er die Neigung des Silbers zur Bildung von Doppelsalzen schwächt. Auch fällt er das in den Laugen enthaltene Blei

als Hydroxyd aus, welches eine dichte, in Thiosulfaten unlösliche Hülle um das Chlorsilber bildet und es dadurch der Auslaugung entzieht.

Bis zu einem bestimmten Grade lässt sich den schädlichen Einwirkungen des Bleis und Kupfers durch Ausziehen des Chlorbleis, des Kupferchlorids und Kupfersulfats mit heissem Wasser vor der Laugung mit Thiosulfaten begegnen.

Auch lässt sich das Blei nach der Entdeckung von Russel durch Natriumcarbonat als Bleicarbonat aus der Thiosulfatlauge niederschlagen, indem das Bleicarbonat unlöslich in Thiosulfatlauge ist.

Kupfer ist hauptsächlich nachtheilig, wenn es neben Blei in den Erzen vorhanden ist, da das Silber aus einem Niederschlage, welcher gleichzeitig Schwefelblei und Schwefelkupfer enthält, viel schwieriger abzuscheiden ist als aus einem Niederschlage, welcher ausser Schwefelsilber nur Schwefelkupfer enthält.

Antimon und Arsen sind nicht so schädlich wie beim Augustin-Prozess, da aus den bei der Röstung gebildeten Arseniaten und Antimoniaten des Silbers das letztere durch Thiosulfate in Lösung gebracht wird. Auch bei der Röstung entstandenes oder bereits in den Erzen vorhanden gewesenes metallisches Silber wird durch Thiosulfate in Lösung gebracht. Dagegen werden bei der Röstung unzersetzt gebliebene Schwefel- und Schwefel-Arsen- bzw. Schwefel-Antimon-Verbindungen des Silbers durch Thiosulfate nicht angegriffen.

Nur ausnahmsweise wendet man den Patera-Prozess zum Ausziehen von natürlichem Chlorsilber aus Erzen an. Die Regel ist die Anwendung desselben auf chlorirend geröstete Erze, welche einfache oder zusammengesetzte Schwefelverbindungen des Silbers enthalten. In Mexico hat man ihn auch auf silberhaltige Rückstände von der Amalgamation (Tailings) angewendet.

Für Hüttenerzeugnisse ist das Verfahren nicht zur Anwendung gelangt.

#### Die Gewinnung des Silbers aus Haloidsalzen desselben.

Das Auslaugen des natürlichen Chlorsilbers aus Erzen mit Hilfe von Natriumthiosulfat ohne vorgängige Röstung derselben wurde zu Broken Hill in Neu-Süd-Wales ausgeführt. Es wurden daselbst Erze, welche Bleicarbonat, Chlorsilber, Jodsilber, Embolith und gediegen Silber enthalten, einer Aufbereitung unterworfen. Die Abgänge (Tailings) enthielten noch erhebliche Mengen der gedachten Silberverbindungen und wurden in den weiter unten beschriebenen grossen (amerikanischen) Laugebottichen mit Natriumthiosulfatlauge behandelt, welche das Chlorsilber und einen Theil des Jodsilbers auszog. Aus der Lauge wurde das Silber durch Schwefelnatrium niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde getrocknet, in einem kleinen Flammofen geröstet und dann in ein Blei bad eingetränkt.

Da sich das Jodsilber nur unvollständig in der Thiosulfatlauge löste, so wurde das Auslaugen ohne vorgängige Röstung abgeworfen.

Gegenwärtig<sup>1)</sup> werden daselbst sowohl unaufbereitete quarzige und eisenhaltige oxydische Erze, welche das Silber hauptsächlich als Jodsilber und als Chlor-Bromsilber enthalten, als auch die silberhaltigen Abgänge von aufbereiteten oxydischen Erzen chlorirend geröstet und dann der Laugerei unterworfen. Es wird zuerst mit Wasser und dann mit Natriumthiosulfatlösung gelaugt. Aus dem Waschwasser werden Blei, Kupfer und Silber durch Eisen gefällt. Aus der Thiosulfatlauge wird zuerst das Blei durch Natriumcarbonat und dann das Silber durch Schwefelnatrium niedergeschlagen.

Die Röstung geschieht in rotirenden Cylindern von Howell von 33 Fuss Länge und 4 Fuss 3 Zoll Durchmesser. Das Erz, dessen durchschnittlicher Silbergehalt 11 Unzen per t beträgt, wird mit 7% Salz gemengt. Die Menge des im Ofen auf einmal befindlichen Erzes beträgt 2 t. In 24 Stunden werden 30 t durchgesetzt, wobei die Einsätze nur je  $\frac{3}{4}$  Stunden im Ofen bleiben. Von dem Silbergehalte der Erze werden 80% chlorirt. Der Silberverlust soll unter 6% betragen. An Kohle werden 9% vom Gewichte der Erze verbraucht.

Die hölzernen Laugenbottiche, wie sie weiter unten des Näheren beschrieben sind, besitzen 16 Fuss Durchmesser, 9 Fuss Tiefe und fassen bei der Füllung bis 1 Fuss unter den oberen Rand 50 t Erz. Der Filterboden besteht aus grobem Quarzsand (Segeltuch verstopfte sich zu leicht), welcher auf Bastgeflecht ruht. Das letztere liegt auf einem mit alten Säcken bedeckten Rost. Unter den Laugebottichen befinden sich zwei untereinander stehende Reihen von Fällgefässen, welche letztere je 10 Fuss Durchmesser und 9 Fuss Höhe besitzen. In der oberen Reihe wird das Blei als Carbonat ausgefällt, während die untere Reihe zum Ausfällen des Silbers als Sulfid dient.

Das chlorirend geröstete Erz enthält durchschnittlich 4% Blei und 12 Unzen Silber per t. Die Zusammensetzung desselben ist  $\text{Si O}_2$  78,42%,  $\text{Al}_2 \text{O}_3$  0,14%,  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$  8,62%,  $\text{Mn O}$  5,07%,  $\text{Zn O}$  1,25%,  $\text{Pb Cl}_2$  3,76%,  $\text{Ag Cl}$  0,042%,  $\text{Na Cl}$  2,48%.

Nachdem dasselbe in die Laugebottiche eingesetzt ist, wird zuerst zur Entfernung der unedlen Metalle mit heissem Wasser gelaugt. Das Waschen dauert nur  $1\frac{1}{2}$  Stunden (12 Cubikfuss Wasser per t Erz), so dass nur ein Theil des Chlorbleis ausgelautet wird. Das Waschwasser wird in eine Reihe von cementirten Gefässen geleitet, in welchen Blei, Kupfer und Silber durch altes Eisen niedergeschlagen werden. Der Niederschlag enthält durchschnittlich 60% Blei und 500 Unzen Silber per t.

Nach dem Auswaschen wird mit Natriumthiosulfatlösung (mit 1%)

<sup>1)</sup> Henry F. Collins. The Metallurgy of Lead and Silver. p. 232. London 1900.

Gehalt an Thiosulfat) gelaugt. Auf die t Erz werden 63 Cubikfuss Lauge verwendet, welche in 48 Stunden durch das Erz durchläuft. Da sich beim Laugen erhebliche Mengen von Bleithiosulfat bilden, welches Salz leicht auskrystallisirt und dann Anlass zu Verstopfungen und zur Umhüllung der Erztheile giebt, sowie durch seine Bildung den Verbrauch an Natriumthiosulfat bedeutend erhöht, so setzt man nach 10stündigem Laugen zur Zerlegung dieses Salzes Soda (7 lbs per t Erz) zu, wodurch Bleicarbonat und Natriumthiosulfat gebildet und damit die gedachten Uebelstände gehoben werden.

Ein Auswaschen der ausgelaugten Erze findet bei der Knappheit des Wassers in Broken Hill nicht statt. Die oberste Lage derselben wird in einer Stärke von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Zoll für sich abgehoben und zu der chlorirenden Röstung zurückgegeben. Dieselbe enthält an ihrer Oberfläche grosse Mengen unzersetzten Jodsilbers. Die ausgeschlagenen Rückstände halten noch 2,48 Unzen Silber per t. Auf rohes Erz berechnet, werden 76,9% des Silbergehaltes ausgezogen.

Die aus den Bottichen abfliessende Lauge erscheint durch das in derselben suspendirte Bleicarbonat milchig. Sie wird in Bottiche geleitet, in welchen sie unter Umrühren durch Pressluft mit Soda behandelt wird, um das noch in Lösung (als Chlorblei) befindliche Blei niederzuschlagen. Nach 3 bis 4 Stunden, in welcher Zeit sich der Bleiniederschlag abgesetzt hat, wird sie mit Hülfe eines Schlauches in die Fällgefässe für das Silber abgehoben, in welcher sie mit Schwefelnatrium behandelt wird. Das Umrühren erfolgt hier gleichfalls durch Pressluft. Die Lauge wird von dem Niederschlag abgehoben und in die Vorrathsbehälter geführt, um von Neuem verwendet zu werden.

Der Bleicarbonat-Niederschlag sowie der Niederschlag aus dem Washwasser werden mit silberhaltigen Bleierzen verschmolzen.

Der Sulfid-Niederschlag wird in einer Filterpresse entwässert und dann in einem Flammofen geröstet. Er enthält nach der Röstung 21% Silber, 26% Kupfer und 5 Unzen Gold per t. Derselbe wird in das Bleibad eines Treibofens eingetränkt.

Auf die t Erz werden verbraucht an Thiosulfat 3 lbs. (Pfund), Schwefel 1,6 lbs., Kaustische Soda 2,5 lbs. und Soda 19 lbs.

Versuche, bei den gedachten Erzen den Russel-Prozess anzuwenden, lieferten ungünstige Ergebnisse.

Ein ähnliches Verfahren wird zu Cerro gordo in Chile ausgeführt. (Gmehling. Oesterr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen. 1893. No. 37.) Das daselbst behandelte Erz enthält 0,10% Silber grösstentheils im Verbindungszustande der Kerate, und 0,0001% Gold. Dasselbe wird in Kugelmöhlen fein gemahlen und dann mit 8% Salzzusatz in Howell-Oefen geröstet. Der Howell-Ofen ist 8,2 m lang, hat im weiteren Theile 157 cm, im engeren Theile 132 cm Durchmesser. Das Futter desselben ist 12,7 cm stark. Bei  $\frac{1}{2}$  bis 1 Umdrehung des Ofens in der Minute werden in

24 Stunden 35 bis 38 t Erz geröstet. Die Röstung bezweckt eine Auflockerung der Kerate und eine theilweise Chlorirung des nicht an Chlor gebundenen Silbers. Das geröstete Erz wird in Holzbottichen von 4,4 m Länge, 3,7 m Breite und 0,87 m Höhe, welche einen mit Säcken belegten, aus Holzstäben hergestellten Losboden besitzen und je 8 t Erz aufnehmen, mit Natriumthiosulfatlauge (1% Thiosulfat enthaltend) 6 Mal ausgelaut. Hierbei gehen 60 bis 80% des Silbergehaltes und 60% des Goldgehaltes in Lösung.

Aus der Lauge werden Silber und Gold durch Schwefelnatrium als Schwefelmetalle niedergeschlagen. Die Fällgefäße sind Holzkästen von den Abmessungen der Lösegefäße. Der Schwefelmetallniederschlag wird an Hüttenwerke in Europa verkauft. Versuche der Laugung mit Natriumkupferthiosulfat (Russel-Lösung) verliefen ungünstig, dagegen zeigte Cyankalium ein sehr gutes Lösungsvermögen für Silber.

Die Gewinnung des Silbers aus einfachen und zusammengesetzten Schwefelverbindungen desselben.

Für die Gewinnung des Silbers aus einfachen und zusammengesetzten (Schwefel-Arsen und Schwefel-Antimon) Schwefelverbindungen desselben besteht das Verfahren in der Röstung der gehörig zerkleinerten und getrockneten Erze mit Kochsalz, in der Behandlung des Röstgutes mit Wasser zur Entfernung der löslichen Verbindungen der unedlen Metalle aus demselben, in dem nun folgenden Auslaugen des Silbers durch Natriumthiosulfat, in dem Ausfällen des Silbers aus der Thiosulfatlauge und in der Verarbeitung des ausgefällten Schwefelsilbers auf Silber durch Rösten desselben und Eintränken des Röstgutes in ein Bleibad oder durch Eintränken des getrockneten Schwefelsilbers in ein Bleibad.

Auf den Hüttenwerken der Vereinigten Staaten von Nordamerika<sup>1)</sup>, welche die neuesten und bewährtesten Einrichtungen für die Ausführung des Patera-Prozesses besitzen, werden die Erze in der nämlichen Weise, wie es mit den Erzen für den Reese-River-Prozess der Amalgamation geschieht, zuerst vorgebrochen, dann getrocknet und dann mit Hilfe von Walzen oder Pochwerken auf die erforderliche Korngröße gebracht. Die Anlagen werden auch hier zur möglichsten Vermeidung von Rücktransporten terrassenförmig eingerichtet. Die Erze werden zuerst auf einen geneigten Rost (grizzly) gebracht. Die größeren Erzstücke rutschen auf demselben herunter und gelangen auf den Steinbrecherboden, von wo sie in den Steinbrecher gegeben werden. Die hier gebrochenen Erze vereinigen sich mit dem Durchfall des Rostes und

---

<sup>1)</sup> Carl A. Stetefeldt, The lixiviation of Silver ores with Hyposulphite Solutions with special Reference to the Russel process. New York 1895.

„Notes on the Hydrometallurgy of Silver“ by C. A. Aaron. Eighth annual Report of the State Mineralogist. Sacramento 1888.

werden nun getrocknet. Die Trocknung geschieht entweder, wie bei der Amalgamation dargelegt ist, in rotirenden Eisencylindern oder im Stetefeldtschen Trockenofen. Das getrocknete Erz wird entweder durch Walzen oder durch Pochen zerkleinert. Die Walzvorrichtungen, welche in den Vereinigten Staaten wegen ihrer grossen Leistungsfähigkeit mit Vorliebe angewendet werden, sind die Krom'schen Walzen. Gewöhnlich lässt man das Erz durch zwei unter einander aufgestellte Walzvorrichtungen gehen. Die Leistungsfähigkeit eines solchen doppelten Walzensatzes beträgt 35 bis 40 t Erz in 24 Stunden. Es hängt von der Natur der Erze ab, ob die Zerkleinerung durch Walzen oder Pochen zu geschehen hat. Grundsätzlich wird man Walzen anwenden, wo es die Beschaffenheit der Erze gestattet. Gewisse Erze aber, besonders solche, welche Bleiglanz und Zinkblende in grösserer Menge enthalten, erfordern im Interesse einer möglichst vollkommenen Chlorirung des Silbers eine Zerkleinerung zu feinem Pulver, welche nur durch Pochen zu erreichen ist. Durch Versuche wird man sich bald überzeugen können, welche Art der Zerkleinerung der Erze die vortheilhafteste ist. Als Pochwerke werden californische Trockenpochwerke angewendet.

#### Die chlorirende Röstung der Erze.

Die chlorirende Röstung der Erze wird in der nämlichen Weise und in den nämlichen Vorrichtungen (Flammöfen mit feststehendem Heerde, rotirende Cylinder, Stetefeldt-Ofen) ausgeführt wie die chlorirende Röstung für die Amalgamation der Erze. Nur muss dieselbe viel sorgfältiger ausgeführt werden als die Röstung für die Amalgamation, da etwa nicht chlorirtes metallisches Silber durch das Quecksilber bei der Amalgamation leicht aufgenommen wird, während es durch Thiosulfate nur langsam in Lösung gebracht wird.

Von den Flammöfen mit feststehendem Heerde sind die Oefen mit Handbetrieb und 3 bis 4 terrassenförmig angeordneten Heerden nun vielfach in Anwendung. Ein derartiger zu Yedras (Sinaloa) in Mexico in Anwendung stehender Ofen ist aus den Figuren 621, 622, 623 und 624 ersichtlich<sup>1)</sup>. Die Heerde liegen je 0,0762 m untereinander. Das geröstete Erz wird behufs Nachchlorirung in ein unter dem Ofen angebrachtes Gewölbe abgelassen, in welchem es eine allmähliche Abkühlung erfährt.

Zu Sombrerete bei Zacatecas in Mexico<sup>2)</sup> werden in einem Ofen mit feststehendem Heerde und Handbetrieb von 30 Fuss Länge und 10 Fuss Breite in 24 Stunden 3 t Erz (mit 26,4% Schwefel und 41,9 Unzen Silber per t) in Einsätzen von je 1 t mit 6% Salzzusatz geröstet. Der Holzverbrauch beträgt 33% vom Gewichte der Erze. Von dem Silber werden

<sup>1)</sup> Clemes. Proc. Instit. Civil Engin. Vol. CXXV, p. 95.

<sup>2)</sup> Collins. The Metallurgy of Silver, p. 164. London 1900.

90% chlorirt. Der Silberverlust durch Verflüchtigung wird zu 4,8% angegeben.

Oefen mit 2 übereinander befindlichen Heerden standen zu San Francisco del Oro bei Chihuahua in Mexico in Anwendung<sup>1)</sup>. Die Fläche des oberen Heerdes betrug 210 Quadratfuss, die des unteren 220 Quadratfuss. In dem Ofen wurden Erze mit 11% Blei, 25% Zink, 6% Eisen,

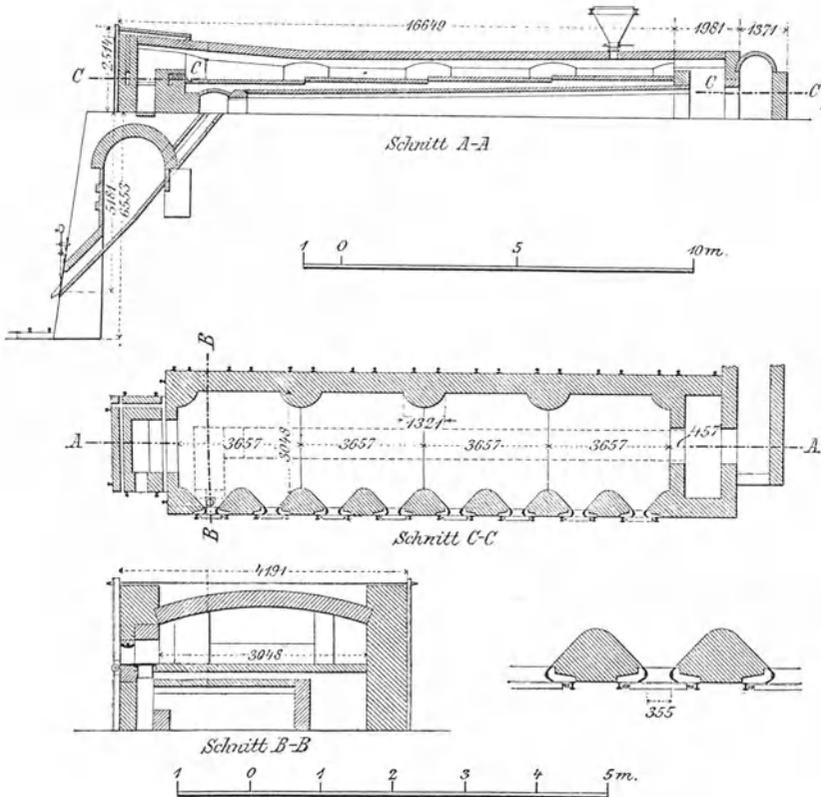


Fig. 621 bis 624.

21% Schwefel und 28,85 Unzen Silber per t bei 4% Salzzusatz geröstet. In 24 Stunden wurden 8 bis 10 t durchgesetzt. Von dem Silbergehalte wurden 83% chlorirt. Der Silberverlust durch Verflüchtigung wird zu 10 bis 13% angegeben. An Holz wurden 19,5% vom Gewichte der Erze verbraucht.

Von Röstöfen mit feststehendem Heerde und Maschinenbetrieb sollen die beim Kupfer beschriebenen Oefen von Ropp, Pearce

<sup>1)</sup> Engin. and Min. Journ. Febr. 23. 1889.

und O'Hara in Anwendung gestanden haben. Auf der Cortez Mill in Nevada sollen in einem Brown-Allen-O'Hara-Ofen in 24 Stunden 30 t Erz chlorirend geröstet werden<sup>1)</sup>.

Von den rotirenden Cylindern haben die mit intermittirendem Betriebe (Brückner, Hofmann) den Vorzug vor den Oefen dieser Art mit continuirlichem Betriebe, dass das Erz bis zu dem gewünschten Grade der Chlorirung in denselben belassen werden kann. Dagegen haben sie den Nachtheil, dass das Erz bei bleiglanz- und kalkspathenthaltenden Erzen leicht zusammenballt. Aus dem letzteren Grunde hat man auf den Silver King- (Arizona) und Yedras- (Sinaloa) Werken die Brückner-Oefen durch Fortschaufelungsöfen mit Handbetrieb ersetzt.

Der Holzverbrauch beträgt beim Brückner-Ofen 50 bis 100% vom Gewichte der Erze. In den kleineren Oefen von 12 Fuss Länge und 6 Fuss Durchmesser des Cylinders werden bei Einsätzen von 2 bis 4 t in 24 Stunden 3 bis 10 t, in den grossen Oefen von 18 Fuss Länge und 7 Fuss Durchmesser des Cylinders bei Einsätzen von 6 bis 8 t in 24 Stunden 8 bis 28 t Erz durchgesetzt. Die niedrigen Zahlen beziehen sich auf stark pyritische Erze. Bei gewöhnlichen Silbererzen schwankt das Durchsetzquantum in 24 Stunden zwischen 6 und 10 t in den kleinen und zwischen 15 und 20 t in den grossen Oefen. Auf der Bertrand Mill in Nevada stehen Brückner-Oefen von je 5,79 m Länge und 2,1 m Durchmesser in Anwendung. Der Einsatz in einen Ofen beträgt 5 t. Die Röstzeit hierfür beträgt 10 Stunden. Der Holzverbrauch in 24 Stunden beträgt 3 cords. Das Röstgut wird 24 Stunden lang der Nachchlorirung überlassen. Je zwei Cylinder erfordern in der Schicht 1 Mann Bedienung. Der Flugstaub wird gleichfalls in Brückner-Oefen chlorirend geröstet.

Der rotirende Cylinderofen von Hofmann hat an jedem Ende des Cylinders eine Rostfeuerung und einen Fuchs. Die Füchse sowohl wie die Luftzuführungsöffnungen zu den Feuerungen können durch Schieber verschlossen werden. Durch diese Einrichtung ist man in der Lage, abwechselnd auf dem einen und auf dem anderen Roste feuern bzw. die Richtung der Flamme umkehren zu können, wodurch eine gleichmässige Erhitzung der Erze erzielt wird. Auch gestattet dieselbe die Anwendung längerer Cylinder als der Brückner-Ofen. Die Einrichtung dieses Ofens ist aus den Figuren 625 bis 627 ersichtlich. t sind die Rostfeuerungen zu beiden Seiten des Cylinders; i i sind die durch Schieber s verschliessbaren Fuchscanäle zu beiden Seiten des Cylinders; u ist der Aufgebetrichter. k k sind Flugstaubkammern, durch welche die Feuergase ihren Weg nach der Esse nehmen.

Von den rotirenden Cylindern mit continuirlichem Betrieb steht der Ofen von White in Anwendung. Derselbe hat vor dem Brückner-Ofen

<sup>1)</sup> Collins, l. c., p. 153.

die Vorzüge einer grösseren Leistungsfähigkeit, eines geringeren Brennstoff-Verbrauchs und der Vermeidung des Zusammenbackens der Erze. Die Länge des Ofens ist zweckmässig 27 Fuss und der Durchmesser 4 Fuss, bei welchen Abmessungen über 15 t Erz in 24 Stunden durchgesetzt werden. Der Brennstoff-Verbrauch beträgt 20 bis 30% vom Gewichte der Erze. Das Durchsetzquantum beträgt je nach dem Schwefelgehalt 8 bis 30 t Erz täglich.

Hofmann<sup>1)</sup> fand, dass die Chloration in diesem Ofen bei Erzen, welche 25% Zink und 12% Blei in der Form von Sulfiden und nur wenig Pyrit enthielten, nicht über 67% des Silbergehaltes gebracht werden

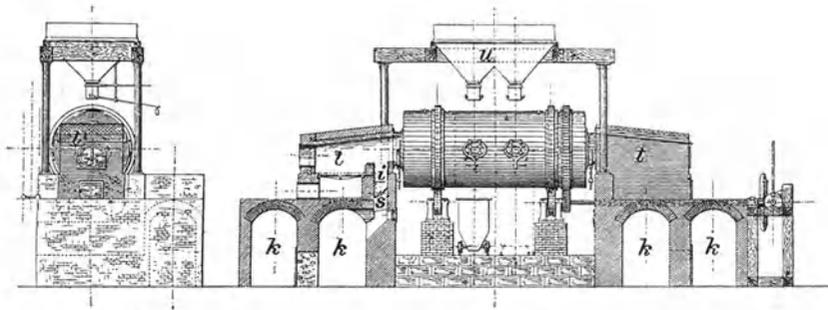


Fig. 625.

Fig. 626.

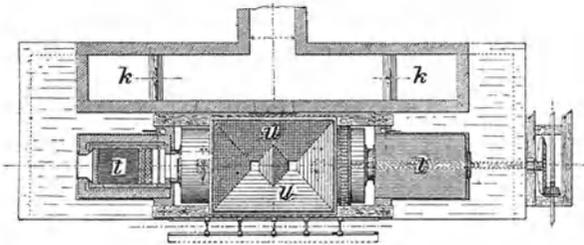


Fig. 627.

konnte. Er verband deshalb mit dem Cylinder einen kleinen Flammofen mit einer Arbeitsöffnung und einer besonderen Feuerung und setzte erst auf dem Herde dieses Ofens, welcher im Ganzen 1400 lbs. Erz aufnahm, das Salz zu. Hierdurch brachte er die Chloration auf 81,6%. Der Silbergehalt der Erze betrug 26,85 Unzen per t, der Schwefelgehalt 21%. Der Silberverlust wird zu 7,9% angegeben. Der Salzzusatz betrug 4,7%. Das Durchsetzquantum des Ofens in 24 Stunden war 8½ t. Der Holzverbrauch betrug 27% vom Gewichte der Erze.

Der oben bei der Amalgamation beschriebene Stetefeldt-Ofen hat

<sup>1)</sup> Collins, l. c., p. 158.

die Vortheile einer grossen Leistungsfähigkeit bei Erzen unter 6% Schwefel (bis 90 t Durchsetzquantum in 24 Stunden), eines geringen Brennstoffverbrauches, eines verschwindend geringen Kraftverbrauches gegenüber den rotirenden Cylindern, einer hohen Chloration des Silbers und der Chloration des im Flugstaube enthaltenen Silbers, dagegen die Nachtheile sehr hoher Anlagekosten (nicht unter 2000 Pfd. Sterling), einer verhältnissmässig geringen Leistungsfähigkeit bei Erzen mit über 10% Schwefel, der Nichtanwendbarkeit für Erze, welche hauptsächlich aus Zinkblende und Bleiglanz bestehen und eines grösseren Silberverlustes durch Verflüchtigung als bei den Flammöfen mit feststehendem Heerde. Pyritische Erze bedürfen vor der chlorirenden Röstung einer oxydirenden Röstung in anderen Oefen. Das Durchsetzquantum in 24 Stunden<sup>1)</sup> beträgt bei Oefen von je 50 Fuss Höhe, 6 Fuss Weite und 6 Fuss Tiefe auf der Marsac Mill in Utah 70 t in 24 Stunden bei 8% Salzzusatz, einem Schwefelgehalt der Erze von 0,7% und einem Silbergehalte derselben von 37,28 Unzen per t. Die Chloration des Silbers beträgt 92,4%. Der Brennstoffverbrauch beläuft sich auf 15% Steinkohle vom Gewicht der Erze. Auf der Holden Mill bei Aspen (Colorado) werden in einem gleichen Ofen in 24 Stunden 82 t Erz bei 12,2% Salzzusatz durchgesetzt. Der Silbergehalt derselben beträgt 27,92 Unzen per t, der Schwefelgehalt 8,10%. Die Chloration beträgt 79% von dem Silbergehalte der Erze, der Silberverlust durch Verflüchtigung 9,16%. Der Steinkohlenverbrauch beträgt 5,8% vom Gewicht der Erze.

An Holz verbraucht der Stetefeldt-Ofen durchschnittlich 12 bis 16% vom Gewicht der Erze. Stetefeldt hat seinen Ofen auch für Gasfeuerung (mit Taylor'schem Gasgenerator) eingerichtet. Bei Anwendung dieser Feuerung werden auf der Ontario Mill 11,5% Kohle, auf der Marsac Mill 7,1% und auf der Holden Mill 5,8% vom Gewichte der Erze verbraucht. Die Korngrösse der Erze geht nicht über 16 Maschen auf den Längszoll. Die Bedienung des Ofens beträgt 1 Mann in der Schicht mit Einschluss der Feuerung. Zwei Mann sind ferner zum Entleeren des Ofens und zum Ausbreiten des gerösteten Erzes auf dem Kühlboden erforderlich.

#### Das Auslaugen der in Wasser löslichen Verbindungen der unedlen Metalle mit Wasser.

In den chlorirend gerösteten Erzen befinden sich in Wasser lösliche Verbindungen der unedlen Metalle, besonders Sulfate und Chloride von Kupfer, Eisen und Zink sowie Chlorblei. Dieselben müssen vor der Behandlung des Röstgutes mit Natriumthiosulfat entfernt werden, weil sie andernfalls mit dem Silber in die Natriumthiosulfatlösung übergehen und bei der Behandlung derselben mit Schwefelnatrium als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden würden, welche das Schwefelsilber verunreinigen.

<sup>1)</sup> Collins l. c., p. 164.

Man lässt daher der Behandlung des Röstgutes mit Natriumthiosulfat eine Behandlung desselben mit Wasser vorausgehen. Beide Arten der Behandlung erfolgen in dem nämlichen Gefässe. Man bringt das frische Röstgut in diese Gefässe ein und entfernt es aus denselben erst wieder nach dem Auslaugen des Silbers. Da wo der Russel-Prozess in Anwendung steht, geschieht das Nachlaugen mit Natriumkupferthiosulfat gleichfalls in diesen Gefässen.

Die Laugegefässe sind Holzfässer mit Losboden, seltener Kästen aus Cement.

Die Einrichtung der Holzbottiche hat in der letzten Zeit in Amerika mancherlei Veränderungen erfahren. An die Stelle der kleinen Laugebottiche von 10 t Fassungskraft sind grosse Bottiche mit 50 bis 60 t Fassungskraft getreten, da die Laugung in den letzteren ebenso gut verläuft wie in den ersteren. Anstatt des Durchmessers von  $2\frac{1}{2}$  bis 3 m hat man ihnen einen Durchmesser von 5 m und mehr gegeben. Anstatt der Tiefe von 0,9 bis 1 m haben sie eine Tiefe von 1,5 bis 2,1 m erhalten. Hofman<sup>1)</sup> hält eine Tiefe der Bottiche von 1 bis 1,2 m bei einer Dicke der Erzlage (auf dem falschen Boden) von 0,60 bis 0,76 m für die beste. Bei höheren Bottichen tritt eine derartige Concentration des bei der ersten Laugung zu verwendenden Wassers an Chlornatrium und Chloriden der unedlen Metalle ein, dass grössere Mengen von Chlorsilber aufgelöst werden. Dabei lassen sich hohe Lagen der ausgelaugten Rückstände bei Weitem schwieriger durch Ausschwemmen aus den Bottichen entfernen als niedrige Lagen derselben. Das Durchdringen der Flüssigkeit durch die Massen hat man (Stetefeldt) durch Herstellung eines luftverdünnten Raumes mit Hülfe eines Körting'schen Injectors beschleunigt. Mit Hülfe der nämlichen Einrichtung hat man die nämliche Flüssigkeit die Erzsicht wiederholt durchdringen lassen.

Die Einrichtung eines neueren tiefen Laugebottichs ist aus den Figuren 628 bis 631 ersichtlich. Die Dauben, aus welchen die Seitenwand des Bottichs hergestellt ist, sind 0,0762 m stark; der Boden besteht aus 0,101 m starken Latten. Die Fugen zwischen den Holztheilen sind mit Bleiweiss (welches durch Thiosulfatlaugen nicht angegriffen wird) gedichtet. Die Reifen bestehen aus Rundeisen von 0,0285 m Stärke. Die einzelnen Theile der Reifen sind in der aus Figur 628 ersichtlichen Weise mit einander verbunden.

Der Filterboden besteht aus Bastgeflecht x (Fig. 631), über welchem sich das eigentliche Filter aus Segeltuch y befindet. Der Filterboden ruht auf Holzlatten (Fig. 630, 631) von 0,0381 m Höhe und 0,0254 m Breite, welche je 0,0254 von einander entfernt mit Hülfe von eisernen, in Bleiweiss gelegten Schrauben im Boden des Bottichs befestigt sind.

---

<sup>1)</sup> Collins l. c., p. 216.

Um eine Circulation der Flüssigkeit auf dem Boden des Bottichs zu ermöglichen, sind in den Holzlatten bis auf den Boden gehende Einschnitte von 0,076 m Breite und 0,0127 m Höhe  $\vee \vee$  (Fig. 631) hergestellt.

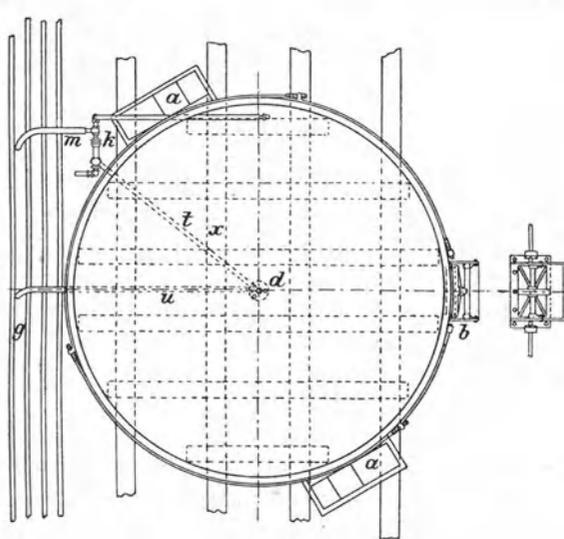


Fig. 628.

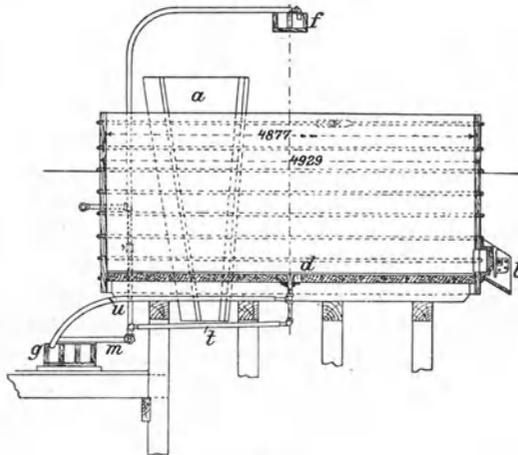


Fig. 629.

Die Latten gehen nicht bis an die Wand des Bottichs heran, sondern lassen einen Zwischenraum von 0,0381 m Breite frei. In denselben wird ein aus einzelnen Holzlatten von 0,0381 m Höhe und 0,0254 m Breite zusammengesetzter Reifen  $r$  gelegt. Zur Dichtung wird ein starkes Hanf-

seil *s* (Fig. 630, 631) um denselben gelegt und fest eingetrieben. Das Mattengeflecht bedeckt die Latten und den Reifen, während das Filtertuch einen um 0,152 m grösseren Durchmesser besitzt als der Bottich. Der über den Reifen überragende Theil desselben wird durch das Hanfseil an den Boden und die Seitenwand des Bottichs gepresst.

Das auszulaugende Erz wird auf Schienengeleisen, welche über die Bottiche laufen, durch Wagen herangebracht und in die Bottiche entleert. Die Laugeflüssigkeit kann sowohl von oben aus Gerinnen oder Röhren, welche über die Bottiche laufen, in dieselben eingelassen, als auch von unten durch Kautschuckschläuche eingeführt werden. Die Entfernung der Laugen aus dem Bottich erfolgt durch ein in der Mitte des Bodens desselben angebrachtes Eisenrohr. An dasselbe sind Kautschuckschläuche *u* und *t* (Fig. 628) angeschlossen, von welchen stets einer beim Abfliessen der Lauge verschlossen gehalten werden muss.

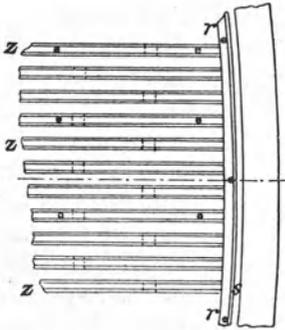


Fig. 630.

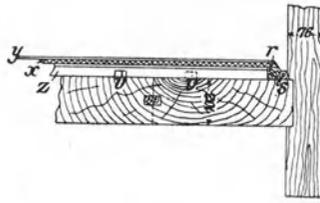


Fig. 631.

Durch den Schlauch *u* fliesst die Lauge in das Gerinne *g* ab. Der Schlauch *t* ist mit einem Körting'schen Injector (Exhaustor) verbunden, durch welchen unter dem Filterboden ein theilweises Vacuum erzeugt werden kann, so dass die Filtration beschleunigt wird. Mit Hülfe des Injectors lässt sich die Flüssigkeit sowohl durch den mit ihm verbundenen Schlauch *m* in das Gerinne *g* als auch beim Verschluss von *m* in das über dem Laugebottich befindliche Gerinne *f* (Fig. 629) leiten, aus welchem die Lauge wieder in den Bottich geführt werden kann. Das Entleeren des Bottichs von den ausgelaugten Rückständen kann so geschehen, dass man dieselben ausschaufelt und durch die Lutten *a* in einen unter dieselben geschobenen Wagen fallen lässt, oder so, dass man dieselben vom Boden des Bottichs durch eine Oeffnung, welche bis auf das Filter herabgeht, auszieht oder mit Hülfe von Wasser durch eine kleinere Oeffnung *b* ausspült.

Die Einrichtung des von Hofman angegebenen Laugebottichs mit centraler Oeffnung im Boden zum Ausschwemmen der Rückstände

ist aus der Figur 632<sup>1)</sup> erichtlich. Der Durchmesser des Gefässes, welcher hier 12 Fuss beträgt, kann bis 20 Fuss und mehr vergrössert werden. Die Tiefe desselben beträgt 4 Fuss. An die Bodenöffnung von 6 Quadratzoll Grösse ist ein gusseiserner Rohrstutzen angeschlossen, dessen unteres Ende o durch ein Messingventil m verschlossen werden kann. Dasselbe ist an einer mit Handrad F versehenen Stange befestigt. Die Neigung des falschen Bodens beträgt  $\frac{3}{4}$  Zoll auf den Fuss. Das aus Segeltuch bestehende Filter ist in 2 kreisförmigen Rinnen p und p' befestigt, welche am oberen und unteren Ende des falschen Bodens eingeschnitten sind. Der falsche Boden besteht aus Holzlatten und ist mit grobem Bastgeflecht bedeckt. Die Befestigung des Filters in den gedachten Rinnen geschieht durch Eintreiben von Stricken in dieselben. a ist ein Rohr, durch welches die unter dem falschen Boden befindliche Luft entweichen kann; z ist ein Wasserrohr und n ein steifer Schlauch, welcher bis in das Ausschwemmrohr hinabreicht und daselbst auch während des Besetzens des Bottichs mit Erz verbleibt. Um ein Verstopfen des Ausschwemmrohrs zu verhindern, wird dasselbe vor dem Ansetzen des Bottichs durch den gedachten Schlauch mit Wasser gefüllt. Das Ablassrohr für die Laugen s' wird mit Gerinnen für die starke Lauge, die schwache Lauge und das Waschwasser verbunden. Soll der Bottich nach dem Auslaugen entleert werden, so wird Wasser durch den Schlauch n eingeführt und das Ablassventil m geöffnet. Der Schlauch wird dann so lange auf und ab bewegt, bis eine trichterförmige Oeffnung an der Oberfläche entsteht. In die letztere wird ein Strom Wasser eingeführt, welcher die Lauge-Rückstände in das Gerinne u schwemmt. Das letztere muss eine Neigung von mindestens  $\frac{3}{4}$  Zoll auf den Fuss besitzen. Die Lauge wird in einen kleinen Kasten mit durchlöcherter Boden geführt, welcher auf der Oberfläche der Erzlage ruht. Bei schlechter Durchlässigkeit der Erze kann das Laugen durch die Herstellung eines Vacuums unter dem Filterboden mit Hilfe eines Körtling'schen Injectors oder einer Vacuum-Pumpe beschleunigt werden.

Die von Hofman vorgeschlagene Trog-Laugerei ist bis jetzt nicht zur definitiven Anwendung gelangt<sup>2)</sup>. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass lösliche Salze schnell und vollständig durch einen rasch fliessenden Strom des Lösungsmittels gelöst werden. Lässt man das Lösungsmittel durch einen Trog von dreieckigem Querschnitt ( $\nabla$ ) und von hinreichender Neigung fliessen und führt allmählich geröstetes Erz in dasselbe ein, so werden die Theile desselben durch den Strom in eine rollende Bewegung gebracht. Die Flüssigkeit bewegt sich schneller als die festen Theile, welche letzteren dadurch mit einer grossen Menge der ersteren in Berührung gebracht werden und ihre löslichen Salze in kürzester Zeit

<sup>1)</sup> Collins l. c., p. 217. Transact. A. I. M. E. Vol. XVI, p. 673.

<sup>2)</sup> The Mineral Industry 1899, p. 375.

vollständig an das Lösungsmittel abgeben. Durch den Trog gelangen Flüssigkeit und feste Körper, in diesem Falle das Waschwasser mit den gerösteten Erzen, in Bottiche von der in Figur 632 dargestellten Einrichtung, welche jedoch am oberen Ende ein Abflussgerinne besitzen. In diesen Bottichen, deren mehrere von dem Strome durchflossen werden, setzen sich die festen Theile zu Boden, während die Flüssigkeit durch das Abflussgerinne in den nächstfolgenden Bottich gelangt und schliesslich aus dem letzten Bottich klar abfließt. Sobald ein Bottich mit festen Theilen gefüllt ist, wird der Strom in den nächstfolgenden Bottich geleitet. Der Inhalt des gefüllten Bottichs dagegen wird durch einen Strom von

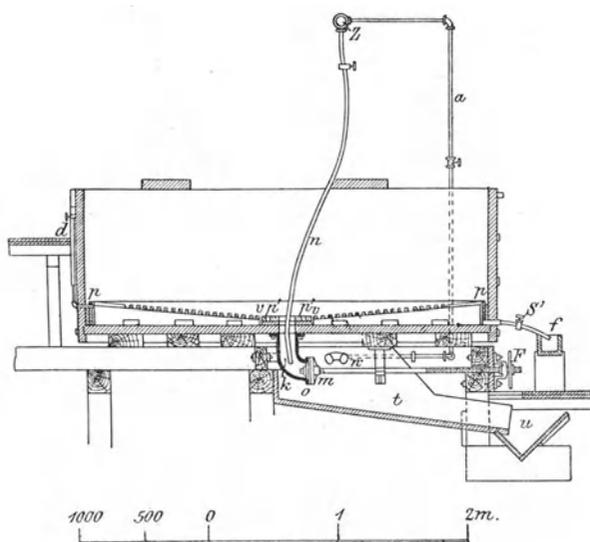


Fig. 632.

Thiosulfatlauge (durch die Ausschwemmöffnung am Boden des Bottichs) ausgeschwemmt und in einen Trog der gedachten Art geleitet, wo nun die Lösung des Chlorsilbers in der kürzesten Zeit vor sich geht.

Lauge und feste Körper werden wieder in eine Reihe von Bottichen geführt, in welchen sich Flüssigkeit und feste Körper von einander trennen. Die klare Lauge wird in die Fällgefäße geleitet, während die Laugerückstände, nachdem die gesammte Lauge von ihnen abgeflossen ist, durch Wasser aus dem Bottich ausgeschwemmt werden. Diese Art der Laugerei, welche eine Zeit lang zu Cusihiuriachic bei Chihuahua in Mexico zur Aufarbeitung von Tailings in Anwendung gestanden hat, gewährt gegenüber der Bottichlaugerei die Vortheile der Auflösung nur sehr geringer Mengen von Chlorsilber beim Auslaugen der Salze der unedlen Metalle durch Wasser, grosser Zeitersparniss, geringer Kosten der Anlage

und der Ersparniss an Arbeitslöhnen bei continuirlich eingerichtetem Betriebe; dagegen erfordert sie eine sehr grosse Menge von Flüssigkeit, eine grosse Fläche für die Anlage, liefert durch Schlamm verunreinigte Silber-Niederschläge und veranlasst ein schnelleres Verderben der Lauge durch Oxydation der Thiosulfate.

Sie dürfte sich für stark bleihaltige Erze, besonders aber für solche Erze empfehlen, welche bei Anwendung von Bottichen die Laugen schlecht oder gar nicht durchlassen.

Was nun die grundsätzlich anzuwendende Laugerei in Bottichen der oben gedachten Art betrifft, so werden dieselben so hoch mit Erz angefüllt, dass zwischen der Oberfläche des letzteren und dem oberen Rand des Bottichs noch 0,3 m frei bleiben.

Das Erz wird entweder vor dem Einbringen in den Bottich angefeuchtet, oder noch besser lässt man im Interesse der Ersparung von Zeit in den Bottich vor dem Einbringen der Erze Wasser bis zur Höhe von 0,609 m (über dem Boden) in denselben ein.

Hat man hinreichende Mengen von Wasser zur Hand und liegt die Gefahr nicht vor, dass Chlorsilber in Lösung gebracht wird (was stets eintritt, wenn ein Ueberschuss von Kochsalz oder von löslichen Chloriden der unedlen Metalle im Röstgute enthalten ist), oder lässt sich das in Lösung gegangene Chlorsilber leicht und ohne grosse Verunreinigungen wieder gewinnen, so wird das Wasser von oben in den Bottich geführt. Ist dagegen das Wasser knapp und wünscht man den grössten Theil des in Lösung gegangenen Chlorsilbers in dem Bottich selbst wieder auszuscheiden, so führt man das Wasser unterhalb des Filters ein und lässt dasselbe von unten nach oben steigen.

Im ersteren Falle schliesst man die Ausflussöffnung des Bottichs und lässt so lange Wasser von oben in den Bottich fliessen, bis der letztere gefüllt ist. Alsdann öffnet man die Ausflussöffnung des Bottichs und lässt so lange Wasser in den Bottich nachfliessen, bis die löslichen Salze entfernt sind, in welchem Falle Schwefelnatrium keinen Niederschlag mehr in der Flüssigkeit hervorbringen darf.

Beim Laugen von unten lässt man so lange Wasser unter den Filterboden des Bottichs treten, bis das Wasser die Oberfläche des Erzes bedeckt. Alsdann lässt man die Lauge durch die Erzschrift wieder zurückfliessen und am Boden des Bottichs austreten. Gleichzeitig lässt man von oben so lange frisches Wasser nachfliessen, bis die löslichen Salze entfernt sind. Durch die Verdünnung der über dem Erze sich ansammelnden concentrirten Lösung mit frischem Wasser wird das Chlorsilber und ein Theil des Chlorbleis aus derselben niedergeschlagen und im Erze selbst, welches als Filter dient, aufgefangen. Diese Art des Laugens hat den Vortheil der Wiedergewinnung des durch die chlornatriumhaltige Flüssigkeit aufgelösten Chlorsilbers im Bottich, aber den Nachtheil, dass mit dem Silber Blei, Antimon und, wenn vorhanden, auch

Kupferchlorür niedergeschlagen werden, so dass man später ein unreines Schwefelsilber erhält.

Stetefeldt zieht es deshalb vor, von oben zu laugen und das in Lösung gegangene Silber aus der Lauge niederzuschlagen. Er empfiehlt das Laugen von unten nur, wenn wenig Wasser zur Verfügung steht.

Man verwendet zum Laugen heisses Wasser, wenn das Erz sich schlecht laugt oder wenn es eine grosse Menge von Salzen der unedlen Metalle enthält, in welchem letzteren Falle allerdings grössere Mengen von Chlorsilber in Lösung gehen. Sind nur geringe Mengen von Salzen unedler Metalle zu entfernen, so wendet man kaltes Wasser an.

Die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser die Erzschiicht durchdringt, schwankt erfahrungsmässig je nach der Natur der Erze zwischen 0,0254 m und 0,406 m in der Stunde. Der Wasserverbrauch lässt sich durchschnittlich zu 25 bis 30 Cubikfuss englisch<sup>1)</sup> per t Erz annehmen. Die Dauer des Auswaschens beträgt je nach der Natur der Erze 2 bis 24 Stunden.

Von dem Silbergehalte werden je nach der Natur der Erze durch das Waschwasser 1 bis 19 % (Holden Mill bei Aspen in Colorado) entfernt. Gegen 90 % hiervon werden in den ersten 15 Minuten des Laugens aufgelöst.

Das Waschwasser lässt man fortfliessen, wenn es nur geringe Mengen von Silber enthält. Andernfalls lässt sich das Silber durch Verdünnen der Lauge mit Wasser oder durch Behandeln derselben mit Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium oder durch Niederschlagen mit Kupfer gewinnen. Im ersteren Falle, in welchem es sich als Chlorsilber ausscheidet, sind sehr grosse Gefässe erforderlich. Doch ist das Verfahren das billigste.

Das zweite Verfahren ist zu empfehlen, wenn das Wasser in Folge der Auflösung von kaustischem Kalk alkalisch ist. In diesem Falle enthält es nur geringe Mengen unedler Metalle in Lösung und man erhält daher einen ziemlich reinen Niederschlag von Schwefelsilber.

Ist das Waschwasser kupfer- und bleihaltig, so wendet man auch Eisen an. Allerdings geht dann die Fällung langsamer von statten und erfordert eine grössere Menge von Fällgefässen, aber der erhaltene Niederschlag ist dichter und leichter zu verwerthen als der Sulfid-Niederschlag.

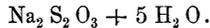
Das Auslaugen des Silbers mit Natriumthiosulfatlauge.

Auf die mit Wasser behandelten Erze lässt man, sobald das Wasser bis zur Oberfläche der Erze gesunken ist, Natriumthiosulfatlauge fliessen, so dass keine Luft in die Erze gelangen kann. Die Thiosulfatlauge drückt

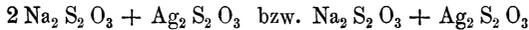
<sup>1)</sup> Collins l. c., p. 190.

zuerst das Wasser aus dem Bottich aus. Sobald die Thiosulfatlauge aus dem Bottich ausfließt, leitet man dieselbe in die Fällgefäße.

Das Natriumthiosulfat hat die Formel



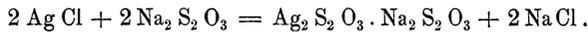
Mit dem Silber bildet dasselbe zwei Doppelsalze, welche die Formeln



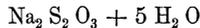
besitzen. Das Doppelsalz von der ersten Formel ist leichter löslich in Wasser als das zweite.

Die Lösung des Natriumthiosulfats zersetzt sich nur sehr langsam an der Luft, indem sie Sauerstoff aufnimmt und in Natriumsulfat übergeht.

Die Auflösung des Chlorsilbers durch Natriumthiosulfat erfolgt im Allgemeinen nach der Formel



Auf 1 G.-Th. festes Natriumthiosulfat



werden 0,40 G.-Th. Chlorsilber, entsprechend 0,30 G.-Th. Silber gelöst. Diese hohe Lösungsfähigkeit des Natriumthiosulfats für Chlorsilber giebt demselben den Vorzug vor dem Kochsalz als Lösungsmittel für Chlorsilber, indem erst 100 G.-Th. festes Chlornatrium 0,4 G.-Th. Chlorsilber lösen.

Ausser dem Chlorsilber werden auch metallisches Silber und Gold, sowie Silberoxyd, arsensaures und antimonsaures Silber in Natriumthiosulfatlauge aufgelöst.

Nach Versuchen von Russel lösten 1000 ccm einer Natriumthiosulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, gleichgültig, ob sie 10, 25, 100, 150, 200 oder 250 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  enthielt, 0,030 g metallisches Silber auf. Durch Erhöhung der Temperatur wurde die Lösungsfähigkeit der Laugen vergrößert. Bei 54° C. lösten Laugen mit 50 bis 200 g des Salzes 0,100 g metallisches Silber auf.

Die nämlichen Laugen (1000 ccm) lösten 0,0002 g metallisches Gold auf. Das Gold bildet gleichfalls mit dem Natriumthiosulfat ein Doppelsalz von der Formel



Silberoxyd löst sich unter Bildung eines Doppelsalzes ( $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaHO}$ ) auf. Auf 1 G.-Th. festes  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  werden 0,200 G.-Th. Silber in Lösung gebracht.

Von arsensaurem Silber ( $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ ), welches sich in mässig warmen Laugen besser löst als in kalten, wurden nach Russel auf 1 Theil festes  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 0,2$  G.-Th. Silber in Lösung gebracht.

Von antimonsaurem Silber, welches sich gleichfalls in mässig warmen Laugen besser löst als in kalten, wurden (nach Russel) auf 1 Theil festes  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 0,05$  Theil Silber gelöst. (Die Löslichkeit von

arsensaurem und antimonsaurem Silber wird durch die Anwesenheit von kaustischem Natron in den Laugen erheblich vermehrt).

Von sonstigen in den Erzen vorhandenen Körpern wird Kupfer in ähnlichen Verhältnissen wie das Silber gelöst. Kupfercarbonat ist löslich, während die Carbonate von Blei, Eisen, Mangan, Zink und Calcium unlöslich sind. Kupferhydroxydul ist löslich, während Bleihydroxyd, Kupferoxyd und Kupferhydroxyd sowie die Oxyde und Hydroxyde von Eisen, Mangan und Zink unlöslich sind. Kupferchlorid wird unter Bildung eines Doppelsalzes aufgelöst.

Bleisulfat ist unter Bildung eines Doppelsalzes,  $2\text{Na}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PbS}_2\text{O}_3$ , löslich. Seine Löslichkeit wächst mit der Concentration und Temperatur der Lauge.

Calciumsulfat ist löslich unter Bildung von Natriumsulfat und Natriumcalciumthiosulfat. Kalte und verdünnte Lösungen des Natriumthiosulfats lösen das Calciumsulfat besser als heisse und concentrirte.

Kaustischer Kalk löst sich unter Bildung von Natriumcalciumthiosulfat und von kaustischem Natron. Seine Löslichkeit in Natriumthiosulfat ist ähnlich wie seine Löslichkeit in Wasser.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Natriumthiosulfatlauge wird durch Bleisulfat, Natriumsulfat und ganz besonders durch kaustische Alkalien und alkalische Erden beeinträchtigt.

Das Bleisulfat bildet mit dem Natriumthiosulfat das oben erwähnte Doppelsalz und entzieht dadurch dem Chlorsilber das Lösungsmittel.

Das Natriumsulfat wirkt nicht so abschwächend auf die Lösungsfähigkeit wie kaustisches Natron und kaustischer Kalk.

Eine Natriumthiosulfatlauge, welche  $1\frac{1}{2}\%$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  enthält, sank in ihrer Lösungsfähigkeit für Chlorsilber um  $6\%$ , wenn sie  $2\%$ , um  $8\%$ , wenn sie  $5\%$  Natriumsulfat enthielt.

Durch  $\frac{1}{2}\%$  kaustisches Natron in der Thiosulfatlauge wurde nach Versuchen von Russel ihre Lösungsfähigkeit für Chlorsilber um  $30\%$  vermindert, durch  $\frac{1}{2}\%$  Kalk um 11 bis  $24\%$ .

Die kaustischen Alkalien und alkalischen Erden wirken durch Schwächung der Neigung des Silbers zur Bildung von Doppelsalzen und bei gerösteten bleihaltigen Erzen durch Veranlassung der Bildung von Bleihydroxyd schädlich. Das Blei wird bei der chlorirenden Röstung theils in Chlorblei, theils in Bleisulfat übergeführt. Das Chlorblei wird zum grösseren Theile durch Wasser ausgelaugt, nicht aber das Bleisulfat. Durch Natriumthiosulfat werden beide Körper in Lösung gebracht. Bei dem Auslaugen nun fallen die Alkalien und alkalischen Erden aus den Bleilösungen Bleihydroxyd aus, welches eine dichte, in Thiosulfaten unlösliche Hülle um das Chlorsilber bildet und es dadurch der Auslaugung entzieht. Die Laugen enthalten die gedachten schädlichen Körper, wenn die zu röstenden Erze Calciumcarbonat enthalten, welches durch die Röstung z. Th. in Kalk übergeführt wird, ferner wenn das als Fällungsmittel

für das Silber angewendete Schwefelnatrium kaustisches Natron enthielt, wenn die Ausfällung von Blei aus den Laugen durch einen Ueberschuss von kaustischem Kalk bewirkt wurde, und wenn die Erze metallisches Silber oder Sauerstoffsalze des Silbers (Silberoxyd) enthalten, in welchen Fällen beim Auslaugen kaustisches Natron gebildet wird.

Die Natriumthiosulfatlauge wird in kaltem Zustande angewendet, wenn die Erze Calciumcarbonat enthalten, weil der aus demselben bei der Röstung gebildete Kalk in heisser Lösung das Chlorsilber zersetzt. Bei den meisten anderen Erzen und besonders bei schweren Sulfiden, welche nach der Röstung saure Waschwasser geben, wendet man auf 30 bis 50° C. erhitzte Laugen an.

Der Gehalt der Laugen an Natriumthiosulfat schwankt zwischen 0,25 und 2,5 %. Nach Hofman<sup>1)</sup> ist die beste Stärke 0,25 bis 0,50 % Thiosulfat. Derartige schwache Lösungen gewähren den Vortheil, dass durch dieselben nur verhältnissmässig geringe Mengen von Blei und Kupfer aufgenommen werden, und dass deshalb der Schwefelsilber-Niederschlag reiner und reicher ausfällt als bei starken Lösungen, welche letzteren Bleisulfat und Kupferchlorid leicht auflösen. Dabei ist der Verlust an Thiosulfat durch Oxydation sowohl wie durch Zurückbleiben desselben in den ausgelaugten Erzen geringer als bei starken Lösungen und wird vollständig beim Niederschlagen des Silbers durch das in der Schwefelnatriumlauge (durch natürliche Oxydation derselben) gebildete Thiosulfat ersetzt. Schliesslich verläuft die Auslaugung des Silbers mit schwachen Laugen ebenso schnell wie mit starken Laugen. Der einzige kleine Nachtheil hierbei ist der, dass ein grösseres Volum an Lauge vorrätzig zu halten ist.

Die Menge der zum Ausziehen des Silbers erforderlichen Lauge schwankt je nach der Art der Erze und dem Gehalte der ersteren an Thiosulfat nach Collins<sup>2)</sup> zwischen 63 und 226 Cubikfuss per t Erz.

Die Lösungsfähigkeit der Lauge vermindert sich dadurch, dass sie theilweise oxydirt wird, dass sie kaustisch wird und dass sich Chlornatrium und Natriumsulfat in derselben anhäufen. Nach Versuchen von Stetefeldt<sup>3)</sup> wurden in 35 Tagen von einer in einem Bottich aufbewahrten Lauge 17,4 % des Gehaltes derselben an Thiosulfat oxydirt. Die Oxydation besteht in der Bildung von Natriumsulfat unter Ausscheidung von Schwefel. Die nachtheilige Einwirkung kaustischer Laugen ist bereits dargelegt worden. Durch Zusatz geringer Mengen von Schwefelsäure lassen sich die Laugen neutralisiren. Die nachtheilige Wirkung des Natriumsulfats ist bereits erwähnt worden. Bei Anwendung von Schwefel-

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, S. 365.

<sup>2)</sup> l. c. p. 191.

<sup>3)</sup> Trans. A. I. M. E. Vol. XIII, p. 97.

calcium als Fällungsmittel wird das Natriumsulfat unter Bildung von Natriumthiosulfat in Calciumsulfat verwandelt.

Man lässt so lange Natriumthiosulfatlauge durch die Erzschrift fließen, bis kein Silber mehr in der abfließenden Lauge nachweisbar ist. Schwefelcalcium schlägt ausser Silber auch unedle Metalle aus der Lösung nieder. Es liefert daher keinen directen Nachweis der Freiheit der Lauge von Silber, solange noch ein Niederschlag entsteht. Hofmann löst daher den Niederschlag der Schwefelmetalle in Salpetersäure auf, versetzt die klare Lösung mit Kochsalz oder Salzsäure zum Niederschlagen des Bleis und event. des Silbers als Chlorverbindungen. Der Niederschlag wird mit Wasser gekocht, wodurch das Chlorblei gelöst wird, das Chlorsilber aber zurückbleibt. Solange ein Rückstand bleibt oder die Lösung milchig erscheint, ist das Silber noch nicht aus den Erzen entfernt. Ein noch besseres Urtheil über die Entfernung des Silbers aus den Erzen erhält man durch die Bestimmung des Silbergehaltes der ausgelaugten Erze.

Die Zeit des Laugens hängt von dem Silbergehalte der Erze und von der Schnelligkeit des Durchfiltrirens der Lauge durch die Erzschrift ab. Sie schwankt zwischen 6 und 53 Stunden für einen Bottich. Die ausgelaugten Erze werden kurze Zeit mit Wasser ausgewaschen. Das Washwasser lässt man, ebenso wie die silberhaltige Thiosulfatlauge, in die Fällgefässe laufen.

Durch die Thiosulfatlauge wird das Silber gewöhnlich bis herab zu 4 Unzen per t Erz aus dem letzteren entfernt. Es werden 70 bis 85% des Silbergehaltes ausgezogen. Bei schlecht gerösteten kupferfreien Erzen lässt sich durch Zusatz geringer Mengen von Kupferchlorid die Auslaugung des Silbers verbessern.

In manchen Fällen tritt beim Laugen eine Verwandlung des Chlorsilbers in eine in Thiosulfat unlösliche Verbindung ein, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass der durch die Probe ermittelte Gehalt der Erze an Chlorsilber bei Weitem nicht ausgebracht wird. Nach Morse<sup>1)</sup> soll die Ursache hiervon die Rückbildung von Schwefelsilber durch Zinkblende nach der Gleichung:



sein. Godshall<sup>2)</sup> nimmt an, dass das Chlorsilber durch Schweflige Säure, welche sich bei unvollkommener Röstung der Sulfide noch beim Abkühlen des Röstgutes aus den letzteren entwickelt, zu metallischem Silber reducirt wird.

Das Ausfällen des Silbers aus der Thiosulfatlauge.

Die Thiosulfatlauge enthält ausser Silber gewöhnlich noch Blei, Kupfer, Gold, Antimon, Arsen und Calcium. Die übrigen Metalle (Zink,

<sup>1)</sup> Trans. A. I. M. E. Vol. XXV, p. 587.

<sup>2)</sup> Trans. A. I. M. E. Vol. XXV, p. 1027.

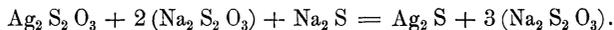
Eisen, Mangan) sind durch das Waschen mit Wasser entfernt worden. Das in der Lauge enthaltene Blei ist hauptsächlich als Bleisulfat in Lösung gegangen, da das Chlorblei durch das Wasser entfernt worden ist.

Ist das Blei in grösserer Menge in der Lauge vorhanden, so empfiehlt es sich, dasselbe vor dem Ausfällen des Silbers durch Schwefelnatrium durch Soda als Bleicarbonat niederschlagen zu lassen.

Das Natriumcarbonat, welches von Russel als Fällungsmittel für das Blei vorgeschlagen wurde, schlägt Kupfer und Silber aus Thiosulfatlösungen nicht nieder. Nur Calcium wird als Carbonat niederschlagen, weshalb bei Anwendung von Schwefelcalcium als Fällungsmittel für das Silber oder bei Anwendung von Calciumthiosulfat als Lösungsmittel die Anwendung von Natriumcarbonat auszuschliessen ist.

Wird das Blei nicht vor der Ausfällung des Silbers aus der Lauge entfernt, so wird es mit dem Silber als Schwefelmetall niederschlagen.

Die Ausfällung des Silbers aus der Lauge geschieht durch eine wässrige Lösung von Schwefelnatrium. Hierdurch wird das Silber als Schwefelmetall niederschlagen, während das Natriumthiosulfat regeneriert wird. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Mit dem Silber werden auch Gold und Kupfer sowie sonstige in der Lauge enthaltene unedle schwere Metalle niederschlagen. Man darf nicht mehr Schwefelnatrium verwenden als zum Niederschlagen der gedachten Metalle unbedingt erforderlich ist. Die vom Niederschlag getrennte Lauge wird nämlich wieder zum Auflösen des Silbers aus frischen Erzen verwendet. Ein Gehalt derselben an Schwefelnatrium würde das aufgelöste Silber in den Laugebottichen als unlösliches Schwefelsilber niederschlagen und dadurch Silberverluste herbeiführen. Es muss daher in der Lauge vorhandenes Schwefelnatrium durch Zusatz frischer, silberhaltiger Lauge entfernt werden. Auch durch Einleiten von Schwefliger Säure in die Lauge lässt sich das Schwefelnatrium unter Abscheidung von Schwefel in Thiosulfat verwandeln.

Das Schwefelnatrium wird in Gefässen aus Schmiedeeisen in Lösung gehalten, welche letztere durch ein Eisenrohr in die Fällgefässe geleitet wird.

Die Fällgefässe für die verschiedenen Arten der Fällung, mag man aus dem Waschwasser Schwefelmetalle oder aus der Thiosulfatlauge Bleicarbonat oder aus der Thiosulfatlauge Schwefelsilber ausfällen, besitzen die gleiche Einrichtung. Es sind Holzbottiche von gegen 3 m Durchmesser und 2,7 m Tiefe. Während des Ausfällens muss die Flüssigkeit umgerührt werden. Früher geschah das Umrühren mittelst hölzerner Ruder durch Handbetrieb. Gegenwärtig geschieht es meistens durch Einführen von comprimierter Luft in die Flüssigkeit, wobei nur eine verhältnissmässig geringe Menge von

Thiosulfat oxydirt wird, seltener durch Rührvorrichtungen (Agitatoren) mit hölzernen Stäben. Die über dem Schwefelmetall-Niederschlag befindliche Flüssigkeit zieht man nach jeder Fällung ab. Das Abziehen der Flüssigkeit geschieht mit Hülfe eines beweglichen, im Bottich angebrachten Knierohres, dessen einer Schenkel dem Abfluss der Flüssigkeit entsprechend gesenkt werden kann, während der auf dem Boden liegende Schenkel durch die Seitenwandung des Bottichs hindurch nach aussen geht. Anstatt des drehbaren, mit Asphalt bekleideten Eisenrohres lässt sich auch ein Kautschukschlauch anwenden, dessen eines Ende gehoben und gesenkt werden kann, während das andere Ende am Boden des Bottichs durch die Seitenwandung desselben hindurchgeführt ist. Die Entfernung des Schwefelmetall-Niederschlags aus dem Bottich geschieht durch Ausschwemmen desselben durch ein in der Seitenwand desselben am Boden angebrachtes, nach aussen mündendes, mit Asphalt bekleidetes Eisenrohr.

Die Einrichtung eines Fällbottichs mit eisernem Ablassrohr für die Flüssigkeit ist aus den Figuren 633 und 634 ersichtlich. *a b* ist das Knierohr zum Ablassen der Flüssigkeit. Der auf dem Boden liegende Schenkel *b* desselben ist vermittelt der Stopfbüchse *x* durch die Seitenwandung des Bottichs hindurchgeführt und ausserhalb desselben mit dem Ausgusstutzen *c* verbunden. Durch den Hebel *d* kann das Knierohr um  $90^\circ$  gedreht und dadurch der Schenkel *a* aus der senkrechten in die wagerechte Stellung gebracht werden. Die Flüssigkeit kann hier nach in den verschiedensten Höhen in das offene Ende von *a* eintreten und durch *b* abfließen. In dem Quadranten *f* kann der Hebel in den verschiedensten Stellungen, dem Abfließen der Flüssigkeit entsprechend, festgehalten werden. (Die Oeffnung zum Ausschwemmen des Niederschlags ist nicht ersichtlich gemacht.)

Soll vor der Ausfällung des Silbers das Blei durch Soda gefällt werden, so muss ein besonderes Fällgefäss von gleicher Einrichtung vorhanden sein.

Man setzt der Lauge unter beständigem Umrühren derselben so lange Schwefelnatrium zu, bis in einer Probe der Flüssigkeit Schwefelnatrium nur noch einen ganz schwachen Niederschlag hervorbringt.

Dann lässt man den Niederschlag absitzen, zieht die klare Lauge in der gedachten Weise ab und lässt nun wieder frische Lauge zutreten.

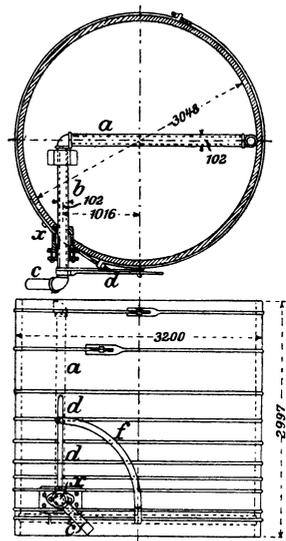


Fig. 633 und 634.

Der Niederschlag wird in Zeiträumen von mehreren Tagen bis zu einer Woche entfernt.

Die Einrichtung einer neueren Laugerei für den Patera-Prozess, wie sie in Mexico in Anwendung steht (Yedras Mine), ist aus den Figuren 635, 636 und 637 ersichtlich<sup>1)</sup>. Die Bottiche stehen auf Holzgerüsten, welche ihrerseits wieder auf lange Mauern gestellt sind. In der obersten Reihe stehen die Laugebottiche, in der darunter befindlichen Reihe die Fällbottiche und in der untersten Reihe die Vorrathsbottiche für die Lauge. Die Erze werden in Wagen auf Schienengeleisen über die Laugebottiche geführt und in dieselben eingestürzt. Das ausgelaugte Erz wird in an der Seite der Bottiche angebrachte Lutten geschaufelt und gelangt aus denselben in auf Schienengeleisen laufende Wagen.

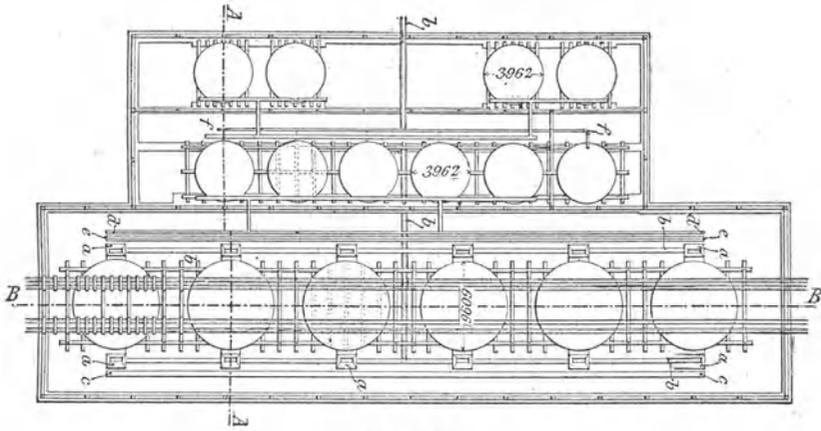


Fig. 635.

Das Schwefelnatrium wird aus Aetznatron und Schwefel hergestellt. Man löst in einem Kessel aus Gusseisen Aetznatron in dem gleichen Gewichte Wasser auf und trägt unter Erwärmen der Flüssigkeit auf 80° portionenweise gepulverten Schwefel in dieselbe ein. Da nach dem Eintragen des Schwefels das Volumen der Flüssigkeit um das Zweibis Dreifache zunimmt, so darf der Kessel im Anfange nicht über  $\frac{1}{4}$  gefüllt werden. Die Lösung des Schwefels im Aetznatron geht innerhalb weniger Minuten vor sich. Auf 100 G.-Th. Aetznatron werden 66 G.-Th. Schwefel eingetragen.

Das gebildete Schwefelnatrium entfernt man in flüssigem Zustande aus dem Kessel und giesst es in Formen, in welchen es erstarrt. Dasselbe wird entweder sofort in Lösung gebracht oder zu weiterem Gebrauche aufbewahrt.

Die Menge des beim Fälln angewendeten Schwefelnatriums

<sup>1)</sup> Clemes, Proceed. of the Instit. of Civil Engin. Vol. CXXV, Part III.

hängt von der Menge des in der Lauge enthaltenen Silbers und der unedlen Metalle ab. Nach den Ergebnissen verschiedener Werke in Amerika gebraucht man, den Verbrauch an Schwefelnatrium auf das Silber bezogen, auf 1 G.-Th. ausgebrachtes Silber 1 bis 1,25 G.-Th. Schwefel und die entsprechende Menge an Aetznatron (auf 66 G.-Th. Schwefel 100 G.-Th. Aetznatron). Nach Hofmann<sup>1)</sup> beträgt der Verbrauch an Schwefel per t Erz (mit 45 Unzen Silber per t) 3,92 lbs., d. i. bei 35 Unzen Silber per t = 3,02 lbs.

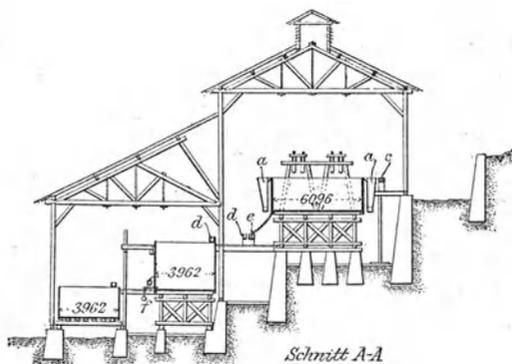


Fig. 636.

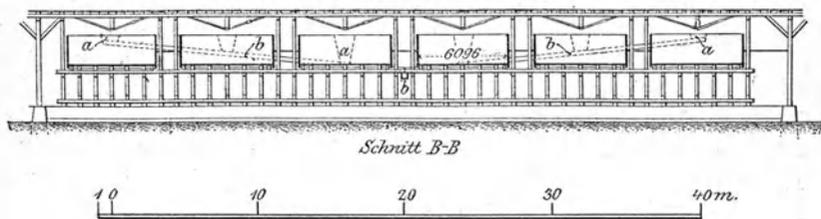


Fig. 637.

Die beim Fällen regenerirte Lauge dient von Neuem zum Lösen des Silbers aus den Erzen. Da dieselbe durch Zufügung des Washwassers zu derselben verdünnt wird, so setzt man zur Aufrechterhaltung der Concentration derselben sowie zur Ergänzung von Verlusten derselben stets gewisse Mengen von Natriumthiosulfat zu.

Der Gesamtverbrauch an Natriumthiosulfat bei dem Patera-Prozesse ist ein geringer. Im Allgemeinen schwankt er zwischen 1 und 2 kg für die t Erz.

<sup>1)</sup> Collins l. c., p. 195.

## Behandlung des Schwefelsilber-Niederschlag.

Der Schwefelmetall-Niederschlag wird möglichst schnell aus dem Fällgefäß in ein Gefäß mit Rührwerk (Agitator) abgelassen und aus dem letzteren in ein Druckfass (Monte-jus) eingeführt. Aus dem Druckfass wird er in eine Filterpresse gedrückt, in welcher er von der anhaftenden Flüssigkeit befreit und zu Kuchen geformt wird. Die ablaufende Flüssigkeit wird in einem Bottich gesammelt und mit der Löseflüssigkeit vereinigt.

Da das Niederschlagsmittel ein Polysulfid ist, so enthält der Niederschlag eine erhebliche Menge von freiem Schwefel, dessen Entfernung vor der Verarbeitung desselben auf Silber wünschenswerth ist. Am einfachsten und besten lässt sich dieser Schwefel durch Kochen des Niederschlages mit kaustischer Soda in Kesseln aus Gusseisen entfernen, wobei Schwefelnatrium entsteht, welches wieder als Niederschlagsmittel für das Silber zu verwerthen ist. Es ist hierbei Sorge zu tragen, dass keine kaustische Soda beim Schwefelnatrium bleibt, weil dieselbe nach dem Gebrauche des Schwefelnatriums zum Niederschlagen des Silbers in die Thiosulfatlösung gelangen würde. — Auch lässt sich der Schwefel von dem Niederschlage in Retorten aus Gusseisen abdestilliren oder in kleinen Flammöfen ausbrennen.

Auf alle Fälle wird der Niederschlag vor der weiteren Behandlung getrocknet. Bei der Trocknung darf die Temperatur nicht bis zur Entzündung der Schwefelmetalle getrieben werden. Stetefeldt hat deshalb Kammern vorgeschlagen, in welchen die Erhitzung durch in Eisenröhren circulirenden Wasserdampf erfolgt. Meistens geschieht das Trocknen in Flammöfen, beispielsweise von 2 m Breite und 4,6 m Länge. Der Rost muss sehr klein sein. Zwischen Feuerbrücke und Heerd wird eine Kammer eingeschoben, in welcher die Feuergase mit in Canälen des Ofenmauerwerks vorgewärmter Luft gemischt werden, so dass eine Berührung der Sulfide mit der Flamme ausgeschlossen ist. Auch Muffelöfen lassen sich zum Trocknen anwenden.

Der getrocknete Niederschlag enthält 18 bis 35 % Silber. Die Zusammensetzung von zwei Niederschlägen, wovon der eine 1895 zu Sombrerete bei Zacatecas (Mexico), der andere auf der Marsac Mill bei Park City (Utah) gewonnen wurde, ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Collins l. c., p. 242.

	Sombrerete	Marsac Mill Park City
	%	%
Silber	34	34,78
Kupfer	24,6	21,60
Blei	7,2	0,50
Zink	8,6	—
Eisen	0,8	0,75
Antimon	—	0,18
Thonerde	—	0,25
Kalk	0,9	—
Unlösliches	2,2	0,25
Schwefel	18,3	20,74
Löslich in Wasser	—	12,76
Silber Unzen per t	11 000	11 360
Gold - - -	9 bis 12	12,59

Die getrockneten Sulfide werden auf verschiedene Weise auf Silber verarbeitet. Die am meisten angewendete Methode besteht darin, sie in das rothglühende Bleibad eines deutschen oder englischen Treibofens einzutränken, wie es schon bei der Zugutmachung der reichen Silbererze dargelegt ist. Man erhält Reichblei, welches für sich abgetrieben wird, oder bei Anwendung eines deutschen Treibofens Blicksilber, welches raffinirt wird. Die hierbei erhaltenen silberhaltigen Abzüge, Abstriche, Glätten und Krätzen werden in Schachtöfen auf silberhaltiges Blei verarbeitet.

Früher stand auch ein Verfahren in Anwendung, nach welchem die Sulfide geröstet und dann mit Eisen und Borax in Graphittiegeln geschmolzen wurden. Man erhielt hierbei ausser Silber einen Stein, welcher erhebliche Mengen von Silber zurückhielt. Dasselbe ist aufgegeben worden.

Von sonstigen Verfahren sind noch zu erwähnen das Stetefeldt-Verfahren und das Dewey-Walter-Verfahren. Beide haben Anwendung zur Verarbeitung des Sulfid-Niederschlags vom Russel-Prozess gefunden. Derselbe weicht in seiner Zusammensetzung nicht wesentlich von der des Sulfid-Niederschlags vom Patera-Prozess ab, wie die nachstehende Analyse<sup>1)</sup> darlegt:

Kupfer	21,60 %
Schwefel	24,83 -
Eisen	0,75 -
Thonerde	0,25 -
Arsen	Spur

<sup>1)</sup> Carl A. Stetefeldt, The Lixiviation of silver ores. 2. Aufl. 1895.

Antimon	0,18 %
Kieselsäure	0,25 -
Blei	0,50 -
Silber	34,78 -
Gold	0,03 -
In Wasser lösliche Salze	12,76 -

Das Stetefeldt-Verfahren hatte der Verfasser im Jahre 1892 Gelegenheit, auf der Marsac Mill bei Park City (Utah) im Betriebe zu sehen. Dasselbe ist später daselbst durch das Dewey-Walter-Verfahren verdrängt worden. Das Stetefeldt-Verfahren besteht darin, den Niederschlag in einem gusseisernen Tiegel auf einen Stein zu verschmelzen, den Stein nach vorgängiger Zerkleinerung (in einer Kugelmühle) oxydierend zu rösten, den gerösteten Stein mit Schwefelsäure zu behandeln, wobei Silber und eine Lösung von Kupfersulfat erhalten werden, das Silber nach der Trennung von der Kupfersulfatlösung in die Form von Kuchen zu pressen und zu schmelzen, sowie die Kupfersulfatlösung auf krystallisirten Kupfervitriol zu verarbeiten.

Das Verschmelzen des Niederschlages auf einen Stein vor der oxydierenden Röstung war durch seinen hohen Gehalt an freiem Schwefel bedingt, welcher die Röstung des Niederschlages ausserordentlich erschwerte. In der ersten Zeit des Betriebes hielt man es im Interesse der vollkommenen Röstung des Steines für erforderlich, dem Niederschlage beim Schmelzen eine solche Menge von Kupfer zuzusetzen, dass ein Stein entstand, welcher gleiche Theile von Kupfer und Silber enthielt. Später fand indess Stetefeldt, dass der Kupferzusatz wegfallen konnte, wenn bei der Röstung die nöthige Sorgfalt angewendet wurde. Der Stein wurde in flache gusseiserne Kasten gegossen, in denen er die Gestalt dünner Platten von 19 mm Dicke erhielt. Er wurde dann in Kugelmühlen zerkleinert. Die oxydierende Röstung des Steins wurde in einem Muffelofen ausgeführt, der einen Einsatz von 272 kg erhielt. Der Ofen besass einen ovalen Heerd von 2,13 m Länge und 1,37 m grösster Breite. Die Heerdsole bestand aus Gusseisen. Durch die Feuerung (Steinkohlenfeuerung) wurde nur das Gewölbe des Ofens erhitzt. Die im Ofen entwickelten Gase wurden durch einen Körting'schen Injector in einen Roessler'schen Apparat geführt, um die Schweflige Säure unschädlich bzw. nutzbar zu machen. Die Röstung wurde so betrieben, dass das Schwefelkupfer zum grösseren Theile in Oxyd, zum geringeren Theile in Oxydul, das Silber aber zum grössten Theile in Metall und nur zu einem kleinen Theile in Sulfat verwandelt wurde.

Die Röstzeit betrug 8 Stunden, der Kohlenverbrauch bei dem gedachten Einsatze 450 kg. Der geröstete Stein wurde in Kugelmühlen zerkleinert und dann mit Schwefelsäure behandelt. Das letztere geschah in mit Blei gefütterten Holzfässern von 1,06 m Durchmesser und 1,72 m

Höhe. Der Einsatz betrug 136 kg gerösteten Stein und soviel durch die Mutterlaugen vom Auskrystallisiren des Kupfervitriols verdünnte Schwefelsäure, dass auf jeden Gewichtstheil des im Stein enthaltenen Kupfers 2 G.-Th.  $H_2SO_4$  kamen. Durch eine im Lösegefäße befindliche mit Oeffnungen versehene Bleischlange wurde Wasserdampf in die Flüssigkeit eingeleitet und dieselbe dadurch zum Kochen gebracht.

Die chemischen Vorgänge waren die, dass das Kupferoxyd, das Kupferoxydul und das Silbersulfat des Steins durch die verdünnte Schwefelsäure in Lösung gebracht wurden, während das darin enthaltene metallische Silber ausgeschieden wurde. Das als Silbersulfat in Lösung gegangene Silber wurde durch das Kupferoxydul, und, soweit dieses nicht ausreichte, durch in das Lösegefäß eingehängte Kupferplatten metallisch niedergeschlagen. Der Prozess war nach der Einführung des gesammten Steins in 2 Stunden beendet. Auf 1 G.-Th. Sulfide wurden 0,4 G.-Th. 66° Schwefelsäure verbraucht bzw. 1,74 G.-Th. auf 1 G.-Th. wirklich aufgelöstes Kupfer. Die Masse wurde darauf durch eine Oeffnung am tiefsten Punkte des conischen Bodens des Lösegefässes in einen Filterkasten abgelassen, um das Silber von der Kupfersulfatlauge zu trennen. Die Filterkasten waren aus Holz hergestellt und mit einem Bleifutter versehen. Sie waren 1,67 m lang, 0,9 m breit und 0,6 m tief. Das Filter bestand aus einem mit einer durchlöcherten Bleiplatte bedeckten Asbestgewebe. Die am Boden des Kastens angebrachte Auslassöffnung für die Flüssigkeit war mit einer Körting'schen Pumpe aus Hartblei verbunden. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde in Krystallisirkästen geleitet.

Das Auswaschen des Silbers begann erst, wenn das Silber von 6 Einsätzen auf dem Filter angesammelt war. Mit Hülfe der Körting'schen Pumpe liess man das Wasser so oft durch das Filter hindurchgehen, bis die Flüssigkeit eine Dichte von 20 bis 22° B. zeigte. Als dann wurde sie in die Krystallisirkästen abgelassen, während die schwächeren Laugen durch mit altem Eisen besetzte Gefässe geführt wurden, um das in ihnen enthaltene Kupfer niederzuschlagen. Das ausgewaschene Silber wurde getrocknet, in einer hydraulischen Presse zu Kuchen geformt und dann geschmolzen. Die vom Silber abfiltrirte Kupfersulfatlösung enthielt ausser Cuprisulfat auch Cuprosulfat, welches beim Erkalten der Lauge in metallisches Kupfer und Cuprisulfat zerfiel.

Das Dewey-Walter-Verfahren besteht im Behandeln des Niederschlages mit heisser concentrirter Schwefelsäure, wodurch das Silber in Lösung gebracht wird, und in dem Ausfällen des Silbers durch Kupfer. Aus der vom Silberniederschlage getrennten Lösung wird Kupfervitriol gewonnen. Das Kupfer scheidet sich bei der Behandlung des Sulfidniederschlages mit concentrirter Schwefelsäure als wasserfreies Sulfat aus. Das letztere wird durch Behandlung mit heissem Wasser gelöst. Im unlöslichen Rückstande befindet sich das etwa vorhandene Gold und noch ein Theil Silber.

Das Auflösen des Niederschlages geschieht in Kesseln aus Gusseisen von 1,206 m Durchmesser, 0,915 m Tiefe, 12,7 mm Wandstärke und 25,4 mm Stärke des Bodens. Der Kessel ruht auf einer 12,7 mm starken Gusseisenplatte mit angegossenem Kranz. Der Kessel ist mit einer halbkugelförmigen Haube aus Gusseisen versehen, um die Arbeiter vor der entweichenden Schwefligen Säure zu schützen. Diese Haube ist mit zwei seitlichen je  $228 \times 456$  mm grossen Arbeitsöffnungen und einer Oeffnung oben ausgestattet, durch welche die Dämpfe in ein mittelst Wasserverschlusses an die Haube angeschlossenes Bleirohr von 254 mm Durchmesser eintreten und in die Esse geführt werden. Der Zug in der letzteren kann durch einen Dampfstrahl befördert werden. Der Einsatz in den Kessel beträgt 439 kg Niederschlag und zu Anfang 454 kg 66° Schwefelsäure. Diese wirkt sofort unter Entbindung von Schwefliger Säure und Schwefel heftig auf die Sulfide ein. Wenn das Aufwallen der Flüssigkeit aufgehört hat, setzt man von Neuem Schwefelsäure zu und fährt fort, sie nach und nach einzutragen, bis ihr Gesamtgewicht 1362 kg beträgt. Infolge der Ausscheidung von wasserfreiem Kupfersulfat muss die Masse zeitweise umgerührt werden. Sind 90% der angeführten Säuremenge in den Kessel eingeführt, so beginnt die Masse heftig aufzuschäumen. Während des Aufschäumens muss bei verminderter Feuerung ununterbrochen gerührt werden. Mit dem Aufhören des Aufschäumens ist der Prozess beendet. Man lässt nun die Masse abkühlen und führt sie dann in einen mit Bleiblech gefütterten Holzkasten von  $1,22 \times 2,44 \times 0,61$  m Grösse, in welchem sie mit heissem Wasser behandelt wird. Der Kasten wird vor der Einführung der Flüssigkeit bis 20 cm unter seinen oberen Rand mit Wasser angefüllt. Dann wird durch eine bewegliche Rinne der Inhalt des Lösekessels in ihn abgelassen und unter Einleitung von indirectem Wasserdampf (durch eine Bleischlange) durchgerührt. Nachdem sich der verbleibende Rückstand in Gestalt eines weissen Schlammes abgesetzt hat, zieht man die Flüssigkeit in einen besonderen Fällkasten ab, in welchem das Silber durch Kupfer ausgefällt wird.

Der im Lösekasten verbliebene Rückstand besteht hauptsächlich aus Bleisulfat, Silbersulfat und metallischem Silber. Er wird 8 bis 10 Male mit sauren Laugen ausgewaschen (welche mit einer Dichte von 20° B. in den Fällkasten gehen) und dann mit Gehalten von 17,85 bis 65,17% Silber und 0,1715 bis 0,343% Gold auf Filtern weiter gewaschen. Als Filter haben sich am besten Sandfilter bewährt, in welchen das Wasser von unten aufsteigt. Sie sind in mit Blei ausgeschlagenen Holzkasten von  $0,92 \times 1,83 \times 0,61$  m Grösse angebracht. Die Filterschicht besteht aus einer 7,5 bis 10 cm starken Lage von reinem Quarzsand. Dieselbe ruht auf durchlöchernten Bleiplatten, zwischen welchen sich Kokosmatten befinden. In Zeiträumen von je 2 Wochen ist eine Reinigung der Filterschicht durch Auswaschen mit Wasser erforderlich. In dem Sandfilter

sammeln sich grössere Mengen von Silber an. Der Sand wird deshalb jährlich einmal mit concentrirter Schwefelsäure ausgekocht, durch die das Silber in Lösung gebracht wird.

Die von dem Filter abfliessende Flüssigkeit gelangt in einen zweiten grösseren Fällkasten von  $2,74 \times 2,14 \times 0,91$  m Grösse. Das Silber wird durch in dem Fällkasten aufgestellte Kupferplatten unter Einführung von Wasserdampf in die Flüssigkeit gefällt. Bei der in den kleinen Fällkasten eingeführten kupferhaltigen Lauge sind zur Fällung 18 Stunden erforderlich, während die Fällung bei der in den grossen Fällkasten eingeführten Flüssigkeit in 5 Stunden beendet ist. Die Flüssigkeit aus dem kleinen Fällkasten wird in einem mit Blei gefütterten Holzkasten durch Wasserdampf, der in einer Bleischlange umläuft, auf  $20^{\circ}$  eingedampft und dann in Krystallsirkasten übergeführt, in denen der Kupfervitriol auskrystallisirt.

Das niedergeschlagene Silber wird auf Asbestfiltern zwischen durchlöcherten Bleiplatten mit heissem angesäuertem Wasser ausgewaschen. Das Filter befindet sich in einem mit Bleiblech ausgelegten Holzkasten von  $1,83 \times 0,91 \times 0,61$  m Grösse. Das Waschwasser wird zur Ausfällung des Kupfers über Eisen geleitet.

Das ausgewaschene Silber wird in einer hydraulischen Presse zu Kuchen geformt und schliesslich in Graphittiegeln geschmolzen. Die Feinheit desselben beträgt 999,4 Tausendtheile.

Die vom Ausfällen des Silbers aus dem grossen Fällkasten herührende Flüssigkeit wird wiederholt zum Auflösen der mit Schwefelsäure gekochten Sulfide verwendet, wobei sich ihr Kupfergehalt anreichert und ihre Dichtigkeit durch den Wasserdampf auf 20 bis  $25^{\circ}$  B. vermindert wird. Darauf wird sie auf  $37^{\circ}$  B. eingedampft und dann in Krystallisirgefässe geleitet, in denen während zweier Tage Kupfervitriol auskrystallisirt. Die Mutterlauge wird auf  $42^{\circ}$  B. eingedampft und abermals in Krystallsirkästen geleitet, in denen ein eisenhaltiger Kupfervitriol auskrystallisirt. Derselbe wird nach Entfernung der Mutterlauge mit kaltem Wasser gewaschen, wodurch der grösste Theil des Eisenvitriols in Lösung gebracht wird. Die zweite Mutterlauge wird auf 50 bis  $52^{\circ}$  B. eingedampft und dann in Krystallsirkasten geleitet, in welchen sich der grösste Theil des Eisenvitriols ausscheidet. Die hierbei verbliebene Mutterlauge wird zum Auflösen der Sulfide verwendet. Nach den Ergebnissen des Jahres 1894 betrug das Ausbringen an Silber auf der Marsac Mill gegen die Probe 100,76 %, das Ausbringen an Gold 93,93 %. Als Vortheile des Dewey-Walter-Verfahrens werden ein hohes Silberausbringen, die Erzeugung von reinem Silber, grosse Einfachheit und geringe Betriebskosten angegeben. Auf der Aspen Mill bei Holden (Colorado), wo Sulfide mit verhältnissmässig geringem Silbergehalte verarbeitet werden, ist man wieder von diesem Verfahren abgegangen und verkauft den Niederschlag an Schmelzereien.

Man erhält auf denselben Reichblei, welches für sich abgetrieben wird, oder bei Anwendung eines deutschen Treibofens Blicksilber, welches raffinirt wird.

Von dem Silbergehalte der Erze werden durch den Patera-Prozess, je nach der Natur derselben, 70 bis 90% gewonnen.

Zu Sombrerete (Mexico) werden Erze, welche Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Pyrit, Kupferglanz und Rothgültigerz in quarziger Gangart enthalten, mit 41,9 Unzen Silber per t und 9 bis 10% Blei dem Patera-Prozess unterworfen, nachdem sich das Russel-Verfahren daselbst nicht bewährt hatte. Dieselben werden nach vorgängiger Trocknung und Zerkleinerung (durch Walzen) in Flammöfen mit Handbetrieb mit je 3 terrassenförmig untereinander liegenden Heerden mit 6% Salz chlorirend geröstet und dann mittelst eiserner Wagen in Laugebottiche, welche 55 bis 58 t Röstgut fassen, eingeführt. In den Laugebottichen steht Wasser auf eine Höhe von 0,914 m, sodass das trockene Erz sehr schnell feucht wird. Es wird zuerst mit kaltem Wasser gelaugt, welches man auf die Oberfläche der Erzsäule fließen lässt. Die zuerst austretende Flüssigkeit ist heiss und dunkelgrün. Sobald Schwefelnatrium in der austretenden Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorbringt, wird mit Natriumthiosulfat gelaugt. Das Waschwasser wird in gemauerte, mit Eisenabfällen besetzte Gefässe geleitet, in welchen Kupfer und Silber niedergeschlagen werden. Die Stärke der Thiosulfatlösung beträgt 0,5 bis 0,75%. Auf dieser Stärke wird sie durch die Oxydation des als Fällungsmittel verwendeten Schwefelnatriums erhalten. Sobald die Probe die Abwesenheit von Silber in der durchfließenden Lauge ergibt, wird Wasser auf das Erz geleitet, um die Thiosulfatlauge zu verdrängen. Sobald das Wasser abgelaufen ist, werden die Erze in Lutten geschaufelt.

Das Niederschlagen geschieht durch Schwefelnatrium unter Einführen von Pressluft in die Flüssigkeit. Der Niederschlag wird in einer Filterpresse ausgewaschen. Der Salzzusatz beim Rösten beträgt 6%, die Silberverflüchtigung 4,8%. Das geröstete Erz enthält 42,6 Unzen Silber per t. Von dem Silbergehalte werden durch die Röstung 90,9% in Chlorsilber verwandelt. Die Menge der löslichen Salze im Röstgut beträgt 11,5% vom Gewichte derselben. Der Durchmesser der Laugebottiche beträgt 4,72 m, die Höhe derselben 2,2 m. Das Gewicht des Einsatzes für einen Bottich beträgt 55 bis 58 t. In der Stunde dringt die Lauge auf 0,25 m Tiefe in die Erze. Das Laugen mit Wasser dauert 12 Stunden, mit Thiosulfatlösung 96 Stunden.

Die ausgelaugten Rückstände enthalten 3,9 Unzen Silber per t. Die Menge des ausgelaugten Silbers beträgt 86,6% von dem Silbergehalte der gerösteten Erze bzw. 82,5% von dem Silbergehalte der rohen Erze. Der Niederschlag aus dem Waschwasser enthält 1500 bis 3000 Unzen Silber per t; der Sulfidniederschlag enthält 10 000 bis 15 000 Unzen Silber und 9 bis 10 Unzen Gold per t. Die Gesamtkosten der Behandlung von 1 t

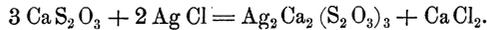
Erz werden zu £ 1. 3. 8 $\frac{1}{2}$  angegeben (Zerkleinerung £ 0. 5. 7 $\frac{3}{4}$  — Rösten mit Einschluss des Salzes 0. 11. 1 $\frac{1}{4}$  — Arbeit beim Auslaugen 0. 1. 1 $\frac{1}{2}$  — Chemikalien 0. 1. 3. — Aufsicht 0. 4. 3 — Heizen, Pumpen, Licht, Reparaturen 0. 0. 4).

Auf den Werken von Cusihuiriachic bei Chihuahua in Mexico ist der Russel-Prozess gleichfalls aufgegeben und durch den Patera-Prozess ersetzt worden.

Die Verbindung des Patera-Verfahrens mit dem Augustin-Prozess zu Kapnik in Ungarn ist bereits Seite 904 erwähnt worden.

### Der Kiss-Prozess.

Dieser Prozess besteht im Auslaugen des Silbers aus den chlorirend gerösteten Erzen mit Calciumthiosulfatlauge und in dem Ausfällen des Silbers aus der Lauge durch Schwefelcalcium unter gleichzeitiger Regeneration des Calciumthiosulfats. Er wird in der nämlichen Weise und in den nämlichen Apparaten ausgeführt, wie der Patera-Prozess. Die Auflösung des Chlorsilbers verläuft nach der Gleichung:



Ein Nachlaugen der mit Calciumthiosulfat ausgelaugten Erze mit Natriumkupferthiosulfat (nach Russel's Methode) ist nicht ausführbar. Blei muss getrennt von der Silberlösung (durch Natriumcarbonat) niedergeschlagen werden.

Die Lösungsfähigkeit des Calciumthiosulfats für Chlorsilber ist etwas geringer als die des Natriumthiosulfats, indem nach den Untersuchungen von Russel bei 1 $\frac{1}{2}$ % Gehalt der Lösung an Thiosulfaten die Lösungsfähigkeit des Calciumthiosulfats = 91,5 ist, wenn die des Natriumthiosulfats = 100 gesetzt wird. Die Lösungsfähigkeit des Calciumthiosulfats für Gold ist die nämliche wie die des Natriumthiosulfats.

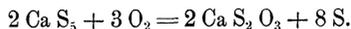
Das Calciumthiosulfat zersetzt sich an der Luft schneller als das Natriumthiosulfat, indem es Sauerstoff anzieht und sich unter Ausscheidung von Schwefel in Calciumsulfat verwandelt.

Nach Stetefeldt<sup>1)</sup> waren bei Lösungen von gleicher Stärke im Verlaufe einer Woche von der Natriumthiosulfatlösung 1,4% des Gehaltes derselben an Natriumthiosulfat, dagegen von der Calciumthiosulfatlösung 16,1% des Gehaltes derselben an Calciumthiosulfat zersetzt.

Man stellt das Thiosulfat her durch Einleiten von Schwefliger Säure in eine Lösung von Calciumpolysulfid nach der Gleichung:

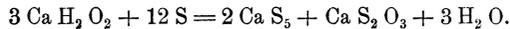


oder durch freiwillige Oxydation von Calciumpolysulfid an der Luft nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Transact. Am. Inst. Min. Engin. Vol. XIII, p. 97.

Das Schwefelcalcium stellt man durch Kochen von Schwefel und Kalkwasser her. Da die niedrigeren Schwefelungsstufen des Schwefelcalciums bis zum Dreifach-Schwefelcalcium in Wasser unlöslich sind, so stellt man am besten Fünffach-Schwefelcalcium ( $\text{Ca S}_5$ ) her. Bei der Herstellung desselben wird die Lösung frei von kaustischem Kalk erhalten. Zu diesem Zwecke werden zwei Theile frisch gelöschten Kalkes und ein Theil gepulverter Stangenschwefel mit trockenem Dampf in Kesseln aus Gusseisen gekocht. Nach 3 bis 4 stündigem Kochen ist der Prozess beendigt. Derselbe verläuft nach der Gleichung:



Das als Niederschlagsmittel für das Silber dienende Fünffach-Schwefelcalcium liefert, da nur Einfach-Schwefelcalcium beim Niederschlagen zur Wirkung gelangt, einen durch ausgeschiedenen Schwefel verunreinigten Niederschlag. Durch Auskochen des Niederschlages mit kaustischer Soda oder mit Kalkwasser lässt sich dieser Schwefel wieder nutzbar machen. Ausserdem ist der Niederschlag noch durch Gyps verunreinigt.

Der Kiss-Prozess hat die Vortheile, dass er beim Vorhandensein von Kalk in dem Verkehr fernliegenden Gegenden nur der Zufuhr von Schwefel bedarf, indem die Thiosulfatlauge durch Oxydation des Schwefelcalciums gewonnen wird, dass die Laugen nicht leicht kaustisch werden, dass die Lauge stets regenerirt wird, dass eine Anhäufung von Natriumsulfat in der Lauge nicht eintritt, indem das letztere unter Bildung von Gyps und Natriumthiosulfat durch das Calciumthiosulfat zersetzt wird. Diesen Vortheilen gegenüber stehen die Nachteile, dass zu Anfang des Betriebes sehr grosse Mengen von Schwefel zur Bildung des Calciumpentasulfids erforderlich sind, dass eine grössere Anlage als beim Patera-Prozess erforderlich ist, dass das Schwefelcalcium sich leicht zersetzt, dass der Sulfidniederschlag durch Gyps und freien Schwefel verunreinigt ist, dass durch die starke Oxydation des Schwefelcalciums die Thiosulfatlauge zu stark wird, dass der in den Laugen ausgeschiedene Gyps leicht Verstopfungen der Filter der Bottiche und der Röhren hervorruft. In den meisten Fällen ist daher der Patera-Prozess dem Kiss-Prozess vorzuziehen.

Die Menge des durch diesen Prozess gewonnenen Silbers beträgt 70 bis 85% von dem Silbergehalte der Erze.

Für den Betrieb, die Concentration der Laugen, die Ausfällung des Silbers und die Verarbeitung des Silberniederschlags gelten die nämlichen Grundsätze, wie bei dem Patera-Prozess.

Der Kiss-Prozess steht auf einigen Werken in der Nähe von Nagybanya in Ungarn, in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika und in Mexico in Anwendung.

Zu San Francisco del Oro bei Parral, Mexico<sup>1)</sup> werden Erze mit

<sup>1)</sup> O. Hofmann. Engin. and Min. Journal, p. 23. Februar 1889.

23,85 Unzen Silber per t dem Kiss-Prozess unterworfen. Dieselben werden mit 4,7% Salz in Flammöfen mit feststehendem Heerde geröstet. Das Erz bleibt 4 Stunden in dem Ofen. Die Silberverflüchtigung beträgt 7,9% von dem Silbergehalte der Erze. Der Silbergehalt des Röstgutes beträgt 26,1 Unzen per t. Die Chloration des Silbers beträgt 81,6%. Der Einsatz in die Laugebottiche beträgt je 8½ t. Die Lauge dringt in der Stunde 8½ Zoll durch die Erzschiebt.

Die Zeit des Laugens mit Wasser beträgt 9 Stunden, des Laugens mit Thiosulfat 97 Stunden. Auf die t Erz werden 100 Cubikfuss Waschwasser gebraucht. Die ausgelaugten Erze enthalten 4,76 Unzen Silber per t. Von dem Silbergehalte des Röstgutes werden 82%, von dem des rohen Erzes 74,9% gewonnen.

Per t Erz werden 7 lbs. Schwefel und 21 lbs. Kalk verbraucht. Der Sulfidniederschlag enthält 6500 Unzen Silber per t. Die Kosten der Verarbeitung von 1 t Erz betragen: £ 0. 12. 11. (Rösten mit Einschluss des Salzes £ 0. 9. 3. Arbeitslohn 0. 0. 10 — Chemikalien 0. 1. 6½ — Pumpen, Heizen, Licht 0. 0. 3½ — Aufsicht und Reparaturen 0. 0. 11½.)

#### Der vereinigte Patera- und Kiss-Prozess.

Nach Hofmann empfiehlt sich eine Vereinigung des Patera- und Kiss-Prozesses in der Weise, dass das Auslaugen des Silbers durch Natriumthiosulfatlösung, das Niederschlagen des Silbers aus der Lösung durch Calciumsulfid geschieht<sup>1)</sup>. Hierdurch soll die Anhäufung von Natriumsulfat in der Lauge und dadurch die Zersetzung der Lösungsfähigkeit derselben vermieden werden. Das Natriumsulfat soll sich mit dem Calciumsulfid in Calciumsulfat und in Natriumsulfid umsetzen, welches letztere das Silber niederschlägt. Diese Art des Niederschlagens soll besonders bei den Laugen aus solchen Erzen, welche einen Ueberschuss von Salz bei der Röstung erfordern, vortheilhaft sein.

Nach Hofmann<sup>2)</sup> soll sich auch Calciumthiosulfat mit Natriumsulfat in Calciumsulfat und Natriumthiosulfat umsetzen, so dass beim Kiss-Prozess das Auslaugen des Silbers nicht durch Calciumthiosulfat, sondern durch Natriumthiosulfat geschieht.

Ob das Calciumthiosulfat vollständig in Natriumthiosulfat übergeführt wird, erscheint doch fraglich. In Kapnik in Ungarn (siehe Seite 905) wird das zuvor mit Kochsalzlauge behandelte, mit einem Ueberschuss von Kochsalz (16%) chlorirend geröstete Erz mit Natrium-Calcium-Thiosulfatlauge behandelt. Das Silber wird aus der Lauge durch Natrium-Calcium-Sulfid niedergeschlagen, wobei das Natrium-Calcium-Thiosulfat rückgebildet wird. Schliesslich ist Gyps in Natrium-Thiosulfatlauge unter Bildung von Natriumsulfat und von Natrium-Calcium-Thiosulfat löslich.

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, p. 372.

<sup>2)</sup> The Mineral Industry 1899, p. 367.

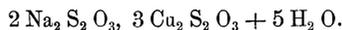
### Der Russel-Prozess.

Dieser Prozess besteht im Auflösen des Silbers aus Schwefelsilber, Schwefel-Arsen- und Schwefel-Antimonverbindungen des Silbers, Silber-Arseniat und Silber-Antimoniat sowie von metallischem Silber und Gold durch Natriumkupferthiosulfatlauge in der Ausfällung des Silbers aus der Lösung durch Schwefelnatrium und in der Verarbeitung des erhaltenen Schwefelsilber-Schwefelkupfer-Niederschlag auf Silber und Kupfervitriol. Calcium-Thiosulfat ist zum Laugen nicht anwendbar, weil bei der Ausfällung des Bleis aus der Thiosulfatlösung durch Soda, wie es für den Prozess erforderlich ist, Kalk mit ausgefällt werden würde.

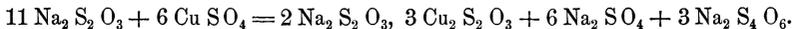
Der Russel-Prozess ist bisher mit wechselndem Erfolge als Hilfsprozess für den Paterra-Prozess zur Anwendung gekommen, indem man dem Auslaugen mit Natriumthiosulfat ein Nachlaugen mit Natriumkupferthiosulfat folgen lässt. Durch die letztere Lauge soll das nicht chlorirte Silber, welches als Metall, Schwefelmetall, Schwefel-Arsen- oder Schwefel-Antimonmetall vorhanden ist (sowie Arseniate und Antimoniate des Silbers) und Gold in Lösung gebracht werden. Vereinzelt ist er auch für rohe Erze (Aufbereitungsabgänge) angewendet worden. Chlorsilber wird durch das Natriumkupferthiosulfat in viel geringerer Menge und viel langsamer aufgelöst als durch Natriumthiosulfat.

Es giebt mehrere Natriumkupferthiosulfate. Man stellt dieselben durch Vermischen von Natriumthiosulfatlösungen mit Kupfersulfatlösung her. Aus nicht zu verdünnten Lösungen beider Salze scheiden sich die Natriumkupferthiosulfate als gelbe Niederschläge aus.

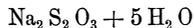
Das von Lenz dargestellte Salz dieser Art hat die Formel



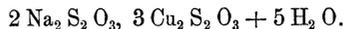
Es bildet sich nach der Gleichung



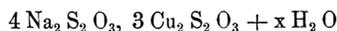
Dasselbe löst sich wenig in Wasser — 1 Th. Salz erfordert 352 Th. Wasser —, dagegen leicht in Natriumthiosulfatlösungen. Auf 1 G.-Th. in Wasser gelöst



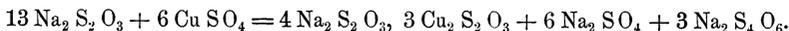
lösen sich je nach der Concentration der Lauge 2,25 bis 2,46 G.-Th. des gedachten Salzes auf. Dieses Verhältniss entspricht annähernd 2 Aequ. Natriumthiosulfat auf 1 Aequ.



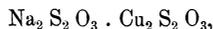
Russel nimmt daher an, dass sich in der Lösung ein Doppelsalz von der Formel



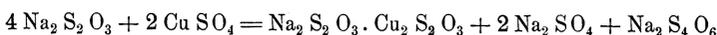
bilde. Dieses leicht lösliche Doppelsalz bildet sich auch beim Vermischen von Natriumthiosulfatlösung mit Kupfersulfat nach der Formel:



Russel stellt die von ihm angewendete Lösung, die sogen. Extralösung (Standard Extra Solution) durch Auflösen von  $2\frac{1}{4}$  Gew.-Th. Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ ) und 1 Gew.-Th. Kupfervitriol ( $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ ) in Wasser her. Nach Collins<sup>1)</sup> enthält die Lösung wahrscheinlich das Salz

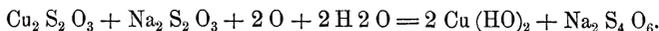


welches nach der Gleichung:



entsteht.

Bei Luftzutritt zersetzt sich das Salz langsam unter Bildung von tetrathionsaurem Natrium und unter Ausscheidung von Kupferhydroxyd nach der Gleichung:



Durch Zusatz von Schwefelsäure wird die Ausscheidung des Kupfers verlangsamt, indem das Hydroxyd bis zur Neutralisation der Schwefelsäure von der letzteren wieder aufgelöst wird.

Beim Erhitzen über  $85^\circ$  zersetzt sich das Salz unter Ausscheidung von Kupfersulfid und unter Entwicklung von Schwefliger Säure nach der Gleichung:

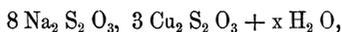


Enthält es freie Schwefelsäure, so tritt die Zersetzung schon bei niedrigerer Temperatur ein.

Durch kaustisches Natron und kaustischen Kalk wird aus der Lösung des Salzes Kupferhydroxydul niedergeschlagen, welches durch Zusatz einer hinreichenden Menge von Natriumthiosulfatlösung wieder aufgelöst wird. Bei Luftzutritt oxydirt sich das Kupferhydroxydul zu Kupferhydroxyd, welches unlöslich in Natriumthiosulfatlösung ist.

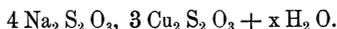
Natriumcarbonat ruft bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung in der Lösung hervor. Bei Temperaturen über  $30^\circ$  dagegen schlägt es das Kupfer als Carbonat nieder. Der Niederschlag löst sich bei Zusatz von Natriumthiosulfatlösung wieder auf. Nach Gmelin soll dieser Niederschlag Kupferhydroxydul sein.

Verschieden von dem gedachten Salze verhält sich das Natriumkupferthiosulfat von der Zusammensetzung:



<sup>1)</sup> l. c., p. 201.

welches erhalten wird, wenn 1 G.-Th. Kupfervitriol ( $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ ) mit  $4\frac{1}{2}$  G.-Th. Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ ) in Wasser gelöst wird. Dieses Salz ist farblos und zersetzt sich in neutralen Lösungen bei Weitem langsamer als das Salz



Dagegen zersetzen sich freie Säuren enthaltende Lösungen verhältnissmässig schnell. Kaustisches Natron ruft erst beim Erhitzen der Lösung über  $50^\circ$  einen Niederschlag hervor, während Natriumcarbonat überhaupt keinen Niederschlag erzeugt.

Was nun die durch Russel's Versuche ermittelte Lösungsfähigkeit der Extralösung für die in Betracht kommenden Körper anbetrifft, so wird metallisches Silber sehr schnell gelöst. Die Lösungsfähigkeit für Silber ist bei gewöhnlicher Temperatur 9 mal so gross, bei  $50^\circ$   $3\frac{1}{2}$  mal so gross wie die des Natriumthiosulfats. Die Ursache der grösseren Lösungsfähigkeit des Natriumkupferthiosulfats ist die Eigenschaft der Kupfersalze, sehr schnell Sauerstoff aus der Luft zu absorbiren und ihn auf andere Körper (hier das Silber) zu übertragen.

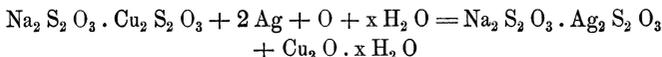
Metallisches Gold wird durch das Salz in ähnlichem Maasse gelöst wie durch Natriumthiosulfat.

Schwefelsilber ( $\text{Ag}_2 \text{S}$ ) wird durch das Salz rasch zersetzt, indem das Silber unter Ausscheidung von Kupfersulfid aufgelöst wird. Durch eine gesättigte Lösung des Salzes von Lenz in Natriumthiosulfat wurden auf 1 g des festen Salzes 0,113 bis 0,137 g Silber aus dem Schwefelsilber in Lösung gebracht. Eine Lösung des Salzes in Wasser brachte nur 0,022 g Silber auf 1 g des festen Salzes in Lösung.

Für die Zerlegung des Schwefelsilbers wird die nachstehende Gleichung angegeben:



Die Auflösung des Silbers soll nach der Gleichung:



erfolgen<sup>1)</sup>.

Schwefelgold wird unter Bildung von Kupfersulfid und unter Auflösung des Goldes rasch zersetzt.

Silberarseniat und Silberantimoniat werden in ähnlicher Weise zersetzt wie von Natriumthiosulfat. Auch wird das Silber in der nämlichen Menge wie von dem letzteren Salze aufgelöst.

Zu bemerken ist, dass die gedachten Ergebnisse durch Laboratoriumsversuche, nicht durch Versuche in grossem Maassstabe erzielt sind.

Die Vorbereitung der Erze, die Röstung, das Auswaschen der lösslichen Chloride aus dem Röstgut mit Wasser, die Laugung

<sup>1)</sup> Collins, l. c., p. 208.

mit Natriumthiosulfat und das Ausfällen des Bleis aus der Thiosulfatlauge durch Soda geschehen in der nämlichen Weise, wie es beim Patera-Prozess dargelegt ist.

Die Natriumkupferthiosulfatlauge wird bei dem Prozess nicht regenerirt, da der Kupfergehalt derselben bei der Ausfällung des Silbers durch Schwefelnatrium mitgefällt wird. Sie muss daher für jede Lösung neu hergestellt werden. Da sie sich an der Luft allmählich zersetzt, so kann sie nicht in Vorrath gehalten werden, sondern wird unmittelbar vor dem Gebrauche hergestellt. Man kann sie sowohl in einem besonderen, über dem Laugebottich angebrachten Gefässe als auch in dem Laugebottich selbst über dem eingesetzten Erz bereiten, indem man Kupfervitriol und Thiosulfatlauge in dem erforderlichen Verhältniss zusammenbringt.

Die Zusammensetzung der Lauge ist verschieden, je nachdem man Erze ohne Kalkgehalt oder Erze, welche nach der Röstung kaustischen Kalk enthalten, verarbeitet. Im letzteren Falle enthält die Lauge weniger Kupfer als im ersteren. Der Gehalt derselben im Natriumthiosulfat schwankt hiernach von 1,5 bis 2,3%, an Kupfervitriol von 0,5 bis 1,1%.

Die Art der Laugung ist verschieden, je nachdem man es mit Erzen, welche frei sind von alkalisch reagirenden Körpern, mit Erzen, welche neben Kalk Arsensäure enthalten, oder mit Erzen, welche Kalk bzw. Alkalien enthalten, zu thun hat.

Im ersteren Falle lässt man die Laugung mit Natriumkupferthiosulfat der Laugung mit Natriumthiosulfat folgen und leitet die nämliche Natriumkupferthiosulfatlauge, welche mit Hilfe eines Körting'schen Injectors in ein über dem Laugebottich angebrachtes Gefäss gehoben werden kann, wiederholt auf das Erz. Man lässt sie so lange circuliren, bis das Silber ausgelaugt ist. Die Circulation der Lauge dauert 3 bis 5 Stunden. Alsdann lässt man noch eine Laugung mit Natriumthiosulfatlauge folgen. Zur Feststellung des Grades der Auslaugung müssen die Rückstände auf ihren Silbergehalt untersucht werden.

Die gerösteten arsen- und kalkhaltigen Erze werden nach vorgängiger Laugung mit Natriumthiosulfat mit der nämlichen Lauge behandelt wie die kalkfreien Erze, jedoch lässt man die Lauge nicht circuliren, sondern 10 bis 12 Stunden auf denselben stehen. Alsdann folgt noch eine Laugung mit Natriumthiosulfat.

Bei kalkhaltigen Erzen geht die Auslaugung mit Natriumkupferthiosulfat der Laugung mit Natriumthiosulfat voraus, folgt also dem Auswaschen der Erze mit Wasser. Durch das Kupferthiosulfat wird die Lauge neutralisirt und der schädliche Einfluss des Kalks auf die Löslichkeit des Silbers beseitigt. Um einer Verdünnung der Lauge durch das Waschwasser vorzubeugen, fügt man derselben gegen 1 kg

Kupfersulfat in concentrirter wässriger Lösung zu. Man lässt die Lauge nicht circuliren, sondern auf dem Erze 10 bis 12 Stunden lang stehen. Alsdann lässt man die Laugung mit Natriumthiosulfat in gewöhnlicher Weise folgen.

Aus der Natriumthiosulfatlösung sowohl wie aus der Natriumkupferthiosulfatlösung wird zuerst das Blei durch Soda als Carbonat ausgefällt. Aus der decantirten Lauge werden darauf durch Schwefelnatrium Kupfer und Silber als Schwefelmetalle niedergeschlagen.

Nach Stetefeldt<sup>1)</sup> fällen beim Betriebe durchschnittlich:

100 Th. kaustische Soda, auf Schwefelnatrium bezogen:

162 Th. Silber als  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,

155,2 - Blei als  $\text{PbS}$ ,

94,5 - Kupfer als  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

100 Th. Soda (Solvay-Soda) fällen beim Betriebe im Durchschnitt:

191,4 Th. Blei in der Form von Carbonat,

36,9 - Kalk als Carbonat.

Die Verarbeitung des hauptsächlich aus Schwefelsilber und Schwefelkupfer bestehenden Niederschlages ist Seite 941 angegeben.

Die Ausführung des Prozesses hat der Verfasser auf der im Jahre 1892 von ihm besuchten Marsac Mill bei Park City, Utah, U. S. A. gesehen.

Die daselbst verarbeiteten Erze sind z. Th. oxydirt. Sie enthalten nach Lamb<sup>2)</sup> 76,60% Quarz, 1,65% Eisen, 1,32% Kalk, 0,23% Magnesia, 3,50% Blei, 0,39% Kupfer, 5,30% Zink und 0,70% Schwefel. Der Silbergehalt betrug 1891 durchschnittlich 43,8 Unzen per t, der Goldgehalt 0,049 Unzen. Im Jahre 1895 wurden Erze mit einem durchschnittlichen Silbergehalte von 37,28 Unzen per t behandelt. Die Erze werden in einem Steinbrecher zerkleinert, dann in einem rotirenden Cylinder getrocknet und darauf durch ein 30 Maschen-Sieb trocken gepocht. Das Pochwerk hat 30 Stempel, deren jeder täglich  $2\frac{1}{3}$  t Erz mit 8,9% Salz verpocht. Die chlorirende Röstung geschieht in einem Stetefeldt-Ofen, dessen tägliche Leistung 70 t geröstetes Erz beträgt. Der Silbergehalt des gerösteten Erzes beträgt 36,03 Unzen per t. Die Chloration des Silbers erreicht 92,4%.

Das Röstgut wird zuerst mit Wasser, dann mit Natriumthiosulfatlauge, dann mit Extralösung gelaugt. Aus dem Waschwasser werden die in demselben enthaltenen Metalle mit Schwefelnatrium ausgefällt. Aus der Natriumthiosulfatlauge sowohl wie aus der Extralösung wird zuerst das

<sup>1)</sup> Transact. of the Americ. Institute of Mining Engineers (Cleveland Meeting, June 1891).

<sup>2)</sup> Engin. and Min. Journ. v. 17. Decbr. 1892.

Blei durch Soda ausgefällt. Die von dem Bleicarbonat abdecantirte Lösung wird mit Schwefelnatrium behandelt. Die Laugebottiche sind 17 Fuss weit und 9 Fuss tief. Das Gewicht des Einsatzes eines Bottichs beträgt 72 t. In der Stunde beträgt das Durchdringen der Laugen durch das Erz 3,7 Zoll. Die Zeit des Laugens mit Wasser beträgt 19 Stunden, mit Thiosulfatlauge 87 Stunden, mit Extralösung 27 Stunden, die Gesamtzeit des Laugens für einen Bottich 130 bis 150 Stunden. Die Menge der verwendeten Flüssigkeit in Cubikfuss per t Erz beträgt an Waschwasser 18,3 Cubikfuss, an Thiosulfatlauge 68, an Extralösung 10,5. Die Thiosulfatlauge enthält  $1\frac{1}{2}$  bis 2% Natriumthiosulfat, die Extralösung 0,75% Kupfervitriol und  $2\frac{1}{4}$ % Natriumthiosulfat. Die ausgelaugten Rückstände enthalten noch 2,65 Unzen Silber per t. Es werden verbraucht per t Erz 8,55 lbs. Thiosulfat, 5,66 lbs. Kupfervitriol, 5,55 lbs. kaustisches Natron, 3,65 lbs. Schwefel und 5,17 lbs. Natriumcarbonat. Der Schwefelmetall-Niederschlag aus dem Waschwasser ist arm an Silber, ebenso der Bleicarbonat-Niederschlag. Der erstere enthält per t 2200 bis 5200 Unzen Silber, 1,6 bis 3,9 Unzen Gold, 38 bis 45% Blei und 2,6 bis 5,2% Kupfer. Der Bleicarbonat-Niederschlag enthält per t 600 bis 1400 Unzen Silber, 0,6 bis 1,9 Unzen Gold und 23 bis 41% Blei. Der Sulfid-Niederschlag aus den Thiosulfatlaugen enthält per t 11 200 bis 12 000 Unzen Silber, 11,1 bis 12,1 Unzen Gold und 23 bis 28% Kupfer. Die Verarbeitung desselben ist Seite 941 dargelegt. Das wirkliche Ausbringen an Silber dürfte höchstens 85% betragen<sup>1)</sup>.

Auf der Holden Mill bei Aspen (Colorado<sup>2)</sup> werden dem Patera-Russel-Verfahren Erze mit 21,66% Quarz, 10,02% Eisen, 11% Kalk, 4,24% Magnesia, 2,28% Blei, 0,16% Kupfer, 2,85% Zink, 8,10% Schwefel und 20,72% Baryumsulfat unterworfen. Der durchschnittliche Silbergehalt beträgt 31,26 Unzen per t.

Die getrockneten und zerkleinerten Erze werden mit 12,2% Salz im Stetefeldt-Ofen bei 90 t Durchsetzquantum in 24 Stunden geröstet. Der Silberverlust durch Verflüchtigung wird zu 9,2% angegeben, die Chloration der Silbergehaltes zu 79%. Die Laugebottiche besitzen die nämlichen Abmessungen wie auf der Marsac Mill und fassen je 58,2 t geröstetes Erz. Das Durchdringen der Lauge durch das Erz beträgt 13 Zoll in der Stunde. Die Zeit des Laugens mit Wasser beträgt 9 Stunden, die Gesamtzeit des Laugens eines Einsatzes 100 Stunden. An Flüssigkeiten werden per t Erz in Cubikfuss verbraucht: Waschwasser 44, Natriumthiosulfatlauge 120, Extralösung 40. In der Natriumthiosulfatlauge sind 1,8% Thiosulfat, in der Extralösung 0,5% Kupfervitriol enthalten. Der Silberückhalt in dem ausgelaugten Erz beträgt 3,8 Unzen per t. Der Verbrauch an Chemikalien per t Erz beträgt an Natriumthiosulfat 9,98 lbs., an Kupfervitriol 13,45 lbs.,

<sup>1)</sup> Collins, l. c., S. 230.

<sup>2)</sup> Morse, Trans. A. I. M. E. vol. XXV, p. 137.

an kaustischer Soda und Schwefel zusammen 18,86 lbs., an Natriumcarbonat 4,04 lbs. Das Silberausbringen dürfte sich auf 82% des Silbergehaltes der rohen Erze belaufen.

Auf den Werken in Mexico (Cusihuiriacic, Sombreterete, San Francisco del Oro), mit Ausnahme von Yedras, Sinaloa hat sich der Patera-Russel-Prozess nicht bewährt und ist deshalb durch den gewöhnlichen Patera-Prozess ersetzt worden.

Für Aufbereitungs-Abgänge steht das directe Russel-Verfahren ohne vorgängige chlorirende Röstung und ohne vorgängiges Laugen mit Natriumthiosulfat zu Sala in Schweden in Anwendung<sup>1)</sup>. Diese Abgänge enthalten 1,4% Blei und 0,018% Silber (=  $5\frac{7}{8}$  Unzen per t). Dieselben werden in Bottichen von 1,9 m Durchmesser und 1,066 m Tiefe mit einer Extralösung, welche 1,43% Natriumthiosulfat und 0,28% Kupfervitriol enthält und auf 40° C. erwärmt ist, behandelt. Man setzt derselben eine geringe Menge Schwefelsäure zu, um den Kalk der Gangart zu binden. Man lässt die Lauge mehrere Stunden lang mit Hülfe eines Körting'schen Injectors durch das Erz circuliren, dessen Oberfläche man 0,101 m hoch mit Flüssigkeit bedeckt hält; darauf lässt man sie noch weitere 4 Stunden auf dem Erze stehen. Alsdann lässt man sie abfließen und wäscht mit einer geringen Menge von heissem Wasser nach. Aus der Lauge wird durch Schwefelnatrium das Silber niedergeschlagen. Der Niederschlag geht in eine Filterpresse und wird dann getrocknet. Er enthält 9% Silber, 40% Kupfer, 9% Blei, 6% Eisen und 0,04% Quecksilber. Er wird mit Bleistein auf silberreiches Werkblei verschmolzen.

Auf der Blue Bird Mine bei Butte (Colorado) sowie in Broken Hill hat sich das Russel-Verfahren für rohe Erze bzw. Aufbereitungs-Abgänge nicht bewährt.

Der Russel-Prozess lässt sich nur in ausnahmsweisen Fällen mit Vortheil anwenden.

Er erfordert weit grössere Ausgaben für Chemikalien als der gewöhnliche Patera-Prozess (per t Erz nach Collins<sup>2)</sup> 5 s 4 d, beim Patera-Prozess dagegen 1 s 6 d) und ergiebt in den meisten Fällen kein grösseres Silberausbringen, manchmal sogar ein weit geringeres Silberausbringen als dieser Prozess. Dabei erfordert er mehr geschickte Arbeiter und eine complicirtere Anlage als der letztere. Er lässt sich zwar auf rohe oxydische Erze und auf sorgfältig oxydirend geröstete geschwefelte Erze anwenden, doch ist dies auch mit Natriumthiosulfat allein möglich. Wenn auch das Silberausbringen bei der Anwendung von Natrium-Kupferthiosulfat etwas grösser ist als bei der Anwendung von Natriumthiosulfat, so wird dieser Vortheil doch reichlich durch den Nachtheil grösserer Ausgaben für Kupfervitriol aufgewogen.

<sup>1)</sup> Asbeck. Abstr. Proc. Inst. Civ. Engin. Vol. CXVI, p. 469.

<sup>2)</sup> l. c. p. 240.

Aeusserst ungünstige Ergebnisse hat man zu Sombrete und Cusi-huiriac in Mexico bei Erzen mit grösseren Mengen von Bleiglanz und Zinkblende mit dem Vereinigten Patera-Russel-Prozess gehabt und denselben dort durch den gewöhnlichen Patera-Prozess ersetzt<sup>1)</sup>. Dasselbst wurde der nicht chlorirte Theil des Silbers durch die Extralösung nur wenig angegriffen.

Besser bewährt hat er sich für solche oxydische bzw. sorgfältig oxydirend geröstete geschwefelte Erze, welche hauptsächlich Quarz mit geringen Mengen von Kalk enthielten (Marsac Mill), während er bei Erzen mit grossen Mengen von Kalk zu langsam verlief und einen zu hohen Aufwand an Kupfervitriol verursachte (Aspen).

Von ausnahmsweisen Fällen abgesehen, wird man daher stets dem Patera-Prozess den Vorzug vor dem Russel-Prozess bzw. dem Vereinigten Patera-Russel-Verfahren geben.

### **Gewinnung des Silbers aus chlorirend gerösteten Kupfererzen.**

Bei dem Auslaugen chlorirend gerösteter kupferhaltiger Kiese zum Zwecke der Kupfergewinnung auf nassem Wege mit sogen. „Endlaugen“, d. h. Laugen von der Kupferfällung mit Eisen, welche Chlorverbindungen des Kupfers, der Alkalien und des Eisens enthalten, geht der grösste Theil des Silbergehaltes der Erze in die zuerst erfolgenden Laugen über. Aus diesen Laugen lässt sich das Silber mit Hülfe von Jodkalium, Jodnatrium oder Jodzink als Jodmetall oder mit Hülfe von Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall ausfällen.

Das erstere Verfahren ist von Claudet angegeben worden. Die Menge des zur Fällung zu verwendenden Jodids ist grösser, als der Silbermenge entspricht, weil auch ein Theil des in der Lösung vorhandenen Bleis als Jodblei ausgefällt wird. Auch wird Kupferchlorür bei Anwendung von Jodzinklösung in Kupferjodür übergeführt. Der Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Jodsilber, Jodblei und Bleisulfat besteht, wird bei Anwendung von Jodzink zum Füllen durch Zink unter Zusatz von Salzsäure zersetzt. Man erhält hierbei Silber und Zinkjodid. Das Silber ist in einem mit Zinkstückchen vermengten Schwamm enthalten, welcher 60 bis 65 % Blei (aus dem Jodblei reducirt), 5 bis 6 % Silber sowie bei Anwesenheit von Gold in den Erzen auch gewisse Mengen dieses Metalles enthält. Das Zinkjodid wird wieder zum Ausfällen neuer Silbermengen benutzt.

In Widnes bei Liverpool hat man auf diese Weise aus 1000 kg gerösteten Kiesen 11,6 g Silber und 0,097 g Gold gewonnen.

In Duisburg, Königshütte, O.-S., Atvidaberg in Schweden (früher auch in Oker) wendet man als Fällungsmittel Jodnatrium an. Den hierbei erhaltenen Jodsilberniederschlag digerirt man mit

<sup>1)</sup> Hofman. The Mineral Industry 1899, p. 380.

Schwefelnatrium. Man erhält hierdurch Schwefelsilber und Jodnatrium, welches letztere zum Ausfällen neuer Silbermengen verwendet wird. Das Schwefelsilber wird in ein Bleibad eingetränkt. Zu Atvidaberg in Schweden enthält der Schwefelsilberniederschlag 10,5 % Silber und 0,027 bis 0,040 % Gold. Zu Königshütte in Oberschlesien beträgt der Silbergehalt 25 bis 30 %. Der Niederschlag enthält eine grosse Menge Gyps.

Schwefelwasserstoff ist von Gibb als Fällungsmittel für das Silber vorgeschlagen worden. Beim Behandeln von Laugen der gedachten Art mit Schwefelwasserstoff wird nämlich der grösste Theil des Silbers mit dem zuerst niederfallenden Kupfer ausgefällt. Der Schwefelwasserstoff wird aus Sodarückständen von der Fabrikation der Leblanc-Soda und Salzsäure erzeugt. Das hierbei entbundene Schwefelwasserstoffgas wird durch eine Luftpumpe aufgesaugt und durch einen Kautschuckschlauch in die Flüssigkeit gepresst. Bei dem grossen Ueberschusse von Kupfer in den Laugen entweicht kein Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit. Die Fällung wird eingestellt, wenn 6 % des Kupfergehaltes der Flüssigkeit als Sulfid ausgeschieden sind. Der Niederschlag wird in eine Filterpresse gedrückt und dann in einem Flammofen geröstet. Durch die Röstung wird das Kupfer theils in Sulfat, theils in Oxyd und Oxychlorid übergeführt, während das Silber durch die Einwirkung der noch im Niederschlage zurückgebliebenen Chlorverbindungen in Chlorid verwandelt wird. Das Röstgut wird gemahlen und in Bottichen zuerst mit Wasser, dann mit heisser Kochsalzlösung behandelt, welche letztere das Chlorsilber auflöst. Die erhaltene Lösung behandelt man mit Kalkmilch, welche die schweren Metalle niederschlägt. Nachdem aus dem entstandenen Niederschlage das Kupfer durch verdünnte Schwefelsäure entfernt worden ist, bleibt ein Rückstand, welcher das gesammte Silber als Chlorsilber enthält. Derselbe enthält gegen 9 % Silber und 30 % Blei.

Snelus schlägt vor, in die Lauge staubförmiges Eisen einzublasen. Hierdurch soll der grösste Theil des in der Lauge enthaltenen Silbers mit einem verhältnissmässig geringen Theile des Kupfers ausgefällt werden.

### Der Ziervogel-Prozess.

Dieser Prozess wurde 1841 von dem damaligen Hüttenfactor Ziervogel auf der Gottesbelohnungshütte bei Hettstädt für die Gewinnung des Silbers aus den Mansfelder Kupfersteinen eingeführt.

Derselbe beruht auf der Möglichkeit, das Silber in Verbindungen von Schwefelsilber, Schwefelkupfer und Schwefeleisen, in welchen es in nicht zu grosser Menge vorhanden ist, durch eine vorsichtige Röstung zum grössten Theile in Silbersulfat überführen zu können, auf der Löslichkeit des Silbersulfats in heissem Wasser und auf der Fällbarkeit des Silbers aus der wässrigen Lösung des Sulfats durch Kupfer.

Beim vorsichtigen Rösten von Kupfersteinen mit nicht zu grossen Mengen von Schwefeleisen und Silber bildet sich neben Oxyden von Eisen und Kupfer zuerst Eisensulfat, welches bei gesteigerter Temperatur dampfförmige Schwefelsäure entlässt. Die letztere sowohl, wie auch der Sauerstoff der Luft bewirken die Bildung von Kupfersulfat, welches Salz bei der Zersetzungstemperatur des Eisensulfats beständig ist.

Bei noch weiter gesteigerter Temperatur zersetzt sich auch das Kupfersulfat in Kupferoxyd und dampfförmige Schwefelsäure, bzw. in Schweflige Säure und Sauerstoff. Die bei dieser Temperatur entbundene dampfförmige Schwefelsäure verwandelt das bis dahin noch unzersetzte Schwefelsilber in Silbersulfat, indem sie sich in Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt, welcher letztere kräftig oxydirend auf das Schwefelsilber einwirkt. Das Silbersulfat ist bei der Zersetzungstemperatur des Kupfersulfats beständig. Als Röstproduct erhält man bei hinreichend sorgfältiger Führung der Röstung ein Gemenge von Kupferoxyd, Eisenoxyd und Silbersulfat.

Wird die Temperatur zu weit gesteigert, so zerlegt sich auch das Silbersulfat in Silber, Schweflige Säure und Sauerstoff, so dass sich das Silber der Auslaugung entzieht.

Enthält der Stein Arsen und Antimon in merklicher Menge, so entstehen bei der Röstung Arseniate und Antimoniate des Silbers, welche sich gleichfalls der Auslaugung mit Wasser entziehen und dadurch Silberverluste herbeiführen. Wismuth bildet bei der Röstung mit dem Silbersulfat ein in Wasser unlösliches Doppelsulfat. Schwefelblei und Schwefelantimon veranlassen ein Zusammensintern des Steins zu kleinen Knoten (Sinterknoten), so dass die von letzteren eingehüllten Steintheile der Röstung entzogen werden.

Es eignen sich hiernach für das Verfahren nur solche Schwefelkupfer-Schwefeleisen-Schwefelsilber-Verbindungen, welche frei von Blei, Wismuth, Arsen und Antimon sind oder diese Körper nur in geringen Mengen enthalten.

Das durch die Röstung erhaltene Silbersulfat löst sich in heissem Wasser auf. Die Löslichkeit desselben wird durch Ansäuerung des Wassers mit Schwefelsäure bedeutend erhöht, weshalb man am besten angesäuertes heisses Wasser zur Lösung verwendet.

Nach Rammelsberg löst sich ein Theil Silbersulfat in

180	Th. kaltem Wasser,
88	- kochendem Wasser,
180	- kalter Schwefelsäure von 10° B.,
30	- kochender Schwefelsäure von 10° B.,
20	- " " " " " 20° B.,
4	- kalter Schwefelsäure von 60° B.,
0,25	- kochender Schwefelsäure von 66° B.,
35	- saurer Kupfersulfatlösung von 10° B.

Ist in dem Röstgute Kupferoxydul vorhanden, so schlägt dasselbe beim Laugen aus der Silbersulfatlösung Silber nieder. Die Röstung muss deshalb so geführt werden, dass das im ersten Theile derselben entstandene Kupferoxydul vollständig in Kupferoxyd übergeführt wird.

Durch den Zusatz von Schwefelsäure zu der Laugeflüssigkeit werden die im Röstgute vorhandenen basischen Salze zum Theil in Lösung gebracht. Auch wird durch die Schwefelsäure auf die Bildung von Ferrisulfat hingewirkt, welches letztere metallisches Silber unter Entstehung von Ferrosulfat in Silbersulfat verwandeln kann.

Aus der Sulfatlösung wird das Silber durch Kupfer niedergeschlagen. Aus der hierbei entstandenen Kupfersulfatlösung, welche mit Schwefelsäure angesäuert, wieder zum Auflösen des Silbersulfats aus dem Röstgute benutzt wird, schlägt man das Kupfer beim Absetzen derselben durch Eisen nieder.

Dem Ziervogel'schen Prozess unterwirft man grundsätzlich nur von Arsen, Antimon, Wismuth und Blei freie oder diese Elemente nur in geringem Maasse enthaltende Kupfersteine mit nicht zu hohem Silbergehalte. Soll das Ausbringen an Silber ein befriedigendes sein, so ist es erforderlich, die ausgelaugten Rückstände von der Röstung, welche über eine bestimmte Menge Silber zurückhalten, nochmals sulfatisirend zu rösten und auszulaugen. In den Rückständen ist eine hinreichende Menge von basischen Salzen enthalten, um die für die Sulfatation des Silbers erforderliche Menge von Schwefelsäure zu liefern. Auch verschmilzt man wohl die ausgelaugten und getrockneten Rückstände mit goldhaltigen Sulfiden auf goldhaltiges Bodenkupfer (bottoms) und einen silberhaltigen Stein (Argo bei Denver, Col.) und unterwirft den letzteren von Neuem dem Ziervogel-Prozess.

Bei gutem Betriebe (Mansfeld) beträgt das Silberausbringen 92%.

Erze werden dem Ziervogel-Verfahren nicht unterworfen, da dieselben niemals den erforderlichen Grad der Reinheit besitzen. Speisen lassen sich gleichfalls nicht gut verarbeiten, da sich bei der Röstung derselben zu grosse Mengen von Arseniaten und Antimoniaten des Silbers bilden, welche sich nur sehr unvollständig in Silbersulfat umwandeln lassen.

Das Silber des Schwarzkupfers lässt sich in Sulfat verwandeln, wenn das Schwarzkupfer in Pulverform mit Eisenvitriol oder Schwefelkies geröstet wird. Es wird hierbei Kupfersulfat gebildet. Dasselbe giebt in höherer Temperatur Schwefelsäure ab, welche das Silber in Silbersulfat verwandelt. Diese Art der Silbergewinnung aus dem Schwarzkupfer wird aber nicht angewendet, da sie durch die Schwefelsäure-Laugerei und die Elektrolyse übertroffen ist.

Der Ziervogel-Prozess steht in Anwendung auf der Gottesbe-

lohnungshütte bei Hettstädt für die silberhaltigen Kupfersteine der Mansfelder Werke, zu Argo bei Denver im Staate Colorado der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika gleichfalls für silberhaltige Kupfersteine der Boston and Colorado Smelting works und zu Swansea (Haford works) in England.

Wie schon früher (s. Kupfer) erwähnt, werden die Kupferschiefer der Mansfelder Bergwerke nach vorgängigem Brennen zur Entfernung des Bitumens in Schachtöfen auf Rohstein (Kupferstein) verschmolzen, welcher in Kilns geröstet und dann in Flammöfen gespurt wird. Der hier erhaltene Spurstein bildet das Material für den Ziervogel-Prozess.

Der Stein enthält 74 bis 76% Kupfer und 0,44 bis 0,46% Silber, im Uebrigen Schwefel und Eisen. Er enthält häufig Silber metallisch ausgeschieden. Nach Plattner soll das Schwefeleisen ( $\text{FeS}$ ) des Steins Silber unter Bildung von  $\text{Fe}_2\text{S}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  auflösen und dasselbe beim Erkalten unter Rückbildung von  $\text{FeS}$  ausscheiden. Hampe (Chemiker-Zeitung 1893, 17, No. 92) fand, dass geschmolzenes Halb-Schwefelsilber metallisches Silber auflöst und beim Erstarren wieder ausscheidet.

Der Spurstein wird zuerst in einer Brückner-Sachsenberg'schen Kugelmühle, deren Leistung in 24 Stunden 14 bis 16 t Spursteinmehl beträgt, gemahlen und gelangt dann zur Röstung. Die letztere zerfällt in eine Vorröstung und in eine Gutröstung. Beide Arten der Röstung werden getrennt von einander in besonderen Röstöfen ausgeführt. Dabei wird das aus den Vorröstöfen kommende Röstgut, weil sich bei der Vorröstung eine theilweise Sinterung desselben nicht vermeiden lässt, erst in Kugelmühlen gemahlen, ehe es der Gutröstung unterworfen wird.

Durch die Vorröstung bezweckt man die Zersetzung des Schwefelkupfers und Schwefeleisens, die Bildung von Kupferoxyd und von Oxyden des Eisens, die Zerlegung des entstandenen Eisensulfats und die Bildung von Kupfersulfat. Die Bildung von Kupferoxydul, welches beim Auslaugen Silber niederschlägt, sucht man dadurch einzuschränken, dass man die Ueberleitung von reducirenden Feuergasen über die Röstmasse nach Möglichkeit vermeidet. Im Uebrigen lässt sich aber die Bildung von Kupferoxydul in Folge der Einwirkung von Schwefliger Säure auf Kupferoxyd nicht verhindern.

Die Oefen zum Vorrösten sind sogen. „Bäckeröfen“, in welchen die für die Röstung erforderliche Temperatur lediglich durch die bei der Verbrennung des Schwefels entbundene Wärme erzeugt wird. Der neue Einsatz findet stets von der Röstung des vorhergehenden Einsatzes noch glühende Ofenwände. Die von denselben ausgestrahlte Wärme sowie die Berührung des Einsatzes mit der glühenden Sohle des Ofens erhitzen denselben auf die Entzündungstemperatur, d. i. auf diejenige Temperatur, bei welcher die Oxydation des in ihm enthaltenen Schwefels eintritt und neue Wärmemengen entbindet. Zur Beförderung der Röstung muss die im

Ofen befindliche Masse fortwährend durchgekrählt werden. Das Krählen geschah früher durch Handarbeit, ist aber gegenwärtig durch Maschinenarbeit ersetzt worden. Zu diesem Zwecke sind 4 Heerde übereinandergelegt. Die beiden oberen und die beiden unteren dieser Heerde sind mit einander verbunden und bilden je einen Ofen. Der gemahlene Stein geht also immer über 2 untereinanderliegende Heerde. Er wird auf den oberen Heerd eingesetzt und von dem unteren Heerd abgezogen. Die Heerde besitzen annähernd kreisrunde Gestalt. Durch die Mitte sämtlicher 4 Heerde der zwei untereinanderliegenden Oefen ist eine stehende eiserne Welle durchgeführt, welche an ihrem oberen, ausserhalb des Ofens befindlichen Ende mit einem Zahnrad versehen ist und durch ein Getriebe bewegt werden kann. Die Welle ist in jedem einzelnen Heerde mit zwei eisernen Krählarmen versehen, welche bei der Bewegung der Welle das Röstgut durchkrählen.

Die Röstpost auf jedem Heerde beträgt über 1 t. Die Dauer der Röstung beträgt 4 bis 6 Stunden. In 24 Stunden können in einem derartigen Doppelofen bis 10 t Steinmehl vorgeröstet werden.

Das Röstgut aus den Vorröstöfen enthält Oxyde des Eisens, Kupferoxydul, Kupferoxyd, Schwefelsilber und verschiedene Sulfate, besonders Kupfersulfat.

Dasselbe wird in Kugelmühlen fein gemahlen und dann der Gutröstung unterworfen. Durch dieselbe bezweckt man die Ueberführung des Schwefelsilbers in Silbersulfat und des Kupferoxyduls in Kupferoxyd.

Die Gutröstung wird in Flammöfen mit 2 terrassenförmig nebeneinander liegenden Heerden ausgeführt.

Der untere dieser Heerde liegt zunächst der Feuerung. Man wendet, um die Reduction von Kupferoxyd zu Kupferoxydul zu verhindern, Gasfeuerung (nach dem System Zahn) an.

Die Temperatur wird unter häufigem Umkrählen des Röstgutes durch Handbetrieb bis zur Zerlegung des Kupfersulfats und der Umwandlung des Schwefelsilbers in Silbersulfat gesteigert. Wie erwähnt, erfolgt die Bildung des Silbersulfats hauptsächlich durch die Einwirkung der bei der Zerlegung des Kupfersulfats entstandenen dampfförmigen Schwefelsäure auf das Schwefelsilber. Ergiebt eine Probe der Röstpost, welche in einer Untertasse mit wenig Wasser behandelt wird, einen Ansatz von flimmernden Silberschuppen, so ist noch Kupferoxydul vorhanden, welches aus dem Silbersulfat Silber niedergeschlagen hat. Die Gutröstung ist beendet, wenn die Lauge, welche man bei der Behandlung einer Probe der Röstpost mit Wasser erhält, nur noch ganz schwach blau gefärbt ist und bei Zusatz von Kochsalz einen starken käsigen Niederschlag von Chlorsilber giebt. In diesem Falle wird die Post sofort aus dem Ofen gezogen. Die Röstzeit beträgt 6 bis 9 Stunden. Der Einsatz beträgt 0,40 t für eine Heerdterrasse.

Das Röstgut wird zuerst durch Sieben von gröberem Körnern

befreit und dann (auf 60 bis 70° abgekühlt) der Auslaugung unterworfen.

Das Auslaugen geschieht in Holzfässern mit doppeltem Boden von 628 mm Höhe und 680 mm Weite. Ueber dem durchlöcherten Losboden liegt ein Geflecht aus Weidenruthen und hierüber ein Leinwandfilter. Das Röstgut wird in Mengen von 500 kg in diese Bottiche gebracht und zuerst mit 60 bis 90 l Wasser von 70 bis 80° C. behandelt, worauf man mit heisser, kupfersulfathaltiger Lauge, welche bei der Ausfällung des Silbers aus der Lauge durch Kupfer erhalten wird und durch Zusatz einer geringen Menge von Schwefelsäure sauer gemacht worden ist, so lange auslaugt, bis Kochsalz in der Lauge keine Silberreaction mehr hervorbringt. Die Zeit des Laugens einer Post beträgt 1½ bis 2 Stunden. Der ausgelaugte Rückstand, welcher noch 0,024 bis 0,040% Silber enthält, wird getrocknet und dann einer Nachröstung zur Sulfatation des in ihm zurückgebliebenen Silbers unterworfen. Die Röstung geschieht in den oben erwähnten Gutröstöfen und dauert nicht länger als die Gutröstung des vorgerösteten Steins. Eines sulfatirend wirkenden Zusatzes bedarf es hierbei nicht, da die in dem ausgelaugten Steine zurückgebliebenen basischen Sulfate bei der Röstung genug Schwefelsäure entbinden, um das Silber bzw. Schwefelsilber in Silbersulfat zu verwandeln.

Die gerösteten Laugerückstände werden einer zweiten Auslaugung unterworfen und dann mit einem Silbergehalte von 0,0150 bis 0,0180% auf Kupfer zu Gute gemacht. Zu diesem Zwecke werden sie mit 10% Steinkohlen gemengt, getrocknet und dann in englischen Raffinirflammöfen auf Raffinadkupfer verarbeitet. Das Raffinadkupfer hält gegen 0,0220 bis 0,0250% Silber.

Die silberhaltige Lauge aus den Laugegefässen wird nach vorgängiger Entfernung der Verunreinigungen aus derselben in Klärkästen oder nach dem Durchdrücken durch eine Filterpresse in Fällbottiche geleitet, in welchen Kupfer zum Ausfällen des Silbers vorgelegt ist. Die Fällbottiche sind Holzbottiche von 0,8 m Durchmesser und besitzen wie die Laugebottiche ein Filter. Auf demselben sind 7,5 bis 10 kg Kupfergranalien und 150 kg Kupfer in Barren vorgelegt. Sie stehen auf einer Terrasse unter den Laugebottichen. Unter der ersten Reihe von Fällbottichen befindet sich auf einer Terrasse noch eine zweite Reihe derselben, welche benutzt wird, wenn aus der oberen Reihe das niedergeschlagene Silber herausgenommen wird. In Zeiträumen von je 24 Stunden erfolgt das Abheben des Silbers vom Kupfer vermittelt hölzerner Schaufeln. Das auf den Kupferbarren zurückgebliebene Silber wird von Arbeitern, die mit Lederhandschuhen versehen sind, abgestrichen.

Das so erhaltene Silber, das sogen. Cementsilber, ist noch durch Sulfate, durch metallisches Kupfer und durch Gyps verunreinigt. Der letztere rührt vom Kalkgehalt des Wassers und von der Flugasche der Röstöfen her.

Dasselbe wird in hölzernen Bottichen mit hölzernen Keulen zerrieben, dann in einem mit Filter versehenen Bottich zuerst mit heissem Wasser und dann mit saurer Silbersulfatlauge ausgewaschen, welche letztere das Kupfer in Lösung bringt, während ein äquivalenter Theil Silber aus derselben niedergeschlagen wird. Nach der Entfernung des Kupfers wird das Silber in einem anderen Bottich mit heissem Wasser behandelt, um den Gyps in Lösung zu bringen.

Das so gereinigte Cementsilber wird in einer hydraulischen Presse gepresst. Die hierbei erhaltenen Kuchen werden in mit einer grossen Anzahl einzelner Zellen versehenen Muffelöfen getrocknet und dann in Graphittiegeln geschmolzen. Das erhaltene Silber ist Feinsilber.

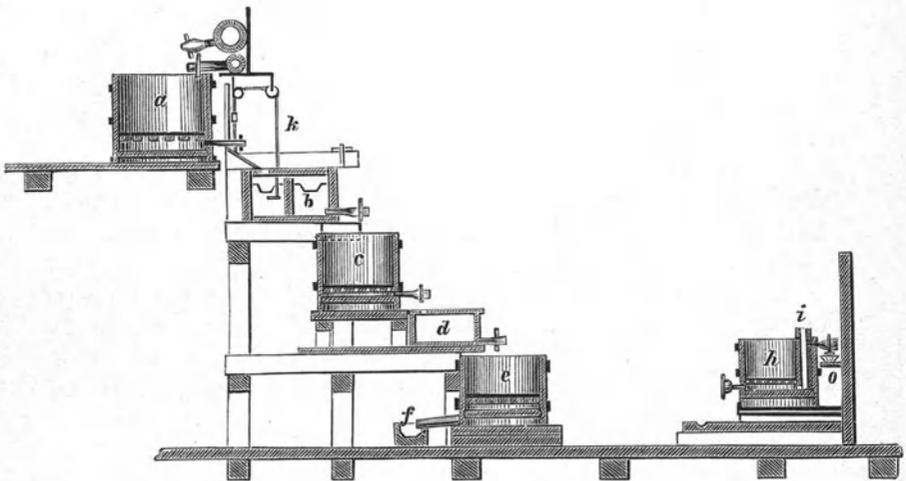


Fig. 638.

Die bei der Fällung erhaltene entsilberte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure angesäuert und von Neuem zum Auslaugen des Silbersulfats aus dem gerösteten Stein verwendet. Zeitweise (gewöhnlich einmal im Jahre) wird das Kupfer aus derselben durch Eisen ausgefällt.

Das Silberausbringen aus dem Stein beträgt 92 %.

Die Anordnung der Lauge- und Fällgefässe unter einander ist aus Figur 638 ersichtlich. *a* ist das Laugegefäss; *c* und *e* sind die Fällgefässe. Aus dem Laugegefäss kann die silberhaltige Lauge in einen Klärkasten abfliessen, welcher durch eine nahe bis zur Decke desselben reichende Scheidewand in 2 Abtheilungen getheilt ist. In der Abtheilung, in welche die Lauge zuerst eintritt, setzen sich die Verunreinigungen derselben zu Boden, während die klare Flüssigkeit über die Scheidewand hinüber in die zweite Abtheilung tritt und aus derselben in die oberen

Fällbottiche c gelangt. Aus den letzteren fließt die Lauge in das Gerinne d und kann aus demselben entweder (falls sie entsilbert ist) in einen Sammelbehälter geleitet oder zur Entsilberung in den Fällbottich e abgelassen werden.

Die aus dem letzteren ausfließende Lauge gelangt durch das Gerinne f in den Sammelbottich. In dem letzteren, welcher aus Blei hergestellt ist, wird die Lauge mit Schwefelsäure angesäuert und dann wieder über die Laugegefäße gehoben, um von Neuem zur Auflösung des Silbersulfats zu dienen<sup>1)</sup>.

Auf den „Boston and Colorado Smelting works“ bei Argo, Staat Colorado, welche vom Verfasser im Frühjahr 1892 besucht wurden, verschmilzt man geröstete, Gold, Silber und Kupfer enthaltende Erze auf einen Kupferstein, welcher nach vorgängiger Röstung auf einen concentrirten Stein von 45 bis 50% Kupfer und  $1\frac{1}{4}\%$  Silber sowie 10 Unzen Gold per t verschmolzen wird.

Eine Analyse dieses Steins ergab<sup>2)</sup>:

Unlös. Rückstand	0,65 %
Kupfer	47,30 -
Blei	8,07 -
Zink	2,73 -
Eisen	17,67 -
Silber	1,38 -
Gold	0,088 -
Schwefel	21,58 -

Dieser Stein wird zuerst vorgeröstet, dann gemahlen und dann auf Silbersulfat geröstet. Das Röstgut wird durch Auslaugen mit Wasser vom Silbersulfat befreit. Aus der Lösung gewinnt man das Silber durch Ausfällen mit Kupfer. Aus der so erhaltenen Kupferlösung wird das Kupfer durch Eisen niedergeschlagen. Der ausgelaugte Rückstand, welcher noch das gesammte Gold enthält, wird mit goldhaltigen Pyriten in englischen Flammöfen auf einen Kupferstein verschmolzen. Der letztere wird einem Röstschmelzen auf Bodenkupfer (bottoms) und auf einen silberhaltigen Kupferstein unterworfen, welcher gleichfalls nach Ziervogel's Methode behandelt wird. Bei der Röstung setzt man 2% Natriumsulfat zu, welches die Bildung von Silbersulfat befördern soll. Der nach Ziervogel's Methode geröstete Stein wird ausgelaugt und dann an Werke verkauft, welche Kupfervitriol herstellen und die bei der Behandlung des ausgelaugten Steins mit

<sup>1)</sup> Genaue Mittheilungen über die chem. Vorgänge bei der Röstung finden sich in der classischen Abhandlung von Steinbeck. Preuss. Minist.-Zeitschrift Bd. 11, S. 95.

<sup>2)</sup> Collins, l. c., p. 182.

Schwefelsäure verbliebenen Rückstände auf Gold und Silber verarbeiten.

Die nähere Behandlung des Steins besteht darin, dass er grob zerkleinert (das Klein fällt durch ein Sieb von 6 Maschen auf den Längszoll = 0,0254 m, während es in Mansfeld durch ein Sieb von 12 bis 16 Maschen auf den Längszoll fällt) und dann im Thurmofen von Pearce (Beschreibung siehe S. 95) auf 6% Schwefel abgeröstet wird. In 24 Stunden werden 16 t Stein in einem Ofen bei einem Brennstoffverbrauch von 25% Steinkohlen vom Gewichte des Steins geröstet<sup>1)</sup>. (Die Kosten pro t Röstgut betragen 3 s 4 d, nämlich Arbeitslohn 6 d, Brennstoff 2 s 2 d, Kraft und Reparaturen 5 d, Zinsen 3 d.) Eine Analyse des Röstgutes ergab<sup>2)</sup>:

Unlös. Rückstand	4,05 %
Kupfer	44,92 -
Blei	8,62 -
Zink	5,47 -
Eisen	17,99 -
Silber	1,25 -
Gold	0,07 -
Schwefel	6,29 -
Sauerstoff	11,34 -

Das Röstgut wird in einer chilenischen Mühle derartig zerkleinert, dass es durch ein Sieb von 60 Maschen auf den Längszoll (0,0254 m) hindurchfällt. Alsdann gelangt es zur Röstung auf Silbersulfat in einem einheerdigen Flammofen mit Handbetrieb. Der Einsatz beträgt 1600 lbs. Die Röstdauer beträgt 5 Stunden. Während der ersten 1½ Stunden wird die Temperatur sehr niedrig gehalten. Hierbei kommt die Röstmasse in Folge der Oxydation der Schwefelmetalle in dunkle Rothglut. Im zweiten Zeitabschnitt, welcher gleichfalls 1½ Stunden währt, nimmt die Röstmasse bei schwacher Steigerung der Temperatur in Folge der Bildung von Kupfersulfat an Volumen zu. Im dritten Zeitabschnitt, welcher 1 Stunde dauert, wird die Temperatur gesteigert, um das Kupfersulfat zu zerlegen und durch die Einwirkung der hierbei frei gewordenen Schwefelsäure auf das bis dahin noch unzersetzte Schwefelsilber Silbersulfat zu bilden. Im vierten Zeitabschnitt, welcher gleichfalls 1 Stunde dauert, wird die Temperatur auf der nämlichen Höhe belassen wie im dritten. Während dieses Abschnittes wird die Röstpost stark durchgekrählt, um noch etwa vorhandenes Kupferoxydul in Kupferoxyd überzuführen.

Eine Analyse des Röstgutes ergab die nachstehenden Bestandtheile<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Collins, l. c., p. 181.

<sup>2)</sup> Collins, l. c., p. 182.

Unlös. Rückstand	3,75	%
Kupfer	40,60	-
Blei	8,52	-
Zink	5,24	-
Eisen	18,02	-
Silber	1,148	-
Gold	0,07	-
Schwefelsäure-Anhydrid	9,09	-
Sauerstoff	13,562	-

Arsen, Antimon und Wismuth bilden bei der Röstung in Wasser unlösliche Verbindungen mit dem Silber und bleiben beim Auslaugen des Röstgutes in demselben zurück. Am schädlichsten soll Wismuth sein, dessen Sulfat sich mit dem Silbersulfat mengt oder verbindet und durch Wasser nicht gelöst wird. Im grossen Durchschnitte bleiben nach dem Auslaugen 40 Unzen Silber in 1 t Röstgut zurück (d. i. 0,1244%). Der grösste Theil dieses Silbers wird bei der weiteren Verarbeitung der Rückstände gewonnen.

Das Auslaugen des Röstgutes geschieht in Holzfässern mit Hülfe von heissem Wasser (ohne Zusatz von Schwefelsäure). Die Lauge durchläuft zuerst mit Kupfer gefüllte Fällgefässe, in welchen das Silber niedergeschlagen wird, und gelangt dann auf Eisenabfälle, durch welche das Kupfer ausgefällt wird.

Das ausgefällte Silber ist durch metallisches Kupfer und durch Kupferoxydul verunreinigt. Zur Entfernung dieser Körper wird das Silber längere Zeit in einem mit falschem Boden versehenen Bottich mit Wasser, welchem Schwefelsäure zugesetzt ist, und in welchen durch einen Dampfinjector durch den falschen Boden ein Gemenge von Wasserdampf und Luft eingeblasen wird, gekocht. Durch die Schwefelsäure wird das Kupfer in Gegenwart von Luft und Wasser in Sulfat übergeführt und durch das Wasser aufgelöst. Das Silber wird ausgewaschen, getrocknet, geschmolzen und in Barren gegossen. Der Feingehalt der letzteren beträgt 999 Tausendtheile.

Das ausgelaugte Röstgut enthält noch den gesammten Goldgehalt des Steins (10 Unzen per t), ferner 0,1240% Silber und 60% Kupfer in dem Zustande des Oxyds. Ferner enthält es Eisenoxyd, Bleisulfat und Wismuthsulfat. Man verschmilzt es mit goldhaltigem Pyrit sowie mit quarzigen Golderzen auf einen Stein mit 65% Kupfer, 10 bis 15 Unzen Gold (0,0311 bis 0,0467%) und 90 Unzen Silber in 1 t.

Der erhaltene Stein wird, wie erwähnt, in Flammöfen auf eine Legirung, welche das Gold und die Verunreinigungen des Steines enthält (Bottoms, Bodenkupfer), sowie auf einen weiteren goldarmen silberhaltigen Stein, Pimple Metal oder Finished Metal genannt,

verschmolzen. Die Arbeit besteht in einem Röstschmelzen, wie sie in England zur Herstellung des Best selected Copper ausgeführt wird. Man treibt die Oxydation der Schwefelmetalle hierbei soweit, dass bei der darauf folgenden Reaction auf 15 G.-Th. Stein 1 G.-Th. Bodenkupfer fällt. Das letztere enthält in 1 t 100 bis 200 Unzen (3 bis 6 kg) Gold und 300 Unzen (0,9330%) Silber. Je grösser die Menge der verunreinigenden Elemente in dem Bodenkupfer ist, um so mehr Gold kann es aufnehmen. Die Zusammensetzung desselben schwankt nach der Natur und Menge der im Stein enthaltenen Verunreinigungen. Beispielsweise ergab eine Analyse:

Cu	60,04 %	Zn	0,15
Pb	33,61	Au	0,54
As	0,44	Ag	1,35
Bi	0,40	S	1,68
Fe	0,08		

Der Stein (Finished Metal) enthält bei normalem Betriebe 90 bis 100 Unzen Silber (0,2800%) und nicht über 0,2 Unzen (0,0006%) Gold in der t sowie 77% Kupfer.

Derselbe wird in der nämlichen Weise wie das White Metal nach Ziervogel's Verfahren entsilbert. Der ausgelaugte Rückstand besteht im Wesentlichen aus Kupferoxyd und hält nicht über 10 Unzen Silber (0,0311%) in 1 t zurück. Derselbe wird, wie erwähnt, verkauft (an Petroleum-Raffinerien und Kupfervitriol-Fabriken).

Die Gewinnung des Goldes aus dem Bodenkupfer wird gegenwärtig geheim gehalten.

Früher wurde aus demselben zuerst das Blei in Flammöfen ausgesaigert; darauf wurde es einem oxydirenden Schmelzen unterworfen und nach Abzug der Schlacke in Granalienform gebracht. Die Granalien (mit 3 bis 4% Gold und 2% Silber) wurden zum Zwecke der Oxydation des Kupfers geröstet und dann in Bleigefässen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das Kupfer wurde hierbei aufgelöst, während Gold und Silber als Schlamm zurückblieben. Dieser Schlamm, welcher 40 bis 50% Gold und 20 bis 30% Silber enthielt, wurde in Graphittiegeln geschmolzen. Die erhaltene Legierung wurde der Goldscheidung unterworfen.

Man nimmt an, dass der geheime Prozess in einem Schmelzen des Bodenkupfers mit Pyriten besteht, wodurch der grössere Theil des Kupfers in einen Stein übergeführt wird, während ein goldreiches Kupfer zurückbleibt. Das letztere soll oxydierend geröstet und das entstandene Kupferoxyd durch Glätte verschlackt werden, so dass eine Gold-Silber-Legierung zurückbleibt.

Die Boston and Colorado Smelting works lagen vor der Verlegung derselben nach Argo bei Denver in Black Hawk, Gilpin, Co., Colorado.

Der Ziervogel-Prozess war daselbst mit dem Augustin-Prozess verbunden, indem ein Kupferstein (pimple metal), welcher 80% Kupfer, 20% Schwefel und 110 Unzen Silber sowie  $\frac{1}{2}$  Unze Gold in der t enthält, zuerst nach Ziervogels Verfahren geröstet und mit Wasser ausgelaugt, dann aber mit Kochsalz geröstet und mit Chlornatriumlauge behandelt wurde. Eine genaue Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in Egleston, Metallurgy of Silver, Gold and Mercury in the United States 1887.

#### Die Gewinnung des Silbers mit Hülfe von Cyankalium- bzw. Cyannatriumlauge.

Aus Chlorsilber sowohl wie aus gediegen Silber enthaltenden Erzen lässt sich das Silber mit Hülfe von Cyankalium- bzw. Cyannatriumlauge gewinnen. Aus den Laugen lässt es sich durch Zink, Blei oder Salzsäure fällen.

Auf der Chloride Point Mine, Utah, wird Silber aus Chlorsilber enthaltenden armen quarzigen Erzen mit Hülfe von Cyankaliumlauge gewonnen<sup>1)</sup>. Die Erze enthalten per t 18 bis 28 Unzen Silber und 50 c. bis 1 Dollar Gold. Dieselben werden durch Steinbrecher vorgebrochen, gewalzt und durch ein Sieb mit  $\frac{1}{4}$  zölligen Maschen gesiebt. Eine weitere Zerkleinerung ist nicht erforderlich, weil das Erz die Edelmetalle in Nähten und Klüften, welche der Cyankaliumlauge leicht zugänglich sind, enthält.

Die Laugebottiche sind aus Stahlblech hergestellt, besitzen je 20 Fuss Durchmesser und 8 Fuss Höhe und fassen je 100 t Erz. Der quarzige Character des letzteren und die Freiheit desselben von thonigen Bestandtheilen gestatten eine Höhe der Erzsicht in den Laugegefässen von 7 Fuss. Die zuerst angewendete Lauge enthält 0,5% Cyankalium. Dieselbe lässt man 10 Stunden auf den Erzen stehen und zieht sie dann mit einem Silbergehalte von 18 bis 20 Unzen in der t ab. Die nun folgende Lauge hat die nämliche Stärke wie die erste Lauge und bleibt 5 Tage, in manchen Fällen auch noch länger auf den Erzen stehen. Darauf wird das Laugen mit einer nur 0,25% Cyankalium enthaltenden Lauge fortgesetzt. Zum Schlusse wird mit Wasser ausgewaschen. Die Gesamtzeit des Auslaugens eines Bottichs beträgt 7 bis 10 Tage. Auf die t Erz werden  $2\frac{1}{2}$  bis 3 lbs Cyankalium verbraucht.

Die Ausfällung des Silbers (und Goldes) aus der Lauge geschieht durch Zinkspähne. Das ausgefällte Metall wird durch ein Sieb mit 10 Maschen auf den Längszoll gesiebt und dann getrocknet. Dasselbe enthält 800 bis 945 Tausendtheile Edelmetalle. Das Ausbringen an Edelmetallen beträgt 65 bis 77%.

Die Kosten des Verfahrens sind bei der leichten Löslichkeit des

---

<sup>1)</sup> Engin. and Min. Journ. 19. Novbr. 1898, S. 605.

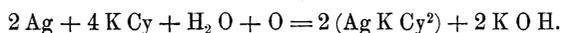
Chlorsilbers in Cyankaliumlauge gering. Im October 1898 betrug dieselben pro Unze Silber 23 C.

Zur Gewinnung des Silbers aus gediegen Silber enthaltenden Erzen mit Hilfe von Cyankaliumlauge ist ein Verfahren von M. Netto angegeben worden. Dasselbe besteht in dem Ausziehen des Silbers und des Goldes aus den Erzen durch verdünnte Cyankalium- bzw. Cyannatriumlösung, in dem Ausfällen des Silbers aus der Lösung durch Salzsäure als Chlorsilber, in der Ausfällung des hierbei in der Lösung verbliebenen Goldes durch den elektrischen Strom oder durch mit Zinkstaub gemengtes schwammförmiges Blei als Metall.

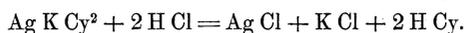
Die von den Niederschlägen getrennten Laugen werden durch Kochen mit Kalilauge bzw. mit kaustischer Soda oder mit Kalkmilch regeneriert. Wird zinkhaltiges Blei als Fällungsmittel angewendet, so verhindert der Zinkgehalt desselben die vollständige Regeneration der Lösefähigkeit. — Erze, deren Silber und Gold sich nur langsam und unvollständig in Cyankaliumlauge lösen, bedürfen einer vorgängigen chlorirenden Röstung. Hierbei bilden sich in Wasser lösliche Sulfate, welche der Ausfällung des Goldes durch den elektrischen Strom hinderlich sind und daher die Anwendung von zinkhaltigem Blei als Fällungsmittel bedingen. (Der Zusatz von Zink zu dem Blei ist im Interesse der beschleunigten Ausfällung des Goldes geboten.) In allen Fällen nimmt der Chlorsilber-Niederschlag Gold auf, welches bei der Verarbeitung desselben gewonnen wird. Bei Gegenwart von Kupfer in der Lösung wird stets Gold mit niedergeschlagen.

Nach Versuchen von Witter und Zuschlag<sup>1)</sup> wird aus Cyankaliumlösungen, gleichviel ob sie arm oder reich an Gold sind, bei Gegenwart von Silber und Kupfer stets Goldcyanür durch Salzsäure ausgefällt, und zwar umso mehr, je weniger Cyankalium vorhanden ist. Die Menge des ausfallenden bzw. des in Lösung bleibenden Goldes richtet sich hierbei nach der Menge der Cyanwasserstoffsäure, welche durch das Ansäuern der Lauge frei gemacht wird, da diese Säure Gold löst. Nach Witter und Zuschlag ist das Netto'sche Verfahren für Gold-Silber-Erze bzw. für die getrennte Gewinnung von Gold und Silber aus Cyankaliumlösungen nur dann anwendbar, wenn es sich um goldarme, jedoch cyankaliumreiche und kupferfreie Laugen handelt.

Die Auflösung des Silbers durch Cyankalium erfolgt nach der Gleichung<sup>2)</sup>:



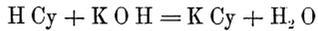
Für die Ausfällung des Silbers durch Salzsäure gilt die Gleichung:



Die Regeneration des Lösungsmittels soll nach der Gleichung

<sup>1)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1898, S. 25.

<sup>2)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1897, S. 356.



erfolgen.

Das Netto'sche Verfahren steht für goldfreie Erze in Anwendung zu Horcajo in Spanien<sup>1)</sup>, wo blei- und silberhaltige Schlämme von der Aufbereitung silberreicher Erze nach demselben verarbeitet werden. Diese Schlämme enthalten 14% Blei und 1200 g Silber per t. Dieselben werden zuerst einer chlorirenden Röstung unterworfen, wodurch eine vollständigere und schnellere Auslaugung des Silbers erreicht wird. Zu diesem Zwecke werden sie nach vorgängiger Trocknung und darauf folgender Zerkleinerung zu Pulver mit 5% Salz und 2% Pyrit gemengt in einem doppelheerdigen Flammofen von 5 m Länge des oberen und 3 m Länge des unteren Herdes bei einer Heerdbreite von 1,80 m bei Holzfeuerung geröstet. In 24 Stunden werden 3 t Erz durchgesetzt. Das Röstgut wird in Holzbottichen mit doppeltem Boden durch Cyankaliumlösung mit 0,3% Cyankaliumgehalt ausgelaugt. Zur Auslaugung von 1 kg Silber sind nach der Theorie 1,25 kg Cyankalium erforderlich, während in Wirklichkeit die doppelte Menge davon verbraucht wird. Nach sechstägigem Laugen ist das Silber bis auf 180 g per t Erz ausgelaugt. Dieser Rest, welcher wahrscheinlich sehr intim mit dem Schwefelblei verbunden ist, wird verloren gegeben.

Aus der Lauge wird das Silber in grossen Holzbottichen durch Salzsäure ausgefällt. Der Chlorsilber-Niederschlag setzt sich verhältnissmässig schnell auf dem Boden des Fällbottichs ab. Die über demselben stehende Flüssigkeit wird abdecantirt und in grosse Bottiche geleitet, in welchen sie zum Zwecke der Regeneration mit kaustischem Natron behandelt und dann von Neuem zum Auslaugen des Silbers benutzt wird.

Sobald sich auf dem Boden des Bottichs eine hinreichende Menge von Chlorsilber angesammelt hat, wird dasselbe in einen kleineren, mit einer Filterpresse in Verbindung stehenden Bottich abgelassen und in die Filterpresse gedrückt, wo die Feuchtigkeit bis auf 16 bis 20% entfernt wird. Im trockenen Zustande enthalten die Kuchen aus der Filterpresse 56% Silber. Ueber die weitere Verarbeitung derselben ist nichts gesagt.

Der Auslauge-Rückstand, welcher das Blei zum Theil als Sulfat enthält, lässt sich durch Aufbereitung an Blei anreichern und dann als bleihaltiges Material an Schmelzwerke verkaufen. Die Ausgaben für die Verarbeitung von 1 t Schlamm sind zu 24,90 pesetas angegeben, darunter für Zerkleinerung 1 p., Arbeit am Ofen 4,50, Salz 3,33, Pyrit 1,43, Brennstoff 5,70, Arbeit an den Bottichen 0,60, Cyankalium 6,19, Salzsäure 0,70, kaustische Soda 0,20, Aufsicht 0,25, Generalkosten 1 p. Auch auf den Werken von Hiendelaencina (Provinz Guadalajara) und auf Gruben der Herrerias (Provinz Almeria) soll das Verfahren günstige Ergebnisse geliefert haben. Ein definitives Urtheil über die Vortheile des Verfahrens lässt sich zur Zeit noch nicht fällen.

<sup>1)</sup> Revue univers. des Mines etc. 1899. Tome XLV No. 2, p. 125.

### III. Die Gewinnung des Silbers auf elektro- metallurgischem Wege.

Auf elektrometallurgischem Wege gewinnt man das Silber zur Zeit nur aus Legierungen desselben und zwar nur auf nassem Wege.

Bei der Gewinnung des Silbers aus Kupfer-Silber-Legierungen, Blei-Silber-Legierungen und Zink-Silber-Legierungen erhält man das Metall im Anodenschlamm, während es bei der Elektrolyse von Gold-Silberlegierungen (der Goldscheidung) an der Kathode niedergeschlagen wird.

Die Gewinnung des Silbers aus Kupfer-Silber-Legierungen.

Die Elektrolyse der Kupfer-Silber-Legierungen ist bereits beim Kupfer ausführlich dargelegt worden (siehe Seite 356), so dass hier nur noch die Verarbeitung der silberhaltigen Anodenschlämme zu betrachten ist.

Die Verarbeitung der silberhaltigen Anodenschlämme von der elektrolytischen Scheidung des Silbers und Kupfers.

Die Anodenschlämme von der Elektrolyse des silberhaltigen Kupfers enthalten bis 55% Silber und bis 1,3% Gold. Ausserdem enthalten sie Kupfer, Kupferoxyd, Sulfide und Sulfate von Blei, Wismuth und Zinn, freien Schwefel, basische Arseniate und Antimoniate von Eisen und Blei sowie anderweite Verbindungen von Arsen, Antimon, Selen und Tellur. Die Zusammensetzung des Anodenschlammes von Anaconda (Montana) ergibt sich aus den nachstehenden beiden Analysen<sup>1)</sup>:

	I.	II.
Silber	53,894 %	55,150 %
Gold	0,2959 -	0,198 -
Kupfer	11,010 -	13,820 -
Blei	0,910 -	2,070 -
Wismuth	3,930 -	0,340 -
Antimon	6,250 -	2,440 -
Arsen	2,107 -	1,090 -
Selen	0,394 -	0,718 -
Tellur	1,174 -	0,892 -
Eisen		0,800 -
Schwefelsäure	5,268 -	10,680 -
Hydratwasser	2,365 -	2,604 -

Die Verarbeitung der Anodenschlämme geschieht auf den Werken, auf welchen gleichzeitig Blei hergestellt wird, durch die Bindung des

<sup>1)</sup> Ed. Keller, Journ. Americ. Chemic. Soc. Vol. XIX, 1897, No. 10.

Silbers an Blei durch Verschmelzen der Schlämme mit bleiischen Vorschlägen oder durch Eintränken derselben in das Bleibad eines Treibofens und durch Abtreiben des Bleis vom Silber.

Auf solchen Anstalten, welche kein Blei gewinnen, hat man nasse oder elektrometallurgische Prozesse eingeführt. Das zuerst eingeführte, gegenwärtig aber wohl kaum noch benutzte Verfahren dieser Art besteht in der Behandlung der Schlämme mit heisser, concentrirter Schwefelsäure, wodurch Silber und Kupfer in Lösung gebracht werden, während etwa vorhandenes Gold im Rückstand verbleibt. Aus der Lösung wird das Silber durch Kupfer ausgefällt.

Ein zweites (z. B. in Anaconda angewendetes) Verfahren besteht darin, die Schlämme in mit Bleiblech ausgefütterten Bottichen mit verdünnter Schwefelsäure unter Zuführung von Luft und Wasserdampf (mit Hilfe eines Körting'schen Injectors) zu kochen. Das Kupfer wird hierbei oxydirt und als Sulfat in Lösung gebracht, während Silber und Gold zurückbleiben. Der so erhaltene kupferfreie Schlamm wird nach vorgängigem Auswaschen auf einem Filter und Trocknen mit Soda gemengt in kleinen Flammöfen geschmolzen und dann der eigentlichen Goldscheidung unterworfen. Bei diesem Verfahren sind erhebliche Silberverluste nicht zu vermeiden. Barnett<sup>1)</sup> schlägt deshalb vor, nach der Auflösung des Kupfers durch kochende concentr. Schwefelsäure 75 % des Silbergehaltes des Rückstandes in Lösung zu bringen und dasselbe durch Kupfer auszufällen. Der nun  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Silbergehaltes und das gesammte Gold enthaltende Rückstand soll auf eine Gold-Silber-Legirung verschmolzen werden.

Zur Zeit soll man<sup>2)</sup> in Anaconda den Silberschlamm aus dem Kochgefäße auf ein Filter bringen, mit heissem Wasser auswaschen und dann in einem zweiten Kochgefäße aus demselben Arsen, Antimon und den Rest von Kupfer entfernen. Er wird darauf auf einem zweiten Filter wieder ausgewaschen, in gusseisernen Pfannen getrocknet, mit etwas Soda gemengt und in Einsätzen von je 2 t so schnell als möglich in einem Flammofen bei Holzfeuerung eingeschmolzen. Die in Formen gegossenen Blöcke werden der Goldscheidung mit Schwefelsäure unterworfen.

Nach dem Verfahren von Moebius wird der getrocknete Schlamm geschmolzen und in die Form von Anodenplatten gegossen. Die letzteren werden in ein Bad eingehängt, in welchem sich als Kathoden Kupferplatten befinden, während als Elektrolyt eine angesäuerte Lösung von Kupfernitrat oder, bei geringem Silbergehalte, von Kupfersulfat dient. Durch einen Strom von geringer elektromotorischer Kraft wird das Kupfer in Lösung gebracht und an der Kathode niedergeschlagen, während Silber, Gold und Platin als Anodenschlamm niederfallen. Dieser Schlamm wird

<sup>1)</sup> Peters, l. c., p. 695.

<sup>2)</sup> Collins, l. c., p. 334.

geschmolzen und dann der Goldscheidung nach dem elektrolytischen Verfahren von Moebius unterworfen.

Thofehrn schmilzt den Anodenschlamm zur Entfernung von Blei, Arsen und den sonstigen Verunreinigungen ausser Kupfer in einem kleinen Flammofen mit einem Heerd aus Magnesia-Ziegeln, giesst die erhaltene Kupfer-Silber-Legirung in die Form von Anodenplatten und unterwirft sie der Elektrolyse. Der nun fallende silberreiche Schlamm wird in der oben angegebenen Weise mit heisser concentrirter Schwefelsäure behandelt. Für dieses Verfahren sollen Schlämme mit nur 1 bis 6% Silber und 25% Kupfer und mehr am meisten geeignet sein.

Nach einem in Baltimore eingeführten Verfahren (Cabell-Whitehead-Prozess<sup>1)</sup> wird der Schlamm mit Silbersulfatlösung und verdünnter Schwefelsäure gekocht. Hiedurch wird das Kupfer aufgelöst, während eine äquivalente Menge Silber niedergeschlagen wird. Das kupferfreie Silber wird geschmolzen und in Barrenform gebracht.

#### Die Gewinnung des Silbers aus Blei-Silber-Legirungen.

Ueber die Zerlegung von silberhaltigem Blei (Werkblei) durch die Elektrolyse sind von Hampe<sup>2)</sup> Versuche gemacht worden. Die Anode bestand aus Werkblei, die Kathode aus Walzblei. Als Elektrolyt diente eine Bleizuckerlösung, welche im Liter 77,92 g Blei und etwa 4% Eisessig enthielt. Den elektrischen Strom lieferten zwei hintereinander geschaltete Ballonelemente nach Meidinger-Pinkus. In 456 Stunden wurden 680 g Blei gefällt. Die Stromstärke betrug 0,75 Ampère. Die gesammte Anodenoberfläche war 0,039 qm. Die Stromdichte betrug 19 Ampère pro Quadratmeter. An Anodenschlamm wurden 11 g gewonnen.

Die Zusammensetzung des Werkbleis, des niedergeschlagenen Bleis und des Anodenschlammes ergeben sich aus den nachstehenden Analysen:

	Werkblei	Elektrolytisch gefälltes Blei	Anoden- schlamm
Pb	98,79767	99,99297	23,97
Bi	0,00376	0,00305	11,20
Cu	0,37108	0,00060	14,44
Sb	0,55641	0,00099	29,70
Ag	0,25400	—	18,435
Fe	0,00575	0,00041	Spur
Ni	0,00730	—	0,090
Zn	0,00271	0,00198	1,80
S	0,00132	—	—

<sup>1)</sup> The Mineral Industry. Vol. II, p. 281.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für das Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen im Preussischen Staate. 1882. S. 81.

Das Verfahren der Zerlegung im Grossen ist von Keith angegeben worden und stand zu Rome im Staate New-York in Anwendung. Das Werkblei wurde in einem Flammofen eingeschmolzen und in 4 kg schwere Platten von 0,61 m Länge, 0,152 m Breite und 0,0032 m Dicke gegossen. Diese Platten wurden in Musselinsäcke eingehüllt und bildeten die Anoden des durch eine Dynamomaschine erzeugten Stromes. Als Elektrolyt diente eine durch Auflösen von Bleisulfat in Natriumacetat dargestellte Flüssigkeit. Die Zersetzungszellen waren cylindrische Bottiche von 1,83 m Durchmesser und 1 m Tiefe. Die Kathoden stellten concentrisch in diese Bottiche hineingestellte Cylinder aus Messingblech dar. Die Durchmesser der einzelnen Cylinder nahmen von 1,828 m beim äussersten Cylinder bis auf 0,61 m beim innersten Cylinder ab. Die Entfernung der einzelnen Cylinder von einander betrug 5 cm.

Die Werkbleiplatten wurden in der Zahl von 276 in concentrischen Ringen an den Anodenrahmen angehängt. Derselbe bestand aus einer aus Kupfer hergestellten Nabe mit 6 radialen Armen, an welchen in gewissen Entfernungen mit Hülfe von Messingplatten und Messinghaken die gedachten Bleiplatten befestigt wurden. Der Anodenrahmen wurde mit Hülfe eines Fahrkrahnes so über die als Kathoden dienenden Messing-Cylinder gesenkt, dass jede Bleiplatte zwischen je zwei Messingkathoden schwebte.

Die als Elektrolyt dienende Flüssigkeit wurde durch eine Holzröhrenleitung von unten in die Bottiche geführt und floss am oberen Rande derselben ab, von wo sie zuerst in einen Sammelbehälter und dann in einen Druckbehälter gelangte, in welchem letzteren sie durch eine kupferne Dampfschlange auf 38° C. erwärmt und dann den einzelnen Bottichen wieder zugeführt wurde. Auf diese Weise wurde ein stetiger Umlauf der Flüssigkeit, welcher ein Haupterforderniss für das Gelingen des Processes bildete, erzielt.

Der elektrische Strom ging durch ein Rohr bis zur Mitte des ersten Bottichs, von dort nach der Seite desselben und an dieser herab nach dem nächsten Bottich, welcher wieder in der nämlichen Weise durchflossen wurde. Von hier aus wanderte er der Reihe nach durch sämtliche Bottiche, deren Zahl 30 betrug. Die elektromotorische Kraft des Stromes betrug  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Volt, die Stromstärke 1000 Ampère. Die Stromdichte betrug, bei einer Grösse der Anodenoberfläche in einem Bade von 51,316 qm, 20 Ampère pro qm. In der Stunde wurden 4 kg Blei auf der Kathode jedes Bottichs niedergeschlagen, so dass die Verarbeitung einer t Werkblei  $10 \times 24$  Stunden = 10 Tage erforderte. Das Blei schlug sich dendritisch an den Kathoden nieder und wuchs allmählich zu den Anoden herüber. Um zu verhindern, dass durch diese Dendriten eine metallische Verbindung zwischen Anoden und Kathoden hergestellt wurde, war das Anodengestell so eingerichtet, dass es gedreht werden konnte. Bei der Drehung wurden die Bleikristalle durch besondere Schaber abgeschabt und sammelten sich auf dem Boden

des Bottichs an. Das Silber und Gold blieben in den Musselinsäcken. Der in den letzteren verbliebene Rückstand wurde mit Salpeter in Tiegeln geschmolzen, auf deren Boden sich die Edelmetalle als König ansammelten.

Ein ähnlicher Prozess ist in der neuesten Zeit von Tommasi angegeben worden<sup>1)</sup>. Derselbe wendet als Electrolyt ein Doppelsalz von Blei- und Natrium-Acetat oder Kalium-Acetat mit einem geheim gehaltenen Zusatz an. Die Kathode bildet eine rotirende Scheibe von Aluminium-Bronze oder von vernickeltem Eisen von 3 m Durchmesser, 2 cm Dicke und macht 1 bis 2 Umdrehungen in der Minute. Die Anoden sind halbkreisförmig und bestehen aus 2 Segmenten von je 5 cm Dicke. Das Blei hängt sich an der Kathode in Schwammform an und wird, sobald der Niederschlag die gewünschte Stärke erreicht hat, durch feststehende Schaber entfernt. Dasselbe wird auf einem Sieb mit Wasser ausgewaschen und dann in einer hydraulischen Presse gepresst, worauf es mit 2 bis 3% Holzkohle in Tiegeln geschmolzen wird. Der Anodenschlamm wird gewaschen, getrocknet und dann mit Salpeter und Borax geschmolzen. Das aus der hydraulischen Presse abfließende Wasser und das Waschwasser werden auf 30° B. eingedampft und dann den Bädern zugeführt.

Von der Einführung dieses Verfahrens im Grossen ist nichts bekannt geworden.

Die elektrolytische Scheidung von Blei und Silber steht der Scheidung auf trockenem Wege mit Hülfe von Zink nach und ist deshalb nicht zur definitiven Einführung gelangt. Es ist zu bedenken, dass die elektrolytische Scheidung langsam verläuft, dass ein vorgängiges Umschmelzen des Werkbleis und ein Zusammenschmelzen des elektrolytisch niedergeschlagenen Bleis erforderlich ist, dass die Verarbeitung des die Edelmetalle enthaltenden Rückstandes schwierig ist, dass Verluste an Lauge unvermeidlich sind und dass die durch das Auswaschen des Bleis verdünnte Lauge auf die erforderliche Concentration eingedampft werden muss.

#### Die Gewinnung des Silbers aus Zink-Silber-Legierungen.

Die Elektrolyse von Zink-Silber-Legierungen ist zuerst auf der Hütte zu Hoboken bei Antwerpen unter Anwendung rotirender Kathoden ausgeführt worden. Als Material diente die bei der Entsilberung des Bleis durch aluminiumhaltiges Zink nach dem Roessler-Edelmann'schen Verfahren erhaltene Zink-Silber-Legierung. Das Verfahren ist jedoch, da es keine wirtschaftlichen Vortheile gewährte, mit der Aluminiumzink-Entsilberung wieder aufgegeben worden.

Mit besseren Ergebnissen ist die Elektrolyse der Zink-Silber-Legierungen von der Entsilberung des Werkbleis durch Aluminium-Zink später

---

<sup>1)</sup> Comptes Rendus. Vol. CXXII. p. 1476. — Eng. and Min. Journ. vom 29. August 1896.

durch Hasse auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz durchgeführt worden<sup>2)</sup>. Das Verfahren von Hasse besteht in der Elektrolyse der Zink-Silber-Legirung unter Gewinnung von Zink und silberhaltigen Anodenschlamm und in der Zugutemachung der letzteren auf Silber nach dem unten dargelegten Patent Hasse.

Bei der Entsilberung des Werkbleis nach dem Roessler-Edelmann-Verfahren verwendet man, wie früher angegeben, Zink, welchem eine geringe Menge Aluminium zugesetzt ist.

Das Aluminium verhindert den Uebergang von Oxyden in die sich abscheidende Blei-Zink-Silber-Legirung, so dass sich aus der letzteren das Blei durch einen einfachen Saigerprozess bis auf wenige Prozente abscheiden lässt.

Die Bedingungen für die Gewinnung einer oxydfreien Legirung sind ein vorgängiges sorgfältiges Raffinieren des silberhaltigen Bleis und ein möglichst schnelles Einrühren des Zinks in das Werkblei in einer solchen Weise, dass dabei die Oberfläche des Metallbades nicht durchbrochen wird.

Das Einrühren ist bereits bei der Zinkentsilberung (s. Seite 684) beschrieben worden. Das hierbei erhaltene Legirungsgemisch, aus Blei, Zink und Silber bestehend, wird zur Entfernung des Bleis der Saigerung unterworfen. Die gesaigerte Legirung enthält durchschnittlich 10 bis 12 % Silber. Nach Roeber ist diese Legirung zusammengesetzt wie folgt:

Ag	11,32
Pb	3,13
Cu	6,16
Fe	0,24
Ni	0,51
As } Sb }	Spuren
Zn	78,64

(Der Zink-Verbrauch bei der Entsilberung beträgt 1,1 %.)

Die Zink-Silber-Legirung wird in Anodenplatten von 1 cm Stärke und 20 bis 30 kg Gewicht gegossen und dann der Elektrolyse unterworfen. Als Elektrolyt dient eine Zinksulfatlösung; als Kathoden werden dünne Häute von Elektrolyt-Zink benutzt. Die Bäder sind mit Bleiblech ausgeschlagene Kästen von Kiefernholz von 750 mm Länge, 600 mm Breite und 700 mm Tiefe. Sie sind in zwei Batterien (zu je 4) terrassenförmig aufgestellt. Jedes Bad enthält 6 Anoden und 5 Kathoden in Abständen von je 5 cm. Der Strom wird durch eine Schuckert'sche Dynamomaschine von 320 Ampère und 15 Volt geliefert. Die Elektrolyse erfolgt bei einer Stromdichte von 80 bis 90 Ampère auf 1 qm Kathodenfläche und bei einer Badspannung von 1,25 bis 1,45 Volt. Die Hauptbedingung für die Ver-

<sup>2)</sup> Zeitschr. für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im Preuss. Staate. 1897. XLV. Jahrgang. S. 322.

meidung der Schwammbildung ist die Anwendung eines reinen, besonders von gelöstem Kupfer, Arsen und Eisen freien Elektrolyten. In mässiger Menge in demselben suspendirte Theile von ausgefällten Metallen, z. B. von Eisen, sollen wenig oder gar nicht schädlich einwirken.

Die Reinigung des Elektrolyten wird dadurch erzielt, dass man denselben über am Ende einer jeden Batterie angebrachte Treppen in einer dünnen Schicht herabfliessen lässt und ihn erst dann in den Sammelkasten führt. Auf diesen Treppen liegen Abfälle von Zinkblech. Die oberste und unterste Stufe der Treppen bilden kleine Behälter, in welchen sich Zinkoxyd befindet. Durch das Herabfliessen auf der Treppe wird der Elektrolyt mit der Luft in vielfache Berührung gebracht und eine höhere Oxydation gewisser Bestandtheile desselben (Eisenoxydulsalze) bewirkt, während durch das Zink bzw. Zinkoxyd die schädlichen Bestandtheile ausgefällt werden. Zugleich wird der Elektrolyt durch Aufnahme von Zinkoxyd schwach basisch. Durch die Reinigung des Elektrolyten, das Circulirenlassen desselben und die Ausführung der Elektrolyse bei einer Temperatur von 15 bis 20° C. wird bei der gedachten Stromdichte und Stromspannung die Bildung von schwammförmigem Zink vollständig vermieden.

Die beste Dichte des Elektrolyten ist 1,40 bis 1,60° B. Derselbe wird neutral oder schwach basisch gehalten, da bei Anwendung eines sauren Elektrolyten sehr bald die Bildung von schwammförmigem Zink eintritt. Bei Anwendung des Hermann'schen Elektrolyten (Doppelsalze von Zinksulfat und Natrium- bzw. Magnesium- und Ammoniumsulfat) zeigte die Lauge zwar eine bessere Leitungsfähigkeit für den Strom, indess fiel das Zink bei Zunahme der Verunreinigungen derselben schwammförmig aus.

Beim Erwärmen der Zinksulfatlauge auf 60° fiel das Zink sehr porös aus und gab beim Umschmelzen zu erheblichen Verlusten Anlass. Eine Abkühlung des Elektrolyten auf 8° C. blieb ohne Einfluss auf den Gang der Elektrolyse.

Die Anoden hängen 4 bis 6 Tage in den Bädern, die Kathoden 3 bis 4 Tage. Die letzteren werden, wenn das Zink frei von Eisen sein soll, in Graphittiegeln, andernfalls in Eisenkesseln umgeschmolzen und in Platten von 4 kg Gewicht gegossen.

Die Anodenschlämme werden in Zeiträumen von 8 bis 14 Tagen aus den Bädern entfernt. Sie sammeln sich am Boden der Zellen in einem Raume an, dessen Flüssigkeit am Laugenumlauf nicht Theil nimmt. Sie enthalten ausser Silber noch Blei, Kupfer, Zink und Zinkoxyd. Nach der Entfernung der beiden letzteren Körper mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure beträgt der Silbergehalt der Schlämme 30 bis 60%.

Die Anodenschlämme werden nach dem Patent Hasse (D. R. P. No. 91899) verarbeitet. Das Verfahren von Hasse beruht auf der That- sache, dass die Sulfate der unedlen Metalle (ausser Blei- und Wismuth- sulfat) bei Rothglut ihre Schwefelsäure an metallisches Silber abgeben

und dasselbe in Sulfat verwandeln. In der Kälte dagegen wird das Silber aus der Lösung seines Sulfats durch die nämlichen unedlen Metalle ausgefällt. Der Hasse'sche Patent-Anspruch lautet: „Verfahren zur Auslaugung des Silbers aus silberhaltigen Anodenschlämmen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schlämme, wenn sie Schwefelsäure oder schwefelsaure Metallsalze in genügender Menge enthalten, für sich allein, sonst aber unter Zusatz solcher Salze oder auch von Schwefelsäure glüht und das entstehende Silbersulfat auslaugt“.

Die Anodenschlämme werden im vorliegenden Falle mit minderwerthigem Zinkvitriol aus dem eigenen Betriebe geglüht. Derselbe wird den Schlämmen in Gestalt einer heissen concentrirten Lösung zugesetzt. Die Menge desselben beträgt im festen Zustande  $\frac{1}{4}$  vom Gewichte der Schlämme. Das Glühen wird in einem kleinen Fortschaufelungssofen ausgeführt. In demselben soll das Silber in Sulfat und das Kupfer in Oxyd verwandelt werden (welches letztere durch verdünnte Schwefelsäure ausgelaugt werden soll).

Aus den geglühten Schlämmen wird das Silbersulfat durch heisses Wasser in zwei untereinander gestellten Holzbottichen ausgelaugt. Die Schlämme befinden sich in Säcken aus Nesselstoff, welche in die Holzbottiche eingehängt sind. Der Sack mit frischen Schlämmen wird zuerst in den unteren Bottich eingehängt, um die in denselben einfließende Silberlauge zu sättigen, und dann in den oberen Bottich gebracht, wo die Schlämme mit frischem Wasser in Berührung kommen und an Silber nahezu erschöpft werden.

Das Ausfällen des Silbers aus der Lauge geschieht in Holzbottichen durch Eisen. Das ausgefällte Silber wird in einer Filterpresse ausgewaschen, darauf in einer hydraulischen Presse in Kuchenform gebracht, getrocknet und schliesslich im Feinbrennofen eingeschmolzen. Der ganze Prozess der Silbergewinnung aus den Schlämmen erfordert bis zum Einschmelzen des Silbers 24 bis 36 Stunden.

Die entsilberten Schlämme werden zur Auflösung des Kupfers mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Der hauptsächlich aus Blei und Silber bestehende Rückstand wird beim Abtreiben von silberhaltigem Blei eingetränkt.

Aus der Kupferlauge wird das Kupfer durch Eisen niedergeschlagen.

Nach den Betriebsergebnissen der letzten Jahre hat sich die Anlage in Friedrichshütte als rentabel erwiesen. Gleichzeitig hat sich aber auch herausgestellt, dass die Gewinnung von Elektrolytzink allein ohne die gleichzeitige Gewinnung von anderen Metallen nicht lohnend ist.

# Gold.

## Physikalische Eigenschaften.

Das Gold besitzt eine charakteristische gelbe Farbe (Goldgelb). Dieselbe ist um so heller, je mehr Silber es enthält. In feiner Vertheilung und in dünnen Blättchen ändert sich diese Farbe in roth, blau und grün. So erscheint das fein vertheilte Gold im Rubinglas und Goldpurpur dunkelroth, während dünne Goldblättchen im durchfallenden Lichte grün erscheinen.

Das Gold krystallisirt im regulären System. Der Bruch desselben ist hakig. Es ist weicher als das Silber, besitzt dagegen nahezu die Festigkeit dieses Metalles. Es ist das ductilste von allen Metallen. Beispielsweise gelang es Réaumur, einen Goldüberzug auf 0,00000218 mm Dicke auszudehnen. Durch geringe Beimengungen anderer Metalle, besonders auch durch Blei, wird die Ductilität stark vermindert.

Das spec. Gewicht des Goldes beträgt nach G. Rose bei einer Temperatur von 17,4° C. 19,30 bis 19,33, wenn es geschmolzen und gegossen ist, 19,33 bis 19,34, wenn es gepresst ist, 19,55 bis 20,72, wenn es mit Eisenvitriol gefällt ist.

Der Schmelzpunkt des Goldes wird zwischen 1037° (Becquerel) und 1240° (Riemsdyck) angegeben. Violle fand ihn (1879) zu 1035°. Nach den neuesten Ermittlungen von Daniel Berthelot liegt er bei 1064°. (The Engin. and Min. Journ. 19. März 1898. — Compt. rend. 1895. Heft 5 u. 6).

In starker Hitze verflüchtigt sich das Gold in der Gestalt eines röthlichen Dampfes. Nach Elsner verflüchtigte sich reines Gold, welches auf Porzellanscherben gestrichen und eingebrannt war, vollständig im Feuer (2500 bis 3000°) des Porzellan-Gutofens. Die Flüchtigkeit des Goldes wird durch die Anwesenheit fremder Metalle erhöht. So betrug nach Napier der Goldverlust beim Erhitzen mit 12 % Kupfer zur Schmelzhitze 0,234 %, mit 10 % Kupfer in grösserer Hitze 0,21 %, in stärkster Hitze 0,8 %.

Nach Untersuchungen von T. Kirke Rose<sup>1)</sup> fand die grösste Verflüchtigung bei Gold-Tellur-Legierungen statt, indem bei 1245° aus Gold-Tellur-Legierungen mit nur 5 % Tellur in der Stunde 1,65 bis 3,95 % Gold verflüchtigt wurden. Aus Legierungen mit 5 % Antimon oder 5 % Quecksilber wurden bei 1245° 0,2 % Gold in der Stunde verflüchtigt. Blei und Platin begünstigten die Verflüchtigung von Gold in geringem Maasse; in grösserem Maasse wirkten Kupfer und Zink auf die Verflüchtigung desselben ein. Nach Hellot<sup>2)</sup> soll beim Erhitzen einer aus 1 Th. Gold und 7 Th. Zink bestehenden Legierung an der Luft das gesammte Gold verflüchtigt werden.

Beim Erhitzen von Gold allein ist die Verflüchtigung desselben bei 1250° viermal so gross als bei 1100°; bei 1075° ist dieselbe unbedeutend und bei 1045° wahrscheinlich gleich Null.

Die Verflüchtigung wird durch Erhitzen des Goldes in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd in hohem Maasse begünstigt<sup>3)</sup>.

Das Gold hat die Eigenschaft, im dichten Zustande beim Erhitzen zur Rothglut, im schwammförmigen Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur Gase zu absorbiren. So absorbirten nach Graham zur Rothglut erhitzte Goldröllchen 0,48 Vol.-Prozente Wasserstoff, 0,29 Vol.-Prozente Kohlenoxydgas, 0,16 Vol.-Prozente Kohlensäure, 0,19 bis 0,24 Vol.-Prozente Gas (hauptsächlich Stickstoff) aus der Luft. Schwammförmiges Gold, welches durch Oxalsäure gefällt war, entliess beim Erhitzen bis zur Rothglut 0,704 Vol.-Prozente Gase, welche aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und wenig Sauerstoff bestanden.

Das Wärmeleitungsvermögen des Goldes wird, wenn das Wärmeleitungsvermögen des Silbers zu 100 angenommen wird, zwischen 53,2 und 103 angegeben. (Nach Despretz 103, Calvert und Johnson 98, Wiedemann und Franz 60.)

Die spezifische Wärme des Goldes ist zwischen 0,0298 (Dulong und Petit) und 0,03244 (Regnault) ermittelt.

Das Leitungsvermögen für Elektrizität ist nach Matthiessen bei 21,8° = 73, wenn das Leitungsvermögen des Silbers bei 0° zu 100 angenommen wird. Nach anderen Quellen beträgt dasselbe 76,7. (Roberts-Austen. Introduction to the Study of Metallurgy. p. 58.)

Den Einfluss fremder Beimengungen auf die physikalischen Eigenschaften des Goldes anlangend, so ist hervorzuheben, dass Blei, Wismuth, Cadmium, Antimon, Arsen und Zinn das Gold schon in sehr geringer Beimengung spröde machen.  $\frac{1}{2000}$  Blei, Wismuth oder Zinn machen das Gold schon brüchig. Antimon benimmt dem Golde nach Hatchett schon bei 0,00032 % seine Dehnbarkeit. Auch Tellur macht das Gold spröde.

<sup>1)</sup> The Metallurgy of Gold by T. Kirke Rose. p. 5.

<sup>2)</sup> l. c. p. 8.

<sup>3)</sup> l. c. p. 5.

Zink macht das Gold gleichfalls spröde. Enthält das Gold gleichzeitig auch Silber und Kupfer, so schadet eine Beimengung von 5 bis 7 % Zink der Dehnbarkeit des Goldes noch nicht. Platin vermindert die Ductilität des Goldes erst, wenn es demselben in grosser Menge (über  $\frac{1}{2}$ ) beigemischt ist. Osmium und Iridium legiren sich in Folge ihrer hohen Schmelztemperatur nicht mit dem Golde, sondern bleiben als Körner in der geschmolzenen Masse, welche in Folge ihrer grossen Härte die Bearbeitung des Goldes beeinträchtigen.

### **Die für die Gewinnung des Goldes wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles.**

Das Gold oxydirt sich weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in der Glühhitze. Seine Oxydationsstufen, deren es zwei (Goldoxydul,  $\text{Au}_2\text{O}$  und Goldoxyd,  $\text{Au}_2\text{O}_3$ ) giebt, sind noch wenig bekannt.

Es löst sich weder in Schwefelsäure noch in Salpetersäure, noch in Salzsäure auf. Dagegen ist es auflöslich in Flüssigkeiten, welche Chlor und Brom enthalten, in Lösungen von Natriumthiosulfat, Calciumthiosulfat, Natriumkupferthiosulfat, von Cyanverbindungen (besonders in Cyankalium) und bei  $100^\circ$  in geringer Menge in Eisen- und Kupferoxydsalzen beim Vorhandensein von Alkalicarbonaten und von Kohlensäure im Ueberschuss.

Das trockene Chlorgas greift geschmolzenes Gold nicht an, wohl aber Blattgold bei  $300^\circ$  und pulverförmiges Gold bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Gold löst sich dagegen leicht in Flüssigkeiten, welche Chlor enthalten (Chlorwasser) oder Chlor erzeugen, wie z. B. Königswasser, Gemische von Salzsäure mit Chromsäure, Antimonsäure, Hyperoxyden, Nitraten, Gemische von Salpetersäure mit Salmiak oder Chlornatrium.

Es wird hierbei Goldchlorid,  $\text{AuCl}_3$ , gebildet.

Das Brom wirkt ähnlich auf das Gold ein wie das Chlor, nur ist die Einwirkung eine langsamere.

Trockenes Jod greift das Gold nur im nascirenden Zustande an. Wässriges Jod greift es an, wenn es mit Gold in einem geschlossenen Rohr auf  $50^\circ$  erhitzt wird. Aetherische Lösungen des Jods wirken schon im Sonnenlichte auf das Gold ein. Die Wirkung derselben erhöht sich erheblich bei gesteigerter Temperatur und vermehrtem Druck. Durch eine wässrige Lösung von Jodwasserstoffsäure wird es nicht angegriffen, wohl aber durch eine ätherische Lösung derselben sowie durch eine bis  $300^\circ$  erhitzte Mischung von Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

Nach Nicklès<sup>1)</sup> wird das Gold durch leicht zersetzbare Perchloride,

<sup>1)</sup> Ann. Ch. Phys. Vol. X. p. 318.

Perbromide und Perjodide der unedlen Metalle angegriffen. Die höheren Chloride und Bromide von Mangan und Kobalt wirken sehr kräftig auf dasselbe ein. Eisenbromid greift das Gold bei 50° und auch im Sonnenlicht an, während Eisenchlorid sich indifferent verhält. Eisenjodid greift das Gold unter Bildung von Goldjodid an.

Die Thiosulfate von Calcium, Natrium, Kalium und Magnesium lösen metallisches Gold unter Bildung von Doppelsalzen auf. Beispielsweise bildet Natriumthiosulfat das Doppelsalz  $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Au}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Nach Russel lösten 1000 ccm Natriumthiosulfatlösung der verschiedensten Concentration 0,002 g Gold auf. Aehnlich stellt sich das Lösungsvermögen der Calcium- und Magnesiumthiosulfatlösungen. Nur die Kaliumthiosulfatlösung hat eine geringere Lösungsfähigkeit. Die Lösungsfähigkeit von Natriumkupferthiosulfatlösungen für Gold ist die nämliche wie die der Natriumthiosulfatlösungen (Russel).

Durch Cyankalium und Cyannatrium wird das Gold als Doppelsalz in Lösung gebracht, durch Cyankalium beispielsweise als Kalium-Goldcyanür ( $\text{KAuCy}_2$ ).

Das Gold ist in seinen Lösungen nur sehr schwach gebunden und wird deshalb durch eine ganze Reihe von Körpern aus denselben ausgeschieden, wie durch Phosphor, Schweflige Säure, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Stickoxydgas, Salpetrige Säure und deren Salze, Arsenige Säure, Antimonchlorür, Quecksilber, Silber, Palladium, Platin, unedle Metalle, Kohle, Eisenoxydulsalze, Zinnchlorür und viele organische Verbindungen, z. B. Oxalsäure, Zucker, alkalisch gemachten Zuckersyrup. Sulfide (Pyrit, Kupfersulfid, Zinkblende, Zinnober, Antimonglanz, Schwefelnatrium) schlagen aus Goldchloridlösungen Gold metallisch nieder. Aus Kalium- und Natrium-Goldcyanürlösungen wird das Gold durch Alkalimetalle, Aluminium und Zink metallisch ausgefällt. Schliesslich wird es durch den elektrischen Strom aus seinen Lösungen ausgeschieden.

Bei der Goldgewinnung wendet man zum Niederschlagen des Goldes aus Lösungen Eisenoxydulsalze (Eisenvitriol, Eisenchlorür), Holzkohle, Schwefelwasserstoff und Sulfide, sowie aus verdünnten Cyangoldlösungen Zink und den elektrischen Strom an.

#### Von den Verbindungen des Goldes mit Chlor

sind das Monochlorid, das Dichlorid und das Trichlorid anzuführen.

Das Gold-Monochlorid oder Goldchlorür  $\text{AuCl}$  stellt ein citronengelbes amorphes Pulver dar. Man erhält dasselbe durch Erhitzen des Goldtrichlorids auf 185°. Beim Erhitzen über 200° beginnt es sich in Gold und Chlor zu zerlegen. Die Zerlegung ist bei 230° vollständig.

Durch Wasser wird es in Gold und Goldtrichlorid zerlegt.

Das Gold-Dichlorid  $\text{AuCl}_2$  soll nach Thomson als eine dunkelrothe Masse durch Erhitzen von fein zertheiltem Gold in einem Chlorstrom

auf  $140^{\circ}$  bis  $170^{\circ}$  erhalten werden. In Berührung mit Wasser soll es in Gold und Goldchlorid zerfallen. Nach Krüss und Lindet soll diese Verbindung nicht existiren, sondern nur ein Gemenge von Goldchlorür und Goldchlorid sein<sup>1)</sup>.

Das Gold-Trichlorid oder Goldchlorid,  $\text{AuCl}_3$ , stellt eine dunkelrubinrothe oder rothbraune Masse dar. Man erhält dasselbe durch Auflösen von Gold in Königswasser und Eindampfen der Lösung bei einer  $100^{\circ}$  übersteigenden Temperatur oder durch Erhitzen von fein vertheiltem Gold in einem Strome von Chlor. Beim Erhitzen auf  $185^{\circ}$  wird es in Goldchlorür und Chlor zersetzt. Bei weiterem Erhitzen zerlegt sich, wie erwähnt, das Goldchlorür in Chlor und Gold.

Mit Wasser verbindet sich das Goldchlorid zu  $\text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , welche Verbindung orangefarbige Krystalle bildet. Durch Erhitzen auf  $150^{\circ}$  geht dieses Salz in wasserfreies Goldchlorid ( $\text{AuCl}_3$ ) über.

In Wasser ist das Goldchlorid leicht löslich.

Bei Gegenwart von freier Salzsäure bildet das Gold die Verbindung  $\text{HAuCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , welche in langen gelben Nadeln erscheint.

Mit Brom bildet das Gold Bromide von der nämlichen Zusammensetzung wie die Chlorverbindungen desselben.

Das Goldbromür  $\text{AuBr}$  erhält man als gelbgrünes Pulver beim Erhitzen des Gold-Tribromids auf  $140^{\circ}$ . Dieses Salz ist unlöslich in Wasser, wird aber durch dasselbe in Gold und Gold-Tribromid zersetzt.

Gold-Dibromid  $\text{AuBr}_2$  entsteht bei der Einwirkung von Brom auf fein zertheiltes Gold in der Kälte, wobei gleichzeitig eine gewisse Menge Gold-Tribromid entsteht. Durch Wasser wird es in Goldbromür und in Gold-Tribromid zerlegt. Manche halten das Salz nicht für eine selbstständige Verbindung, sondern für ein Gemenge von Goldbromid und Goldbromür.

Goldbromid oder Gold-Tribromid,  $\text{AuBr}_3$ , wird durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Gold erhalten. Durch Erhitzen wird die Bildung desselben befördert. Es stellt Krystalle von roth-schwarzer Farbe oder scharlachrothe Blättchen dar. Die Lösungen desselben in Wasser besitzen eine rothbraune Farbe. Sein chemisches Verhalten ist ähnlich wie das des Goldchlorids.

Mit Cyan bildet das Gold 2 Verbindungen, das Gold-Cyanür,  $\text{AuCy}$ , und das Gold-Cyanid,  $\text{AuCy}_3$ , welches letztere indess nicht selbstständig, sondern nur in Doppelsalzen bekannt ist.

Das Gold-Cyanür,  $\text{AuCy}$ , erhält man durch Erhitzen von Kalium-Gold-Cyanid,  $\text{KAuCy}_2$ , mit Salzsäure oder Salpetersäure. Dasselbe stellt ein citronengelbes, in Wasser unlösliches, an der Luft unveränderliches Pulver dar. In Ammoniak, Alkali-Cyanid und Natrium-Thiosulfatlösungen ist es löslich. Durch Mineralsäuren mit Ausnahme von Königswasser wird

<sup>1)</sup> T. Kirke Rose l. c. p. 18.

es nicht angegriffen. Durch Kochen mit Pottaschelösung wird es unter Ausscheidung von Gold zersetzt. Durch Erhitzen wird es in Gold und Cyan zerlegt.

Kalium-Gold-Cyanür,  $\text{KAuCy}_2$ , erhält man in Lösung durch Auflösen von Gold, Gold-Oxyd ( $\text{Au}_2\text{O}$ ) oder Gold-Cyanür in Kalium-Cyanid-Lösung. Durch Abdampfen der Lösung erhält man es in Krystallen. In Wasser ist es schwach löslich.

Kalium-Gold-Cyanid,  $\text{AuCy}_3 \cdot \text{KCy}$ , erhält man durch Mischen heisser concentrirter Lösungen von Cyankalium und Goldchlorid. Beim Abkühlen derselben scheidet es sich in farblosen Krystallen von der Formel  $\text{AuCy}_3 \cdot \text{KCy} + 3\text{H}_2\text{O}$  aus. An der Luft geben dieselben 2 Moleküle Wasser ab. Beim Erhitzen auf  $200^\circ$  tritt auch das letzte Molekül Wasser aus. Bei  $300^\circ$  zersetzt es sich theilweise. Die Zersetzung lässt sich auch in höherer Temperatur nicht vollständig bewirken.

Mit Sauerstoff bildet das Gold 2 Verbindungen, das Gold-Oxydul,  $\text{Au}_2\text{O}$ , und das Gold-Oxyd,  $\text{Au}_2\text{O}_3$ .

Das Gold-Oxydul,  $\text{Au}_2\text{O}$ , erhält man durch Zusatz einer Lösung von Mercurio-Nitrat zu einer neutralen Lösung von Goldchlorid in Gestalt eines dunkel-purpurfarbenen Niederschlages. Auch lässt es sich durch Zersetzen von Goldchlorür oder Goldbromür mit Pottasche in der Kälte herstellen. Frisch gefällt löst es sich in Alkalien und in kaltem Wasser mit indigblauer Farbe. Beim Erhitzen dieser Lösung wird Goldoxydulhydrat ausgefällt. Das letztere verliert beim Erhitzen auf  $200^\circ$  sein Wasser. Bei  $250^\circ$  zerfällt es in Gold und Sauerstoff. Durch Salzsäure wird es zersetzt, indem unter Ausscheidung von Gold Goldchlorid entsteht. Königswasser löst es auf; Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es nicht an.

Gold-Oxyd,  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , stellt im wasserfreien Zustande ein schwarzes Pulver dar und wird durch Erhitzen des Hydrates bis  $200^\circ$  erhalten. Das Hydrat,  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , erhält man durch Fällern desselben aus Goldchloridlösungen mittelst kaustischer Alkalien, Alkalicarbonaten oder alkalischer Erden. Das Hydrat stellt ein braunes Pulver dar. Bei  $148^\circ$  wird es schwarz und bei  $200^\circ$  verliert es das gesammte Wasser. Bei höherer Temperatur wird es in Gold und Sauerstoff zersetzt. Das Goldoxyd löst sich in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Beim Kochen oder Verdünnen dieser Lösungen fällt es theilweise aus. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure lösen es unter Bildung der betreffenden Haloidsalze auf. Jodwasserstoffsäure zersetzt es beim Kochen, indem Gold und Jod ausgeschieden werden. Es löst sich in kochenden Lösungen der Alkalichloride unter Bildung von Auraten und Chlor-Auraten. Kochender Alkohol scheidet Gold aus dem Goldoxyd ab. Durch Wasserstoff, Kohle und Kohlenoxyd wird es in der Hitze reducirt.

Mit freiem Schwefel geht das Gold keine Verbindung ein. Dagegen wird durch Schwefelwasserstoff aus Goldlösungen ein braun-

schwarzer, aus Schwefelgold, Schwefel und Gold bestehender Niederschlag ausgefällt. In der Kälte besteht er hauptsächlich aus Schwefelgold, während er sich beim Erhitzen zersetzt und das gesammte Gold metallisch ausscheidet. In Schwefelalkalien löst sich Schwefelgold auf, indem sich ein Schwefelsalz bildet. Schmilzt man Gold mit Carbonaten der Alkalien und Schwefel, so erhält man gleichfalls ein lösliches Schwefelsalz.

Mit den meisten Metallen bildet das Gold Legirungen.

Mit Quecksilber legirt sich das Gold leicht in den verschiedensten Verhältnissen und bildet das sog. „Goldamalgam“, welches in Quecksilber löslich ist. Das Quecksilber nimmt nicht nur das Gold sehr leicht auf, sondern ist auch im Stande, das Gold von Substanzen, welche leichter sind als das Quecksilber, mechanisch zu trennen. Bringt man z. B. goldhaltigen Sand auf ein Quecksilberbad, so sinken die Goldtheilchen in dem Quecksilber nieder, während der Sand auf der Oberfläche des Quecksilbers schwimmt. Gold-Amalgam mit 90 % Quecksilber ist flüssig; bei 87,5 % Quecksilbergehalt ist es teigig, bei 87 % Quecksilber bildet es gelblich-weiße Krystalle. Beim Durchpressen von Lösungen des Gold-Amalgams in Quecksilber durch sämisch gegerbtes Leder bleibt ein Amalgam mit 66 % Gold zurück, während das übrige Quecksilber mit einem kleinen Theile Gold durch das Leder durchgepresst wird. Die Menge des bei dem Quecksilber verbleibenden Goldes hängt lediglich von der Temperatur ab. Nach Kasentseff<sup>1)</sup> enthält das bei 0° durchfiltrirte Quecksilber 0,11 % Gold, bei 20° 0,126 % und bei 100° 0,650 % Gold. Das goldhaltige Quecksilber lässt sich durch Glühen in Gold und Quecksilber zerlegen, indem sich das Quecksilber verflüchtigt und das Gold als Metall zurückbleibt. Das Gold hält hartnäckig 0,1 % Quecksilber zurück, welches erst beim Schmelzpunkte des Goldes entweicht. (T. Kirke Rose l. c.) Das verflüchtigte Quecksilber kann durch Condensation des Dampfes wiedergewonnen werden.

Da das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und sich mit den meisten Bestandtheilen der Golderze nicht verbindet, da es sich ferner bei verhältnissmässig niedriger Temperatur von dem Golde trennen lässt, so bildet es das am häufigsten angewendete Ansammlungsmittel für das Gold der Golderze.

Mit dem Silber lässt sich das Gold in allen Verhältnissen legiren (weisse Karatirung). Auch findet sich das natürlich vorkommende Gold gewöhnlich mit mehr oder weniger grossen Mengen von Silber legirt.

Sobald daher Silber in Erzen oder Hüttenerzeugnissen enthalten ist, nimmt es bei der Zugutmachung derselben durch Schmelzprozesse das in diesen Körpern enthaltene Gold auf. Man erhält daher bei der Goldgewinnung sehr häufig silberhaltiges Gold oder goldhaltiges Silber. Die

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. (2). Vol. XXX. p. 20.

so gewonnene Gold-Silberlegirung wird der sogenannten „Goldscheidung“ unterworfen, welche weiter unten des Näheren dargelegt werden wird. Gold und Silber lassen sich, wie schon beim Silber Seite 615 dargelegt ist, durch Verwandlung des Silbers in Nitrat, in Sulfat, in Chlorsilber und in Schwefelsilber sowie mit Hülfe der Elektrolyse trennen.

Aus Gold-Silber-Legirungen mit weniger als  $\frac{2}{3}$  Silber kann das Silber durch Salpetersäure nicht vollständig entfernt werden. An Gold sehr reiche Legirungen werden durch Salpetersäure überhaupt nicht angegriffen.

Aus geschmolzenen Gold-Silber-Legirungen, welche weniger als 20 % Gold enthalten, scheidet sich, wenn sie einige Zeit in ruhigem Flusse erhalten werden, auf dem Boden des Schmelzgefäßes eine Legirung mit 1 Th. Gold auf 5 Th. Silber ( $\text{AuAg}_5$ ) aus, während darüber Silber mit einem geringen Goldgehalte schwimmt.

Mit Blei schmilzt das Gold sehr leicht in allen Verhältnissen zusammen. Auch nimmt das Blei das Gold aus Verbindungen desselben in der Schmelzhitze mit grosser Leichtigkeit auf. Durch die Möglichkeit der Oxydation des Bleis in höherer Temperatur zu einem schmelzbaren Oxyde lassen sich Gold und Blei ähnlich wie Silber und Blei (durch Abtreiben oder Cupelliren) trennen.

Da das meiste Blei silberhaltig ist, so erhält man bei der Gewinnung des Goldes mit Hülfe von Blei das Gold gewöhnlich mit Silber legirt. Gegenüber dem Quecksilber hat das Blei den Nachtheil, dass es nicht wie dieses bei gewöhnlicher Temperatur zur Goldextraction angewendet werden kann, sondern dass es erst flüssig gemacht und durch Zufuhr bedeutender Wärmemengen im flüssigen Zustande erhalten werden muss, um auf Gold einzuwirken. Es bildet trotzdem ein vorzügliches Ansammlungsmittel für Gold und Silber beim Verschmelzen Gold und Silber enthaltender Erze und Hüttenerzeugnisse. Man wendet dasselbe seltener im metallischen Zustande als in Gestalt von Erzen und Hüttenerzeugnissen an, aus welchen es bei den betreffenden Schmelzprozessen ausgeschieden wird.

Das Kupfer legirt sich leicht mit dem Gold (rothe Karatirung). Aus Kupferlegirungen lässt sich das Gold durch Blei ausziehen. Ferner lassen sich Kupfer und Gold durch Auflösen des Kupfers in Säuren sowohl als auch durch Elektrolyse scheiden. Aus Kupfer-Gold-Legirungen, welche unter 6,5 % Kupfer enthalten, lässt sich das Kupfer durch Salpetersäure und Schwefelsäure nicht ausziehen. (T. Kirke Rose, l. c.) Man wendet das Kupfer zur Ansammlung des Goldes aus Gold und Silber enthaltenden Kupfererzen und kupferhaltigen Hüttenerzeugnissen, seltener zur Ansammlung aus kupferfreien Erzen an. Es wird hierzu in der Gestalt von Kupfererzen und von Kupfersteinen verwendet.

Das Zink verbindet sich gleichfalls leicht mit dem Gold. Aus der Zinkgoldlegirung lässt sich das Zink durch Abdestilliren, durch Auflösen,

durch Oxydation und durch Elektrolyse entfernen. Es findet keine Anwendung zur directen Abscheidung des Goldes aus Erzen, wohl aber erhält man eine gold-, silber-, blei- und zinkhaltige Legirung bei der Entsilberung goldhaltigen Werkbleis durch Zink. Das Gold geht hier mit dem Kupfer in die sich zuerst abscheidende Legirung über, welche man auf goldhaltiges Silber verarbeitet.

### **Die Gold-Erze.**

Das Gold findet sich in der Natur im gediegenen Zustande und an Tellur gebunden.

Das eigentliche Golderz ist das

gediegene Gold.

Dasselbe ist gewöhnlich mit Silber legirt, dessen Gehalt bis 39 % betragen kann. Ausserdem enthält es in geringerer Menge öfters Platinmetalle, Eisen, Kupfer, Blei, Wismuth und Quecksilber.

Das gediegene Gold findet sich theils anstehend auf seinen ursprünglichen Lagerstätten, theils in Geröll- und Sandablagerungen, welche aus der Zerstörung dieser Lagerstätten hervorgegangen sind. Das auf der ursprünglichen Lagerstätte vorkommende Gold wird „Berggold“ genannt, während das Gold der Geröll- und Sandablagerungen, der sogen. Seifenwerke „Waschgold“ oder „Seifengold“ genannt wird.

Das Berggold findet sich gewöhnlich in Quarz eingesprengt, in Begleitung von Brauneisenstein (in den oberen Teufen der Lagerstätten) und Kiesen (in den grösseren Teufen der Lagerstätten), besonders von Pyrit, dann von Arsenkies, Zinkblende und Bleiglanz. In sehr geringer Menge findet es sich auch auf vielen Erzlagerstätten, welche Kiese oder Blenden führen (Rammelsberg, Lautenthal, Freiberg, Reichenstein).

Das Seifen- oder Waschgold findet sich in Gestalt von Staub, Körnern, Blättchen und grösseren Stücken in den sog. Goldseifen, das sind Ablagerungen von Sand, Gerölle, Breccien, welche sich entweder unmittelbar an der Erdoberfläche (shallow placers) oder in mehr oder weniger grosser Entfernung unter derselben (deep placers) ausbreiten und aus der Zerstörung Gold führender Lagerstätten hervorgegangen sind. Auch findet es sich, aus goldhaltigem Gebirge ausgewaschen, im Sande vieler Flüsse und Bäche. Als Beimengungen des Waschgoldes sind besonders Quarz, Thon, Glimmer, Chlorit, Serpentin, Titan-, Magnet- und Chromeisenstein, Granat, Spinell, Zirkon und Platin zu nennen. Bedeutende Goldseifen finden sich z. B. in Californien am Westabhange der Sierra Nevada, wo sie bis 200 m mächtig sind und Flussläufe des Pliocen ausfüllen.

In den Seifenwerken von Californien wurden nach Egleston 70 kg

schwere Goldklumpen gefunden, von Australien (Ballarat in Victoria) 92 kg schwere und von Westindien 1350 kg schwere Goldklumpen.

Die wichtigsten Fundorte für gediegenes Gold sind: Australien, besonders die Colonien Victoria (Ballarat, Bendigo), Queensland (Mount-Morgan, eine Zeit lang die ergiebigste Goldgrube der Welt, Gympie-Goldfeld), West-Australien (Coolgardie, Kalgoorlie), Neu-Süd-Wales und Neu-Seeland (in diesen Ländern findet es sich theils anstehend, theils auf secundärer Lagerstätte), Nord-Amerika, besonders die Vereinigten Staaten, dann Britisch Columbien, Neu-Fundland, Neu-Schottland. In den Vereinigten Staaten sind hervorzuheben: Californien, besonders die Abhänge der Sierra Nevada (auf primären und secundären Lagerstätten), Nevada (Washoe-District, Carson-River-Gebiet), Oregon, Idaho, Montana, Utah, Wyoming, Colorado, Arizona. Der in der neuesten Zeit zu grosser Bedeutung gelangte Yukon-Bezirk gehört theils zu den Vereinigten Staaten (Alaska), theils zu Canada. Der goldreichste Theil dieses Bezirkes, das Klondyke-Becken, gehört zu Canada. In Süd-Amerika findet sich Gold in Peru und Brasilien, in Africa besonders in Transvaal und Südwest-Africa, in Asien in Vorder-Indien, Turkestan, Ost- und West-Sibirien. In West-Sibirien findet es sich theils auf primärer, theils auf secundärer Lagerstätte bei Beresowsk, Miask, Troitzk, Goroblagodat, Tagilsk, Bisersk, Kischtimsk, sowie in den Gebieten der Baschkiren, Teptjaren und Kosaken; in Ost-Sibirien in den Gebieten der Flüsse Jenissei, Amur, Olekma, Witim und Kara.

In Europa findet sich Gold nur in verhältnissmässig geringer Menge. Das reichste Goldland ist Siebenbürgen (Abrudbanya, Vöröspatak, Butzum, Vulkc7, Ruda, Brad). Es findet sich ferner in Kärnthen (Heiligenblut), Salzburg (Rauris und Gastein), in Finnland und Norwegen. In Deutschland findet sich Gold nur in höchst unbedeutender Menge im Sande einiger Flüsse (Rhein, Eder) sowie auf einigen Kiese führenden Erzlagerstätten.

#### Die Verbindungen des Goldes mit Tellur.

Derartige Verbindungen sind das Schrifterz oder der Sylvanit  $(\text{Au, Ag})\text{Te}_4$ , das Blätter-Tellur oder der Nagyagit  $(\text{Pb, Au})_2(\text{S TeSb})_3$ , der Petzit  $(\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Au}_2\text{Te})$ , der Calaverit  $(\text{Au Te}_2)$  und das Weiss-Tellur  $(\text{Au Ag Pb})(\text{Te Sb})_3$ .

Diese Erze finden sich zu Nagyag und Offenbanya in Siebenbürgen, im Altai, im Boulder-District in Colorado (Vereinigte Staaten von Nord-Amerika), in Calaveras County, Californien und in West-Australien.

In den Gruben von Perth und Boulder in West-Australien finden sich in grossen Mengen Tellurerze von der nachstehenden Zusammensetzung<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Transact. of the Am. Inst. of Min. Engin. Februar 1898.

	Calaverit	Coloradoit
Gold	41,37 %	Spur
Silber	0,58 -	0,12 %
Quecksilber	—	50,40 -
Tellur	57,27 -	49,48 -

### Goldhaltige Hüttenerzeugnisse.

Als goldhaltige Hüttenerzeugnisse, welche Material für die Goldgewinnung liefern, sind besonders Steine, Schwarzkupfer, Krätzen, Schlacken und Gold-Silber-Legierungen anzuführen. Seltener wird aus Kiesabbränden Gold gewonnen.

### Die Gewinnung des Goldes.

Das Gold lässt sich aus seinen Erzen sowohl direct durch Verwaschen als auch durch metallurgische Prozesse gewinnen. Durch die letzteren wird es an Blei, Quecksilber, Silber oder Kupfer gebunden oder in die Form wässriger Lösungen gebracht. Die Gewinnung kann mit Hilfe des trockenen Weges, des nassen Weges und der Elektrolyse erfolgen.

Wir haben daher zu unterscheiden:

1. Die Gewinnung des Goldes durch Verwaschen allein.
2. Die Gewinnung des Goldes auf trockenem Wege.
3. Die Gewinnung des Goldes auf nassem Wege.
4. Die Gewinnung des Goldes auf elektrometallurgischem Wege.

Die Gewinnung des Goldes durch Verwaschen allein geschieht durch Aufbereitung goldführender Sande, Gerölle und Erze.

Die Gewinnung des Goldes auf trockenem Wege geschieht durch Ueberführung desselben in eine Gold-Blei- bzw. Gold-Silber-Blei-Legirung und durch Abtreiben derselben.

Die Gewinnung des Goldes auf dem vereinigten trockenen und nassen Wege geschieht

- a) durch Ueberführung des Goldes in eine Gold-Quecksilber-Legirung,
- b) durch Ueberführung des Goldes in die Form wässriger Lösungen,
- c) durch Ueberführung des Goldes in die Form von Gold-Silber- und Gold-Kupfer-Legierungen und Auflösung des Silbers bzw. Kupfers aus diesen Legierungen.

Die Gewinnung des Goldes auf elektrometallurgischem Wege geschieht durch Ueberführung des Goldes in wässrige Lösungen und Niederschlagen des Metalles durch den elektrischen Strom oder durch Ueberführung desselben in Gold-Silber- und Gold-Kupfer-Legierungen und Scheidung des Silbers bzw. Kupfers vom Golde durch Elektrolyse.

Die Scheidung von Gold und Silber ist unter dem Namen der „Goldscheidung“ bekannt und soll unabhängig von den übrigen Prozessen der Goldgewinnung am Schlusse der Goldgewinnung betrachtet werden.

Die Auswahl der gedachten Arten der Goldgewinnung hängt wesentlich von der Art des Vorkommens des Goldes und von der Art der Beimengungen desselben ab.

Die Gewinnung des Goldes durch Aufbereitung allein ist nur bei gediegen Gold führenden Erzen möglich. Abgesehen von der Ausscheidung des in grösseren Körnern und Stücken in den Seifenwerken vorkommenden Goldes durch Ausklauben oder Waschen wird sie wegen der mit ihr verbundenen grossen Goldverluste nur noch ausnahmsweise in uncultivirten Ländern ausgeführt. Dagegen wird die Aufbereitung der Golderze häufig mit der Amalgamation derselben verbunden.

Die Gewinnung des Goldes auf trockenem Wege erfolgt durch Verschmelzung der Golderze oder der goldhaltigen Hüttenproducte mit Blei, Bleierzen oder bleihaltigen Hüttenerzeugnissen.

Grundsätzlich ist diese Art der Goldgewinnung anzuwenden, wenn man es nicht mit reinen Golderzen, sondern mit gold- und silberhaltigen Bleierzen zu thun hat. Auch bei gold- und silberhaltigen Kupfererzen kann sie mit Vortheil angewendet werden.

Auf reine Golderze wird man sie anwenden, wenn Bleierze und Brennstoffe billig zu haben sind, oder wenn die übrigen Methoden der Goldgewinnung durch das Verhalten des Goldes in den Erzen ausgeschlossen sind.

Die Gewinnung des Goldes durch Ueberführung desselben in eine Quecksilberlegirung, die Amalgamation, ist grundsätzlich anzuwenden, sobald der Goldgehalt der Erze zum weitaus grössten Theile durch das Quecksilber aufgenommen wird. Sie ist die einfachste und billigste Methode der Goldgewinnung, versagt aber oft bei Erzen, welche das Gold in sehr feiner Vertheilung oder in Pyrit eingehüllt enthalten.

Die Gewinnung des Goldes durch Ueberführung desselben in die Form wässriger Lösungen (meistens in der Form von Goldchlorid oder Kalium-Gold-Cyanür) wird angewendet, wenn das Gold aus den Erzen durch Quecksilber nicht vollständig ausgezogen werden kann, wie es vielfach bei pyritartigen Erzen der Fall ist. Diese Art der Goldgewinnung ist in vielen Fällen mit Vortheil anwendbar, in welchen die Amalgamation versagt und die Schmelzprozesse zu theuer sind.

Die Gewinnung des Goldes durch Ueberführung desselben in die Form von Gold-Silber- und Gold-Kupfer-Legierungen

und die Auflösung des Silbers und Kupfers aus diesen Legierungen ist die Verbindung von Schmelzprozessen sowohl wie von Prozessen auf nassem Wege mit der Goldscheidung. Das goldhaltige Kupfer erhält man beim Verschmelzen goldhaltiger Kupfererze oder beim Verschmelzen von Golderzen mit Kupfererzen oder Kupfersteinen. Goldhaltiges Silber erhält man beim Verbleien von goldhaltigen Silbererzen. Silberhaltiges Gold erhält man bei den meisten Goldgewinnungsprozessen. Silber und Kupfer werden durch Säuren in Lösung gebracht, während das Gold ungelöst bleibt. Das Nähere hierüber ist bei der Goldscheidung dargelegt.

Die Gewinnung des Goldes auf elektrometallurgischem Wege ist bis jetzt auf Kalium- bzw. Natrium-Gold-Cyanür-Lösungen sowie auf Legierungen des Goldes, besonders auf Gold-Kupfer- und auf Gold-Silber-Legierungen angewendet worden. Die Gewinnung aus Legierungen ist eine Art der Goldscheidung.

## 1. Die Gewinnung des Goldes durch Aufbereitung.

Die Gewinnung des Goldes durch Aufbereitung allein findet wegen der hiermit verbundenen, bis zu 50 % steigenden Goldverluste in Culturländern nur noch ausnahmsweise statt. Dagegen ist die Verbindung der Aufbereitung mit der Amalgamation die am häufigsten angewendete Methode der Goldgewinnung.

In Californien bedienen sich die Goldsucher der Pfanne (pan) zur Prüfung des goldhaltigen Gesteins und zur ersten Gewinnung des Goldes (Fig. 639 u. 640). Dieselbe ist eine Schüssel aus Eisenblech, welche ihnen gleichzeitig auch als Essgeräth dient. In Mexico und Süd-Amerika wird zu diesem Zwecke eine hölzerne Schüssel von der Gestalt eines flachen Kegels (0,4 m Durchmesser und 0,05 m Höhe), die sogen. batea (Fig. 641 und 642) angewendet.

Apparate, welche früher in Californien zur Goldgewinnung Anwendung fanden, sind die Wiege (Cradle, rocker) und der sogen. long Tom. Die Wiege stellt einen mit einem Siebboden versehenen Kasten dar, welcher mit Hülfe einer Handhabe in eine schaukelnde Bewegung versetzt werden kann. Der goldhaltige Sand wird mit Wasser in den Kasten gebracht. Die gröberen, goldfreien Theile werden von dem Wasserstrom über den Siebboden hinweg nach aussen geführt, während die feineren, goldhaltigen Theile durch das Sieb hindurch auf den geneigten, durch Querleisten in eine Reihe von Abtheilungen getheilten Boden des Kastens gelangen. Die leichteren Theile werden von dem Wasserstrom über den Boden hinweggeführt und ausgetragen, während das Gold auf demselben liegen bleibt.

Die Einrichtung einer Wiege ist aus den Figuren 643 und 644

ersichtlich. *s* ist der Siebboden, *t* der durch Scheidewände *v* in eine Reihe einzelner Abtheilungen getheilte Boden. *y* sind die (2) Wiegenfüsse.

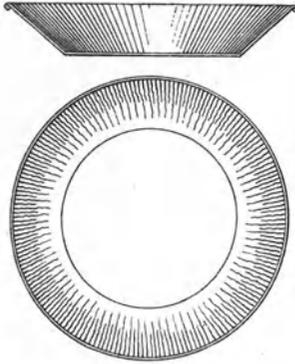


Fig. 639 und 640.

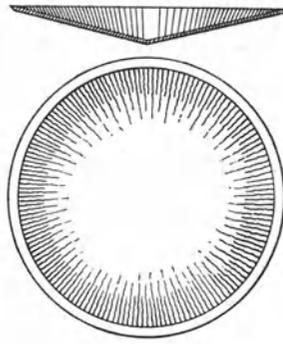


Fig. 641 und 642.

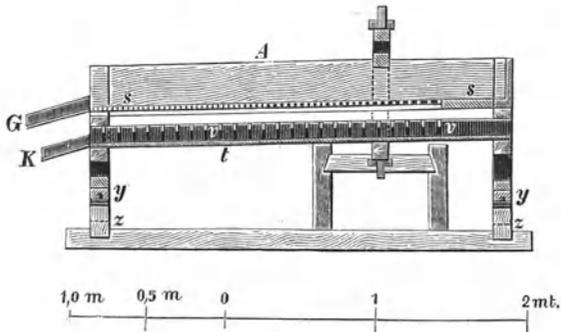


Fig. 643.

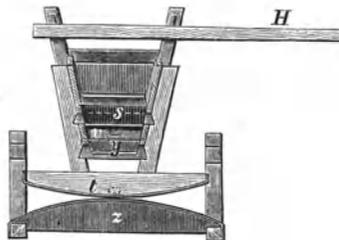


Fig. 644.

Dieselben liegen auf dem Boden *z* auf. *H* ist die Handhabe, mit deren Hülfe der Apparat geschaukelt wird. Die größeren Theile werden durch das Gerinne *G*, die leichteren, feineren Theile durch das Gerinne *K* aus-

getragen. Bei feinem Gold ist der Verlust ein sehr grosser. Ein Mann kann in einem Tage  $1\frac{1}{2}$  Cubik-Yard goldhaltigen Sandes in diesem Apparate verwaschen. Er wird in Californien gegenwärtig nur noch von Chinesen angewendet, welche die bereits verwaschenen Massen noch einmal nachwaschen.

Auch der long Tom wird gegenwärtig nur noch von Chinesen gehandhabt. Derselbe besteht aus zwei Gerinnen, von welchen das tiefer liegende einen durch Querleisten in Abtheilungen getheilten Boden besitzt. Das obere Gerinne ist 4,2 m lang und hat eine Neigung von 1 Zoll (0,0254 m) auf 1 Fuss (0,3048 m). Das obere Ende desselben ist 0,5 m, das untere 0,76 m weit. Das untere Ende ist durch ein Sieb verschlossen, welches die gröberen Theile des Sandes zurückhält. Das untere Gerinne ist 3,6 m lang, 0,91 m weit und hat die nämliche Neigung wie das obere Gerinne. Durch einen starken Wasserstrom werden die Massen, welche am oberen Ende des oberen Gerinnes aufgegeben werden, über beide Gerinne geführt. Das Gold wird zwischen den Querleisten des unteren Gerinnes aufgefangen. Zwei Mann leisten mit dem long Tom fünf Mal so viel wie mit der Wiege.

Gegenwärtig wendet man in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika die sogen. sluices an, das sind hölzerne Geflüder von 0,40 bis 0,55 m Breite und wenigstens 0,22 m Tiefe. Dieselben besitzen eine Länge von 3,6 m. Sie werden mit einander zu langen Gerinnen, deren Länge viele hundert Meter betragen kann, verbunden und erhalten auf je 3,6 m Länge eine Neigung von 0,20 bis 0,50 m. Sie werden bald durch Längsleisten, bald durch Querleisten in Abtheilungen getheilt. Durch diese Leisten, welche aus Holz bestehen und festgekeilt werden, soll der Thon zertheilt werden. Von Zeit zu Zeit bringt man sogen. undercurrents zur Ausscheidung gröberer Theile an. Dieselben werden dadurch gebildet, dass man in einem Gerinne den Boden durch einen Rost ersetzt und das Ende des Gerinnes frei lässt. Unter dem Rost bringt man ein Gerinne an, welches senkrecht zu dem Hauptgerinne steht. Das letztere lässt man in ein der Richtung des ursprünglichen Gerinnes paralleles Gerinne, welches die Fortsetzung des Hauptgerinnes bildet, münden. Durch den Rost fallen die feineren Theile hindurch in das Quergerinne und werden in das, die Fortsetzung des Hauptgerinnes bildende Gerinne geschwemmt, während die gröberen Theile über den Rost hinweggeführt werden und durch das offene Ende des Hauptgerinnes austreten.

Das Gold wird in Abtheilungen aufgefangen, welche durch Querleisten gebildet werden. Gewöhnlich bringt man auch Quecksilber in dieselben, vereinigt also die Amalgamation mit dem Verwaschen. Das zu verwaschende Erz wird am Kopfe des Gerinnes aufgegeben und durch einen Wasserstrom durch dasselbe hindurchgeführt.

Die Sluice gilt als die beste Vorrichtung zum Verwaschen goldhaltiger Massen.

In Russland verwendet man Aufbereitungsvorrichtungen, welche durch Maschinen betrieben werden. (Waschtrommeln und Wascheerde.)

Das durch die Aufbereitung gewonnene Waschgold enthält oft noch Magnet-, Titan- und Chromeisenstein, sowie sonstige specifisch schwere Mineralien beigemischt. Von diesen Körpern wird es durch Schmelzen mit Pottasche, Borax und Salpeter befreit. Der Magneteisenstein wird zuweilen vor dem Schmelzen durch Magnete ausgezogen. Das Schmelzen geschieht gewöhnlich in Graphittiegeln. Auch wird wohl unreines Gold in das Bleibad eines Treibofens eingetränkt.

## 2. Gewinnung des Goldes auf trockenem Wege.

Die Gewinnung des Goldes auf trockenem Wege geschieht durch Ueberführung desselben in Blei und Abtreiben der erhaltenen Legirung. Da das Blei stets silberhaltig ist, so erhält man beim Abtreiben desselben kein reines Gold, sondern eine Gold-Silber-Legirung, welche der Goldscheidung unterworfen werden muss.

Die Bindung des Goldes an Blei, die sogen. „Verbleiung“, findet in der nämlichen Weise statt wie die Verbleiung des Silbers. Sie kann sowohl durch Eintränken der Erze in ein Bleibad als auch durch Verschmelzen der Erze mit bleihaltigen Vorschlägen oder durch vorgängiges Verschmelzen der Erze auf Steine und darauf folgendes Verschmelzen der letzteren mit bleihaltigen Vorschlägen erfolgen.

Das Eintränken reiner Golderze in ein Bleibad findet nur ausnahmsweise statt, wohl aber werden Erze, welche Gold und Silber in grösserer Menge enthalten, in das Bleibad eines Treibofens eingetränkt. Das Eintränken geschieht in der nämlichen Weise, wie es oben beim Eintränken der Silbererze dargelegt ist.

Das Verschmelzen der Erze mit bleihaltigen Vorschlägen auf Werkblei erfolgt in der nämlichen Weise, wie es oben von den Silbererzen beschrieben ist. Gold- und silberarme Erze verschmilzt man erst auf einen Stein und verbleit den letzteren in der nämlichen Weise, wie es beim Silber dargelegt ist.

Sind die Golderze kupferhaltig, so sammelt sich ein Theil des Goldes im Kupfer bzw. in Kupfersteinen und im Schwarzkupfer an.

Diese Körper werden in der nämlichen Weise verbleit wie die betreffenden silberhaltigen Hüttenerzeugnisse.

Mit Hülfe von Zink lässt sich das goldhaltige Blei in der nämlichen Weise an Gold anreichern, wie das silberhaltige Blei an Silber. Bei der Anreicherung des Silbers in silberhaltigem Blei, welches gleichzeitig Gold enthält, sammelt sich das Gold in dem zuerst zugesetzten Zink an.

Nach der Entfernung des Zinks aus der Legirung erhält man ein goldhaltiges Blei, welches behufs der Goldgewinnung abgetrieben wird.

Beim Eintränken und Verschmelzen goldhaltiger Silbererze gehen Gold und Silber in das Blei.

Das Abtreiben von goldhaltigem bzw. gold- und silberhaltigem Blei unterscheidet sich nicht vom Abtreiben des silberhaltigen Bleis.

Man erhält beim Abtreiben von gold- und silberhaltigem Blei eine Gold-Silber-Legirung, welche, wie erwähnt, der Goldscheidung unterworfen wird.

Die Verbleiung von Gold- und Silbererzen bzw. von goldhaltigen Silbererzen steht in Anwendung zu Schemnitz, Nagybanya und Zsalathna in Ungarn, zu Freiberg in Sachsen, zu Andreasberg im Oberharz. Die Prozesse auf diesen Werken sind bereits bei der Verbleiung der Silbererze beschrieben.

Zu Zsalathna (Seite 642) erhält man aus goldhaltigen Pyriten schliesslich ein Werkblei von der Zusammensetzung:

Pb	99,346
Sb	0,018
Cu	Spur
Ag	0,326
Au	0,310
Fe	Spur

Dasselbe wird in deutschen Treiböfen mit Holzfeuerung abgetrieben. Der erste Einsatz an Werkblei beträgt 2,4 bis 2,6 t und wird durch Nachsetzen auf 8 bis 9 t erhöht. Der Bleiverlust beträgt 8%. Das Blicksilber enthält 97,5% feines güldisches Silber, welches letztere wieder 50,4% Feingold enthält.

Zu Deadwood<sup>1)</sup> (S. Dakota) werden quarzige Golderze mit 78% Si O<sub>2</sub>, 12% Fe O, geringen Mengen von Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, Ca O und Mg O und einem durchschnittlichen Edelmetallgehalt von 1 Unze Gold und 2 Unzen Silber pert zusammen mit einer geringen Menge quarziger kupferhaltiger Pyrite unter Zuschlag von dolomitischem Kalkstein in Schachtöfen auf einen Stein mit 10% Kupfer, 10 Unzen Gold und 20 Unzen Silber per t verschmolzen. Die Oefen sind rechteckig und in der Formebene 132 Zoll lang und 36 Zoll tief. Die Höhe von der Formebene bis zur Gicht beträgt 16 Fuss. Das tägliche Durchschnittsquantum beträgt 215 t Beschickung. Aus 20 t Beschickung erhält man 1 t Stein. Der Koksverbrauch beträgt 15% vom Gewichte der Beschickung. Die Schlacke enthält 52% Kieselsäure.

Der Stein wird ungeröstet mit Bleierzen in Schachtöfen verschmolzen, wobei man einen Kupferstein mit dem grösseren Theile des Silbergehaltes

<sup>1)</sup> Collins. The Metallurgy of Lead and Silver. Part II, p. 267.

des ersten Steins und Werkblei mit dem grössten Theile des Goldgehaltes des ersten Steins erhält. Das goldhaltige Blei wird abgetrieben. Der Kupferstein wird nach vorgängiger Röstung auf concentrirten Stein und dann auf Schwarzkupfer verschmolzen. Das letztere wird an Kupferaffinir-Anstalten verkauft.

### **3. Die Gewinnung des Goldes auf dem vereinigtten trockenen und nassen Wege.**

#### **A. Die Gewinnung des Goldes durch Ueberführung desselben in eine Gold-Quecksilber-Legirung.**

Diese Goldgewinnungsmethode führt den Namen „Amalgamation“.

Dieselbe besteht darin, das Gold der Erze an Quecksilber zu binden und die so erhaltene Gold-Quecksilber-Legirung, das Gold-Amalgam, durch Glühen zu zerlegen, wodurch man einerseits das Gold als Metall erhält, andererseits das Quecksilber als Dampf verflüchtigt und durch Condensation desselben wieder gewinnt.

Das Quecksilber legirt sich nicht nur mit dem Golde, sondern es veranlasst auch eine mechanische Trennung des Goldes von seinen Beimengungen, indem beim Behandeln von zerkleinerten Golderzen mit Quecksilber die Goldtheilchen in Folge ihres hohen specifischen Gewichtes in dem Quecksilber niedersinken, die Bergarten aber auf der Oberfläche des Quecksilbers schwimmen.

Die Amalgamation ist auf Erze anwendbar, welche das Gold im gediegenen Zustande und freiliegend enthalten. Nur in Ausnahmefällen werden sulfidische Golderze vor der Amalgamation geröstet, weil weder aus rohen noch aus gerösteten Erzen dieser Art alles Gold durch Amalgamation gewonnen werden kann.

Die nämlichen Körper, welche bei der Amalgamation der Silbererze hinderlich sind, wirken auch bei der Amalgamation der Golderze nachtheilig. Es sind dies besonders Blei-, Wismuth-, Zink- und Antimonerze, welche das Amalgam zähe machen, und wasserhaltige Magnesia- und Thonerde-Silicate, welche die Bildung von zerschlagenem Quecksilber veranlassen.

Bei der der Amalgamation vorausgehenden Zerkleinerung der Erze werden gröbere Goldtheilchen leicht zu dünnen Platten gepocht oder gewalzt. Dieselben vereinigen sich schwieriger mit dem Quecksilber als das feine Pulver und werden daher leicht durch den Wasserstrom fortgeführt.

Bei dem Einwirkenlassen des Quecksilbers auf die feinen Erztheilchen zerstäuben leicht gewisse Theile desselben zu feinen Kügelchen, welche sich mit einer Staubschicht umgeben und dann nur schwierig wieder zu

grösseren Tropfen zusammenfliessen, so dass sie grösstentheils fortgeschwemmt werden. Dieselben haben bereits eine gewisse Menge Edelmetall aufgenommen, so dass nicht nur ein Verlust an Quecksilber, sondern auch an Edelmetall herbeigeführt wird.

In manchen Fällen verhindern Ueberzüge auf dem Gold die Einwirkung des Quecksilbers auf dasselbe. Ein so überzogenes Gold wird in Nord-Amerika rusty gold (rostiges Gold) genannt. Derartige Ueberzüge zeigt besonders solches Gold, welches mit Zersetzungsproducten von Pyrit vorkommt. Diese Ueberzüge sind entweder schon auf dem Gold vorhanden, oder sie bilden sich erst bei der Bearbeitung der betreffenden Erze. Fuchs erhielt solche Ueberzüge beim Erhitzen von Blattgold mit reinem Eisenoxyd, woraus er schloss, dass das Eisenoxyd sich mit Gold in ähnlicher Weise verbinde, wie Zinnoxid mit diesem Metalle im Cassiuschen Goldpurpur.

Auch bei dem oxydirenden Rösten von Golderzen, welche Schwefel und Arsen oder Schwefel und Antimon enthalten, bildet sich eine dünne Haut auf dem Golde, welche das letztere unempfindlich für die Einwirkung des Quecksilbers macht. Auch bei Golderzen, welche Bleiglanz und Zinkblende enthalten, soll sich eine solche Haut bilden. Ferner verliert das Gold seine Amalgamationsfähigkeit durch Einwirkung von Schwefeldämpfen, Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff auf dasselbe.

Durch die Einwirkung verschiedener Chemikalien, besonders durch Chlor, lassen sich die gedachten Ueberzüge entfernen.

Man unterscheidet die Amalgamation von goldführenden Massen, bei welchen eine vorgängige Zerkleinerung nicht erforderlich ist, und die Amalgamation von solchen Massen, welche eine Zerkleinerung bedingen. Dieselbe wird entweder gleichzeitig mit der Amalgamation oder vor der Amalgamation bewirkt. Bei beiden Arten der Amalgamation werden die Erze entweder ohne vorgängige Anreicherung des Goldgehaltes oder während der Anreicherung desselben oder nach der Anreicherung desselben amalgamirt.

### **Die Amalgamation ohne vorgängige Zerkleinerung der goldführenden Massen.**

#### **a) Ohne vorgängige Anreicherung des Goldgehaltes.**

Diese Art der Amalgamation fand bis vor Kurzem in ausgedehntem Maasse in Californien statt, wo sie mit dem hydraulischen Abbau der Goldseifen vereinigt war. Auch durch Baggern gewonnene goldhaltige Massen werden wohl ohne vorgängige Anreicherung des Goldgehaltes amalgamirt.

Die Goldalluvionen werden daselbst durch starke, unter hohem Drucke

stehende Wasserstrahlen losgespült und durch den Wasserstrom in lange Gerinne geführt, in welchen sie mit Quecksilber in Berührung gebracht werden.

Das Wasser wird in grossen Behältern (Teichen und Seen) angesammelt und dann durch Leitungen, deren Länge oft 100 englische Meilen übersteigt, den Orten der Verwendung zugeführt. Dasselbe gelangt aus den Wasserleitungen in eiserne Röhren von 0,762 m Durchmesser

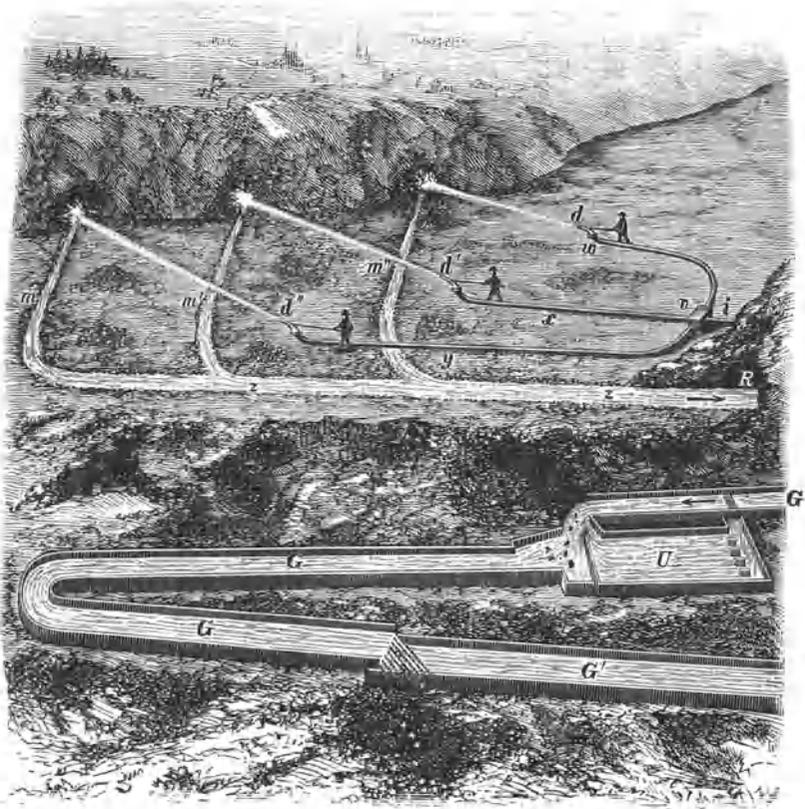


Fig. 645.

und aus den letzteren in Vertheilungskästen, von welchen besondere Leitungen nach verschiedenen Punkten der Seifen abgezweigt sind. Das Wasser tritt am Ende der Zweigleitungen durch in verticaler und horizontaler Richtung drehbare Düsen, die sogen. Monitors, unter dem Drucke einer Wassersäule von 76 bis 152 m in Gestalt eines Strahles von 0,101 bis 0,279 m Stärke aus und wird mit entsprechender Kraft auf eine Entfernung von 48 bis 60 m gegen die Alluvionen geschleudert. Eine Idee des hydraulischen Abbaues, welcher ausführlich von Egleston in dessen

Metallurgy of Silver, Gold and Mercury. Vol. II London und New-York 1890, beschrieben ist, wird man aus der Figur 645 gewinnen.

Das Wasser gelangt aus der Rohrleitung i in den eisernen Vertheilungskasten v. Aus dem letzteren gelangt es in die drei Zweigleitungen w, x und y und tritt durch die beweglichen Düsen d, d' und d'', welche durch je einen Arbeiter gehandhabt werden, gegen die Alluvionenwand. (Die nähere Einrichtung der Düsen (Monitors) siehe in Egleston l. c.) Die losgeschwemmten Massen werden durch den Wasserstrom zuerst in die Gräben m, m' und m'' und dann in den gemeinschaftlichen Graben z geführt, welcher letztere sie durch den Tunnel R in das Gerinne (sluice) G führt. In diesen Gerinnen und in den mit ihnen verbundenen undercurrents findet die Amalgamation des Goldes statt.

Die Gerinne (sluices) werden aus 3,65 m langen und 0,038 m starken Holzbohlen hergestellt und erhalten eine von der Natur der Alluvionen abhängige und in jedem einzelnen Falle durch Versuche festzustellende Länge von 100 m bis 6 $\frac{1}{2}$  englischen Meilen. (Spring Valley in Californien.) Die Länge der meisten Gerinne schwankt zwischen 365 und 1460 m. Die Breite derselben schwankt zwischen 0,9 und 1,8 m, die Tiefe zwischen 0,712 und 0,762 m. Die Neigung der Gerinne beträgt auf je 3,65 m 0,152 bis 0,304 m. Gewöhnlich nimmt man bei gewöhnlichem Kies eine Neigung der Gerinne von 4‰, bei thonigem Kies sowohl als bei sehr grobem Kies eine Neigung von 6 bis 8‰. Die Gerinne erhalten zum Schutze vor Beschädigungen durch die groben Stücke der Alluvionen ein Bodenfutter und ein Seitenfutter.

Das Bodenfutter wird aus Steinen oder Holzklötzen, seltener aus Eisenstücken, das Seitenfutter aus Bohlen hergestellt.

Die Einrichtung eines Gerinnes mit Steinfutter ist aus Figur 646<sup>1)</sup> ersichtlich. Die Steine sind 0,228 bis 0,304 m dick und bestehen aus dem in der Nähe der Minen vorkommenden Gestein, gewöhnlich aus Basalt. Die Zwischenräume zwischen denselben werden bis zu einer gewissen Höhe mit Kies ausgefüllt. In die nun noch bleibende Vertiefung zwischen denselben wird Quecksilber zum Auffangen des Goldes eingegossen. Das Seitenfutter, welches gleichfalls aus der Figur ersichtlich ist, besteht aus einer unteren Holzbohle von 0,05 m Dicke, welche sich 0,254 bis 0,381 m über das Pflaster erhebt, und einer darauf genagelten zweiten Bohle von 0,152 bis 0,203 m Dicke.

Das Steinpflaster ist bei Weitem dauerhafter als das Holzpflaster, erfordert aber mehr Wasser und eine grössere Neigung des Gerinnes als das letztere.

Ein Gerinne mit Pflaster aus Holzblöcken ist aus Figur 647 ersichtlich. Die Holzblöcke sind 0,152 bis 0,304 m hoch und 0,304 bis 0,457 m im Quadrat. Die Klötze werden zu einer Reihe verbunden, welche

<sup>1)</sup> Egleston l. c. S. 215.

rechtwinklig zur Längsaxe des Gerinnes von einer Seite desselben zur andern geht. Die einzelnen Reihen werden von einander durch Querleisten getrennt, die auf den Boden des Gerinnes aufgenagelt werden. Diese Querleisten, welche 0,038 m dick und halb so hoch wie die Holzklötze sind, lassen über sich Spalten zwischen je zwei Reihen von Klötzen frei, in welche Quecksilber zum Auffangen des Goldes eingegossen wird. z ist das Seitenfutter des Gerinnes.

Das Holzpflaster hat den Nachtheil, dass es nur kurze Zeit aushält, indem es durch die über dasselbe rollenden Steine schnell abgerieben wird. Bei starkem Betriebe hält es selten länger als 3 Monate. Ausserdem bietet es dem Quecksilber nicht so viele Zwischenräume dar als das Steinfutter.

Um den feineren Goldtheilen Gelegenheit zu geben, sich abzusetzen, sind stellenweise grosse flache Holzkästen, sogen. under-

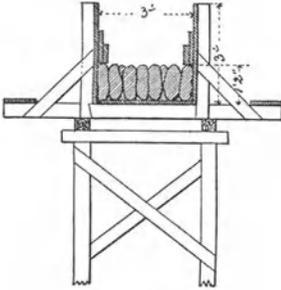


Fig. 646.

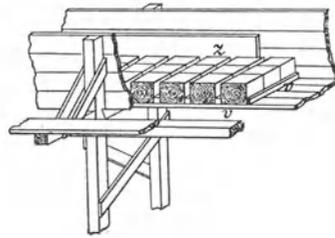


Fig. 647.

currents, an die Gerinne angeschlossen. Dieselben besitzen rechteckige oder quadratische Gestalt und 0,381 m Tiefe. Da dieselben eine Fläche von 180 bis 750 qm erhalten, wird eine langsame Bewegung des Wasserstroms in denselben und dadurch das Niederfallen der feineren Goldtheilchen erzielt. Aus diesen undercurrents tritt der Strom in die Verlängerung des Hauptgerinnes.

Die Einrichtung des undercurrent ist aus der Figur 648 (Egleston l. c. p. 223) ersichtlich. Das Hauptgerinne G hat in seinem unteren Theile Z anstatt des Bodens einen aus Stahlstäben bestehenden Rost. Durch denselben fallen die feineren Theile hindurch und gelangen mit einem grossen Theile des Wasserstroms in das stark geneigte Gerinne y, welches sie in den undercurrent W führt. Zur gleichmässigen Vertheilung des Wasserstroms sind nahe am Kopfende des undercurrents eine Reihe von Holzklötzen angebracht. Der undercurrent hat eine Neigung von 0,3048 m auf je 3,657 m und hat auf seinem Boden, ähnlich wie die Hauptgerinne, Spalte w der verschiedensten Art, in welche Quecksilber zum Auffangen des Goldes eingegossen wird. Am unteren Ende des Kastens tritt der Strom bei U aus und fällt zuerst in den Kasten N, drop-box genannt,

um dann in die Verlängerung L des Hauptgerinnes zu fließen. Beim Durchfließen des Stromes durch den undercurrent lässt er einen grossen Theil Gold auf dem Boden desselben, welches durch das in den Spalten des Bodens befindliche Quecksilber amalgamirt wird.

Die gröberen Stücke, welche nicht durch den bei Z befindlichen Rost in den undercurrent hineingelangen können, werden über den ersteren hinweggeführt und gelangen mit einem Theil des Stromes durch das enge Gerinne P auf einen aus Eisenschienen bestehenden, um 30° geneigten Rost Q, den sogen. grizzly. Der Zwischenraum zwischen je zwei Schienen beträgt 0,152 m. Der grizzly befindet sich über der drop-box und ragt weit genug über dieselbe hinaus, um die sich auf ihm ansammelnden gröberen Steine fortzuführen. Der Wasserstrom und die in ihm enthaltenen kleineren Theile der Alluvionen treten durch die Spalten des Rostes hindurch in den Fallkasten (drop-box) N, wo sie sich mit dem aus dem undercurrent kommenden Strom vereinigen und in das verlängerte Hauptgerinne L fließen. Die gröberen Steine hingegen werden über den Rost fortgeführt und fallen in einen Abgrund.

Der grizzly ist immer an einem Abgrund oder an einem sehr steilen Berggehänge anzulegen. Der Fallkasten (drop-box) muss sehr stark construiert sein und einen aus Steinen gepflasterten Boden erhalten. Die Entfernungen, in welchen undercurrents und grizzlies anzulegen sind, hängen von der Oberflächen-Configuration und von der Natur und Masse der Alluvionen ab.

Auf Sailors Union Mine, Iowa Hill Ridge, mussten 1 615 577 Theile taube Massen entfernt werden, um 1 Th. Gold zu erhalten<sup>1)</sup>.

Auf der North Bloomfield Mine musste sogar 1 Th. Gold aus 12 107 116 Th. tauben Gerölles ausgewaschen werden.

Das Quecksilber wird in möglichst feiner Vertheilung (gewöhnlich in einem Topfe mit vielfach durchlochtem Boden) am oberen Ende des Hauptgerinnes eingetragen und in den gedachten Spalten (riffles) aufgefangen. Gewöhnlich werden täglich mehrere Portionen desselben im Gesamtgewichte von 50 kg aufgegeben. In einem Gerinne von 1500 m Länge sind gleichzeitig 250 bis 300 kg Quecksilber enthalten, in den grössten Gerinnen 2 bis 3 t.

Das Gold-Amalgam wird aus den oberen Theilen des Gerinnes 1 bis 2 mal im Monate, aus den anderen Theilen desselben in längeren Zeitperioden (6 Wochen bis ½ Jahr) entfernt. Eine Reinigung des ganzen Gerinnes (general clean up) findet einmal jährlich statt. Zum Zwecke des Ausschlagens des Gold-Amalgams wird das Pflaster des Bodens von oben nach unten zu entfernt. Nachdem man die Gerinne auf kleine Strecken durch Querleisten geschlossen hat, giesst man Quecksilber zur Ansammlung des Amalgams ein und schöpft dasselbe nach der Aufnahme des letzteren in Eimer.

<sup>1)</sup> Prod. Gold and Silver in the U. S. 1882, pag. 730.

Der grösste Theil des Amalgams sammelt sich im oberen Theile des Hauptgerinnes und ein weiterer beträchtlicher Theil in den undercurrents an. Gegen 80% des gesammten gewonnenen Goldes werden aus den ersten 70 yards des Gerinnes ausgehoben.

Das Amalgam wird zuerst mit Wasser, dann mit Quecksilber behandelt. Das Gold-Amalgam sinkt in dem Quecksilber zu Boden, während die unedlen Metalle an die Oberfläche des Quecksilberbades treten. Der obere Theil des Bades wird abgeschöpft und der untere Theil desselben unter Zusatz von weiterem Quecksilber durchgerührt. Der an die Oberfläche tretende Schaum wird wieder entfernt. Das verbliebene Amalgam wird nun in der nämlichen Weise wie das Silber-

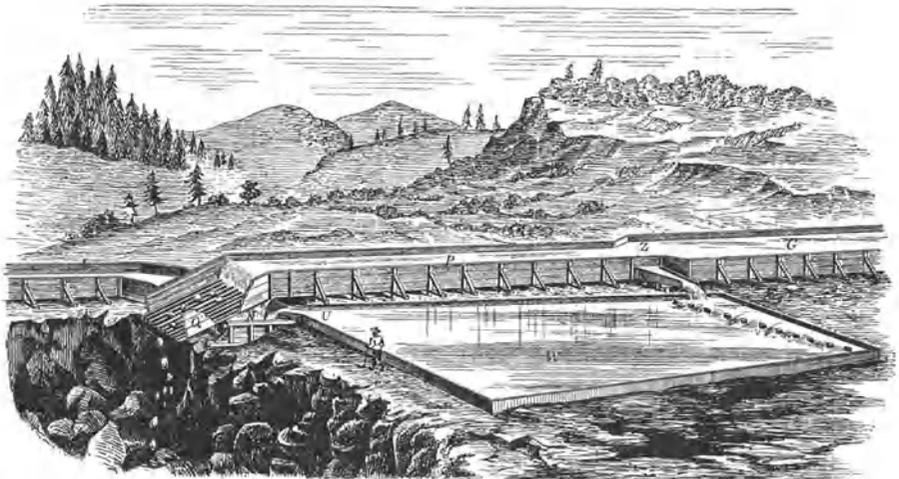


Fig. 648.

Amalgam durch einen Beutel aus Segeltuch filtrirt, um es von überschüssigem Quecksilber zu befreien. Alsdann wird es zur Entfernung weiterer Verunreinigungen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und schliesslich ausgeglüht.

Der von der Oberfläche des Quecksilberbades abgehobene Schaum wird zur Entfernung der unedlen Metalle mit Salpetersäure behandelt, ausgewaschen, filtrirt und dann zusammen mit dem Amalgam weiter verarbeitet.

Der Verlust an Gold lässt sich nicht genau angeben, da man den Goldgehalt der Alluvionen nicht genau feststellen kann. In dem Gold-River-District, Placer County, wurde das Goldausbringen aus 1 Cub.-Yard<sup>1)</sup> der Alluvionen zu 0,0475 Dollars<sup>2)</sup>, zu French Corral, Nevada

<sup>1)</sup> Das Gewicht von 1 Cub.-Yard Alluvionen ist zu  $1\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{3}{4}$  t ermittelt.

<sup>2)</sup> 1 Dollar Gold per t =  $1\frac{1}{2}$  gr per t = 0,00018%.

County, aus dem oberen Theil der Alluvionen zu 15 cents, aus dem unteren Theil zu 3 Dollar 50 cents per Cub.-Yard angenommen. Auf der Spring Valley Mine schwankte das Ausbringen aus dem besten Theil der Alluvionen zwischen 1 bis 8 Dollars per Cub.-Yard. Im allgemeinen nimmt man an, dass der Goldverlust zwischen 15 und 50% schwankt.

Der Quecksilberverlust schwankt nach Egleston<sup>1)</sup> zwischen 10 und 37,5% der angewendeten Quecksilbermenge. In der Mehrzahl der Fälle beträgt er 10 bis 15%.

Die Gewinnung des Goldes auf die gedachte Art hat die Anhäufung der weggeschwemmten Geröll- und Schuttmassen in den Flüssen von Californien und dadurch die Ueberschwemmung der fruchtbaren Flussniederungen zur Folge gehabt. In Folge dessen ist sie von der Regierung der Vereinigten Staaten im Jahre 1883 untersagt, aber bei ihrer wirtschaftlichen Bedeutung für Californien seit dem Jahre 1889 überall da wieder zugelassen worden, wo der Ackerbau nicht beeinträchtigt wird und der Schiffahrt kein Schaden zugefügt werden kann.

Das Baggern (gold dredging) bezweckt das Emporheben von goldhaltigem Sand und Geröll von dem Boden der Flüsse und aus niedrigen Barren. Dasselbe wurde zuerst 1864 in Neu-Seeland (am Clutha River) eingeführt und nahm dann seinen Weg (1881) nach Australien, Californien, Britisch Columbien und Sibirien. Ueber das Baggern in den Vereinigten Staaten siehe die Abhandlung von A. Grothe. *The Mineral Industry* 1900, p. 326.

#### **b) Amalgamation mit vorgängiger Anreicherung des Goldgehaltes.**

Diese Art der Amalgamation wird mit durch Verwaschen angereichertem Goldsande ausgeführt. Sie geschieht in der nämlichen Weise wie die in den folgenden Capiteln beschriebene Amalgamation der zerkleinerten und dann in ihrem Goldgehalte angereicherten Massen.

#### **Die Amalgamation künstlich zerkleinerter goldführender Massen.**

Diese Art der Amalgamation wird immer bei Berggold und in manchen Fällen auch bei fest zusammengekitteten goldhaltigen Stücken (cement) der Seifenwerke angewendet.

Dieselbe geschieht vortheilhafter vor der Anreicherung des Goldgehaltes als nach erfolgter Concentration desselben durch Verwaschen, da bei den Anreicherungsarbeiten stets erhebliche Goldverluste eintreten. In manchen Fällen, z. B. bei Erzen, welche sowohl Freigold als auch in

---

<sup>1)</sup> l. c. p. 271.

Sulfurete (Pyrite) eingehülltes Gold enthalten, wird zuerst das Freigold amalgamirt, dann werden die Sulfurete durch Verwaschen angereichert und entweder nach vorgängiger Röstung chlorirt oder auf trockenem Wege (durch Verbleiung) verarbeitet.

Die Amalgamation geschieht nun entweder schon während der Zerkleinerung und, soweit das Gold hierbei nicht ganz ausgezogen wird, im Anschlusse daran nach derselben, oder erst nach erfolgter Zerkleinerung.

### **Die Amalgamation theils während, theils nach der Zerkleinerung.**

Diese Art der Amalgamation findet in kleinem Maassstabe in Mörsern in grösserem Maassstabe in Arrastras, in Mühlen der verschiedensten Art, in Pfannen und am häufigsten in Pochwerken statt. Durch die letztere wird das Gold schnell ausgebracht, indess ist sie nicht ohne Goldverluste ausführbar. Selbstverständlich wird nur dasjenige Gold vollständig ausgebracht, welches frei liegt und nicht in Pyrite oder sonstige Sulfurete eingehüllt ist.

#### **Die Arrastra-Amalgamation.**

Die Arrastra, welche bereits beim Silber beschrieben worden ist, wird in den Vereinigten Staaten (Arizona, Californien, Oregon, Montana, Idaho, Colorado) auf kleineren Werken für goldarme Erze angewendet, welche das Gold nur im freien Zustande oder mit Silber legirt enthalten.

Das Erz wird zuerst in Steinbrechern, Pochwerken oder chilenischen Mühlen zerkleinert und dann in die Arrastra gebracht. Es schwankt in seiner Korngrösse zwischen Pulver und Stücken von der Grösse eines Taubeneis. Der Einsatz beträgt je nach der Grösse der Arrastra 300 bis 500 kg. Nachdem das Erz eine Zeit lang gemahlen ist, erfolgt der Zusatz von Quecksilber. Die Menge desselben beträgt je nach der Menge der in den Erzen enthaltenen Edelmetalle 50 bis 75 kg, bei reicheren Erzen 100 bis 125 kg. Enthalten die Erze grosse Mengen von Silber, so sucht man ein möglichst flüssiges Amalgam zu erhalten und giebt bis zu  $\frac{1}{2}$  kg Quecksilber auf je eine Unze Silber. Von Chemikalien setzt man wohl Cyankalium und Holzasche zu, um das Quecksilber blank zu erhalten. Die Dauer der Behandlung eines Einsatzes beträgt je nach der Grösse der Erzstücke 6 bis 10 Stunden. Eine Arrastra von 3,657 m Durchmesser mit schweren Mahlsteinen kann bei 15 Umdrehungen in der Minute und bei ausnahmsweise grossen Einsätzen (von 2 t) in 24 Stunden 4 t verarbeiten.

Nach Beendigung der Amalgamation wird entweder die ganze Masse in einen Settler abgelassen, in welchem die Trennung des Amalgams

von den Rückständen in der nämlichen Weise bewirkt wird, wie es beim Silber dargelegt ist, oder die Rückstände werden aus der Arrastra herausgespült, während das Amalgam in derselben angesammelt wird. Das Amalgam wird in Säcken aus Segeltuch filtrirt und dann ausgeglüht. Die Rückstände werden entweder über amalgamirte Kupferplatten geleitet oder einer weiteren Behandlung in Pfannen (pans) unterworfen oder unbenutzt abgelassen.

Die durch die einmalige Behandlung der Erze in der Arrastra gewonnene Goldmenge beträgt bis 70% des Goldgehaltes, die Silbermenge 75 bis 80% des Silbergehaltes. Auf den Pestarena-Gruben im Val Anzasca, Italien, hat man ausnahmsweise bis 83% des Goldgehaltes ausgebracht.

### Die Mühlen-Amalgamation.

Von den in neuester Zeit in den Vereinigten Staaten und in Australien für die Gold-Amalgamation in Aufnahme gekommenen Mühlen ist die Huntington-Mühle zu erwähnen.

Dieselbe wirkt sowohl als Zerkleinerungsmaschine als auch als Amalgamator und wird mit Vortheil auf kleineren Werken angewendet. Sie eignet sich besonders für thonige Erze. Auch für Erze, welche ausser Freigold Sulfurete enthalten, ist sie mit Vortheil anwendbar. Die aus der Mühle austretenden Erze werden über amalgamirte Kupferplatten geleitet, auf welchen das noch in denselben enthaltene Freigold sowie das fortgeführte Amalgam zurückgehalten werden. Enthalten die Erze Sulfurete (goldhaltige Pyrite), so lassen sich dieselben, nachdem sie die amalgamirten Kupferplatten passirt haben, auf Aufbereitungsmaschinen concentriren und gewinnen.

Ehe die Erze auf die Huntington-Mühle kommen, werden sie in Steinbrechern gebrochen.

Die Einrichtung der Huntington-Mühle ist aus der Figur 649 ersichtlich. Z ist ein Cylinder aus Gusseisen (pan), in dessen oberem Theile sich eine ringförmige Platte B befindet. Dieselbe ist an der stehenden Welle G befestigt und kann mit derselben gedreht werden. In der Ringplatte sind drei mit Stahlschuhen E versehene Stempel D so aufgehängt, dass die untere Fläche der Schuhe 0,0254 m über dem Boden der Pfanne bleibt und dass Stempel und Schuh eine schwingende Bewegung machen können. Dreht sich die stehende Welle G, so werden Stempel und Schuhe mit derselben herumbewegt. In einiger Entfernung über dem Boden des Cylinders ist ein aus mehreren Theilen bestehendes ringförmiges Sieb angebracht, gegen welches das Erzpulver gespritzt wird und durch welches es bei hinreichender Feinheit ausgetragen wird. Vor dem Ringsieb befindet sich eine ringförmige Rinne r, durch welche der ausgetragene Erzbrei abfließt. Durch den Trichter A wird das Erz mit der erforderlichen Menge Wasser und Quecksilber in die Mühle aufgegeben. Das Erz wird beim

Rotiren der Stempel und Schuhe in Folge der Centrifugalkraft sowie ausserdem noch durch die Schaber F an den Rand der Mühle gedrängt und hier durch die Stahlschuhe an der harten Seitenwand C zerdrückt. Durch die oscillirende Bewegung der Schuhe wird das Erzpulver eine Strecke weit vorwärts geschoben und mit dem auf dem Boden der Mühle befindlichen Quecksilber in innige Berührung gebracht. Die Schaber F verhindern eine Anhäufung des Erzes in der Mühle. Das Erzpulver wird durch die Bewegung der Schuhe gegen das Ringsieb gespritzt und, sobald es den nöthigen Grad der Zerkleinerung erreicht hat, ausgetragen. In

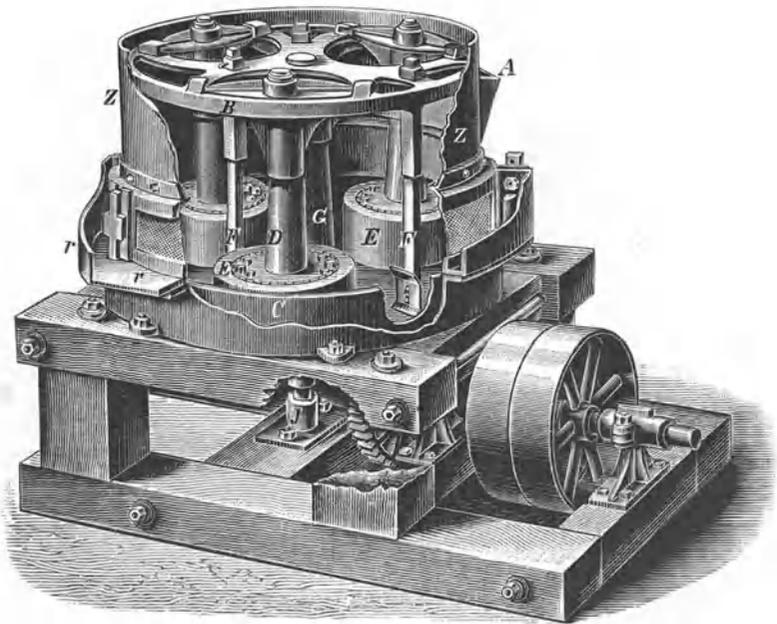


Fig. 649.

Folge dieses Umstandes gelingt es nicht, alles Gold in der Mühle zu amalgamiren. Man lässt die ausgetragene Trübe deshalb über amalgamirte Kupferplatten laufen, um den Rest des Goldes zu amalgamiren.

Die Anordnung einer Goldmühle mit amalgamirten Kupferplatten und mit Frue vanners zur Concentration der in den ausgetragenen Erzen enthaltenen Sulfurete ist aus den Figuren 650 und 651 ersichtlich. Das auf einem Steinbrecher vorgebrochene Erz gelangt auf die selbstthätige Füttervorrichtung a und aus derselben in die Mühle b. Die aus derselben ausgetragene Trübe gelangt auf die vier unter einander befindlichen amalgamirten Kupferplatten c, d, e und f, auf welchen der Rest des Goldes hängen bleibt, und schliesslich zur Concentration der Sulfide auf die Frue vanners g.

Die Huntington-Mühlen stehen in Californien, Oregon, Alaska, Idaho, Montana, Utah, Colorado, Arizona, Neu-Mexico, ferner in Mexico, in Central-Amerika, in Süd-Amerika, sowie in Australien in Anwendung. In der letzten Zeit sind dieselben auch in Kremnitz in Ungarn eingeführt worden. Sie erfordern verhältnissmässig wenig Kraft zum Betriebe (4 Pferde für die Bearbeitung von 12 t Erz täglich, 6 Pferde für 20 und 8 Pferde für 30 t.) Ihr Durchmesser schwankt zwischen 1 und 1,82 m.

Auf der Spanish Mine, Nevada County, Californien<sup>1)</sup>, werden aus zersetztem Schiefer, Thon und Quarz bestehende Golderze mit nur 60 cents Goldwerth per t zuerst in Blake'schen Steinbrechern gequetscht und dann durch automatische Füttervorrichtungen in vier Huntington-Mühlen geführt, von welchen drei je 1,5 m Durchmesser besitzen, die vierte dagegen nur 1,219 m.

Die grösseren Mühlen verarbeiten bei 60 Umdrehungen der Hauptwelle in der Minute 35 bis 40 t täglich, die kleineren 30 t. Das Ringsieb hält nur vier Tage, der Boden und die ringförmige Mahlfäche dagegen 1 Jahr. Der Quecksilberzusatz beträgt 1 Unze auf 4 t Erz. Von dem Golde werden 45 % in der Mühle, 55 % auf den amalgamirten Kupferplatten gewonnen. Die von den letzteren abfliessenden Rückstände gehen in die wilde Fluth. Der Quecksilberverlust beträgt 1 Unze auf 15 bis 30 t Erz.

Auf der „Vereinigten Kremnitzer Caroli- und Stadtgrube“ bei Kremnitz in Ungarn verarbeitet man Goldquarze mit 3 % Pyrit, 7 bis 8 g Gold und 20 g Silber per ton.

Die Erze werden auf Black- und Dodge-Steinbrechern mit einer Leistungsfähigkeit von 3 bis 5 t per Stunde zu Stücken von 5 cm Seite vorgebrochen und dann durch eine Tulloch'sche Aufgebevorrichtung in die Huntington-Mühle eingetragen. Dieselbe erfordert bei 70 Umgängen in der Minute 8 Pferdekräfte und verarbeitet in 24 Stunden 12 t Erz. Dasselbe wird durch ein Sieb von  $\frac{3}{10}$  mm Schlitzweite ausgetragen. In der Mühle befinden sich ausser dem erforderlichen Wasser 10 kg Quecksilber. Alle 10 Minuten setzt man ausserdem noch 5 g Quecksilber zu.

Die ausgetragene Erztrübe fliesst über vier amalgamirte Kupferplatten auf Frue vanners, deren je zwei für eine Mühle vorhanden sind. Die Kopfplatte der Frue vanners ist eine amalgamirte Kupferplatte. Der Kraftbedarf eines Frue vanner beträgt  $\frac{1}{2}$  Pferd.

Auf denselben werden die goldhaltigen Pyrite gewonnen. Die von den Frue vanners abfliessende Trübe wird noch einer weiteren Anreicherung auf Kehrherden unterworfen. Der durch die Aufbereitungsarbeiten gewonnene goldhaltige Pyrit enthält 30 g Gold und 60 g Silber in der Tonne. Derselbe wird auf der Schemnitzer Hütte verbleit.

<sup>1)</sup> Egleston l. c. 417.

Aus der Mühle wird das Goldamalgam monatlich einmal herausgeholt, während die Kupferplatten alle zwei Tage gereinigt werden. Das Amalgam wird in Glockenöfen, wie sie weiter unten beschrieben sind, ausgeglüht.

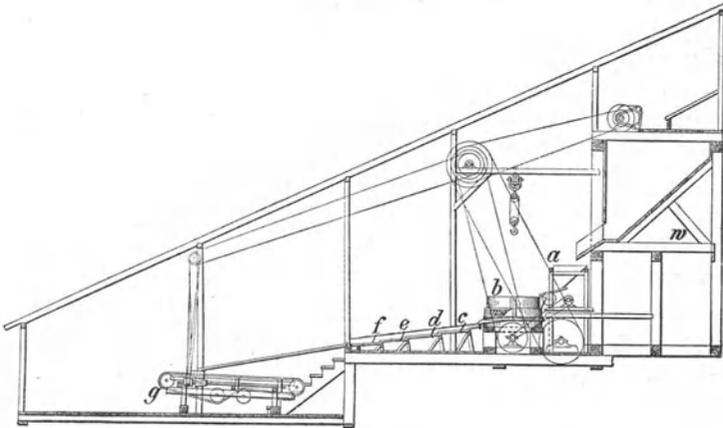


Fig. 650.

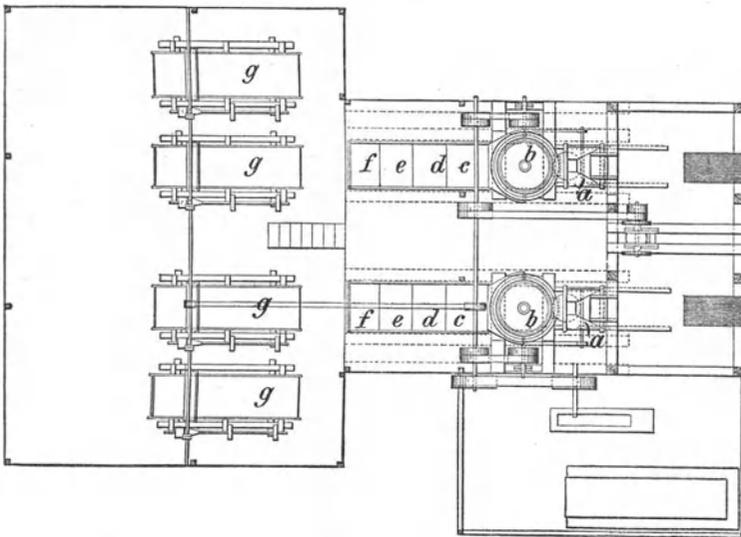


Fig. 651.

Das Ausbringen an Gold (im Amalgam und den Pyritschlichen) beträgt 70 %. Der Quecksilberverlust beträgt 8 g per t Erz. Der Stahlring in der Mühle hält drei Monate, die Ringe der Walzen halten je 6 Wochen.

Eine mit einem Quecksilberbehälter versehene Mühle neuester Construction ist die Crawford-Mühle. Die Einrichtung derselben ist aus der Figur 652 ersichtlich<sup>1)</sup>. Durch den Trichter A gelangt das Erz auf den rotirenden Tisch F und von dort zwischen die Eisenkugeln E, welche es zu feinem Pulver zerreiben. Das letztere gelangt durch die Oeffnungen N in den mit Quecksilber gefüllten Behälter G, in welchem das Freigold zurückgehalten wird, während das entgoldete Erz vermittelt eines von unten in die Mühle eintretenden Wasserstromes durch die Oeffnungen N wieder in die Mühle und von dort in den ringförmigen Raum B geführt wird, um am oberen Ende desselben auszutreten und durch das Gerinne D abzufließen. Bei 100 Umdrehungen des rotirenden Tisches in der Minute soll die Mühle je nach der Natur der Erze 8 bis 12 t derselben in 24 Stunden verarbeiten. Von dem Goldgehalte der Erze sollen je nach der Natur derselben 65 bis 98 % ausgebracht werden. Ergebnisse eines definitiven Betriebes stehen dem Verfasser zur Zeit nicht zu Gebote. Nach einem in Salt Lake City, Utah, herausgegebenen Blatte sollen 3 Crawford-Mühlen täglich 20 t pyritische Erze der Gold Hill Mines, Utah, während fünf Monaten verarbeitet und 90 % des Goldgehaltes derselben ausgebracht haben (T. K. Rose, *The Metallurgy of Gold*. 1894, pag. 154).

Pfannen, wie sie bei der Gewinnung des Silbers beschrieben sind, werden nur ausnahmsweise zur Amalgamation reiner Golderze, welche vorher durch andere Apparate auf ein gewisses Korn zerkleinert sein müssen, angewendet.

#### Die Pochwerks-Amalgamation.

Die Pochwerks-Amalgamation besteht darin, dass man das goldhaltige Erz in Pochwerken zerkleinert und während des Pochens von Zeit zu Zeit Quecksilber in möglichst feiner Vertheilung in den Pochtrog einträgt. Durch die Regelung des Zuflusses von Pochwasser, sowie durch eine erhöhte Lage der Austragöffnung über der Pochsohle bewirkt man, dass das Quecksilber im Erzbrei hängen bleibt. Durch den Fall der Stempel wird das Quecksilber in innige Berührung mit den Erztheilchen gebracht und bildet mit dem Gold ein Amalgam, welches sich in den Ecken des Pochtroges und zwischen den Pochsohlen festsetzt. Die Amalgambildung lässt sich noch bedeutend dadurch erhöhen, dass man an den Wänden des Pochtroges amalgamirte Kupferplatten anbringt, an welche sich das Amalgam sowohl wie freies Gold ansetzen. Das freie Gold amalgamirt sich in diesem Falle mit dem Quecksilber der Kupferplatten.

Da indess nicht alles Gold im Pochtrog amalgamirt wird, so leitet man den Erzbrei aus dem Pochtroge zum Auffangen des noch nicht

<sup>1)</sup> Dürr, *Zeitschr. d. Vereins deutscher Ing.* 1893, S. 902. Die amerikanische Metallurgie auf der Weltausstellung in Chicago 1893.

amalgamirten Goldes sowie des ausgetragenen Quecksilbers und Amalgams über amalgamirte Metallplatten oder auch in Quickmühlen (Siebenbürgen).

Es hat nämlich Quecksilber, welches auf Metallplatten, besonders auf Kupfer, Silber, versilberte und vergoldete Kupferplatten aufgerieben wird, die Eigenschaft, das Gold bei oberflächlicher Berührung desselben mit diesen Platten festzuhalten und Gold-Amalgam zu bilden, welches sich schalenförmig oder in dendritischer Form an den Platten ansetzt. Die Amalgamationskraft der Platten wird erhöht durch Aufreiben von Natrium-Amalgam auf dieselben.

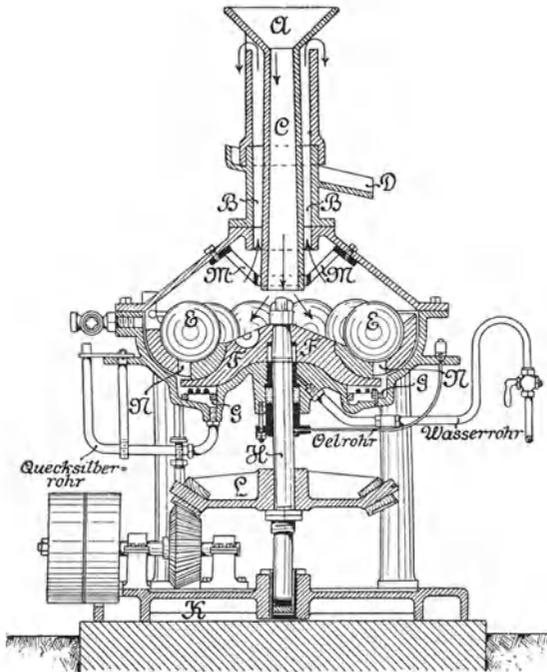


Fig. 652.

Das in Sulfide (Pyrit, Arsenkies) eingehüllte Gold entzieht sich der Amalgamation. Sind daher ausser Freigold noch goldhaltige Sulfide in den Erzen enthalten (z. B. in Californien 1 bis 6%, in Colorado erheblich mehr), so lässt man die Erze nach dem Ueberführen derselben über amalgamirte Metalltafeln durch mit amalgamirten Kupferplatten ausgekleidete Gerinne auf Concentrationsapparate (gewöhnlich Frue vanners) treten, um mit Hülfe derselben die Sulfide in der Form eines Schliches zu gewinnen. Dieser Schlich wird entweder verschmolzen oder nach vorgängiger Röstung mit Chlor behandelt oder seltener nach vorgängiger Röstung amalgamirt.

Die Pochwerks-Amalgamation wurde zuerst in Californien ausgeführt und hat sich von dort aus über die ganze Erde verbreitet.

Die Einrichtung der Pochwerke, welche californische Pochwerke (Californian Mill) genannt werden, ist im Wesentlichen die nämliche wie die der oben beschriebenen californischen Pochwerke für die Silbererze. Auch ist die Einrichtung und Anordnung der Steinbrecher zum Vorbrechen der Erze, sowie der Füttervorrichtungen die gleiche wie für die Silbererze.

Man wendet grundsätzlich automatische Füttervorrichtungen an. Durch dieselben wird die Leistung der Pochwerke gegenüber der

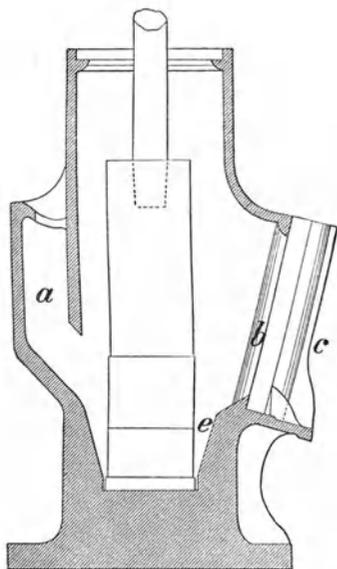


Fig. 653.

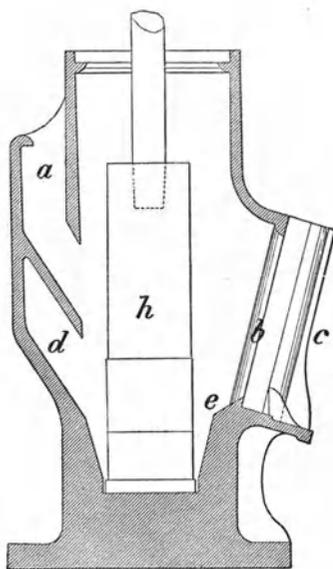


Fig. 654.

Handfütterung um 20 bis 25 % vermehrt. Eine häufig angewendete Fütturvorrichtung ist die bereits Seite 835 beschriebene Vorrichtung von Tulloch. Eine derartige Vorrichtung bedient 5 Stempel.

Die Pochtröge sind weiter als die Pochtröge der Silbererz-Pochwerke, um amalgamirte Kupferplatten in dieselben einsetzen zu können. Das Austragen der Pochtrübe geschieht nur an einer Seite. Die amalgamirten Platten werden entweder an der Vorder- und Hinterseite des Pochtroges oder nur an der Vorderseite desselben angebracht. Nur selten sind sie auch an den beiden kurzen Seiten des Pochtroges vorhanden.

Die Einrichtung eines Pochtroges mit Kupferplatten an der Vorder- und Hinterseite ist aus Fig. 653 ersichtlich.

a ist die Eintrageöffnung, b das Austragesieb, c ein Vorhang aus Segeltuch, gegen welchen das ausgetragene Erz gespritzt wird, h das Poch-eisen. Die amalgamirten Kupferplatten werden bei d und e angebracht. Die Platten bei d werden angeschraubt, die Platten bei e werden auf einer Holzlatte befestigt, welche unterhalb des Siebes angebracht ist und herausgenommen werden kann.

Die Einrichtung eines Pochtroges mit amalgamirten Platten nur an der Vorderseite ist aus Fig. 654 ersichtlich. Die Kupferplatte wird unmittelbar unter dem Sieb bei e angebracht. Pochtröge dieser Art werden bei Erzen, welche unedle Metalle enthalten und behufs späterer Concentration sehr fein gepocht werden müssen, angewendet.

In dem Pochtroge Fig. 655 ist i die Holzlatte mit der durch eiserne Schrauben auf ihr befestigten amalgamirten Kupferplatte k; G ist das Sieb. Die Austrageöffnung o ist 1,231 m lang und 0,552 m weit.

Das Pochwasser wird stets von oben durch Röhren in den Pochtroge eingeführt.

Die Weite der Pochtröge am Siebboden beträgt 0,25 bis 0,35 m. Bei leicht zerreiblichen Erzen nimmt man sie zu 0,25 m, bei sehr harten Erzen zu 0,35 m. Ein guter Pochtroge hält 4 bis 6 Jahre.

Als Siebe verwendet man gestanzte Eisen- oder Stahlbleche, auch wohl verzinnertes Weissblech oder Kupferblech, ferner Drahtgewebe. Am meisten gebräuchlich sind gestanzte Eisenbleche. Das Eisenblech ist  $\frac{1}{32}$  Zoll dick und wiegt gegen 1 lb. auf den Quadratfuß. Die Löcher sind rund, oval, oder sie stellen horizontale, verticale oder geneigte Schlitzte von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Zoll Länge dar. Der Durchmesser der Löcher schwankt je nach der Natur der Erze zwischen  $\frac{1}{80}$  und  $\frac{1}{12}$  Zoll. Die gewöhnliche Abmessung ist  $\frac{1}{24}$  bis  $\frac{1}{40}$  Zoll.

In den Vereinigten Staaten besitzen die Schlitzte eine Länge von  $\frac{1}{2}$  Zoll. Die Weite derselben beträgt 0,020 bis 0,029 Zoll.

Von den um  $30^\circ$  gegen die Verticale geneigten Schlitzten gehen 12 bis 12,5 auf den Quadrat Zoll.

Von senkrechten oder horizontalen Schlitzten gehen 12 auf den Quadrat Zoll. Diese Bleche halten 14 Tage bis 6 Wochen. Als Durch-

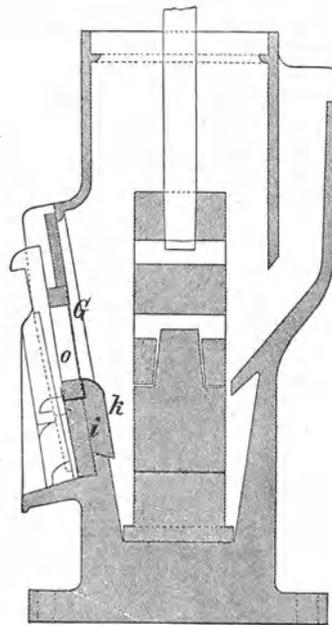


Fig. 655.

schnitt nimmt man an, dass ein Blechsieb das Pochen von 400 t Quarz aushält. Kupferbleche wendet man wohl bei saurem Pochwasser an.

Die Drahtgewebe-Siebe werden aus Eisen-, Stahl-, Messing- oder Kupferdraht angefertigt. Auf den Längszoll besitzen sie gewöhnlich 30 bis 40 Maschen. Sie halten im Durchschnitt 14 Tage.

Die Blechsiebe besitzen gegenüber den Drahtgewebe-Sieben den Vorzug der grösseren Haltbarkeit, während die letzteren bei gleicher Grösse eine dreimal grössere Austragsfläche besitzen als die ersteren. Die gestanzten Bleche verdienen den Vorzug bei reichen Erzen, bei der Amalgamation im Pochtrog und wenn ein nicht zu rasches Austragen geboten ist.

Die Siebe sind nach aussen geneigt ( $10^{\circ}$  gegen die Verticale). Früher wurden sie in Holzrahmen gefasst, während man gegenwärtig Eisenrahmen anwendet, welche in entsprechende Vertiefungen des Pochtroges eingesetzt sind. Die Entfernung zwischen dem unteren Ende der Siebe und der oberen Fläche der Pochsohle beträgt 8 bis 10 Zoll.

Die Zahl der Pochstempel in einem Pochtrog beträgt gewöhnlich 5. Sie fallen in der Reihenfolge 1, 4, 2, 5, 3.

Das Gesamtgewicht der Pochstempel beträgt 300 bis 400 kg, in Transvaal ist man in der neuesten Zeit bis auf 600 kg gegangen. Die Höhe des Falles derselben schwankt zwischen 4 und 18 Zoll. In Californien beträgt sie im Mittel 8 Zoll. Die Zahl der Hübe in der Minute schwankt zwischen 30 und mehr als 100. Die Leistung eines Stempels in 24 Stunden schwankt zwischen 1 und 5 t. Der Verbrauch an Pochwasser pro t Erz wird zu 2300 bis 4500 l angegeben<sup>1)</sup>.

Das Quecksilber wird in Zwischenräumen von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde in den Pochtrog eingeführt. Die Menge desselben ist so zu bemessen, dass das Gold-Amalgam teigig wird, da es in diesem Zustande am besten an den amalgamirten Kupferplatten hängen bleibt. Ist das Amalgam flüssig, so bleibt es nicht an den Platten hängen. Auf je 5 Stempel setzt man in 24 Stunden 113 bis 227 g Quecksilber.

Die Entfernung des Amalgams von den Platten erfolgt je nach dem Goldgehalte der Erze in Zwischenräumen von mehreren Tagen bis zu 14 Tagen.

Von dem ganzen in der Form des Amalgams ausgebrachten Goldgehalte werden  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{2}{3}$  in dem Pochtroge gewonnen, der Rest ausserhalb des letzteren auf amalgamirten Metallplatten. Das Amalgam enthält nur geringe Mengen von Blei und Kupfer.

Der Quecksilberverlust ist gering. Er wird von T. K. Rose

---

<sup>1)</sup> Näheres über Einrichtung der Pochwerke siehe: Handbook of Gold Milling by Henry Louis, London 1894, und The Metallurgy of Gold by T. Kirke Rose, London 1894.

auf  $\frac{1}{5}$  bis 1 Unze, im Durchschnitt auf  $\frac{1}{2}$  Unze für die t gepochten Erzes angegeben.

Die ausgetragene Pochtrübe gelangt auf amalgamirte Metallplatten, deren oberste sich 0,15 bis 0,20 m unter dem unteren Rand der Austrageöffnung befindet und so breit ist wie die Länge des Austragesiebes. An die obere Platte (apron) sind gewöhnlich noch mehrere terrassenförmig untereinander angeordnete kürzere Platten angeschlossen. Die letzte derselben endigt gewöhnlich in ein mit Kupferplatten ausgeschlagenes Gerinne, welches die Pochtrübe in Klärgefäße oder, falls die Erze Sulfide enthalten, auf Konzentrationsapparate führt. Diese Gerinne sind oft bis zu 240 m lang. In ihren vorderen Theilen sind sie zum Auffangen des Amalgams mit amalgamirten Platten oder auch wohl mit Querleisten versehen. Auch sind an dieselben wohl zum Auffangen der gröberen, goldreichen Schliche mit Plannen belegte Gerinne angeschlossen.

Die erste Platte, apron genannt, hat eine Neigung von wenigstens 0,076 m auf 3,657 m und ist  $1\frac{1}{2}$  bis 2 m lang. Die folgenden terrassenförmig unter einander liegenden Platten erhalten gewöhnlich eine Länge von 1 m und eine Breite von 0,304 bis 0,457 m. Die Platten werden mit Hülfe von kupfernen Schrauben auf Holztafeln befestigt. Die erste Platte (apron), welche die ganze Länge des Pochsiebes einnimmt, wird an ihrem unteren Ende auf die Breite der darunter liegenden Platten bzw. Gerinne verjüngt. Die Zahl der Platten hängt von dem Goldgehalte der Erze und von der Leistungsfähigkeit der Pochstempel ab. Auf vielen Werken ist nur eine einzige Platte vorhanden.

Auf manchen Werken hat man in die mit amalgamirten Platten ausgeschlagenen Gerinne auch bewegliche amalgamirte Platten eingesetzt, welche in kurzen Entfernungen von einander rechtwinklig zum Laufe der Gerinne in der ganzen Breite derselben aufgehängt sind.

Die amalgamirten Platten werden auf verschiedene Weise präparirt. Die gewöhnliche Art des Präparirens besteht darin, die Kupferplatten nach sorgfältiger Reinigung der Oberfläche derselben mit Quecksilber zu überziehen. Dieselben werden erst recht wirksam, wenn sie sich mit Goldamalgam überzogen haben. Man überzieht sie daher häufig von Anfang an mit Gold-Amalgam. Die zweite Art des Präparirens besteht darin, die Platten mit Silber-Amalgam zu überziehen. Derartige Platten sind von Anfang an wirksam, da das Silber-Amalgam allmählich durch Gold-Amalgam ersetzt wird. Die dritte Art von Platten sind galvanisch versilberte Kupferplatten, welche mit einer dünnen Schicht von Quecksilber überzogen werden. Auf jeden Quadratfuß ( $0,3048 \times 0,3048$  qm) Kupfer wird 1 Unze (31,103 g) Silber verwendet. Derartige Platten sind von Anfang an sehr wirksam und werden am meisten angewendet. Das zu den amalgamirten Platten verwendete Kupferblech muss eine Dicke von mindestens 0,0032 m besitzen.

In der neuesten Zeit verwendet man auf vielen Werken mit Vortheil

Platten von Muntz-Metall, einer Legirung von 60% Kupfer und 40% Zink, anstatt der Kupferplatten. Dieselben sind billiger, halten länger und erfordern eine weniger sorgfältige Behandlung als die Kupferplatten.

Vor dem jedesmaligen Gebrauche bedürfen die Platten einer sorgfältigen Reinigung. Durch Abreiben mit Cyankalium werden fettige Substanzen, durch Abreiben mit Salmiaklösung Oxyde der unedlen Metalle entfernt.

Das Gold-Amalgam wird täglich mindestens einmal von den Platten entfernt. Dasselbe wird mit einem Messer abgekratzt. Nur die letzten Theile desselben werden, um die glatte Oberfläche der Platten nicht zu beschädigen, behutsam mit einem scharfkantigen Stücke Kautschuk abgewischt. Nach der Entfernung des Gold-Amalgams werden die Platten mit Cyankalium gewaschen, worauf eine kleine Menge Quecksilber aufgerieben wird.

Das bei der Pochwerks- und Kupferplatten-Amalgamation erhaltene Amalgam ist noch mit Körnern von Sand, Pyrit und anderen Mineralien, sowie mit Eisen und sonstigen Verunreinigungen gemengt. Es muss daher vor der weiteren Verarbeitung einer Reinigung unterworfen werden. Dieselbe besteht im Durchkneten bzw. Mengen desselben mit Quecksilber und Wasser entweder in Schüsseln, Mörsern oder in rotirenden Trommeln oder in Pfannen (clean up pan), wie sie bei der Gewinnung des Silbers beschrieben sind, auch wohl in durch Maschinenkraft betriebenen grossen Schüsseln (bateas<sup>1)</sup>). Man erhält so ein reines, von fremden Bestandtheilen freies Amalgam, aus welchem das überschüssige Quecksilber in Leinwand- oder Lederbeuteln ausgepresst wird. Beispielsweise wendet man auf der Plumas Eureka Mill<sup>2)</sup> eine rotirende Trommel aus Eisen von 4 Fuss Länge und 3 Fuss Durchmesser an, welche bei einem Einsatz von 700 lbs. Amalgam und 20 lbs. Quecksilber 20 Umdrehungen in der Minute macht. Zur Beförderung des Zusammenmengens des Quecksilbers und Amalgams werden grössere Stücke von Eisen zugesetzt. (Da das letztere aber die Bildung von zerschlagenem Quecksilber befördert, so wird es, wie auf den meisten australischen Werken, besser weggelassen.) Nachdem darauf die Trommel mit Wasser gefüllt ist, lässt man sie 6 bis 12 Stunden umgehen. Alsdann wird die Trommel geöffnet und mit Wasser ausgewaschen. Das Wasser mit den ausgewaschenen Theilen lässt man über amalgamirte Platten laufen, auf welchen etwa noch mitgerissenes Quecksilber oder Amalgam festgehalten wird.

Als Pfanne wendet man die beim Silber beschriebene Knox-Pfanne an.

Die Einrichtung eines Pochwerks ohne Vorrichtungen für die Concentration der Sulfide (Highland Mill in Dakota), von der Firma Fraser & Chalmers in Chicago angefertigt, mit 120 Stempeln, ist aus den Figuren 656 und 657 ersichtlich.

<sup>1)</sup> Henry Louis l. c. p. 377.

<sup>2)</sup> T. K. Rose l. c. p. 127.

Das Erz wird auf Roste *r* geschüttet. Die auf denselben bleibenden größeren Stücke gelangen auf die Steinbrecher *b*, während der Durchfall mit den gebrochenen Stücken in die Füttervorrichtung *f* gelangt, welche sie in die Pochtröge entlässt. Die ausgetragene Trübe gelangt auf die amalgamirten Kupferplatten *a* und von diesen durch mit Kupferplatten beschlagene Gerinne *k* in mit Querwänden versehene Gerinne zum Auf- fangen des letzten Quecksilbers und Amalgams.

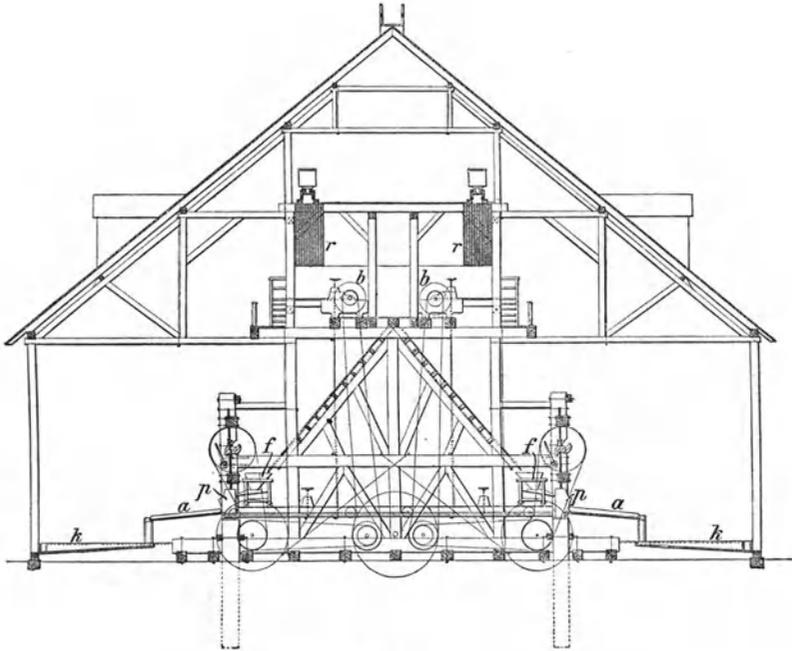


Fig. 656.

Die Einrichtung eines Pochwerks mit 60 Stempeln und mit Concentration der Sulfide auf Frue vanners, der Montana-Mill zu Marysville in Montana, gleichfalls von der Firma Fraser & Chalmers in Chicago angefertigt, ist aus den Figuren 658 und 659 ersichtlich. Das Erz 1 gelangt aus den Pochwerken auf die amalgamirten, galvanisch versilberten Kupferplatten *a* und von diesen durch die mit Kupferplatten beschlagenen Gerinne *g* auf die Frue vanners *F* bzw. *F'*.

Das Amalgam wird zu Ballen geknetet und ausgeglüht. Nur wenn es Eisentheile und Sulfurete enthält, wird es mit Quecksilber durchgeknetet.

Die für den Betrieb von Pochwerken erforderliche Kraft giebt Egleston<sup>1)</sup> bei einem Pochwerk mit 10 Stempeln, von welchen jeder 750

<sup>1)</sup> l. c.

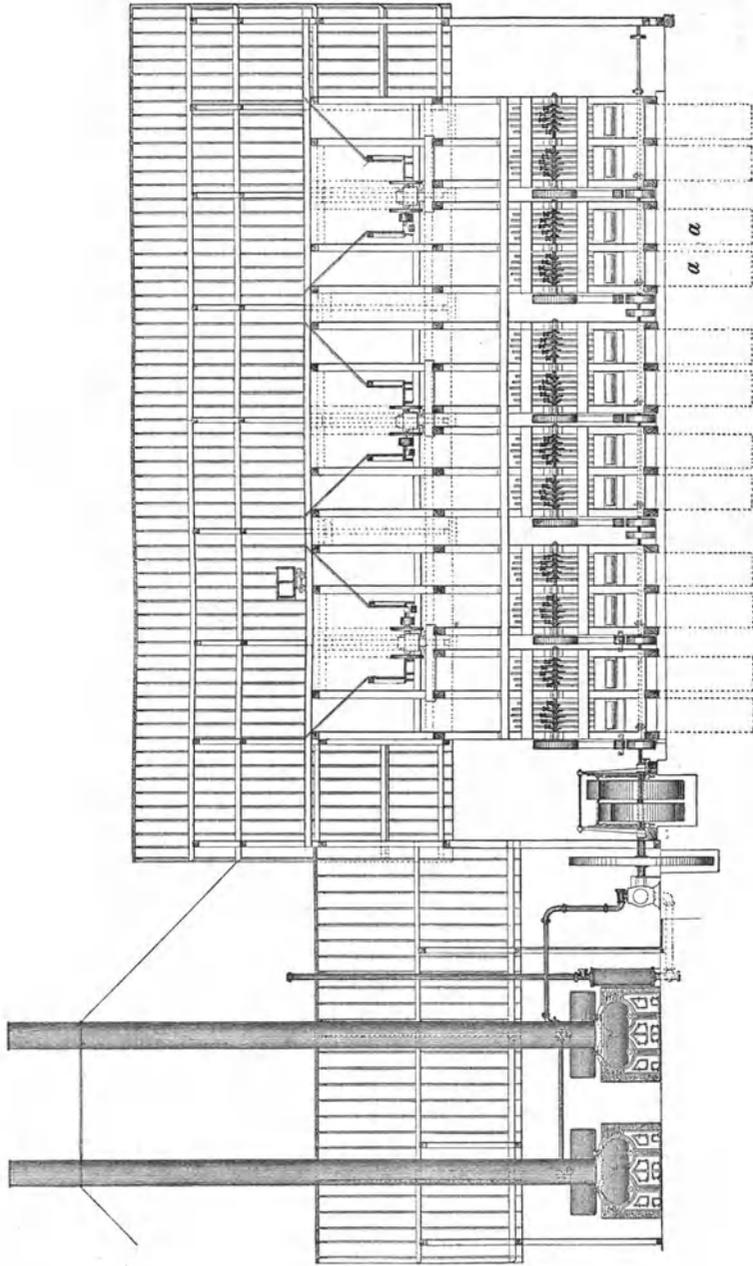


Fig. 657.



Die Homestake Mill in Dakota<sup>1)</sup> verarbeitet quarzige und Pyrit enthaltende Erze, aus welchen man 4 bis 5 Dollars per t ausbringt, während in den tailings bei oxydirten Erzen 0,25 d, bei Sulfide enthaltenden Erzen 2,5 bis 6 d zurückbleiben. Die Homestake Mill hat 2 Pochwerke, von

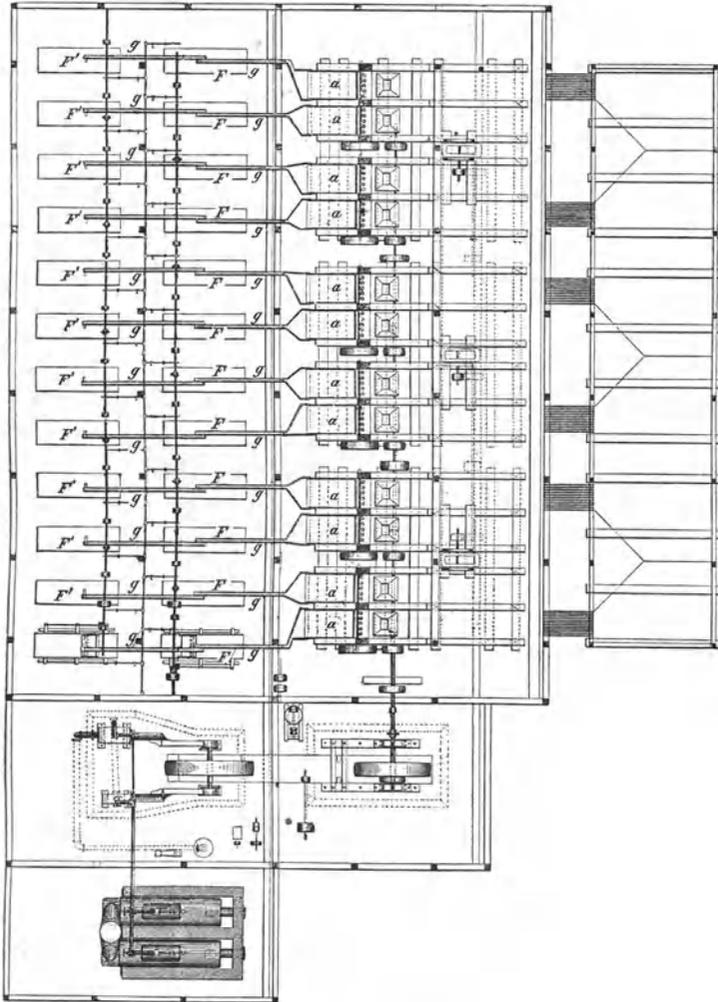


Fig. 659.

denen das eine 120, das andere 80 Stempel besitzt. Die Erze werden zuerst in Blake-Steinbrechern auf 0,038 bis 0,044 m Seite gebrochen und

<sup>1)</sup> H. O. Hofman, Gold Milling in the Black Hills. A. I. M. E. February 1889. Egleston l. c., p. 459.

dann durch Challenge-Aufgebevorrichtungen in den Pochtrog gebracht. Die Stempel besitzen ein Gewicht von je 425 kg. Die Pochschuhe bestehen aus Gusseisen, wiegen je 70 kg und halten 2 Monate. Das Pochwerk mit 80 Stempeln wird durch eine Dampfmaschine von 190 Pferden, das mit 120 Stempeln durch eine Dampfmaschine von 300 Pferden betrieben. Die Zahl der Hübe der Stempel in der Minute beträgt 80 bis 82, die Hubhöhe 0,215 m. Die Pochtröge besitzen eine amalgamirte Kupferplatte an der Vorderseite. Die Austragsiebe besitzen auf 0,0254 m Länge 8 Schlitze (diagonal liegend) von 0,0127 m Länge und 0,0006 m Breite. Die Leistung eines Stempels in 24 Stunden beträgt 4 t gepochtes Erz. In den Pochtrog werden in Zeiträumen von je 6 Stunden  $1\frac{1}{2}$  bis 3 kg Quecksilber eingesetzt. An die Austragsseite des Pochtrogs schliesst sich eine aus 4 Theilen bestehende amalgamirte Kupferplatte von 3,048 m Länge, 1,371 m Breite und einem Fall von 0,609 m an. Am Ende derselben befindet sich ein vertiefter, durch Scheidewände in 3 Abtheilungen getheilte Trog (Mercury trap) zum Auffangen des Quecksilbers. Dann folgt ein am Boden mit Kupferplatten versehenes Gerinne von 4,267 m Länge und 0,609 m Breite, an dessen Ende sich wieder ein Trog zum Auffangen des Quecksilbers befindet. Dann folgt ein 15 m langes Gerinne mit einem Trog zum Auffangen des Quecksilbers, aus welchem die Trübe in die wilde Fluth geht. Die Entfernung des Amalgams aus dem Pochtroge erfolgt 2 Mal im Monate, von den amalgamirten Kupferplatten jeden Morgen, aus den Gerinnen alle 4 Tage. Das Goldausbringen wird zu 70% angegeben.

Auf der Providence Mine bei Nevada City in Californien<sup>1)</sup> werden Erze mit 5 bis 6% Sulfureten verarbeitet. Dieselben werden nach vorgängigem Quetschen in Steinbrechern in mit amalgamirten Kupferplatten versehenen Pochwerken gepocht, dann über amalgamirte Kupferplatten geleitet und schliesslich zur Gewinnung der Sulfurete auf Frue vanners concentrirt. Aus den Frue vanners geht die Pochtrübe in die wilde Fluth. Die Stempel besitzen ein Gewicht von je 375 kg. Die Pochschuhe bestehen aus Gusseisen und wiegen 62 kg. Die Stempel machen in der Minute 93 bis 96 Hübe. Die Hubhöhe beträgt 0,15 bis 0,20 m. Die Leistung eines Stempels in 24 Stunden beträgt 2 t. Die Siebe besitzen 20 Maschen auf 0,0254 m Länge. Die amalgamirten Kupferplatten sind 1,219 m lang, besitzen die Breite des Pochtroges und haben auf 0,3048 m Länge eine Neigung von 0,044 m.

Von dem als Amalgam gewonnenen Golde werden 20% im Pochtroge und 80% auf den Platten erhalten.

Die auf den Frue vanners gewonnenen Sulfurete enthalten nur 10% sandige Bestandtheile. Ihr Goldwerth beträgt 120 Dollars, ihr Silberwerth 10 Dollars. Sie werden chlorirend geröstet und dann zur Ausgewinnung

<sup>1)</sup> Egleston l. c.

des Goldes mit Chlor behandelt. Die entgoldeten Rückstände werden zur Ausgewinnung des Silbers mit Natriumthiosulfatlauge behandelt.

Auf der Sierra Buttes Mill<sup>1)</sup>, Sierra County, Californien, werden Erze, welche 7,53 Dollars Freigold per t ausbringen und  $\frac{1}{2}\%$  Sulfurete enthalten, in 2 Pochwerken von 50 bzw. 60 Stempeln verarbeitet. Das durch ein Pelton-Rad betriebene 60 Stempel-Pochwerk hat Stempel von je 425 kg Gewicht. Der Pochschuh besteht aus Stahl, wiegt 80 kg und hält 100 Tage, während die aus Gusseisen bestehenden Pochsohlen nur 45 Tage halten. Die Stempel machen 87 Hübe in der Minute. Die Hubhöhe beträgt 0,203 m. Die Leistung eines Stempels in 24 Stunden beträgt  $2\frac{1}{3}$  t. Die Siebe besitzen zwischen 20 und 30 Maschen auf je 0,0254 m Länge. Der Pochtrog hat sowohl an der Vorderseite als auch an der Hinterseite amalgamirte Kupferplatten.

Das an den Pochtrog anstossende, mit amalgamirten Kupferplatten versehene Gerinne ist 5 m lang und 0,355 m breit. Die Gesamtlänge der in der Anlage vorhandenen amalgamirten Platten beträgt 73 m. Von den Platten gelangt das Erz auf Frue vanners zur Gewinnung der Sulfurete. Von dem Freigolde werden 80% im Pochtroge und 20% auf den Platten gewonnen. Die Sulfurete sind 80 bis 120 d an Gold werth. Sie werden geröstet und dann mit Chlor behandelt.

Nach T. K. Rose<sup>2)</sup> sind in Californien die Kosten der Behandlung von 1 t Erz nach der Pochwerks- und Platten-Amalgamation mit Einschluss der Verarbeitung des Amalgams auf Gold auf einem Werke von 40 Stempeln, welches täglich 80 t verarbeitet, die nachstehenden

I. Arbeit:	Kosten per t Erz
Im Pochwerk	20 $\frac{1}{2}$ cents
Verarbeitung des Amalgams, Probiren und Aufsicht	2 $\frac{1}{2}$ -
II. Material-Verbrauch:	
Gusseisen	7 bis 10 -
Quecksilber	1 $\frac{1}{2}$ - 4 -
Schmier-Materialien, Siebe, Beleuchtungs- Materialien und Verschiedenes	4 - 8 -
	35 $\frac{1}{2}$ bis 45 cents
	oder: 1 s 6 d bis 1 s 10 $\frac{1}{2}$ d.

Hierzu kommen noch die Kosten der Wasserkraft (falls solche angewendet wird) und bei Anwendung von Dampfkraft die Kosten des Brennstoffs, und ausserdem noch 11 cents per ton für Nebenarbeiten, Oel u. s. w. Dabei sind die Zinsen des Anlagecapitals und die Kosten der Chloration in die Berechnung nicht eingeschlossen.

<sup>1)</sup> Egleston l. c.

<sup>2)</sup> l. c., p. 188.

Die zum Betriebe des gedachten Werkes erforderliche Kraft beträgt für

Steinbrecher	12 HP.
40 Stempel	66 -
16 Concentratoren	8 -
8 Schüttel-Platten	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> -
1 clean up - Pfanne	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> -
1 Amalgam-Reinigungs-Trommel und Batea	2 -
Summa	92 HP.

Das ärmste Erz, welches noch mit Vortheil gewonnen und verarbeitet werden kann, muss nach Rose noch 2 bis 5 dwts Gold per t enthalten.

Die Treadwell Mill auf Douglas Island, Alaska, gegenwärtig die grösste Pochwerksanlage, mit 240 Stempeln, verarbeitet einen Goldquarz, welcher Freigold in der Höhe von 5 bis 6 Dollars per t und Sulfurete enthält. Je 4 Stempel bilden eine Batterie. Je 120 Stempel stehen in einer Reihe.

Die Erze werden zuerst auf Blake'schen Steinbrechern, deren je 6 für 120 Stempel genügen, vorgebrochen. Die Stempel wiegen je 450 kg, die Schuhe je 70 kg. Die Schuhe und Pochsohlen bestehen aus Chromstahl und halten 250 Tage. Die Stempel machen 90 Hübe in der Minute bei einer Hubhöhe von 0,203 m. Die Leistung eines Stempels in 24 Stunden beträgt 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> t. Die Siebe besitzen 35 Maschen auf 0,0254 m Länge. Die Pochtrübe von jedem Pochsatz wird in ein Gerinne von 3,65 m Länge und 0,609 m Weite, in welchem sich je 3 amalgamirte Kupferplatten befinden, ausgetragen. Aus diesem Gerinne gelangt sie in ein kurzes Gerinne mit einem vertieften Trog zum Auffangen des Quecksilbers (Mercury trap) und dann auf Frue vanners zur Gewinnung der Sulfurete. Für jeden Pochsatz sind 2 Frue vanners vorhanden. Die auf diesen Apparaten gewonnenen Sulfurete enthalten noch Gold im Werthe von 80 bis 100 Dollars per t. Das Gold wird mit Hilfe von Chlor aus denselben gewonnen. Die ganze Anlage (240 Stempel) erfordert 30 Mann Bedienung.

Im Transvaal werden Erze von durchschnittlich 15,5 dwts Goldgehalt (24,1 g) per ton der Pochwerks- und Kupferplatten-Amalgamation unterworfen. Die Erze werden zuerst durch Blake-Marsden oder Gates-Steinbrecher vorgebrochen und dann durch Fütter-Vorrichtungen von Challenge, Tulloch oder Sandycroft in die Pochtröge eingetragen. Die Pochwerke sind theils amerikanischer (Fraser & Chalmers), theils englischer Construction (Sandycroft). Die englischen Pochtröge werden gewöhnlich 4 Fuss hoch und 4 Fuss 8 Zoll lang gegossen. Im Niveau der Pochsohle sind sie i. L. 10<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Zoll weit, während die amerikanischen Pochtröge daselbst 11 Zoll weit sind. Die Dicke des Pochtroges am Boden ist 6 bis 6<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Zoll. Die amerikanischen Pochtröge besitzen inwendig an beiden langen Seiten amalgamirte Kupferplatten, die englischen nur an der Aus-

tragsseite. Die Platten besitzen eine Neigung von 70 bis 80° gegen die Horizontale.

Die Pochsiebe bestehen aus Stahldraht-Gewebe. Sie besitzen 600 bis 1200 Löcher auf den Quadratzoll. Die am meisten angewendete Zahl der Löcher ist 900 bis 1200, d. i. 30 bis 35 Löcher auf den Längenzoll.

Das Gewicht eines Pochstempels beträgt 700 bis 950 lbs. Auf der Geldenhuis Estates Mine sind Pochstempel von 1050 lbs Gewicht vorhanden. Die Hubhöhe der Pochstempel beträgt 6 bis 9 Zoll, die Zahl der Hübe 85 bis 95 in der Minute. Die Pochschuhe besitzen 9 Zoll Durchmesser. Pochschuhe und Pochsohlen bestehen aus Stahl. Die Reihenfolge des Fallens der Stempel ist 1. 3. 5. 2. 4 auf den englischen Werken. Die Folge 1. 4. 2. 5. 3 und 1. 5. 2. 4. 3 wird von einigen Fachmännern für besser gehalten. Der Wasserbedarf pro Stempel und Stunde schwankt zwischen 100 und 200 Gallonen, d. i. per t Erz 1600 bis 3200 Gallonen. Am Witwatersrand steigt er bis 3500 Gallonen. Quecksilber wird in Zeiträumen von einigen Minuten in den Pochtrog eingeführt, im Ganzen in 2 Stunden 1 Löffel voll. Auf einigen Werken wird ausserhalb des Pochtroges nur eine einzige amalgamirte Kupferplatte von 8 bis 10 Fuss Länge und 5 bis 5½ Fuss Breite mit einem Quecksilberbehälter am Ende angewendet, auf anderen befinden sich mehrere untereinander liegende Platten mit einem Quecksilbertrog am Ende derselben. Die Neigung der Platten schwankt zwischen 1 und 2 Zoll per Fuss und kann mit Hülfe von hölzernen Keilen oder von Schrauben geändert werden. Die Leistung der Pochstempel ist 3½ bis 5 t täglich.

Die Pochwerksabgänge werden auf verschiedenen Werken auf Heerden, meist Frue vanners, verwaschen, um die goldhaltigen Pyrite auszuscheiden. Man erhält hierbei Pyritschliche (concentrates) und Abgänge (tailings). Die Pyritschliche werden der Chloration, die Abgänge dem Cyanid-Prozess unterworfen. Bei diesem Verfahren werden die Schlämme nur unvollkommen aus den Abgängen ausgeschieden und das in ihnen enthaltene Gold entzieht sich zum grössten Theile der Gewinnung. In der neuesten Zeit werden die Abgänge von der Pochwerks- und Kupferplatten-Amalgamation mit Hülfe von Spitzkästen in Schlämme und verschiedene Sorten von Sand getrennt.

Schlämme sowohl wie die verschiedenen Sandsorten werden dem Cyanidprozess unterworfen. Da durch denselben auch die grössere Mengen von Pyrit enthaltenden Sandsorten entgoldet werden, so ist eine Ausscheidung der Pyritschliche aus den gepochten Erzen und die Chloration derselben nicht mehr erforderlich.

Von dem Goldgehalt der Erze werden gegen 60% durch die Pochwerks- und Kupferplatten-Amalgamation ausgebracht. Die Kosten derselben betragen 3 bis 5 s per t Erz<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Rose l. c. p. 438.

Zu Vulkoy in Siebenbürgen befindet sich ein Pochwerk nach californischem Muster mit 20 Pochstempeln zu vier Sätzen, welches pyrit-haltige Goldquarze mit 30 g Gold in der t verarbeitet. Die amalgamirten Kupferbleche der Pochtröge befinden sich an der Vorderseite derselben. Die Löcher der Siebe sind  $\frac{1}{2}$  mm weit. Die ausgetragene Trübe gelangt über amalgamirte Kupferplatten von 4 m Länge und 1,40 m Breite auf Frue vanners, auf welchen die Pyritschliche gewonnen werden. Das Quecksilber wird in Zwischenräumen von je  $\frac{1}{2}$  Stunde in die Pochtröge eingeführt. Die Entfernung des Amalgams von den Platten im Pochtroge geschieht alle 14 Tage, von den Platten ausserhalb des Pochtroges jeden Morgen. Von der Gesamtmenge des gewonnenen Amalgams erhält man 75 % im Pochtroge, 25 % auf den Platten vor demselben.

Der Betrieb der Anlage erfolgt durch eine Dampfmaschine von 35 Pferden, wovon 26 für die Pochstempel erforderlich sind. Zur Bedienung der ganzen Anlage genügen zwei Mann. Zur Zeit der Anwesenheit der Verfassers in Vulkoy wurden täglich 35 t Erz bei einem Ausbringen von 800 g Gold bzw. Gold-Silber-Legirung verarbeitet. Der Quecksilberverlust betrug bei reichen Erzen 1 G.-Th. Quecksilber auf 1 G.-Th. Gold, bei ärmeren Erzen 2 G.-Th. Quecksilber auf 1 G.-Th. Gold. Die Sulfurete wurden in Zalathna auf trockenem Wege zu Gute gemacht.

Auf verschiedenen Werken in Siebenbürgen (z. B. Brad und Kristior) sind die äusseren amalgamirten Kupferplatten durch Quickmühlen (siehe S. 1026) vertreten. Jeder Pochtroge erhält gegen 20 kg Quecksilber im Monat. Die Quecksilberverluste per t Erz betragen im Winter gegen 10 g und steigen im Sommer bis auf 25 g. Die von den Amalgamatoren abfliessende Trübe gelangt auf Rundheerde, Stossheerde, Kehrheerde oder Frue vanners, um die in derselben enthaltenen Schliche zu concentriren. Dieselben bestehen hauptsächlich aus Pyrit mit Beimengungen von Zinkblende, Bleiglanz, Kupferkies, Antimonglanz, Pyrargyrit und Fahlerz. Dieselben werden entweder an Schmelzwerke abgegeben oder der Chloration unterworfen. Durch die Amalgamation werden bis 80 % (durchschnittlich 60 %) des Goldgehaltes der Erze ausgebracht. Von dem Amalgam werden 85 % im Pochtroge, 12,5 % in den Quickmühlen und 2,5 % beim Reinigen der auf Platten aufgefangenen Schliche gewonnen. Die Kosten der Pochwerks-Amalgamation mit Einschluss der Kosten der Schlichgewinnung und der weiteren Behandlung des Amalgams betragen je nach den Verhältnissen der verschiedenen Werke per t Erz 1,08 bis 3 Gulden.

### **Die Amalgamation nach vorgängiger Zerkleinerung der Erze.**

Die Amalgamation der gewöhnlich in Pochwerken, seltener in Arrastras zerkleinerten Erze geschieht in Apparaten der verschiedensten Art. Man wendet Mörser, Fässer, Quickmühlen, Pfannen, amalgamirte Metallplatten und sogen. „Amalgamatoren“ der verschiedensten Art an.

### Die Amalgamation in Mörsern

wird nur beim Vorhandensein geringer Mengen goldreicher Erze bzw. Schliche angewendet. Beispielsweise steht sie in Siebenbürgen in der Nähe der Orte Abrudbanya, Vöröspatak, Isbita und Kerpenyes in Anwendung. Es findet sich daselbst fast bei jedem zweiten oder dritten Hause ein kleines Pochwerk mit Waschheerd. Man pocht das goldführende Gestein fein und verwäscht es dann so lange auf Kehrheerden oder Sichertrögen, bis es für die Amalgamation hinreichend angereichert ist. Alsdann wird es in kleinen Eisenmörsern mit eisernen Pistillen mit Quecksilber so lange zusammengerieben, bis ein plastischer Teig entsteht, in welchem einzelne Quecksilbertropfen nicht mehr wahrzunehmen sind. Durch Verwaschen in einem Sichertroge trennt man nun das entstandene Amalgam von den Erzurückständen und von freiem Quecksilber. Das Amalgam wird nun mehrere Male mit heissem Wasser gewaschen, durchgeknetet und zu kleinen Stücken von 0,5 kg Gewicht vereinigt, worauf jedes Stück für sich in Leinwand eingehüllt und durch Pressen von überschüssigem Quecksilber befreit wird. Das so erhaltene Amalgam enthält 40 bis 65 % Gold.

Das gedachte Verfahren ist für die Verarbeitung grösserer Mengen von Erz bzw. Schlich nicht geeignet.

### Die Amalgamation in rotirenden Fässern,

wie sie bei der Amalgamation der Silbererze beschrieben sind, wird nur selten angewendet, weil bei derselben leicht ein Zerstäuben des Quecksilbers in der grossen Menge tauber Massen eintritt. Sie steht in Brasilien, Spanien<sup>1)</sup> und Sibirien in Anwendung.

Zu Morro Velho in Brasilien<sup>2)</sup> werden Erze mit 2 kg Gold pro cbm in Mengen von  $\frac{1}{2}$  cbm 24 Stunden lang mit 25 kg Quecksilber in rotirenden Fässern behandelt. Man erhält hierbei Gold-Amalgam von 50 % Goldgehalt bei einem Quecksilberverlust von  $\frac{1}{5}$  von dem Gewichte des Goldes.

In Sibirien<sup>3)</sup> amalgamirt man durch Verwaschen angereicherten Goldsand in Fässern. Derselbe wird gemahlen, mit Kochsalz geröstet und dann mit Quecksilber, Eisenfeilspähnen und Schwefelsäure in Fässern behandelt.

### Die Amalgamation in Quickmühlen

findet in Europa, besonders in Ungarn, Anwendung. Die bekanntesten dieser Mühlen sind die Schemnitzer Mühle und der erst in der neuesten Zeit eingeführte und mit grossem Vortheil angewendete Laszlo-Amalgamator.

<sup>1)</sup> B.- u. H.-Ztg. 1867. S. 212.

<sup>2)</sup> B.- u. H.-Ztg. 1880. S. 93.

<sup>3)</sup> Berg-Geist 1861. No. 36.

Die Einrichtung der Schemnitzer Mühle, von welchen immer je zwei zusammenarbeiten, ist aus der Figur 660 ersichtlich. Dieselbe besteht aus dem aus Gusseisen hergestellten Mühlbottich und aus dem aus Holz hergestellten, im Innern trichterförmig ausgetieften Läufer *c*. Der letztere ist an Armen aus Eisen *r r* so in dem Mühlbottich aufgehängt, dass er rotiren kann. Am Boden des Läufers sind 20 radial gestellte Zähne aus Eisen angebracht. Die Bewegung des Läufers kann durch Kurbeln, wie in der Figur, oder durch Zahnradübertragung erfolgen. Das Quecksilber befindet sich auf dem Boden des Bottichs. Die goldhaltige Erztrübe lässt man aus dem Pochwerk durch das Gerinne *a* in den trichterförmigen Raum des Läufers fließen. Aus diesem Raum tritt sie am Boden des Läufers in den Raum zwischen Läufer und Mühlbottich, *d*,

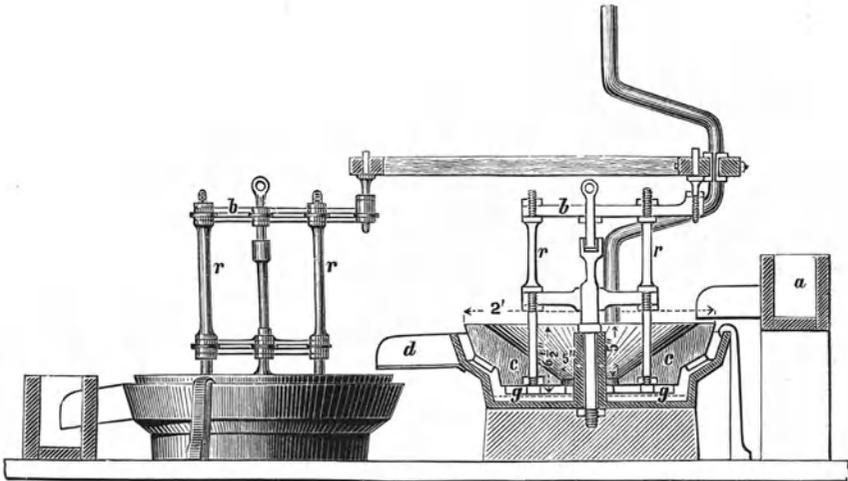


Fig. 660.

wird hier durch die in das Quecksilber eintauchenden Zähne des rotirenden Läufers mit dem Quecksilber in innige Berührung gebracht und tritt schliesslich im oberen Theile des gedachten Raumes zwischen Läufer und Mühlbottich durch das Gerinne *d* aus. Die Pochtrübe gelangt durch dasselbe in eine zweite Mühle, wo eine weitere Entgoldung stattfindet. Beispielsweise besitzt der Ungarische Fiscus bei Kerpenyes in Siebenbürgen ein grosses Stempelpochwerk, mit welchem 128 Mühlen von ähnlicher Einrichtung verbunden sind. Die Mühlen erhalten Einsätze von je 12 kg Quecksilber, welches monatlich zweimal erneuert wird. Die Läufer machen 30 Umgänge in der Minute.

Die Pochtrübe gelangt aus den Quickmühlen auf Heerde, wo sie zu Schlich angereichert wird. Der letztere wird auf trockenem Wege verarbeitet.

In dem Bezirke von Nagybanya in Ungarn wird den Gold und Silber enthaltenden Erzen nach dem Feinpochen in Quickmühlen der gedachten Art ein Theil Gold und Silber entzogen. In einer Quickmühle befinden sich 18 bis 25 kg Quecksilber. Nachdem die Erztrübe zwei unter einander angeordnete Quickmühlen durchlaufen hat, gelangt sie auf Herde verschiedener Construction, um den in ihr enthaltenen Schlich zu gewinnen. Der Quecksilberverlust beträgt im Durchschnitt  $\frac{1}{2}$  bis 1 Gew.-Theil Quecksilber auf 1 Th. Gold-Silber-Legirung. So wurden auf den Pochwerken am Kreuzberge bei Nagybanya in einem Monate aus 1550 Meter-Centnern (à 100 kg) Erz 1,957 kg Gold bei einem Verluste von 1,9 kg Quecksilber, in einem anderen Monate aus 7545 Meter-Centnern Erz 5,756 kg Gold bei einem Verluste von 2,9 kg Quecksilber gewonnen.

Aehnlich verfährt man in der Nähe von Schemnitz in Ungarn, wo gepochte gold- und silberhaltige Bleierze mit 3,12 bis 6,55 g Gold per t, sowie Silbererze mit 30 bis 40 g Gold per t in Quickmühlen entgoldet werden.

Das auf den Quickmühlen der gedachten Art gewonnene Amalgam wird durch Spitzbeutel aus Leinwand filtrirt, um es von überschüssigem Quecksilber zu trennen, und dann ausgeglüht.

Der Laszlo-Amalgamator, welcher vom Gruson-Werk in Buckau bei Magdeburg angefertigt wird, ergiebt ein gutes Ausbringen an Gold und wird gegenwärtig mit Vortheil in Siebenbürgen (Boicza, Ruda) angewendet. Die Einrichtung desselben ist aus den Figuren 661 und 662 ersichtlich. Auch hier arbeiten zwei Mühlen zusammen, von welchen die untere zum Nachamalgamiren und zum Auffangen des Amalgams dient. Die Mühlen bestehen aus einer gusseisernen Schaale a, welche mit Quecksilber beschickt wird, und aus einem in derselben rotirenden, aus mehreren Abtheilungen bestehenden gusseisernen Läufer b. In die kleinere Schaale ist ein Ring aus Eisen c lose eingesetzt; in der grösseren Schaale befinden sich zwei dieser Ringe c und d. Durch diese Ringe werden die Schaalen in entsprechende Abtheilungen getheilt, welche das Entweichen der zu amalgamirenden Goldtheilchen aus denselben verhindern. Damit das Quecksilber frei durch die ganze Schaale fliessen kann, sind die Ringe an ihrem unteren Ende mit Ausschnitten versehen. Der Läufer b kann durch die Stellschraube e entsprechend eingestellt werden. Durch das Gerinne f fliesst die von den Pochwerken kommende Trübe in den Trichter t des Läufers der ersten Mühle und gelangt aus demselben in die durch den Ring c gebildete erste Abtheilung der Mühle, indem sie den durch die Oberfläche des Quecksilbers und den Boden des Läufers gebildeten Zwischenraum passiren muss. Aus der ersten Abtheilung tritt sie über den Ring c hinüber in die zweite Abtheilung und aus der letzteren über den Ring d hinweg in die dritte Abtheilung, um aus derselben durch das Gerinne f' in die zweite Mühle zu fliessen. Hier macht sie einen ähnlichen Weg wie in der ersten Mühle, mit dem Unterschiede, dass sie nur über einen einzigen Ring c zu steigen braucht.

Der Boden des Läufers ist mit radial gestellten Eisenzähnen *n* versehen, welche die Goldtheilchen mit dem Quecksilber in innige Berührung bringen und verhindern, dass sich auf dem Quecksilber zu viel Schlich anhäuft, wodurch der Apparat sich versetzen könnte. Auch an der Peripherie des Läufers sind mehrere derartige Zähne in Gestalt von Winkel-eisen angebracht. Die Goldtheilchen werden in Folge ihres hohen spec.

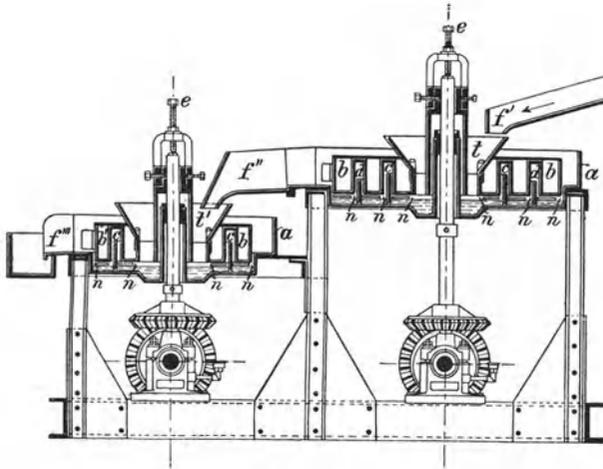


Fig. 661.

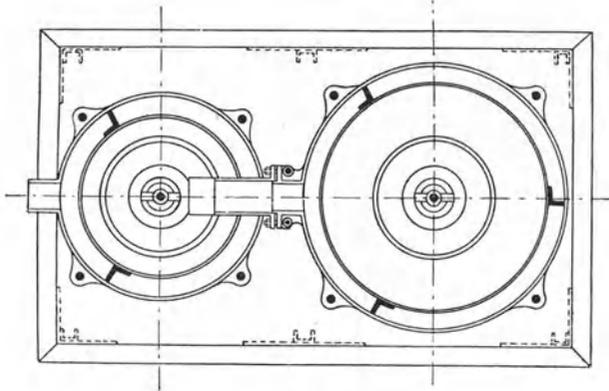


Fig. 662.

Gewichtes durch die Ringe *c* und *d* zurückgehalten und dadurch gezwungen, möglichst lange im Apparate zu verweilen. Die Zahl der Umdrehungen des Läufers richtet sich nach der Beschaffenheit des zu verarbeitenden Erzes. Die Leistung pro Schaalpaar beträgt im Durchschnitte gegen 2 t gepochte Erze in 24 Stunden. Die Entfernung des Amalgams erfolgt in Zwischenräumen von je 10 bis 30 Tagen.

Als Beispiel sei die Goldgewinnung auf der Grube Füzese Dreifaltigkeit bei Boicza in Siebenbürgen sowie auf den Werken der Rudaer 12 Apostel-Gewerkschaft bei Brad in Siebenbürgen angeführt.

Die auf der Grube Füzese Dreifaltigkeit gewonnenen Erze<sup>1)</sup> enthalten sowohl Freigold als auch in Pyrit eingeschlossenes Gold. Mit Ausnahme der Stücke, welche das Gold in größeren Körnern enthalten, werden die Erze in californischen Pochwerken gepocht. Die Leistung eines Pochstempels in 24 Stunden beträgt 0,8 t Schlich. Die Trübe von je drei Pochstempeln wird in ein Schaalpaar von Laszlo-Amalgamatoren geleitet. Aus demselben gelangt sie in einen sogen. Quecksilberfänger und schliesslich durch Spitzkastenklassificatoren auf Kehrheerde bzw. Plannenheerde. Auf den Kehrheerden werden die goldhaltigen Pyrite ausgeschieden. Dieselben werden auf der Hütte in Schemnitz der Verbleiung unterworfen. Auf den Plannenheerden gewinnt man einen goldreichen Schlich, welcher in Mörsern amalgamirt wird.

Die obere Schaaale des Amalgamators hat 630 mm Durchmesser, die untere 550 mm. Die letztere steht 17 cm tiefer als die erstere. Die Höhe der Schaalpaare beträgt je 110 mm. Der äussere Ring der oberen Schaaale ist 70 mm hoch, der innere 100 mm. Der Ring der unteren Schaaale ist 100 mm hoch. Die äussere Abtheilung des Läufers der oberen Schaaale besitzt am Boden 12 Zähne, die mittlere 8 und die innere 5. Die Zähne bestehen aus Eisenblech von je 50 mm Länge. Bei der unteren Schaaale, welche nur zwei Abtheilungen hat, ist die Zahl der Zähne ebenso gross wie bei der mittleren und inneren Abtheilung der oberen Schaaale.

Die obere Schaaale enthält in der äusseren Abtheilung 45 kg Quecksilber, in der inneren Abtheilung 20 kg.

Die von je drei Schaalpaaren abfliessende Trübe gelangt zum Auffangen von mitgerissenen Amalgam- und Quecksilbertheilen in einen dem Amalgamator ähnlichen, aus Schaaale und Läufer bestehenden Apparat, den sogen. Quecksilberfänger. Derselbe unterscheidet sich vom Amalgamator dadurch, dass Läufer und Schaaale keine Zähne besitzen.

Der Kraftaufwand zum Betriebe von 24 Amalgamator-Paaren und 8 Quecksilberfängern beträgt 4 Pferde. Die Leistung eines Schaalpaares in 24 Stunden beträgt 1,7 bis 2 t Haufwerk. Der Quecksilberverlust auf die t Haufwerk beträgt 30 bis 35 g. Das Goldausbringen beträgt 75 bis 80 % vom Goldgehalte der Erze.

Das Entleeren des Amalgamators erfolgt in Zeiträumen von je 14 Tagen bis 4 Wochen. Zum Zwecke der Entfernung des Amalgams wird der Läufer aus der Schaaale herausgenommen, worauf das Amalgam ausgeschöpft wird. Während des Stillstandes des Amalgamators ist es

---

<sup>1)</sup> Mittheilungen des Ingenieurs Blumenau.

erforderlich, Wasser durch denselben durchfließen zu lassen, weil sich andernfalls aus dem in ihm verbliebenen Haufwerk ein zäher Kuchen am Boden der Schaafe niedersetzt, welcher bei der Wiederinbetriebsetzung des Amalgamators nur schwierig aufzurühren und zu entgolden ist.

Die Erze der Rudaer 12 Apostel-Gewerkschaft besitzen mit dem Freigold einen durchschnittlichen Goldgehalt von 12,30 g per t. Das sichtbare Gold wird auf der Grube ausgehalten und der Amalgamation in Mörsern unterworfen. Ohne dieses Freigold beträgt der Goldgehalt 6,57 g per t.

Die Erze werden auf mehreren Pochwerken, unter welchen sich auch ein californisches Pochwerk mit Kupferplatten-Amalgamation befindet, zerkleinert.

Das Austragen der Erztrübe geschieht durch Siebe von 1 mm Maschenweite, bei dem californischen Pochwerk durch Siebe von 0,5 mm Maschenweite.

Für das californische Pochwerk, welches aus 5 rotirenden Stempeln von je 350 kg Gewicht besteht, sind 4 Paar Laszlo-Amalgamatoren vorhanden; bei den übrigen Pochwerken ist ein Paar Laszlo-Amalgamatoren auf je einen Pochsatz von drei Stempeln vorhanden. Die Stempel dieser Pochwerke sind theils rotirende Eisenstempel, theils Holzstempel von je 150 kg Gewicht. Die Leistung eines Pochstempels in 24 Stunden beträgt beim californischen Pochwerke 0,6 bis 0,8 t, bei den übrigen Pochwerken 1 bis 1,7 t. Unter je einem Paare von Laszlo-Amalgamatoren sind zwei Quecksilberfänger untereinander angebracht.

Das Durchsetzquantum eines Laszlo-Amalgamators beträgt 3 bis 3,5 t Erz in 24 Stunden. Der Quecksilberverbrauch bewegt sich zwischen 13 und 45 g per t Haufwerk. Das Goldausbringen in den Laszlo-Amalgamatoren beträgt 55 %.

Die Rückstände werden theils auf amerikanischen Pfannen weiter entgoldet, theils auf Bilharz- und Kehrheerden auf Pyrit-Schliche verarbeitet. Die letzteren werden auf der Hütte zu Schemnitz der Verbleiung unterworfen.

Ein neuer, zur Zeit durch die Praxis noch nicht hinreichend erprobter Amalgamator, welcher auf ähnlichen Principien wie der Laszlo'sche Amalgamator beruht, ist der von Piccard. Derselbe besteht aus vier in einander gesetzten Schaafe, von welchen die obere und dritte gedreht werden, während die zweite und unterste Schaafe feststehen. Die obere Schaafe besteht aus Holz, während die drei anderen Schaafe aus Gusseisen hergestellt sind. Die obere Schaafe hat am Boden und an den Seitenwandungen Zähne aus Eisenblech, während die zwei unteren Schaafe an den Innen- und Aussenwandungen, die unterste Schaafe aber nur an der Innenwand spiralförmige Rippen besitzen. Die Trübe wird in die oberste Schaafe aufgegeben, fließt im Centrum derselben in die nächst untere Schaafe, gelangt über den Rand derselben in die dritte Schaafe,

steigt im Centrum derselben an einem mit spiralförmigen Rippen besetzten Cylinder in die Höhe und fällt dann durch eine Oeffnung am Boden des letzteren in die unterste Schaale, über deren Rand hinweg sie ausfließt.

Der gedachte Amalgamator, über dessen Ergebnisse noch nichts bekannt geworden ist, steht auf einem Werke bei Boicza in Siebenbürgen in Anwendung.

#### Die Amalgamation in Pfannen

findet verhältnissmässig selten statt. Die Pfannen besitzen die nämliche Einrichtung wie die bei der Amalgamation der Silbererze beschriebenen Pfannen.

Auf der Idaho Mill bei Grass Valley in Californien stehen die oben (S. 849) beschriebenen Knox-Pfannen zur Verarbeitung des sandigen Schaums (skimmings), welchen man bei dem Reinigen der Oberfläche des Quecksilbers in den Atwood'schen Amalgamatoren erhält, in Anwendung. Dieser Schaum besteht aus Quecksilber-Amalgam und goldhaltigen Schlichen. Die Knox-Pfannen bestehen aus Gusseisen, besitzen am oberen Ende 1,270, am unteren Ende 1,193 m Durchmesser und sind 0,355 m hoch.

Der Einsatz beträgt 50 bis 60 kg unreines Amalgam. Ausser Wasser setzt man 5 bis 7 kg Quecksilber zu. Man mahlt drei Stunden bei niedergelassenem Läufer, setzt dann noch 2 bis 3 kg Quecksilber und eine gewisse Menge Chemikalien (Salpeter, Salmiak, Kupfersulfat) zu, führt Dampf unter den Boden, hebt den Läufer und lässt denselben noch drei Stunden lang umgehen. Alsdann setzt man Wasser zu, bis die Pfanne gefüllt ist, und öffnet nach weiterem, halbstündigem Umgehen des Läufers die obere Abflussöffnung der Pfanne, um die tailings abzulassen. In dieser Weise werden die tailings zweimal täglich entfernt. Das Amalgam wird nur zweimal wöchentlich aus der Pfanne geholt.

Die Seite 859 beschriebene Pfannen-Amalgamation nach dem System Boss steht auf der Jay Gould Mill bei Gould in Montana in Anwendung<sup>1)</sup>. Die dortigen Erze stellen einen feinkörnigen Quarz mit eingemengtem Thon dar, in welchem 1 G.-Th. Gold auf 6 G.-Th. Silber kommt. Die Erze werden in einem californischen Nass-Pochwerk fein gepocht und dann in die Boss'schen Mahlpfannen eingeführt, welche 1,066 m Durchmesser besitzen. Aus diesen Mahlpfannen gelangt der Erzbrei in zwei weitere Mahlpfannen, welche je 1,524 m Durchmesser besitzen und 0,762 m tief sind. In 24 Stunden werden 5 kg Quecksilber und 100 kg Salz (d. i. 4 bis 8 kg auf die t Erz) sowie eine gewisse Menge Kalk zugefügt. Aus diesen Pfannen gelangt der Erzbrei in die Amalgamirpfannen, deren Läufer in der Minute 68 Umdrehungen machen. Nachdem der Erzbrei vier Amalgamirpfannen nach einander durchlaufen hat, gelangt er in die Settler, deren Rührer 16 Umdrehungen in der

<sup>1)</sup> Egleston, Silver, Gold and Mercury. Vol. II, S. 548.

Minute machen. Nachdem er drei Settler durchlaufen hat, wird er auf Frue vanners geführt, um die in ihm noch enthaltenen Sulfurete zu gewinnen.

Der Quecksilberverlust wird zu  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{4}$  kg auf die t Erz abgegeben. Von dem Gesamtgewichte des Goldes und Silbers werden 73% in den Pfannen und 5% auf den Frue vanners ausgebracht.

Die Amalgamation mit Hülfe von amalgamirten Metallplatten, wie sie bereits oben beschrieben ist, steht in der Regel in Verbindung mit der Pochwerksamalgamation. Es kommen aber auch Fälle vor, in welchen die Amalgamation in den Pochtrögen von so geringem Belang ist, dass man ganz von derselben absieht und das Freigold aus den gepochten Erzen nur auf amalgamirten Platten gewinnt, die in den Erzen enthaltenen kupferhaltigen Pyrite dagegen auf Frue vanners anreichert. Dieser Fall liegt z. B. vor bei den Erzen der Drumlummon Mill bei Marysville, Montana. Die Anlage besteht aus einem californischen Pochwerk mit 60 Stempeln, den erforderlichen Steinbrechern, amalgamirten Kupferplatten und Frue vanners. Man gewinnt das meiste Amalgam auf den amalgamirten Platten und den mit amalgamirten Platten versehenen Gerinnen, welche die Pochtrübe nach den Frue vanners führen. Einen Theil Amalgam erhält man noch auf den Frue vanners sowie in den mit Querleisten zum Auffangen des Quecksilbers versehenen Gerinnen unterhalb der Frue vanners.

Die tailings halten nur 20% des Goldgehaltes der Erze zurück. Die auf den Frue vanners erhaltenen Schliche der Sulfurete (gold- und silberhaltiger Schwefel- und Kupferkies) besitzen einen Werth von 800 bis 1000 Dollars per t. Sie werden an Schmelzwerke verkauft, welche sie auf trockenem Wege verarbeiten<sup>1)</sup>.

Ein auf die Amalgamation mit Hülfe amalgamirter Kupferplatten gegründeter Apparat, welcher indess nur als Hilfsapparat bei der Amalgamation von Golderzen Anwendung findet, ist der auf der Idaho Mill bei Grass Valley in Californien im Betriebe befindliche sogen. „Eureka-Rubber“. Derselbe dient dazu, dem mit fremden Substanzen überzogenen Golde, dem sogen. rusty gold, durch Abreiben des Ueberzuges eine blanke Oberfläche zu geben, das Gold von thonigen und schlammigen Ueberzügen zu befreien und schliesslich das blanke Gold zu amalgamiren.

Derselbe besteht, wie aus Figur 663 ersichtlich ist, aus einem gusseisernen Kasten K, in welchem sich ein System von Reibern hin- und herbewegt. Der Kasten besitzt einen zweiten Boden, welcher aus abwechselnd gelegten Holzblöcken und Gusseisenplatten n besteht. Die letzteren ruhen auf Holzstreifen o. Der Boden besitzt hiernach eine Reibfläche, welche aus abwechselnden Holz- und Eisenstreifen besteht. Ueber der Reibfläche hängt ein Holzrahmen h, in welchem eine Anzahl

<sup>1)</sup> Egleston l. c. p. 542.

von hölzernen Reibern *r* befestigt sind. Dieselben besitzen an ihrem unteren Ende Reibschuhe aus Gusseisen. An den Reibschuhen sowohl wie an den hölzernen Reibern sind amalgamirte Kupferplatten befestigt. Die Reiber bzw. Reibschuhe können mit Hülfe der Stangen *J* höher und niedriger gestellt werden. Die hin- und hergehende Bewegung des Rahmens bzw. der Reiber wird mit Hülfe der Stange *W* durch die excentrische Scheibe *Z* bewirkt. In der Minute macht der Rahmen 55 Spiele. Für je 5 Pochstempel ist ein Eureka-rubber vorhanden. In den Apparat leitet man sowohl die von Plannenheerden abfließende Pochtrübe als auch

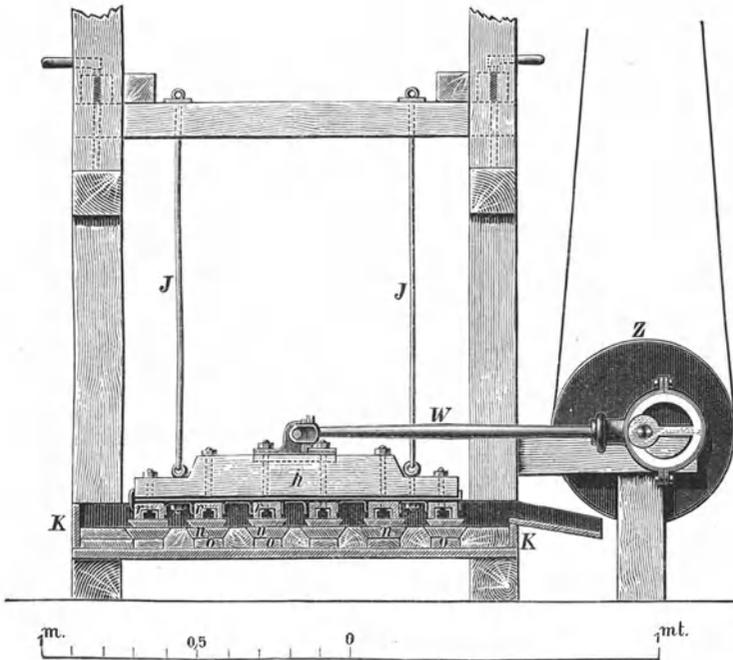


Fig. 663.

die aus besonderen Amalgamatoren (Atwood's Amalgamator) abfließende Trübe. Das in derselben enthaltene Gold wird blank gerieben und bleibt an den amalgamirten Kupferplatten hängen. Die aus dem Apparate ausfließende Trübe geht noch durch eine Reihe 0,762 m weiter, mit amalgamirten Kupferplatten ausgesetzter Gerinne, in welchen der Rest des Freigoldes gewonnen wird, und dann in Aufbereitungsapparate zur Ansammlung der Sulfurete.

Die Amalgamation in sogen. Amalgamatoren.

Von anderweitigen Amalgamationsapparaten, welche mit dem weitumfassenden Namen

„Amalgamatoren“

bezeichnet werden, sind eine grosse Anzahl erfunden worden. Es haben indess nur verhältnissmässig wenige derselben dauernde Anwendung gefunden. Nachstehend sollen nur die wichtigsten derselben betrachtet werden.

Der Atwood'sche Amalgamator steht auf der Idaho Mill bei Grass Valley in Californien mit grossem Vortheil in Anwendung.

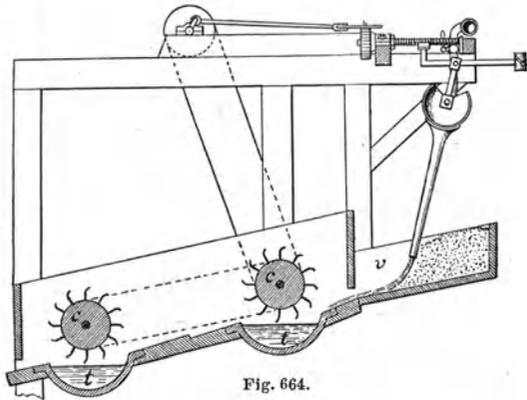


Fig. 664.

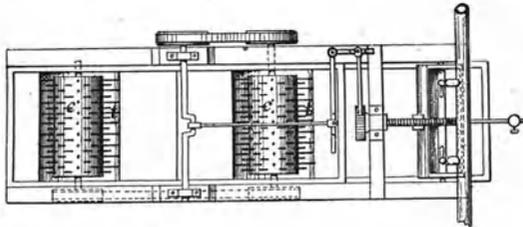


Fig. 665.

Die Einrichtung desselben ergibt sich aus den Figuren 664 und 665. Derselbe stellt einen geneigten Holzkasten von 1,219 m Länge, 0,533 m Breite, 0,355 m Tiefe und einer Neigung von 0,076 m auf 0,3048 m dar. In dem Boden desselben befinden sich zwei hölzerne Tröge t von 0,355 m Weite, 0,154 m Tiefe und 0,482 m Länge, welche je 170 bis 200 kg Quecksilber enthalten. Ueber jedem Tröge ist ein horizontal liegender rotirender Cylinder c von 0,203 m Durchmesser und 0,457 m Länge angebracht. In den Mantel des Cylinders sind rechtwinklig zur Axe desselben Stangen aus Eisendraht von 0,076 m Länge und 0,019 m Durchmesser mit einer schwachen Krümmung am vorderen Ende eingesetzt. Diese Stangen reichen bis nahe an die Oberfläche des Quecksilbers in den Trögen. Die beiden Cylinder sind 0,914 m von einander entfernt.

In dem Boden des Kastens zwischen den Trögen befindet sich ein sägeförmiger Einschnitt (riffle), welcher mit Quecksilber gefüllt ist. In die Aufbevorrichtung v bringt man das zu amalgamirende gepochte Erz. Dasselbe stammt von Plannenheerden, auf welchen das in californischen Pochwerken gepochte Erz concentrirt worden ist. Durch einen durch das Rohr gleichmässig ausströmenden Wasserstrahl wird der goldhaltige Schlich gleichmässig in den Amalgamator geführt. Das gleichmässige Ausströmen des Wassers, dessen Temperatur 40 bis 50° C. beträgt, wird durch eine besondere, über dem Rohre angebrachte Vorrichtung bewirkt. Die rotirenden Cylinder machen in der Minute 60 Umdrehungen.

Durch die an denselben befestigten Stangen werden die leichteren Theile der Schliche über dem Quecksilber gehalten, während das in denselben enthaltene Gold in dem Quecksilber untersinkt. Die leichteren Theile und die goldhaltigen Sulfurete fliessen am unteren Ende des Amalgamators mit dem Wasser ab und gelangen durch 2 Gerinne, in welchen sich wellenförmig gebogene, amalgamirte Kupferplatten befinden, in den oben beschriebenen Eureka rubber. Eine Hauptbedingung für die Wirksamkeit der Amalgamatoren ist die, dass die Oberfläche des Quecksilbers stets blank erhalten wird. Dieselbe wird daher, sobald sie nicht mehr blank ist, durch Abziehen des schaumigen Ueberzuges (skimmings) von derselben wieder klar gemacht. Man erhält so eine ziemlich grosse Menge schaumiger Massen, welche, wie oben beschrieben, in der Knox-Pfanne verarbeitet werden.

Das Amalgam wird wöchentlich aus den Trögen und riffles entfernt. Zu diesem Zwecke schöpft man zuerst das Quecksilber aus und nimmt dann behutsam das auf dem Boden verbliebene Amalgam heraus. Aus dem oberen Trog gewinnt man 90 bis 95 % des Amalgams, aus dem Riffle und dem unteren Trog den Rest desselben.

Auf der Idaho Mill steht die gedachte Art der Amalgamation in Verbindung mit der Nachamalgamation in Eureka rubbers in Anwendung. Die Erze sind goldhaltige Quarze, deren Goldgehalt nach Egleston in den letzten 10 Jahren zwischen 12 und 20 Dollars per t geschwankt hat.

Die Erze werden zuerst in californischen Pochwerken gepocht. Die Pochtrübe wird über Plannenheerde (blanket-slucies) geführt, welche lose liegende Tücher (blankets) aus grober Wolle enthalten. Auf denselben bleiben die schwereren Theile (Gold und goldhaltige Sulfurete) liegen, während die leichteren Theile in die Eureka rubbers geführt werden. Die Wollentücher werden in kurzen Zwischenräumen (die oberen Tücher alle 10 Minuten, die unteren Tücher alle 2 Stunden) in Fässern ausgewaschen und dadurch von den schweren Erztheilchen, welche sich auf ihnen abgelagert haben, befreit. Diese so gewonnenen Erztheile machen 10 bis 12 % der gepochten Erze aus und werden in der gedachten Weise in Atwood'schen Amalgamatoren verarbeitet.

Die von den Amalgamatoren abfliessende Trübe gelangt ebenso wie die Trübe von den Plannenheerden in die Eureka rubbers.

Die aus den letzteren abfliessende Trübe gelangt auf amalgamirte Kupferplatten und dann zum Auffangen der Sulfurete auf Concentrations-Apparate (Round-buddles von Paine und Stevens und auf sogen. Tossing-Tubs).

Der beim Reinigen des Quecksilbers in den Amalgamatoren und Riffles erhaltene Schaum wird, wie erwähnt, in Knox-Pfannen verarbeitet.

Die Sulfurete werden nach vorgängiger Röstung der Chloration unterworfen.

Von der Gesamtmenge des durch die Amalgamation gewonnenen Goldes werden  $65\frac{1}{2}\%$  in den Amalgamatoren,  $2\%$  in den Riffles (gekerbten Gerinnen),  $26\%$  in den Knox-Pfannen,  $4\frac{1}{2}\%$  in den Eureka rubbers und  $2\%$  in den letzten mit amalgamirten Kupferplatten versehenen Gerinnen gewonnen.

Von dem in den Erzen enthaltenen Freigold werden  $75\%$  gewonnen, von dem in den Sulfureten enthaltenen Gold  $9,5\%$ . Der Werth der Sulfurete beträgt 80 Dollars per t.

Der Amalgamator von Paul<sup>1)</sup> ist ein Trog aus verzinktem Eisenblech mit geraden Seitenwänden und cylindrischem Boden. Als Rührwerk dient eine mit amalgamirten Kupferplatten ausgesetzte Schraube, welche 70 bis 100 Umdrehungen in der Minute macht. Auf dem Boden des Apparates befindet sich das erforderliche Quecksilber.

Der Amalgamator von Crosby<sup>2)</sup> ist ein hölzerner Bottich mit conischem Boden. Derselbe wird bis zu  $\frac{1}{3}$  seines Inhaltes mit Erz gefüllt, welches mit dem durch eine Brause zugeführten Quecksilber mittelst eines Rührwerks zusammengemengt wird.

Hat das zufließende Quecksilber ein bestimmtes Niveau erreicht, so fließt es durch eine Oeffnung im Gefässe ab und gelangt durch ein Filter in eine mit Leder überzogene Schale, die man in eine Lösung mit Cyankalium eintaucht. Die Cyankaliumlösung reinigt das Quecksilber von Fett und Schmutz, worauf dasselbe wieder von Neuem in den Apparat gebracht wird. Nach 4 stündiger Amalgamation erfolgt die Trennung des Amalgams vom Erzbrei.

Ueber die dauernde Anwendung beider Apparate ist dem Verfasser nichts bekannt geworden.

Auf die Amalgamation durch Aufsteigenlassen von goldhaltigen Erzen in einer Quecksilbersäule sind verschiedene Amalgamatoren gegründet worden (D. R. P. No. 8306 von Ball, No. 11 294 von Tichenor, von Stevenot, Oesterr. Zeitschr. 1879, S. 248), ohne dass dieselben indess bis jetzt eine Anwendung im Grossen erfahren hätten. Ein auf das gedachte Princip gegründeter Apparat von Thenot, gleichfalls bis jetzt ohne An-

<sup>1)</sup> B.- und H.-Ztg. 1872, S. 55, 382. 1875, S. 91. 1878, S. 314.

<sup>2)</sup> B.- und H.-Ztg. 1874, S. 12. 1876, S. 275.

wendung, besteht aus einer Reihe hintereinandergestellter gusseiserner Töpfe, von welchen der Boden des hinteren Topfes immer mit dem oberen Theile des vorderen Topfes durch ein Rohr communicirt. Die Töpfe werden bis zu einem bestimmten Niveau mit Quecksilber gefüllt. Durch eine Wassersäule bzw. durch die Säule des Erzbreis wird der letztere nach einander durch das in den verschiedenen Töpfen befindliche Quecksilber gepresst. Die Regulirung des Druckes erfolgt durch ein am Austrittsrohr des letzten Topfes angebrachtes Ventil.

Auch auf die Centrifugalkraft sind verschiedene Amalgamatoren gegründet worden, z. B. von William Augustus Howard in Brisbane (Queensland), Australien. Patent vom 17. December 1892.

#### Der Designolle-Prozess der Amalgamation

(siehe Silber, Seite 892) hat sich für die Gewinnung von Gold ebensowenig anwendbar erwiesen wie für die Gewinnung von Silber.

### Die Behandlung des Gold-Amalgams

geschieht in der nämlichen Weise wie die Behandlung des Silber-Amalgams. Gewöhnlich ist das Amalgam rein genug, um nach vorgängigem Abfiltriren des überschüssigen Quecksilbers ausgeglüht zu werden. Das von den amalgamirten Metallplatten gewonnene Amalgam ist so steif, dass es ohne Weiteres mit Hülfe einer kleinen Menge Quecksilber zu Ballen geknetet werden kann. Das ganz unreine Amalgam behandelt man in den Vereinigten Staaten, wie das unreine Silber-Amalgam, in Knox-Pfannen. Dann wird es in Schüsseln mit Quecksilber gewaschen und filtrirt.

Das in der gedachten Weise behandelte Amalgam wird in der nämlichen Weise wie das Silber-Amalgam ausgeglüht.

Man wendet in den Vereinigten Staaten sowohl liegende Cylinder aus Gusseisen als auch Tiegel aus diesem Materiale an.

Die liegenden Cylinder sind bereits beim Silber beschrieben worden. Sie besitzen eine Länge von 0,914 bis 1,219 m und einen Durchmesser von 0,304 m. Die Einrichtung des Ofens und der Vorlagen ist die nämliche, wie beim Silber beschrieben. Der Einsatz in dieselben beträgt 100 bis 600 kg Amalgam. Man erhitzt langsam bis zum Siedepunkt des Quecksilbers und erhält die Hitze gegen 2 Stunden auf dieser Temperatur; alsdann erhitzt man zur Dunkelrothglut und erhält diese Temperatur eine Stunde lang. Man lässt dann 4 bis 6 Stunden lang abkühlen, worauf das Gold aus der Retorte entfernt wird. Zum Ausglühen von 500 kg Amalgam ist  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{2}$  cord (1 cord = 128 engl. Cbf.) Holz erforderlich.

Eine Retorte hält 100 bis 300 Einsätze aus. Der Quecksilberverlust ist sehr gering. Derselbe beträgt auf die t Amalgam  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{4}$  kg. Das so erhaltene Gold hat in Californien 600 bis 850 Feingehalt. Dasselbe wird in Tiegeln mit Salpeter und Soda geschmolzen.

Auf kleineren Goldwerken der Vereinigten Staaten wendet man zum Ausglühen auch Tiegel von der aus Figur 666 ersichtlichen Gestalt an. Dieselben bestehen aus Gusseisen und sind an ihrem oberen

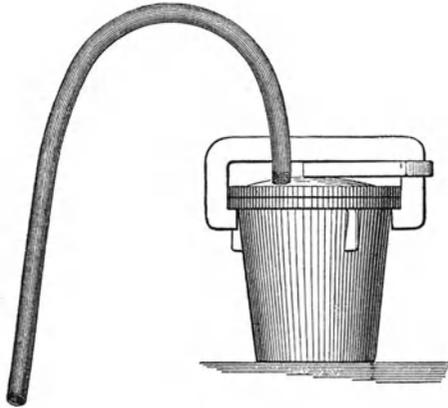


Fig. 666.

Rande abgedreht. Ebenso ist der Deckel an seinem unteren Rande abgedreht. Dieselben werden in den verschiedensten Grössen zur Aufnahme von  $4\frac{1}{2}$  bis 62 kg angewendet. Die grössten Tiegel für 62 kg besitzen

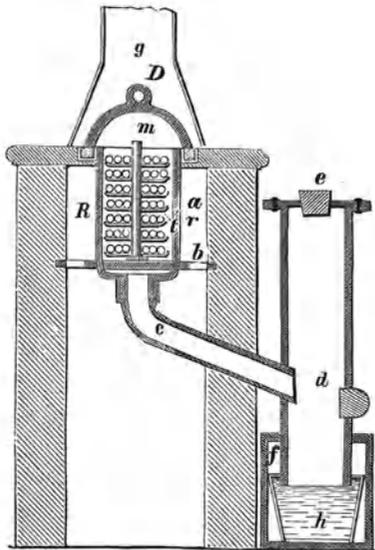


Fig. 667.

oben 0,203 m, unten 0,152 m Durchmesser und eine Höhe von 0,3048 m; die kleinsten Tiegel für  $4\frac{1}{2}$  kg Einsatz haben oben 0,099 m und unten 0,079 m Durchmesser sowie 0,107 m Höhe.

Eine in Ungarn angewendete Retorte ist aus der Figur 667 ersichtlich. Dieselbe stellt einen stehenden Cylinder a von 22 cm lichter Weite und 37 cm Höhe dar, welcher auf dem Roste b steht und sich nach unten in einen Ansatz von 7 cm Weite verengt, in welchen das Ende des Rohrs c eingesetzt wird. Der Ofen R ist 1,3 m hoch und 50 cm weit und an seinem oberen Ende durch eine Gusseisenplatte verschlossen. Das auszuglühende Amalgam wird auf Teller t aus Eisenblech gelegt, welche über die Eisenstange m geschoben werden. Ein glockenförmiger Deckel D verschliesst das obere Ende der Retorte. Der Brennstoff (Holzkohle) wird in dem Raume r des Ofens um die Retorte herum angehäuft. Die Verbrennungsgase ziehen durch die Esse g ab. Die Quecksilberdämpfe treten durch das Rohr c in das 17 cm weite, oben durch einen Pfropfen verschlossene gusseiserne Rohr d und condensiren sich in dem mit Wasser gefüllten Kasten h. Der Prozess des Ausglühens dauert 4 Stunden.

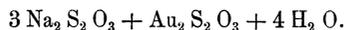
## B. Die Gewinnung des Goldes durch die Ueberführung desselben in die Form wässriger Lösungen.

Von den Prozessen der Gewinnung des Goldes durch die Ueberführung desselben in die Form wässriger Lösungen haben der Chlorations-Prozess und der Cyanid-Prozess die weiteste Verbreitung gefunden. Andere Prozesse dieser Art sind nur vereinzelt und vielfach mit zweifelhaftem Erfolge zur Anwendung gelangt.

Der Chlorations-Prozess, welcher nach seinem Erfinder Plattner-Prozess genannt wird, beruht auf der Ueberführung des Goldes in eine Chlorgoldlösung, der Cyanid-Prozess auf der Ueberführung des Goldes in eine Kalium- bzw. Natrium-Gold-Cyanürlösung.

Die übrigen Prozesse beruhen auf der Ueberführung des Goldes in Thiosulfatlösungen, in Bromgoldlösungen, auf der Löslichkeit von Gold in einer mit Cyanbromid versetzten Cyankaliumlösung, auf der Behandlung von Golderzen mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat und Salzsäure, auf der Löslichkeit des Goldes in mit Chlor gesättigtem Chlorschwefel.

Die Ueberführung des Goldes in Thiosulfatlösungen mit Hilfe von Natriumthiosulfat, Calciumthiosulfat und Natriumkupferthiosulfat wird nur dann angewendet, wenn es sich um Silbererze handelt, welche verhältnissmässig geringe Mengen von Gold enthalten. In diesem Falle bildet das Gold Doppelsalze, z. B.



(Nach Russel lösen 1000 ccm Natriumthiosulfatlösung von der verschiedensten Concentration 0,002 g Gold auf.)

Der Plattner-Prozess lässt sich in vielen Fällen anwenden, in welchen die Amalgamation versagt, besonders bei pyritischen Erzen. Der Cyanid-Prozess eignet sich nach den bisherigen Erfahrungen am besten

für Erze, welche „free milling“ sind, d. h. das Gold an Quecksilber abgeben und dasselbe in sehr feiner Vertheilung enthalten. Auch für manche pyritische Golderze ist er anwendbar.

### **Der Plattner-Prozess.**

Dieser Prozess beruht auf dem Einwirkenlassen von Chlorgas auf angefeuchtete Golderze, auf dem Auslaugen des hierdurch gebildeten Goldchlorids mit Wasser und auf der Ausfällung metallischen Goldes aus der Goldchloridlösung durch Eisensulfat, Holzkohle, Schwefelwasserstoff oder Schwefelmetalle.

Derselbe wurde im Jahre 1848 von Plattner zur Extraction des Goldes aus Arsenikkiesabbränden der Hütte von Reichenstein in Schlesien vorgeschlagen und fand 1858 (durch Deetken) seinen Weg nach Grass Valley in Californien.

Unabhängig von Plattner kam Percy auf den Gedanken der Anwendbarkeit der Löslichkeit des Goldes in feuchtem Chlor zur Ausziehung des Goldes aus Erzen und theilte die Ergebnisse seiner diesbezüglichen Untersuchungen mit einem Golderze im Jahre 1848 in der Sitzung der British Association for the Advancement of Science in Swansea mit<sup>1)</sup>. Der betreffende Bericht ist aber erst im Jahre 1852 veröffentlicht worden. Hiernach dürfte die Erfindung des Prozesses, dessen Principien übrigens längst vorher bekannt waren, Plattner und Percy gleichmässig zuzuschreiben sein. Derselbe gelangte seit dem Jahre 1863 zu grosser Bedeutung in den Goldländern der Vereinigten Staaten und hat hier mancherlei Veränderungen hinsichtlich der Apparate und der Art der Erzeugung des Chlors erfahren. Von Amerika aus wurde er in Australien und Süd-Afrika eingeführt.

Dem Plattner-Prozesse lassen sich eine grosse Menge von Erzen mit Vortheil unterwerfen, aus welchen Quecksilber das Gold nicht auszieht. Hierher gehören besonders Pyrite, welche das Gold in sehr feiner Vertheilung eingeschlossen enthalten. Indess giebt es auch mancherlei Erze (auch Pyrite), aus welchen das Gold durch Chlor nicht vollständig ausgezogen werden kann.

Bedingung für die Chloration der Golderze ist die Abwesenheit von Körpern in denselben, welche durch das Chlor angegriffen werden, eine feine Vertheilung des Goldes in den Erzen, die Abwesenheit von Körpern, welche die Goldtheilchen einhüllen und dadurch unzugänglich für die Einwirkung des Chlors machen, sowie die Anwendung reinen, besonders von Salzsäure freien Chlors.

Da das Chlor Arsen-, Antimon- und Schwefelmetalle angreift, so müssen Erze, welche diese Körper enthalten, vor der Chloration

---

<sup>1)</sup> Philosophical Magazine. Januar 1850, S. 1 bis 3.

einer oxydirenden Röstung unterworfen werden, um Schwefel, Arsen und Antimon zu entfernen und die Metalle in Oxyde zu verwandeln. Bei dieser Röstung setzt man gewöhnlich mehrere Procente Chlornatrium zu, um etwa noch vorhandene Körper, welche bei der Chloration Chlorometalle bilden würden, im Interesse der Ersparung von freiem Chlor bei der Chloration schon durch die Röstung in Chlorverbindungen zu verwandeln.

Auch röstet man manche Erze vor der Chloration, um sie aufzulockern und dadurch die Goldtheilchen der Einwirkung des Chlors mehr zugänglich zu machen.

In den Erzen vorhandenes Silber wird in Chlorsilber verwandelt, welches Goldtheilchen einhüllt und dadurch die Chlorirung derselben erschwert. Der Prozess verläuft deshalb besser bei der Abwesenheit von Silber. Auch werden Goldtheilchen durch zusammengesinterte Theile der Röstmassen (Sinterknoten) eingehüllt und dadurch der Chlorirung entzogen. Bei der Röstung ist daher jede Sinterung zu vermeiden.

Ist das Gold nicht im Zustande sehr feiner Vertheilung vorhanden, so verläuft die Chloration desselben zu langsam. Erze, welche das Gold in gröberem Körnern führen, sind deshalb nicht für den Clorations-Prozess geeignet.

Enthält das Chlor Salzsäure, so wirkt die letztere auf etwa noch vorhandene Schwefelmetalle ein und entwickelt Schwefelwasserstoff. Durch diesen letzteren wird bereits gebildetes Goldchlorid in Schwefelgold verwandelt, welches sich nicht auslaugen lässt. Auch löst die Salzsäure Metalloxyde auf.

Das für den Prozess erforderliche Chlor wird entweder aus Braustein, Kochsalz und Schwefelsäure oder aus Chlorkalk und Schwefelsäure erzeugt. Im ersteren Falle erzeugt man es in besonderen Chlorentwicklern, im letzteren Falle in den Chlorationsgefässen selbst. Bei der Chloration hat man auch Druck angewendet, ohne indess hierdurch erheblich bessere Ergebnisse erzielt zu haben als bei der Chloration ohne Druck.

Die Apparate, in welchen die Chloration des Goldes bewirkt wird, sind bei sehr kleinem Betriebe, wie er früher zu Reichenstein in Schlesien geführt wurde und gegenwärtig auch noch zeitweise zu Freiberg stattfindet, Gefässe aus glasirtem Steingut, bei grösserem Betriebe, wie er beispielsweise in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika und in Australien geführt wird, getheerte Holzbottiche mit doppeltem Boden oder rotirende Trommeln aus Holz oder Eisen mit Bleifutter.

Am meisten verbreitet ist der Plattner-Prozess in Californien. In den dortigen Erzen ist ein grosser Theil des Goldes in solchem Zustande enthalten, dass er durch Quecksilber ausgezogen werden kann. Ein anderer Theil desselben ist in Sulfurete (Pyrit mit Kupferkies und Arsenkies)

eingeschlossen und entzieht sich der Einwirkung des Quecksilbers. Dieser Theil des Goldes wird durch Chloration gewonnen. Man unterwirft gewöhnlich die Golderze, wie bereits oben dargelegt, zuerst der vereinigten Pochwerks- und Kupferplatten-Amalgamation, um das Freigold auszuziehen, und führt die Rückstände (tailings) auf amerikanische Stossheerde, sogen. Frue vanners, oder sonstige Concentrations-Apparate, um die Sulfurete aus denselben zu gewinnen. Die Sulfurete (concentrates) werden dem Plattner-Prozess unterworfen.

Diese Sulfurete machen gewöhnlich nur  $1\frac{1}{2}$  bis 2% vom Gewichte der Erze aus; nur ausnahmsweise erreichen sie 7 bis 10% des Erzgewichtes. Der Goldgehalt derselben beträgt im grossen Durchschnitte 40 bis 100 Dollars per t.

Die Zusammensetzung derartiger Kiesschliche, wie man sie durch Verwaschen der Amalgamationsrückstände erhält, ist die nachstehende:

	I.	II.	III.
	Eureka and Idaho Mines, Grass Valley	Washington Mine, Maripoza County	Black Bear Mine, Klamath County
Cu	0,85	—	—
Pb	0,78	1,50	—
Au	0,02743	0,00914	0,0137
Ag	0,0068	0,0035	0,0030
Zn	—	1,34	—
Fe	40,65	30,85	42,05
As	Spur	—	21,25
S	32,80	31,33	25,10
Si	12,64	33,30	10,35
Al	0,10	—	0,85
Mg	3,50	—	—
O und Verlust	8,65	1,67	0,38

Auf Erze direct, ohne vorgängige Amalgamation derselben bzw. Concentration der Sulfurete, wird der Plattner-Prozess ebenfalls angewendet, z. B. auf dem Mount Morgan in Queensland, Australien.

Wir haben nun bei der Ausführung des Chlorations-Prozesses zu betrachten:

1. Die Röstung der Erze.
2. Die Chloration des Goldes und das Auslaugen des Goldchlorids aus den Erzen.
3. Die Gewinnung des Goldes aus der Goldchloridlösung.

Sind die Golderze silberhaltig, so verbleibt das Silber (da Chlor Silber in Chlor unlöslich ist) in den Rückständen. In diesem Falle laugt man das Silber aus den entgoldeten Rückständen durch Thio-sulfate aus.

### Die Röstung der Erze.

Die Röstung hat den Zweck, das Gold frei zu legen und die Metalle ausser Gold und Silber in Oxyde zu verwandeln, welche letzteren vom Chlor nur wenig angegriffen werden. In manchen Fällen, z. B. wenn Gold in Brauneisenstein eingeschlossen ist, bezweckt man durch die Röstung nur die Freilegung des Goldes durch Austreiben des Wassers und Auflockerung des Erzpulvers.

Durch die Röstung sollen Arsen, Antimon und Schwefel möglichst vollständig entfernt werden. Auch dürfen lösliche Salze (Eisensulfat und Eisenchlorür) nicht in dem Röstproducte enthalten sein, weil dieselben aus der bei der Chloration gebildeten Goldchloridlösung Gold ausfällen. Kalk und Magnesia sind insofern schädlich, als sie Chlor bei der Chloration absorbiren und dadurch den Chlorverbrauch erhöhen. Auch Blei nimmt bei der Chloration Chlor auf.

Bei Kalk, Magnesia und Blei enthaltenden Erzen setzt man am Schlusse der Röstung Kochsalz zu, um die betreffenden Metalle in Chloride überzuführen, so dass das freie Chlor bei der Chloration des Goldes nicht mehr auf dieselben einwirken kann. Blei wird bei der Röstung z. Th. in Bleisulfat verwandelt, welches Salz sich mit Chlor-natrium in Natriumsulfat und Bleichlorid bzw. bei Anwesenheit von Bleioxyd in Bleioxychlorid umsetzt. Andernfalls würde das Blei bei der Chloration durch freies Chlor in Oxychlorid verwandelt werden.

Beim Zusatze von Kochsalz ist die Temperatur nicht zu hoch zu halten, um die Verflüchtigung von etwa gebildetem Goldchlorid zu vermeiden. Ist Kupfer in den Erzen vorhanden, so wirkt Kupferchlorid besonders stark auf die Verflüchtigung von Gold hin. Der Zusatz von Kochsalz darf deshalb erst erfolgen, nachdem alles Kupfer in Kupferoxyd verwandelt ist.

Nach Egleston<sup>1)</sup> kann bei der chlorirenden Röstung der Verlust an Gold durch Verflüchtigung desselben in der Form einer Chlorverbindung je nach der Höhe der Temperatur und der Dauer der Röstung 40 bis 90% vom Goldgehalte der Erze betragen. Er erreicht seinen Höchstbetrag bei Anwesenheit von Kupferchlorid, welches Salz das Gold zur Verflüchtigung veranlasst.

Nach Versuchen von Egleston<sup>2)</sup> ergaben sich beim Rösten kupferhaltiger Golderze mit nur 3% Kochsalz die nachstehenden Goldverluste:

---

<sup>1)</sup> Trans. Inst. Min. Eng. vol. XIX, p. 339.

<sup>2)</sup> Trans. Am. Inst. Min. Eng. vol. XIV, 336.

No. der Einsätze	Goldgehalt vor der chlorirenden Röstung	Goldgehalt nach der chlorirenden Röstung	Goldverlust in %
Flammofenröstung			
2	0,916	0,426	53,5
4	0,262	0,150	42,8
5	0,538	0,075	86,1
6	0,650	0,075	88,5
Muffelofenröstung			
1	0,700	0,050	93,0
2	0,525	0,075	85,7
3	0,650	0,065	90,0

Bei 100° C.<sup>1)</sup> ist Gold in einer Chlorgas-Atmosphäre nur sehr wenig flüchtig. Die Flüchtigkeit steigt aber schwach bis zu 250°. Dann nimmt sie wieder ab bis unter Rothglut, steigt aber wieder mit beginnender Rothglut und nimmt stetig bis zur Weissglut zu.

Enthalten die Erze Silber, so wird dasselbe durch den Kochsalz-zusatz in Chlorsilber übergeführt. Das Chlorsilber wird durch Aus-laugen mit Thiosulfaten gewonnen. Umhüllt das Chlorsilber Gold-theilchen, so laugt man dasselbe am besten vor und nach der Chloration, andernfalls aber erst nach erfolgter Auslaugung des Goldchlorids aus. Enthält das Röstgut grössere Mengen von Chlor-blei, so wird dasselbe am besten vor der Chloration durch Auslaugen mit Wasser entfernt.

Für jede einzelne Erzsorte ist die Menge des zuzusetzenden Koch-salzes, die Dauer der Röstung, die bei derselben innezuhaltende Temperatur unter Berücksichtigung der geringsten Goldverluste durch Versuche zu ermitteln.

Der Röstung muss ein Trocknen des Erzes vorausgehen. Dasselbe geschieht nach vorgängiger Zerkleinerung der Erze zu Nussgrösse. Die Trocken-Apparate sind die nämlichen, wie sie bei der chlorirenden Röstung der Silbererze beschrieben sind. Mit Vorliebe wendet man in den Ver-einigten Staaten rotirende Cylinder (Revolving Dryer) an. Der Cylinder von Rothwell<sup>2)</sup> besitzt zwei senkrecht auf einander stehende durchlaufende Längsscheidewände (Diaphragmen). Er wird aus Gusseisen oder aus Stahlblechen hergestellt. Die den Cylinder durchstreichende Luft wird in Canälen, welche im Mauerwerke der Feuerung angebracht sind, vor-gewärmt. Ueber dem Cylinder ist eine Flugstaubkammer so angebracht,

<sup>1)</sup> Trans. Inst. Min. Eng. vol. XVII, p. 26.

<sup>2)</sup> The Mineral Industry 1896, vol. V.

dass der sich in ihr ansammelnde Flugstaub von selbst in den ersteren zurückgleitet.

In einem derartigen Cylinder von 1 m Durchmesser und  $5\frac{1}{2}$  m Länge lassen sich täglich 30 bis 40 t Erz trocknen.

Nach dem Trocknen wird das Erz weiter zerkleinert. Man bedient sich hierzu meistens der Walzen und geht mit der Zerkleinerung nicht unter  $\frac{1}{32}$  Zoll<sup>1)</sup>.

Die Röstvorrichtungen sind Flammöfen der verschiedensten Bauart, Fortschaufelungsöfen mit einem Heerde, mit mehreren übereinander liegenden Heerden, mit mehreren stufenförmig zu einander liegenden Heerden, mit Heerden von elliptischer Gestalt, Pearce-Oefen, Ropp-Oefen, Brown-Oefen, Spence-Oefen, sowie rotirende Cylinder.

Von den Fortschaufelungsöfen stehen solche mit einem Heerd und Arbeitsöffnungen an beiden Seiten desselben, sowie Oefen mit stufenförmig zu einander liegenden Heerden in Anwendung. Die Oefen der letzteren Art werden häufig in Californien angewendet.

Die Oefen mit elliptischem Heerde, wie sie gleichfalls in Californien in Anwendung stehen, sind schwierig zu bauen, ohne dass sie irgendwelche Vorzüge gegenüber den Oefen mit rechteckigen Heerden aufzuweisen hätten.

Zur Verarbeitung grosser Mengen von Erzen wendet man in der neuesten Zeit mit Vortheil den Ofen von Pearce, den Ofen von Ropp, den Ofen von Brown und den Ofen von Spence an. Diese Oefen sind bereits bei der Röstung der Kupfererze beschrieben worden.

Die Fortschaufelungsöfen macht man am besten 17 bis 20 m lang. In derartigen Oefen setzt man in 24 Stunden durchschnittlich 3 t Erz durch.

Auf der Treadwell Mine in Californien geschieht die Röstung der Pyrite in einem Spence-Ofen<sup>2)</sup> mit vier Platten. Dem Erzpulver, dessen Goldgehalt 5 bis 6 Dollars per t beträgt, werden auf dem dritten Heerde 3 % Kochsalz beigemischt. Das Erz bleibt 16 Stunden im Ofen. In 24 Stunden werden 8 t geröstet.

Auf den Werken von Sutter Creek, Amador County in Californien<sup>3)</sup> dient zur Röstung ein Fortschaufelungssofen von 24,38 m Länge und 3,6 m Breite i. L. Das zu röstende Erz wird in Einsätzen von  $1\frac{1}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  t in den Ofen gebracht. Jeder Ofen fasst drei Einsätze, welche jeder für sich bearbeitet und aus dem Ofen gezogen werden. In 24 Stunden werden drei Einsätze im Gesamtgewichte von  $3\frac{3}{4}$  bis  $4\frac{1}{2}$  t durchgesetzt. Der dem Fuchse am nächsten liegende Einsatz wird getrocknet, während der mittlere gleichzeitig von dem grössten Theile des

<sup>1)</sup> Rothwell, The Mineral Industry 1896, p. 264.

<sup>2)</sup> Egleston l. c. p. 606.

<sup>3)</sup> Egleston l. c. p. 609.

Schwefels befreit und der der Feuerbrücke zunächst liegende tot geröstet wird. Das Salz ( $\frac{3}{4}\%$  vom Gewichte des Einsatzes) wird zugefügt, sobald keine Schwefelflammen mehr erscheinen.

Auf den Amador-Reduction Works bei Amador City in Californien befinden sich Fortschaufelungsöfen von 22,8 m Länge und 3,6 m Breite i. L. mit 6 Arbeitsöffnungen an jeder langen Seite. In 24 Stunden werden 3 t Erz bei einem Brennstoffaufwand von 1 cord (128 cbf. engl.) Holz geröstet. Der Salzzusatz beträgt 1% vom Erzgewicht. Für die Bedienung genügt ein Arbeiter in der achtstündigen Schicht.

Auf den Eureka Works bei Grass Valley in Californien befand sich früher ein Fortschaufelungssofen mit zwei übereinander liegenden Heerden, von welchen der obere Heerd 12 m lang und 1,828 m breit war. Der untere Heerd hatte die nämliche Breite, war aber bedeutend kürzer. Von dem Erzpulver lagen 9 t auf dem oberen Heerde und nur 1 t auf dem unteren Heerde. Nach dem Entleeren des unteren Heerdes wurde 1 t von dem oberen Heerde herabgestürzt und auf dem unteren Heerde ausgebreitet, während 1 t auf den oberen Heerd nachgesetzt wurde. In 24 Stunden wurden 3 t Erz durchgesetzt. Zur Bedienung des Ofens waren 2 Mann in der achtstündigen Schicht erforderlich.

Auf den Providence Works bei Nevada City in Californien sind Oefen mit zwei übereinander liegenden elliptischen Heerden im Betriebe. Ueber dem Gewölbe des oberen Heerdes findet das Trocknen der Erze statt. Die grosse Axe der Heerde ist 4,57 m, die kleine Axe 3,66 m lang. Das Erz, dessen Goldgehalt 120 Dollars und dessen Silbergehalt 12 Dollars per t beträgt, wird in Mengen von je 5 t zuerst über dem Gewölbe des oberen Heerdes getrocknet und dann durch Oeffnungen in demselben auf den oberen Heerd gestürzt, wo es ausgebreitet und in Zwischenräumen von je 10 bis 15 Minuten durchgekrählt wird. Alle 12 Stunden werden 2 t durch Oeffnungen in der Sohle des oberen Heerdes auf den unteren Heerd herabgelassen, während eine gleiche Menge Erz auf den oberen Heerd nachgesetzt wird. Nachdem das Erz 4 Stunden auf dem unteren Heerde gelegen hat, wird bei niedriger Temperatur 1% Salz in dasselbe eingekrählt und dann unter Erhöhung der Temperatur das Durchkrählen des Erzes noch 4 Stunden lang fortgesetzt, worauf dasselbe aus dem Ofen gezogen wird.

Auf der Bunker Hill Mill in Californien<sup>1)</sup> geschieht die Röstung in einem Fortschaufelungssofen, welcher vor der Feuerung mit einem kreisrunden rotirenden Heerde verbunden ist. Der feste Heerd ist 5,4 m lang und 2,1 m breit. Der rotirende Heerd hat 3,6 m Durchmesser. In 24 Stunden werden 2 t Erz mit  $1\frac{1}{2}$  cord Holz geröstet.

Auf der Deloro Mine, Ontario, Canada<sup>2)</sup>, wird das Erzpulver

<sup>1)</sup> T. K. Rose, The metallurgy of gold. London 1894.

<sup>2)</sup> Trans. Am. Inst. Min. Eng. vol. XI. p. 193.

zuerst in einem rotirenden Cylinder getrocknet und dann in zwei untereinander liegenden rotirenden Cylindern geröstet. Der obere Cylinder ist 9,14 m lang und hat 1,52 m Durchmesser. Derselbe steht an seinem unteren Ende durch ein Rohr mit dem unteren Cylinder in Verbindung, welcher 6 m Länge und 1,219 m Durchmesser besitzt. Die Feuergase durchziehen zuerst den unteren und dann den oberen Cylinder. Das Erz durchläuft zuerst den oberen und dann den unteren Cylinder. In 24 Stunden werden 10 t Erz geröstet.

Auf den Colorado City Chlorination Works, Col.<sup>1)</sup> stehen Ropp-Ofen und ein Pearce-Ofen in Anwendung. Der Ropp-Ofen hat 30,48 m Länge und 4,2 m Breite. In demselben werden Erze von 2,6 bis 8,5% Schwefel bis auf 0,02% Schwefel abgeröstet. Die Leistung in 24 Stunden beträgt 90 bis 94 t. Als Brennmaterial dienen Naphta-Rückstände.

Im Pearce-Ofen werden in 24 Stunden 55 bis 62 t Erz geröstet.

Zu Gibbonsville in Montana<sup>2)</sup> steht ein Pearce-Ofen mit zwei übereinander liegenden Heerden, welcher mit einem kleinen Handflammenofen zum sicheren Totrösten verbunden ist, in Anwendung. In 24 Stunden werden in demselben 12 bis 15 t Erze mit 33 bis 40% Schwefel abgeröstet.

Auf der Mount Morgan-Grube in Queensland, Australien, stehen von Richards angegebene mechanische Ofen mit je 11 übereinander liegenden Heerden von je 9,14 m Länge und 3,65 m Breite im Betriebe. Das Erz wird auf dem obersten Heerde aufgegeben und durch Gebläseluft nach den unteren Heerden fortbewegt. Das Einführen der Gebläseluft geschieht intermittierend durch Düsen von je 0,0127 m Durchmesser, welche in regelmässigen Abständen in den Seitenwänden des Ofens angebracht sind. Bei jedem Windstosse wird eine gewisse Menge Erz von dem oberen Heerde nach dem nächst unteren fortbewegt. Der Flugstaub wird in einer Kammer aufgefangen, aus welcher er in den Ofen zurückgelangt. Die Erze werden bis auf 0,09% entschwefelt. Die Röstkosten pro t Erz werden auf 17 shillings angegeben<sup>3)</sup>.

Die Röstung wird, wie schon erwähnt, bei niedriger Temperatur geführt. Nur zum Schlusse wird höhere Temperatur angewendet, um die gebildeten Sulfate nach Möglichkeit zu zersetzen.

Das aus dem Ofen gezogene Erz vereinigt man erst zu Haufen, um eine Nachchlorirung zu bewirken, und breitet es dann auf einem Kühlboden aus. Nach vollständiger Abkühlung feuchtet man es mit 4 bis 5% Wasser an und unterwirft es der Behandlung mit Chlor. Erforderlichen Falles werden vor der Chloration die in Wasser löslichen Salze und das Chlorsilber ausgelaugt.

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899 p. 344.

<sup>2)</sup> Min. Scientif. Press. 74, 282.

<sup>3)</sup> The Mineral Industry 1899 p. 339.

### **Die Chloration des Goldes und das Auslaugen des Goldchlorids aus den Erzen.**

Die Chloration des Goldes wird entweder bei ruhender Masse in Gefässen, welche feststehen oder in Zapfen aufgehängt sind, oder bei bewegter Masse in rotirenden Gefässen, gewöhnlich in Cylindern, ausgeführt. Das Chlor kann sowohl in besonderen Apparaten erzeugt und nach vorgängigem Waschen in das Erz eingeführt als auch durch Zusatz Chlor entwickelnder Reagentien zu den Erzen in den Chlorationsgefässen selbst entwickelt werden. Vereinzelt wendet man auch Chlorwasser anstatt des Chlors an. In rotirenden geschlossenen Gefässen lässt sich auch die Chloration unter Druck ausführen, was bei offenen Gefässen und Bottichen nicht angängig ist.

Die Chloration in rotirenden Gefässen verläuft erheblich schneller als in Gefässen mit unbewegter Masse und giebt ein hohes Goldausbringen. Es werden nämlich durch die Bewegung der Massen die einzelnen Erztheile zerrieben und dadurch die einzelnen Goldtheilchen für die Einwirkung des Chlors besser blosgelegt. Auch werden etwa vorhandene Ueberzüge der Goldtheilchen durch die Reibung der Erztheilchen aneinander entfernt. Besonders gut verläuft die Chloration, wenn das Chlor in den rotirenden Gefässen selbst erzeugt wird (aus Chlorkalk und Schwefelsäure), indem es in statu nascendi kräftig chlorirend auf das Gold wirkt und mit den einzelnen Theilchen desselben in Folge der Rotation des Gefässes in die innigste Berührung gebracht wird.

Die Anwendung von Druck wirkt vortheilhaft auf die Chloration des Goldes, hat aber nicht die Vortheile gebracht, welche man sich von derselben versprochen hat. Sie ist daher gegenwärtig, soweit das Chlor durch künstlichen Druck in das Chlorationsgefäss eingeführt wurde, nirgends mehr in Anwendung.

Von Sutton ist zur Chloration ein mit 2 Rührwerken versehener Eisenkessel mit Bleifutter vorgeschlagen worden.

#### **Die Chloration bei ruhender Erzmasse.**

a) mit Erzeugung des Chlors ausserhalb des Chlorationsgefässes.

Die Chlorationsgefässe mit ruhender Erzmasse bestehen bei Erzeugung des Chlors ausserhalb derselben bei ganz kleinem Betriebe aus Steinzeug, während sie bei Grossbetrieb mit Theer überzogene Holzbottiche darstellen. Bei dem Auslaugen des Goldes mit Chlorwasser auf dem Mount Morgan in Queensland wendet man als Laugegefässe mit Cementfutter versehene Kasten an.

So standen zu Reichenstein in Schlesien, wo der Plattner-Prozess zuerst eingeführt wurde, Gefässe aus Steinzeug in Anwendung. Man chlorirte daselbst geröstete Arsenikkiese, welche zur Herstellung von

Arsen gedient hatten und 0,0022 bis 0,0024 % Gold enthielten. Die Gefässe waren mit einem Eisenreifen umspannte und in Zapfen aufgehängte Cylinder von 628 mm Höhe und 418 mm Weite, welche am Boden mit einem conischen Ansatz versehen waren. In dem letzteren befand sich ein auf einem durchlöcherten Thonboden ruhendes Filter aus Quarzstücken. Auf das Gefäss wurde ein Holzdeckel gesetzt und durch Verpichen luftdicht an dasselbe angeschlossen. Zur Einführung des Chlors diente ein durch den Deckel hindurchgeführtes, bis nahe auf den Boden des Gefässes gehendes Bleirohr. Der Einsatz in das Gefäss betrug 75 kg Schlich.

Der Chlorentwickler bestand aus Thon und wurde auf einem Sandbade erwärmt. Derselbe war mit einem durch Mehlteig luftdicht angeschlossenem Bleideckel versehen. In dem letzteren befanden sich zwei Oeffnungen. Die eine diente zum Einbringen der Materialien für die Entwicklung des Chlors; die andere enthielt ein Bleirohr, durch welches das Chlor nach der Waschflasche geführt wurde. Der Chlorentwickler wurde mit 7,5 kg Salzsäure, 3,5 kg verdünnter Schwefelsäure (25° B.) und 3,5 kg Braunstein beschickt. Das Chlor wurde, nachdem es erst in der Waschflasche von Salzsäure befreit war, durch den Boden des Chlorationsgefässes unter die schwach angefeuchteten Erze geleitet. Nach 6 bis 7stündigem Durchleiten wurde das Chlor abgesperrt. Die Gefässe liess man (im Interesse der vollständigen Absorption des Chlors) noch 12 bis 15 Stunden stehen und begann dann das Auslaugen des Goldchlorids mit Wasser von 20° C. bis zur Erschöpfung der Massen. Ein Uebelstand war der, dass die Abbrände beim Auslaugen eine bedeutende Wassermenge banden, so dass die vollständige Verdrängung des gelösten Goldes sehr erschwert wurde.

In Freiberg<sup>1)</sup> werden ausländische Golderze dem Plattner'schen Verfahren in Thongefässen unterworfen.

Die Holzbottiche, wie sie für Grossbetrieb angewendet werden, stehen entweder fest oder hängen in Zapfen. Sie erhalten äusserlich und innerlich einen dreifachen Anstrich von Theer, Asphaltlack oder Paraffin. Hierdurch werden sie sowohl vor der Einwirkung des Chlors geschützt als auch gedichtet.

Die feststehenden Bottiche sind cylindrisch und besitzen 1,5 bis 2,7 m Durchmesser i. L. sowie 0,76 bis 0,91 m Höhe i. L. Je nach der Grösse fassen sie 2 bis 5 t Erz. Sie besitzen in einiger Entfernung (0,038 m) über dem eigentlichen Boden einen zweiten durchlöcherten Holzboden. Auf dem letzteren befindet sich eine 0,152 m bis 0,203 m hohe Schicht von Quarzstücken. Die untersten derselben besitzen Hühnereigrösse und nehmen nach oben hin allmählich an Grösse ab. Auf die Quarzschicht folgt eine 0,05 m starke Sandschicht. Auf dieselbe wird ein Filtertuch aus Segelleinwand gelegt. Auch werden wohl anstatt desselben Holzbohlen über den Sand gelegt.

---

<sup>1)</sup> Freibergs Berg- und Hüttenwesen 1893.

Die Einrichtung eines derartigen Bottichs ist aus der Figur 668 ersichtlich. Durch das horizontale Rohr am Boden wird das Chlor eingeführt. Die Flüssigkeit wird durch den aufwärts gebogenen Schlauch abgelassen.

Die Abmessungen einiger dieser Bottiche, sowie ihre Fassungskraft sind aus der nachstehenden Zusammenstellung ersichtlich<sup>1)</sup>.

Name des Werks	Durchmesser des Bottichs in m	Höhe des Bottichs in m	Fassungs- kraft in t
Treadwell Mine, Alaska	2,7	0,914	5
Amador, Californien	2,59	1	3,5
Plymouth, Californien	2,7	0,914	4
Sierra Buttes, Californien	1,5	0,964	2
Caillot's, Californien	2,438	1	3
Providence, Californien	1,828	0,762	3
Maltmans, Californien	1,5	1,2	2

Die mit Cementfutter versehenen Bottiche auf dem Mount Morgan haben je  $16,7 \times 3,8 \times 1,21$  m Inhalt und nehmen je 100 t Erz auf.

Die Einrichtung eines in Zapfen aufgehängten Bottichs ist aus der Figur 669 ersichtlich. a sind die Zapfen; b ist eine durchlöcherter Steingutplatte, unter welcher sich Quarzstücke befinden. Durch ein unter dem Boden befindliches, mit Hahn versehenes Bleirohr wird das Chlorgas eingeführt. Derartige Gefäße stehen zu Grass Valley in Californien in Anwendung. Sie sind 1 m hoch, besitzen in der Mitte einen Durchmesser von 1,5 m und fassen 3 t Erz.

Das in die Bottiche einzubringende Erz muss den erforderlichen Grad der Feuchtigkeit besitzen. Zu trockenes Erz wird zu wenig vom Chlor angegriffen, während zu nasses Erz das Aufsteigen des Chlorgases verhindert. Ist das Erz 0,3 m hoch im Bottich aufgefüllt, so lässt man schon das Chlor in den Zwischenraum zwischen den beiden Böden eintreten und fährt gleichzeitig mit dem Eintragen des Erzes fort, bis es 50 bis 100 mm unter dem oberen Rande des Fasses steht. Alsdann wird letzteres durch einen Deckel verschlossen, in welchem sich Oeffnungen zum Auslassen der Luft und zum Beobachten des Gases befinden. Als Dichtungsmittel für den Anschluss des Deckels an den Bottich benutzt man Thonbrei, welcher durch übergelegte nasse Lappen feucht erhalten wird. Man lässt das Chlor je nach der Feinheit des Goldes 5 bis 12 Stunden lang in das Erz eintreten; dann verschliesst man das Eintrittsrohr für das Chlor und überlässt die Erze bei geöffnetem Deckel noch 24 bis 48 Stunden lang sich selbst.

Je feiner das Gold ist, um so schneller verläuft die Chloration derselben.

<sup>1)</sup> Egleston l. c.

Das Chlor wird gewöhnlich aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure erzeugt.

Der Chlorentwickler ist ein Cylinder aus starkem Bleiblech oder aus inwendig mit Bleiblech gefüttertem Eisen mit einem in einem Wasserverschlusse ruhenden Deckel. Die Einrichtung eines

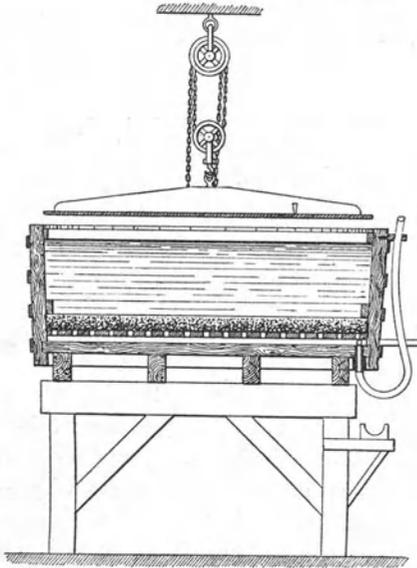


Fig. 668.

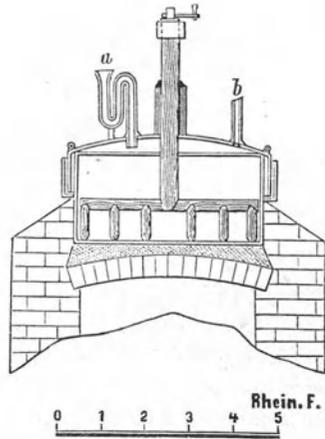


Fig. 669.

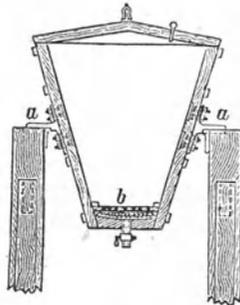


Fig. 670.

derartigen Chlorentwicklers ist aus der Fig. 670 ersichtlich. Der Durchmesser desselben beträgt (für die Chloration eines Einsatzes von 3 t Erz) 0,508 bis 0,609 m; die Höhe 0,3048 m. Die festen Reagentien werden nach Abhebung des Deckels eingebracht. Zur Einführung der flüssigen Reagentien besitzt der Deckel ein heberförmig gekrümmtes Rohr a. Der Apparat steht auf einem Sandbad, durch welches er auf die für die

Chlorentwicklung geeignete Temperatur von 50° C. gebracht wird, und ist mit einem Rührwerk aus Holz versehen, welches zeitweise durch Menschenkraft bewegt wird. Die Holzwelle des Rührwerks ist durch einen hydraulischen Verschluss hindurchgesteckt und wird während des Nichtgebrauches gehoben. Das Sandbad ruht in dem vorliegenden Falle auf einem Bogen aus Mauerwerk, welcher sich über einer Rostfeuerung befindet. Wasser- und Dampfbäder sind dem Sandbade vorzuziehen, da dieselben eine gleichmässige Hitze entwickeln und dadurch die Bildung fester Krusten auf dem Boden des Chlorentwicklers verhindern. Sie machen deshalb auch die Anwendung von Rührwerken überflüssig. Durch das Rohr b wird das Chlorgas vermittelt eines an demselben zu befestigenden Kautschukschlauches nach der Waschflasche geführt.

In neuerer Zeit hat man auf einigen Werken den hydraulischen Verschluss des Deckels wegfällen lassen und statt dessen den Deckel mit Hilfe von Teig gasdicht an den Chlorentwickler angekittet.

In den mit dem Chlogaserzeuger verbundenen Waschflaschen wird das Chlorgas von Salzsäure befreit. Andernfalls würde die letztere bei Berührung mit in den Erzen noch enthaltenen Schwefelmetallen Schwefelwasserstoffgas entwickeln, welches das Gold als Schwefelmetall niederschlagen würde.

Für die Chloration von 3 t Erz gebraucht man 9 bis 11,5 kg Salz, 7 bis 9 kg Braunstein, 14 bis 20 kg Schwefelsäure von 66° B. und 8 bis 11 kg Wasser.

Nachdem das Erz im grossen Durchschnitte 48 Stunden in den Bottichen gewesen ist, erfolgt die Auslaugung des Goldchlorids durch Wasser. Zu diesem Zwecke wird über das Erz nach Entfernung des Deckels eine Decke von Sackleinen ausgebreitet und dann Wasser auf dieselbe geleitet. Durch die Sackleinwand wird das Wasser gleichmässig in der Erzmasse verbreitet. Auf manchen Werken bringt man die Leinwanddecke schon vor Beginn der Chloration auf das Erz und lässt das Wasser bei geschlossenem Deckel durch in demselben angebrachte Löcher eintreten. Man lässt das Wasser erst dann aus dem Chlorationsgefässe abfliessen, wenn dasselbe 0,076 m über der Oberfläche des Erzes steht und sein Niveau nicht mehr verändert. In diesem Falle lässt man dasselbe bzw. die Goldchloridlösung durch eine Oeffnung im unteren Boden des Bottichs austreten und füllt stets ebensoviel Wasser nach als Goldchloridlösung ausfliesst, so dass die Oberfläche der Flüssigkeit im Bottich constant bleibt. Man stellt den Zufluss des Wassers erst ein, wenn die austretende Flüssigkeit keine Reaction mehr auf Gold zeigt. Zum Auslaugen von 1 t Erz sind durchschnittlich 2 t Wasser erforderlich.

Die Goldchloridlösung nun führt man durch ein Kautschukrohr, wie es in Figur 668 ersichtlich ist (das Rohr in Figur 668 wird heruntergelassen, wenn die Flüssigkeit abgelassen werden soll), in ein Gerinne aus Holz und aus dem letzteren in Klärgefässe aus Holz oder auf Filtersäcke

und schliesslich in die Fällgefässe. Auf den Filtern sowohl wie in den Klärbottichen bleiben die mechanischen Verunreinigungen der Goldchloridlösung zurück. Mit denselben scheidet sich auch etwa vorhandenes Blei, dessen lösliches Chlorid durch die Sulfate in unlösliches Bleisulfat verwandelt worden ist, ab.

Die Zusammensetzung einer klaren Goldlauge, welche aus einem Chlorationsbottich mit 3 t Erz von 163 Dollars Goldgehalt per t eine Minute nach der Oeffnung des Ablassrohres für die Goldchloridlauge erhalten wurde, war nach Deetken die nachstehende<sup>1)</sup>:

	Grains <sup>2)</sup>
Aluminiumsulfat	6,98
Magnesiumsulfat	132,55
Bleisulfat	4,16
Natriumsulfat	426,62
Goldchlorid	10,44
Eisenchlorid	0,32
Kupferchlorid	8,95
Natriumchlorid	536,00
Kieselsäure	0,24
Freies Chlor	127,28

Auf dem Mount Morgan in Queensland, Australien, geschieht das Auslaugen des Goldes durch Chlorwasser, welches durch Einleiten von Chlor in mit Ziegeln und Scherben gefüllte und durch Wasser berieselte Thürme hergestellt wird. Das Chlor wird aus Chlornatrium, Braunstein und Schwefelsäure in durch Wasserdampf erhitzten Gefässen hergestellt und in einem Gasometer aufgefangen. Die Laugegefässe sind, wie bereits erwähnt, mit Cementfutter versehene Kästen, welche je 100 t Erz fassen. Das Filterbett besteht aus Kieseln mit einer darüber befindlichen Sandschicht. Aus den oxydischen Erzen werden 96 bis 98% des Goldgehalts ausgelaut. Zum Auslaugen von 1 t dieser Erze sind 194 Gallonen Chlorwasser erforderlich. Aus den geschwefelten Erzen, welche vorher geröstet sind, werden 94% des Goldgehaltes ausgezogen. Man gebraucht hierzu viermal so viel Chlorwasser wie zum Auslaugen der oxydischen Erze<sup>3)</sup>.

Das Auslaugen mit Chlorwasser in den gedachten Behältern hat die früher auf dem Mount Morgan angewendete Chloration in rotirenden Fässern verdrängt.

Die ausgelauten und ausgewaschenen Erze werden, wenn sie silberhaltig sind, in besondere Bottiche zum Auslaugen des Chlor-

<sup>1)</sup> Egleston l. c. p. 642.

<sup>2)</sup> 1 pound troy = 373,24 g, 1 pound troy = 24 ounces zu 20 penny weights zu 24 grains.

<sup>3)</sup> The Mineral Industry 1899, p. 339.

silbers geschaufelt, andernfalls werden sie als unbenutzbar aus den Bottichen entfernt.

Das Auslaugen des Chlorsilbers aus den Rückständen von der Chlorirung des Goldes geschieht mit Hilfe von Thiosulfaten, Natriumthiosulfat oder Calciumthiosulfat, in der nämlichen Weise, wie es bei der Silbergewinnung dargelegt ist.

Aus den Laugen wird das Silber durch Schwefelnatrium bzw. Schwefelcalcium als Schwefelmetall niedergeschlagen.

Beispielsweise wird auf den Sierra Butte works in Californien das von dem Goldchlorid befreite Erz in Fässern von 1,5 m Höhe und 1 m Durchmesser durch eine 3procentige Natriumthiosulfatlauge 48 Stunden lang ausgelaugt und dann mit Schwefelnatrium behandelt. Der erhaltene Schwefelsilberniederschlag wird geröstet und dann verkauft. Die Laugebottiche auf den Providence works in Californien besitzen 1,9 m Durchmesser und 1 m Höhe, auf den Meredith's Works 1,8 m Durchmesser und 0,99 m Höhe.

b) Die Chloration bei ruhender Erzmasse mit Erzeugung des Chlors im Chlorationsgefässe.

Dieses Verfahren, von dem schwedischen Ingenieur Munktell angegeben und als Munktell-Prozess bekannt, besteht darin, dass man die erforderlichen Falles vorher chlorirend zu röstenden Erze in Bottichen mit doppeltem Boden von der beschriebenen Art aufschichtet und verdünnte Lösungen von Calciumhypochlorit und einer Säure (Salzsäure oder Schwefelsäure), welche sich unmittelbar über der Erzsicht vereinigen, langsam durch die letztere hindurchsinken lässt. Durch die Vereinigung dieser Reagentien wird Chlor entwickelt, welches das Gold in Goldchlorid verwandelt. Das letztere wird von der Flüssigkeit aufgelöst. Dieses tritt frei von Chlor aus dem Bottich heraus und wird zur Ausfällung des Goldes in der nämlichen Weise behandelt, wie es weiter unten dargelegt ist. Der Gehalt der zur Chlorerzeugung verwendeten Lauge an Calciumhypochlorit soll 1% nicht übersteigen. Die Säure, welche auf das Calciumhypochlorit einwirkt, soll so verdünnt sein, dass ihr Volumen gleich dem Volumen der Calciumhypochloritlauge ist.

Eine zweckmässige Einrichtung der Anlage ist die, dass über dem Auslaugebottich zwei kleine Bottiche von gleicher Grösse angebracht sind, von welchen der eine mit Calciumhypochloritlauge, der andere mit Säure von der erforderlichen Stärke angefüllt ist. Diese Bottiche entleeren gleichzeitig ihren Inhalt in zwei Gerinne, welche sich über dem Hauptbottich treffen. Man ist, nachdem die Gefässe gefüllt und für weiteren Zufuss abgesperrt sind, in der Lage, gleichzeitig gleiche Mengen der verschiedenen Flüssigkeiten zusammenfliessen lassen zu können.

Dieser Prozess steht bzw. stand zu Fahlun in Schweden, zu Kolm

Saigurn in den Salzburger Alpen, zu Brad in Siebenbürgen und zu Bovisa in der Provinz Mailand (Italien) in Anwendung.

Zu Fahlun stand der Prozess in den Jahren 1885 bis 1888 zur Verarbeitung von eigentlichen Golderzen und der Abgänge vom Verwaschen von Kupfererzen in Anwendung. Der Goldgehalt der Abgänge betrug 41,82 grains per t und wurde bis auf 4,04 grains ausgezogen. Aus eigentlichen Golderzen mit 523,62 grains per t wurde das Gold bis auf 6,02 grains (d. i. 98,85 % des Goldgehaltes) ausgezogen. Die Kosten der Behandlung per t werden für Abgänge (ohne Röst- und Zerkleinerungskosten) auf 9 d (pence), für eigentliche Golderze auf 12 sh 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub> d angegeben<sup>1</sup>).

Zu Brad in Siebenbürgen<sup>2</sup>) enthielten die dem Munktell-Prozess unterworfenen Erze 0,86 Unzen Gold und 4 Unzen Silber per t sowie 36 bis 40 % Schwefel. Dieselben wurden unter Zusatz von 5 % Salz geröstet. Die Laugegefäße waren mit Blei gefütterte Holzkästen von 3 m Breite, 5 m Länge und 0,75 m Tiefe. Sie nahmen 10 t Erz auf. Losboden und Filterbett von Quarz waren wie gewöhnlich eingerichtet. Zuerst wurden die Erze mit warmem Wasser ausgelaugt, wodurch die Chloride des Kupfers und Zinks und gegen 25 % des Silbergehaltes in Lösung gebracht wurden. Dann folgte eine Laugung mit einer verdünnten (2 %) Natriumthiosulfatlösung, um den Rest des Silbers in Lösung zu bringen. Darauf wurden durch verdünnte Schwefelsäure die Oxyde des Eisens entfernt. Nunmehr wurde durch eine verdünnte Lösung von Chlorkalk und Schwefelsäure das Gold ausgelaugt und schliesslich folgte ein Auswaschen mit Wasser. Die Gesamtzeit des Laugens betrug 10 Tage, wovon 3 Tage für die Chloration erforderlich waren. Aus der Lauge wurden Gold und Silber durch Schwefelnatrium ausgefällt. Die Gesamtkosten der Behandlung einer t Erz werden zu 26 sh 3 d angegeben.

Zu Bovisa in Italien werden Pyrite mit 0,6 bis 0,7 Unzen Gold und 2,5 Unzen Silber per t, 34 % Schwefel und 10 bis 12 % Arsen, welche zur Schwefelsäure- und Arsengewinnung dienen, nach vorgängiger Röstung mit noch 1,5 bis 2 % Schwefel und 1/2 % Arsen dem Munktell-Prozess unterworfen. Die Fässer, mit Bleiblech gefütterte Holzbottiche, nehmen je 10 t Erz auf. Das Gold-Ausbringen beträgt 85 bis 87 %. Das Silber wird nicht gewonnen.

#### Die Chloration bei bewegter Masse.

Die Chloration bei bewegter Masse wird bis jetzt in rotirenden Gefässen ausgeführt. (Von Sutton sind mit zwei Rührwerken versehene, festliegende Gefässe vorgeschlagen worden, welche versuchsweise auf dem Mount Morgan in Queensland zur Anwendung gekommen sind, sich aber

<sup>1</sup>) T. K. Rose l. c. p. 269.

<sup>2</sup>) Proc. Inst. Civil. Eng. Session 1891—92.

nicht bewährt haben. Man hat bei dieser Art der Chloration wohl hohen Druck angewendet, ist aber hiervon zurückgekommen.

Mears erzeugte den Druck sowohl durch Anwendung grosser Mengen von Chlorkalk und Schwefelsäure im Chlorationsgefässe selbst als auch durch Einpressen von Chlor, welches in besonderen Apparaten ausserhalb des Chlorationsgefässes erzeugt war, in das letztere. Newbery und Vautin wendeten im Chlorationsgefässe erzeugtes flüssiges Chlor an. Beide Verfahren sind aufgegeben worden, nachdem nachgewiesen war, dass die Chloration bei geringem Druck gleichfalls gut verläuft. Auch das auf die Anwendung hydraulischen Druckes gegründete Verfahren von Pollok ist nicht zur definitiven Einführung gelangt. Man erzeugt gegenwärtig allgemein (Verfahren von Thies, Davis) das Chlor im Chlorationsgefässe selbst aus Chlorkalk und Schwefelsäure. Diese Chemikalien werden portionenweise in so geringen Mengen in das Chlorationsgefäss eingebracht, dass ein hoher Druck (über 1 Atmosphäre Ueberdruck), durch welchen das Bleifutter sehr bald zerstört wird, überhaupt nicht entstehen kann.

Das Verfahren von Mears stand zu Deloro in Canada in Anwendung. Die Erze, geröstete Arsenkiese, hielten 79 bis 90 Dollars Gold per t. Die rotirenden Cylinder fassten 1 bzw. 3 t Erz. Das Chlor wurde zuerst in den rotirenden Cylindern selbst aus Chlorkalk und Schwefelsäure, welche Körper im Ueberschusse zugesetzt wurden, erzeugt, später fand man es indess vortheilhafter, das Chlor ausserhalb der Cylinder aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure herzustellen und durch den einen hohlen Zapfen der Trommel in das Chlorationsgefäss hineinzupressen. Der Druck betrug in beiden Fällen 30 bis 40 Pfund auf den Quadratzoll, d. i. 1524 bis 2032 mm Quecksilbersäule. Die Dauer der Chloration betrug 2 bis 2½ Stunden. Der Hauptnachtheil des Verfahrens bestand in dem Undichtwerden des Bleifutters und in der Schwierigkeit der Reparatur desselben.

Das Verfahren von Newbery und Vautin hat eine Zeit lang auf dem Mount Morgan in Queensland (Australien) in Anwendung gestanden. Dasselbe besteht in der Anwendung flüssigen Chlors zur Chloration und in dem Auslaugen des Goldchlorids aus den Erzen im luftverdünnten Raume. Das flüssige Chlor sollte sehr schnell und kräftig auf das Gold einwirken, während die Anwendung einer Luftverdünnung ein rasches Auslaugen und Filtriren ermöglichte. Dieser letztere Umstand sollte besonders bei zähen und schlammigen Massen von Bedeutung sein, welche wegen des schwierigen Auswaschens und Filtrirens die Anwendung des gewöhnlichen Plattner-Verfahrens ausschliessen. Das Chlorirungsgefäss war ein horizontaler rotirender Cylinder aus Eisen, welcher mit einem Bleifutter versehen war. Das Chlor wurde in dem Cylinder aus Chlorkalk und Schwefelsäure erzeugt. Durch Einleiten gepresster Luft von 4 Atm. Spannung wurde das Chlor in dem mit Erz beschickten Cylinder

verflüssigt, welcher letztere nach der Verflüssigung des Chlors in Drehung versetzt wurde. Die Chlorirung der Goldtheilchen war je nach der Grösse derselben in 1 bis 4 Stunden beendigt. Nach beendigter Chloration liess man die Luft und das bei vermindertem Drucke wieder gasförmig gewordene Chlor in einen mit Kalkwasser gefüllten Bottich treten, in welchem das Chlor zurückgehalten wurde. Den Inhalt des Chlorirungs-cylinders entleerte man in ein unter demselben in Zapfen aufgehängtes, mit Filter versehenes Auslaugegefäss. Unter dem Filter wurde durch eine Luftpumpe ein Vacuum erzeugt, so dass Filtriren und Auswaschen sehr rasch von Statten gingen. Die Lauge floss auf ein Holzkohlenfilter, auf welchem das Gold niedergeschlagen wurde.

Dieses Verfahren ist abgeworfen und zunächst durch die Chloration in hölzernen, mit Blei ausgefütterten Tonnen ersetzt worden. Das Chlor wurde in den Tonnen selbst aus Chlorkalk und Schwefelsäure erzeugt.

Die Chloration in rotirenden, horizontal liegenden Cylindern ohne starken Druck wird gegenwärtig grundsätzlich angewendet, da sie nahezu ebenso günstig verläuft wie die Chloration unter grossem Druck und den Vortheil besitzt, dass das Bleifutter der Gefässe nur wenig angegriffen wird. Das Chlor wird grundsätzlich in den Chlorationsgefässen erzeugt, da es in statu nascendi viel kräftiger chlorirend wirkt, als wenn es erst von aussen in dieselben eingeleitet werden muss.

Dieses Verfahren, welches in den Vereinigten Staaten als Thies-Verfahren bekannt ist, steht z. B. in Anwendung auf der Bunker Hill Mine bei Amador City, Californien, auf den Phönix und Haile Gruben in Nord-Carolina, auf den Colorado City Chlorination Works, Colorado, auf der Delano Mill, Colorado, zu Deadwood, Dakota, zu Gibbonsville, Montana. Auf dem Mount Morgan in Queensland, Australien, ist das Verfahren in der neuesten Zeit durch die Auslaugung mit Chlorwasser in feststehenden Gefässen verdrängt worden. Das Thies-Verfahren ist in der letzten Zeit erheblich verbessert worden. Die Fässer bestehen aus Holz, Schmiedeeisen, Gusseisen oder in der neuesten Zeit aus Stahlblech mit gusseisernen Endstücken. Das Futter derselben besteht aus Bleiblech. Sie fassen 1 bis 10 t Erz. Fässer mit 1 t Erz Einsatz besitzen 1,016 m Durchmesser i. L. und 1,371 m lichte Länge. Das Bleiblech-Futter derselben ist 0,0064 m stark und wird mit Hilfe von Bolzen an den Fasswandungen befestigt. Fässer mit 5 t Einsatz besitzen 1,524 m Durchmesser i. L., 2,43 bis 2,74 m lichte Länge und gewöhnlich 2 Mannlöcher zum Füllen und Entleeren. Das Bleiblech ist 0,0127 m stark. Die gusseisernen Endplatten sind 0,063 m stark. Fässer mit  $8\frac{1}{2}$  t (19000 Pfund) Einsatz besitzen 1,83 m Durchmesser und 3,66 m Länge. Sie bestehen aus Stahlblech von 0,016 m Stärke, mit Endplatten aus Gusseisen.

In die Fässer eingesetzte Rippen zum Zwecke des Hebens und Fallenlassens der Massen bei der Umdrehung der Fässer hat man wieder

entfernt, weil die Ergebnisse der Chloration durch dieselben nicht verbessert wurden.

Die Filter zur Trennung der Flüssigkeit (der Goldchloridlauge und des Waschwassers) von den ausgelaugten Erzen befinden sich entweder ausserhalb der Chlorationstrommel oder sie sind in derselben angebracht. Das ausserhalb des Chlorationsgefässes angebrachte Filter ist ein aus mehreren Abtheilungen bestehender mit Bleiblech gefütterter Holzkasten mit einem Filterbett, welches in Californien aus einer unteren Lage von groben Kieselsteinen, einer darauf folgenden Lage von gröberem Quarzsand und einer obersten Lage von feinem Sand besteht. Bei den neueren Chlorationstrommeln befindet sich das Filter in der Trommel selbst. Das Filterbett besteht aus Asbestgewebe, aus Sand oder aus Bleiblech mit feinen Durchbohrungen. Dasselbe ruht auf Holzlatten oder gelochten Bleiblechen, welche ihrerseits wieder durch Segmente und Holzbalken gestützt werden und sich von dem einen bis zum anderen Ende der Trommel hinziehen. Das Filterbett bildet im Verticalquerschnitt der Trommel die Sehne eines Bogens des Kreises, welchen die Trommel darstellt. Ueber dem Filterbett befindet sich ein Gitterwerk aus Holz. Rothwell hat das Asbestgewebe durch ein Filterbett aus Sand ersetzt, welches bei weitem haltbarer ist. Die Beschreibung desselben findet sich im *Engin. and Mining Journal* vom 19. October 1895. In der neuesten Zeit hat man auch an die Stelle des Filterbetts Bleiblech mit sehr feinen Durchbohrungen gesetzt. Dasselbe ruht auf einer Bleiplatte mit Durchbohrungen von 0,0096 m Weite, welche ihrerseits durch 2 Gitter von hartem Holz gehalten wird.

Früher wurde der Betrieb bei 1 t Einsatz so geführt, dass man zuerst das erforderliche Wasser (610 bis 635 l auf 1 t Erz) in das Fass brachte und dann das Erz einsetzte. Die Reagentien zur Erzeugung des Chlors, Chlorkalk und Schwefelsäure, wurden in zwei Portionen eingetragen. Die erste Portion wurde nach dem Einführen des Erzes zugesetzt, die zweite Portion zu Anfang der zweiten Hälfte der Dauer des Processes. Die letztere betrug je nach der Natur der Erze 4 bis 8 Stunden. Die Menge der Reagentien musste grösser sein, wenn die Erze Kupfer enthielten. Die Schwefelsäure wurde im Ueberschusse zugesetzt, um sicher zu sein, dass der Chlorkalk vollständig in Calciumsulfat verwandelt wurde. Auf 1 t Erz setzte man, falls Kupfer in demselben nicht vorhanden war, gewöhnlich  $11\frac{1}{2}$  bis  $13\frac{1}{2}$  kg Chlorkalk und  $13\frac{1}{2}$  kg Schwefelsäure von 66° B. (Auf der Haile Mine in Süd-Carolina wurden nur 8 kg Chlorkalk und 9 kg Schwefelsilber von 66° B. gebraucht.) Auf der Phönix Mine setzte man bei kupferhaltigen Erzen auf 1 t Erz 18 kg Chlorkalk und 23 kg Schwefelsäure von 66° B. Das Einsetzen von Wasser, Erz und Reagentien geschah und geschieht noch durch ein Mannloch, dessen Deckel durch eine Kautschukdichtung luftdicht an den betreffenden Flansch angeschlossen wird. Das Fass liess man nach dem Verschlusse

des Mannlochs mit 12 Umdrehungen in der Minute umlaufen. Sobald durch den Geruch die Anwesenheit von freiem Chlor in dem Fasse festgestellt war, liess man das letztere noch eine Stunde lang umlaufen und entleerte dann den Einsatz auf ein Filter. Um die Natur der in dem Fasse vorhandenen Gase beurtheilen zu können, liess man dieselben durch eine mittelst eines Ventils aus Blei verschliessbare Oeffnung ausströmen. In einem Tage werden zwei Einsätze verarbeitet. Aus dem Fasse gelangte der Einsatz durch das nach unten gekehrte Mannloch auf ein Filter. Das letztere war unter dem Chlorationsgefässe angebracht und bestand in Californien aus drei neben einander befindlichen 0,457 m hohen Abtheilungen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt. Aus dem Filter liess man zuerst das Goldchlorid in ein Klärgefäss ablaufen und wusch dann den Erzurückstand so lange mit Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit kein Gold mehr enthielt. In den Klärgefässen, welche Bottiche von 2,43 m Durchmesser und 1,219 m Höhe darstellten, liess man die Flüssigkeit 16 Stunden abklären und führte sie dann in die Fällgefässe über.

Auf dem Mount Morgan in Queensland (Australien) bestanden die Chlorationsfässer aus Holz (Eucalyptus) mit einem Bleifutter, nur die Kopfstücke bestanden aus Eisen. Der lichte Durchmesser der Fässer betrug 1,066 m. Die Erze enthielten 4 bis 5 Unzen Gold per t. Das Gewicht des Einsatzes betrug 1 t Erz; hierzu setzte man 408 l Wasser, 18 bis 22 kg Schwefelsäure von 66° B. und 16 kg Chlorkalk. Die Fässer machten 6 Umdrehungen in der Minute. Die Chloration war bei dieser Zahl der Umgänge in 2 Stunden beendet. Aus den Fässern gelangte der Einsatz in mit Filtern der oben gedachten Art versehene Fässer, welche je  $2\frac{1}{2}$  bis 3 t Erz fassten. Die abfiltrirte Goldchloridlauge wurde in die Fällgefässe geleitet.

Wie erwähnt, versuchte man später auf Mount Morgan die Chloration in feststehenden länglichen Kesseln aus Eisen, welche mit Blei gefüttert waren und je 2 Rührwerke enthielten, auszuführen. Die Rührwerke waren so aufgestellt, dass das obere dem unteren die Massen zuschob. Das Chlor wurde ausserhalb des Chlorationsgefässes auf gewöhnliche Weise erzeugt und continuirlich in dasselbe eingeleitet. Dieses Verfahren ist nicht zur definitiven Einführung gelangt. Zur Zeit steht die Auslaugung des Goldes mit Chlorwasser bei ruhender Erzmasse in Anwendung.

Auf den neueren Anlagen mit Trommeln von grösseren Einsätzen ( $3\frac{1}{2}$  bis 10 t) befinden sich die Filter in den Trommeln selbst, und das Abfiltriren und Auswaschen geschieht unter Anwendung von Wasserdruck in den Trommeln<sup>1)</sup>. Auf 1 t Erz setzt man durchschnittlich 12 kg Chlorkalk. Auf 6 kg Chlorkalk setzt man durchschnittlich 7 bis 8 G.-Th. Schwefelsäure von 66° B. Die Chloration verläuft bei Anwendung dieser Trommeln je nach der Natur der Erze in  $1\frac{1}{2}$  bis 6 Stunden.

<sup>1)</sup> T. K. Rose l. c. p. 258, 278.

Der Betrieb wird so geführt, dass zuerst in den Raum unterhalb des Filters Wasser eingelassen wird. Dasselbe dringt durch das Filter hindurch und wäscht es aus. Dann wird die erforderliche Menge Wasser oberhalb des Filters eingelassen. Alsdann führt man die Schwefelsäure ein. Dieselbe sinkt durch das Wasser hindurch auf den Boden des Fasses. Hierauf wird das Erz abwechselnd durch beide Mannlöcher eingeschüttet. Schliesslich wird der Chlorkalk in zwei Portionen gleichzeitig durch beide Mannlöcher eingesetzt und in das noch trockene Erz eingemengt. Nach dem Verschliessen der Mannlöcher wird das Fass in Rotation versetzt. Nach Beendigung der Chloration (auf der Golden Reward Chlorination Works bei Deadwood in  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden) wird das Fass in eine solche Lage gebracht, dass das Filter horizontal liegt. Durch einen an der Auslassöffnung für die Flüssigkeit angebrachten Schlauch wird die Lösung in das Klärgefäss abgelassen. Gleichzeitig wird an dem Einlassrohr für das Wasser ein Schlauch befestigt und durch denselben mit Hülfe einer Pumpe Wasser in das Fass gedrückt. Der Druck des Wassers übersteigt nicht 40 lbs. per Quadratzoll. Die in dem Fasse befindliche Luft wird zusammengedrückt und bildet ein elastisches Kissen über der Flüssigkeit. Durch den Druck wird die Flüssigkeit durch die Erzmasse und das Filter getrieben. Das Chlor kann nicht entweichen, da es durch das Wasser absorbiert wird. In bestimmten Zwischenräumen wird das Laugen eingestellt und das Fass wieder für einige Minuten in Rotation versetzt. Hierdurch wird die Gleichmässigkeit der Laugung befördert, indem die Bildung von Röhren und Canälen in der Masse vermieden wird. Die Zeit des Laugens und Auswaschens hängt von der Natur des Erzes und dem angewendeten Druck ab. Bei einem Drucke von 30 bis 40 lbs. auf den Quadratzoll beträgt dieselbe gegen 40 Minuten. Die Menge des zu Anfang der Chloration zugesetzten Wassers beträgt im Durchschnitte 100 Gallonen per t Erz. Die Menge des beim Laugen und Auswaschen eingeführten Wassers beträgt 120 Gallonen per t Erz. Nach dem Auswaschen wird das Fass durch Rotirenlassen bei geöffneten Mannlöchern seines Inhaltes entleert und dann wird das Filter durch einen unter Druck ausgeworfenen Wasserstrahl ausgewaschen.

Die aus dem Fasse austretende Flüssigkeit wird durch einen Schlauch in ein System von Klärgefässen geführt. Dieselben sind mit Bleiblech gefütterte Bottiche von 10 Fuss Durchmesser und  $7\frac{1}{2}$  Fuss Tiefe. Sobald das eine Gefäss gefüllt ist, fliesst die Lauge in das zweite, nächst tiefer stehende Gefäss über u. s. f.; die aus dem letzten Gefässe überfliessende Lauge gelangt in einen Sammelbehälter, aus welchem sie in die Fällgefässe gepumpt wird. Auf der Independence Mill werden die Schlämme in eine Filterpresse mit Tüchern von Asbestgewebe gedrückt.

Auf den Golden Reward Chlorination Works, Deadwood, Dacota<sup>1)</sup>

---

<sup>1)</sup> T. K. Rose l. c. p. 278.

fassen die Chlorationsfässer  $3\frac{1}{2}$  bis 5 t. Die 5 t-Fässer besitzen 5 Fuss Durchmesser i. L. und 9 Fuss Länge i. L. Sie bestehen aus Stahlblechen von  $\frac{1}{2}$  Zoll Stärke mit Endstücken aus Gusseisen von  $2\frac{1}{2}$  Zoll Stärke. Sie sind mit  $\frac{1}{2}$  Zoll starken Bleiblechen (24 lbs. auf den Quadratfuss) gefüttert. Die Zapfen des Fasses besitzen 12 Zoll Durchmesser. Eine mit Bleiblech umkleidete, 3 Zoll starke Eisenstange geht durch die Zapfen und die ganze Länge der Trommel. Die Mannlöcher (2) sind elliptisch (16 Zoll lang, 11 Zoll breit). Das Filtriren und Auswaschen findet im Fasse selbst statt. Das Filter besteht aus Asbestgewebe und hat eine Fläche von nahezu 30 Quadratfuss. Die Chloration dauert  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden. Der beim Auslaugen und Auswaschen angewendete Druck beträgt 40 lbs. auf den Quadratzoll. In 24 Stunden werden 6 Einsätze in einem Fass verarbeitet. Von dem Goldgehalte der Erze werden 92 % ausgelaut. Auf die t Erz werden 25 bis 29 lbs. Schwefelsäure und 10 bis 11 lbs. Chlorkalk verbraucht. Die Gesamtkosten der Behandlung (mit Einschluss der Zerkleinerung, Röstung, Fällung etc.) werden auf 3,77 \$ per t Erz angegeben. (Die Zerkleinerung geschieht mit Hülfe von Krom-Walzen, die Röstung in White-Howell-Oefen.)

Auf den Colorado City Chlorination Works werden die Erze auf Gates-Steinbrechern vorgebrochen und dann gewalzt. Das Walzgut passirt ein 12 Maschen-Sieb und kommt dann zur Röstung. Die Leistungsfähigkeit von 5 Walzen (von je  $14 \times 30$  Zoll) beträgt pro 24 Stunden 230 bis 250 t. Die Röstung geschieht im Ropp-Ofen und im Pearce-Ofen.

Die Chlorationsgefäße besitzen je 6 Fuss Durchmesser und 12 Fuss Länge und machen bei einem Einsatze von je 19000 lbs. 4 Umdrehungen in der Minute. Sie bestehen aus Stahlblech von  $\frac{5}{8}$  Zoll Stärke mit Endplatten aus Gusseisen und sind mit Bleiblech gefüttert. Die in den Fässern angebrachten Filter bestehen aus Bleiblech mit feinen Durchbohrungen und stützen sich auf eine  $\frac{3}{8}$  Zoll dicke Bleiplatte mit Durchbohrungen von  $\frac{3}{8}$  Zoll Durchmesser, welche durch zwei Gitter von hartem Holze gehalten werden. Die Verarbeitung eines Einsatzes dauert bis 3 Stunden. Beim Filtriren, welches von 45 Minuten bis 4 Stunden dauert, wird ein Druck von 20 bis 40 lbs. auf den Quadratzoll aufrecht erhalten. Die abfiltrirte Flüssigkeit gelangt zuerst in mit Bleiblech ausgeschlagene Klärbottiche und dann in die Fällgefäße, in welchen das Gold durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wird<sup>1)</sup>.

Auf der Delano Mill, Boulder County, Colorado, werden Erze mit 4,5 % Eisen, 89,5 % Kieselsäure, 1,5 % Kalk, 0,25 % Magnesia, 2,2 % Schwefel, 0,10 % Kupfer, sowie 0,65 Unzen Gold und 1,25 Unzen Silber per t durch Walzen zerkleinert und passiren dann ein 20 Maschen-Sieb. Der Durchfall dieses Siebes wird in einem Pearce-Ofen geröstet und gelangt dann in einen Kühlapparat, welcher aus 120 zu einem Bündel ver-

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, p. 344.

einigten Röhren von je 3 Zoll Durchmesser und 4 Fuss Länge besteht. Das Röhrenbündel liegt geneigt und wird durch einen Strom kalten Wassers gekühlt. Das Erz bleibt 20 Minuten in den Röhren.

Die Chlorationsfässer erhalten Einsätze von je 5 t Erz. Dieselben bestehen aus Stahlblech von 0,5 Zoll Stärke mit Endplatten aus Guss-eisen. Sie besitzen 5 Fuss Durchmesser und 8 Fuss Länge im Lichten. Das Futter derselben besteht aus 18 pfündigem Bleiblech an den Seiten und 24 pfündigem Bleiblech an den Enden. Jedes Fass hat ein Mannloch von  $12 \times 16$  Zoll und Oeffnungen von je 2 Zoll Durchmesser für die Filter-röhren. Die Fässer machen 5 Umdrehungen in der Minute. Die Chloration eines Einsatzes dauert 2,5 Stunden. Auf 1 t Erz werden 10 lbs. Chlor-kalk und 20 lbs. Schwefelsäure verbraucht. Die Ausfällung des Goldes geschieht durch Schwefelwasserstoff. Die Gesamtkosten der Chloration, mit Ausnahme der Generalkosten, betragen per t Erz an Löhnen 1 Dollar, an Chemikalien 55 c., an Brennstoff 50 c., an sonstigen Ausgaben 49 c., zusammen 2,54 Dollars<sup>1)</sup>.

### Die Gewinnung des Goldes aus der Goldchloridlösung.

Wie dargelegt, erfolgt das Auslaugen des Goldchlorids bei der Chloration mit ruhender Masse in den Chlorationsgefässen selbst, bei der Chloration mit bewegter Masse entweder im Chlorationsgefässe selbst oder in besonderen, mit Filtern versehenen Gefässen.

Zur Beschleunigung der Trennung der Lauge von den Rückständen hat Sutton die Anwendung von Centrifugalkraft vorgeschlagen. Die von demselben eingerichteten Centrifugen, mit welchen Versuche auf dem Mount Morgan in Queensland angestellt worden sind, besitzen ein Futter von Asbestgewebe. Bei Anwendung desselben bleiben die Rückstände im Centrifugenkorb, während die Goldchloridlauge ausgeschleudert wird. Zum Auswaschen der Rückstände lässt man Wasser oder Wasserdampf in dieselben ein. Zur definitiven Anwendung sind die Centrifugen nicht gelangt.

Die Goldchloridlauge und das Waschwasser lässt man häufig noch in Klärgefässe fließen, ehe man sie in die Fällgefässe gelangen lässt.

Das Ausfällen des Goldes geschieht durch Ferrosulfat, durch Holzkohle oder durch Schwefelwasserstoff, nach vorgängiger Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefliger Säure. Andere in Vorschlag gebrachte Fällungsmittel, wie z. B. Schwefelkupfer, Schwefeleisen, sind nicht zur definitiven Anwendung gelangt.

Das Ferrosulfat wird wegen der langen Zeit, welche für das Absetzen des niedergeschlagenen Goldes erforderlich ist, und wegen der hierdurch bedingten Anwendung grosser Klärgefässe meistens auf kleineren Werken angewendet. Holzkohle wird wegen der Langsamkeit ihrer Wirkung

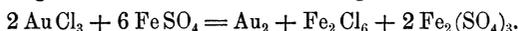
<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, p. 342.

nur auf wenigen Werken zum Niederschlagen des Goldes benutzt (Mount Morgan).

Schwefelwasserstoff (in Verbindung mit Schwefliger Säure) wird gegenwärtig auf den meisten Werken angewendet, welche grosse Mengen von Goldlösungen zu behandeln haben.

Das Ferrosulfat, eines der ältesten Fällungsmittel für Gold, wird auf den Werken selbst durch Auflösen von Eisen in Schwefelsäure hergestellt.

Die Fällung verläuft nach der Gleichung:



Theoretisch würde hiernach ein Gew.-Theil in der Sulfatlösung enthaltenen Eisens  $1\frac{1}{6}$  Gew.-Th. Gold niederschlagen. In Wirklichkeit ist aber viel mehr Eisen erforderlich, da das Ferrosulfat durch die Luft sowohl als auch ganz besonders durch in der Goldlauge enthaltenes freies Chlor höher oxydirt wird.

Wenn Blei, Calcium, Strontium, Baryum in der Lauge vorhanden sind, werden sie mitgefällt. Basische Eisensalze fallen nicht aus, wenn eine hinreichende Menge freier Schwefelsäure in der Lauge vorhanden ist. Kalk und Blei werden gewöhnlich vor der Behandlung der Lauge mit Ferrosulfat durch Schwefelsäure ausgefällt.

Bei Anwendung dieses Salzes sind die Fällgefässe Holzbottiche mit einem ähnlichen Anstriche wie die Chlorationsgefässe. Sie erweitern sich nach dem Boden hin. Ihr oberer Durchmesser beträgt 1,676 bis 1,98 m, ihr unterer Durchmesser 1,981 bis 2,134 m, ihre Höhe 0,606 bis 0,914 m. Der Boden wird aus Portland-Cement oder aus einem erhitzten Gemenge von Asphalt und Cement hergestellt.

Die Einrichtung eines derartigen Gefässes ist aus der Figur 671 ersichtlich. Die Flüssigkeit wird nach der Ausfällung des Goldes und nach dem Absetzen desselben durch den Kautschukschlauch n abgelassen. Der obere Theil desselben ist an einem Schwimmer aus Holz M befestigt. Wenn er nicht gebraucht wird, ist er, wie die Stellung P zeigt, aufgehängt. Die Befestigung des Schlauchs an dem Schwimmer M ist derartig, dass das obere Ende des Schlauchs stets in die Flüssigkeit mündet. Das obere Ende des Schlauchs wird sich daher entsprechend dem Fallen des Flüssigkeitsspiegels senken. Damit nun kein Fällgold ausfliessen kann, ist der Schwimmer M so gross gemacht, dass das offene Ende des Schlauchs nicht bis auf den Boden des Gefässes gelangen kann.

Durch den Hahn o wird das nach der Reinigung des Gefässes in demselben verbliebene Fällgold mit der noch darüber befindlichen Flüssigkeit entfernt.

Während des Zusatzes von Eisensulfatlösung wird die Flüssigkeit durch Holzstäbe umgerührt. Alsdann wird das Fällgefäss bedeckt, und man lässt den Niederschlag mindestens 12 Stunden lang, manchmal aber auch 48 Stunden bis 3 Tage lang, absitzen. Nach Ablauf dieser Zeit lässt

man die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit auf die gedachte Weise zuerst in grosse Klärbottiche fliessen, in welchen sich noch Goldtheilchen absetzen, und filtrirt sie dann durch Sägemehl oder Sand, welche in Holzgefässen aufgeschichtet sind, um die letzten Theile von Gold auf den Filtern aufzufangen. Das Sägemehl wird verbrannt, so dass sich das Gold in der Asche ansammelt. Der Sand wird zusammen mit den Erzen chlorirt.

Der Goldniederschlag wird ausgewaschen und dann zur Entfernung der noch in ihm vorhandenen Eisensalze mit Schwefelsäure und Kochsalz behandelt. Dann wird er zur Entfernung des Wassers in Tuch eingehüllt und gepresst oder auch wohl auf ein Papierfilter gebracht. Schliesslich wird er in Graphittiegeln mit Salz, Borax und Salpeter geschmolzen. Die Feinheit des so erhaltenen Goldes beträgt 800 bis 990 Tausendtheile. Gewöhnlich ist es durch Eisen und Blei verunreinigt.

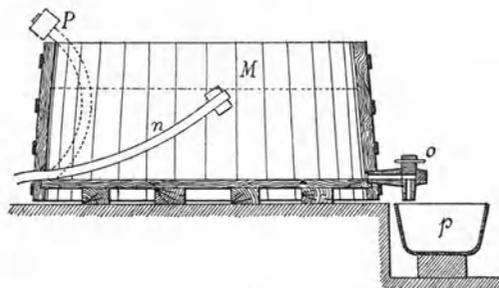


Fig. 671.

Das Fällverfahren mit Ferrosulfat hat den Nachtheil, dass das ausgefällte Gold sich erst nach längerer Zeit aus der Flüssigkeit absetzt, indem letztere noch Tage lang nach der Ausfällung eine von einem Goldgehalte herrührende violette Farbe zeigt. Lösungen von Leim und Tannin, welche den Absatz anderer Niederschläge beschleunigen, sind hier unwirksam.

Sutton wendete versuchsweise zum raschen Ansammeln des Goldniederschlages Petroleum an und trennte den Niederschlag von der Flüssigkeit auf Centrifugen. Die Fällung nahm er in einem mit Blei gefütterten Eisenkessel vor, in welchem sich 2 Rührwerke bewegten. Die Goldchloridlauge wurde nur ganz kurze Zeit (einige Minuten) mit Ferrosulfatlösung und Petroleum zusammengerührt, worauf Niederschlag und Flüssigkeit auf kleine Centrifugen gelangten. Das Gold blieb im Centrifugenkorb, während die Flüssigkeit aus demselben herausgeschleudert wurde. Die letztere gelangte in ein Gefäss, in welchem sich das Petroleum von der Eisenlösung trennte und so von Neuem als Ansammlungsmittel für das Gold benutzt werden konnte. Die Versuche haben nicht zur definitiven Anwendung des Verfahrens geführt.

Auf die Anwendung von Holzkohle als Fällungsmittel für das Gold, welche zuerst Percy (1869) vorgeschlagen haben soll, ist nach Wurtz<sup>1)</sup> schon 1818 und 1819 von Hare und Henry in deren Schriften aufmerksam gemacht worden. In grossem Maassstabe wurde sie als Fällungsmittel zuerst von Davis 1880 auf einem Chlorationswerk in Carolina benutzt.

Durch die Kohle wird das Gold im metallischen Zustande ausgefällt. Die Art ihrer Wirkung ist nicht genau aufgeklärt. Auf kalte Goldlösungen wirkt sie nur sehr langsam ein. Aber auch aus kochenden Lösungen fällt sie das Gold nicht schnell. Sie zerstört nicht das in den Goldlaugen enthaltene freie Chlor. Dasselbe muss vor der Ausfällung des Goldes durch Auskochen oder durch Durchleiten eines Luftstromes durch die Lauge entfernt werden. Man nimmt vielfach an, dass in den Poren der Holzkohle enthaltene reducirende Gase, nämlich Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe, die Fällung des Goldes unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure bewirken.

Zum Zwecke der Ausfällung des Goldes lässt man die Goldlösung in der Menge von 90 l per Stunde durch eine Schicht von Holzkohlenpulver von 0,711 m Höhe hindurchlaufen. Das Holzkohlenpulver seinerseits ruht auf einem Quarzfilter. Die ausfliessende Flüssigkeit lässt man zur Ausgewinnung der letzten Goldtheile durch ein zweites Fass von gleicher Einrichtung laufen. Nach Davis sind zur Ausfällung von  $19\frac{1}{4}$  Grains Gold 240 Grains Holzkohle erforderlich. Um zu ermitteln, welche Goldmengen in den verschiedenen Höhen des Holzkohlenfilters niedergeschlagen wurden, liess man 5400 Gallonen (24,5 cbm) Flüssigkeit durch ein 0,5 m hohes Filter fliessen, theilte es nach der Ausfällung des Goldes in 4 je 125 mm starke waagerechte Schichten und bestimmte den Goldgehalt in jeder Schicht. Die Schichten enthielten von oben nach unten 2 Unzen 95 Grains, bzw. 2 Unzen 99 Grains, 1 Unze 22 Grains und 1 Unze 62 Grains Gold.

Die goldhaltige Holzkohle wird an der Luft getrocknet und in einem Muffelofen verbrannt. Die Asche wird zur Entfernung löslicher Salze mit Salzsäure behandelt, ausgewaschen, getrocknet und in einem Tiegel geschmolzen.

Zur Zeit steht diese Art der Ausfällung des Goldes auf dem Mount Morgan in Queensland in Anwendung.

Man verwendet daselbst 2 Grössen von zerkleinerter Holzkohle, nämlich solche, welche durch ein 20-Maschensieb hindurchfällt und auf einem 30-Maschensieb liegen bleibt (Grobkohle), und solche, welche durch ein 30-Maschensieb hindurchfällt und auf einem 40-Maschensieb liegen bleibt (Feinkohle). Nachdem die Kohle durch Auswaschen vom Staub befreit ist, dient sie zur Herstellung der Filter. Die Kohlensäule muss mindestens 18 Zoll Höhe besitzen. Die kleinen Filter enthalten 12 Cubik-

---

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1896, p. 315 bis 319.

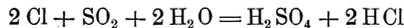
fuss lose gemessener Kohle, nämlich 4 Cubikfuss Grobkohle und 8 Cubikfuss Feinkohle. Auf den Boden des Filters setzt man 1 Cubikfuss Grobkohle, hierüber 8 Cubikfuss Feinkohle und hierüber den Rest der Grobkohle. Auf das Filterbett legt man eine schwere durchlöcherete Bleiplatte. Die Kohle wird in dem Filter festgetreten. An den Wänden des Filters muss sie besonders dicht sein, um hier ein Durchfliessen der Goldlauge zu verhindern. Die Goldlauge muss heiss sein. Aus den Filtern gelangt die Flüssigkeit in ein Cementgefäss, welches eine 1 Fuss hohe Lage von Sägemehl enthält. Darauf liegt, wie bei den Filtern, eine durchlöcherete Bleiplatte. Die von den Kohlenfiltern in das Cementgefäss geleitete Flüssigkeit enthält per t 0,00316 bis 0,00787 Unzen Gold. Das Sägemehlfilter wird alle 6 Monate verbrannt. Die Asche enthält 200 bis 300 Unzen Gold per t und wird an Schmelzwerke verkauft.

So lange noch die Chloration in Fässern ausgeführt wurde, unterwarf man die Asche der Holzkohle, auf welcher das Gold niedergeschlagen war, der Amalgamation. Diese Asche enthielt nur 5 bis 10 % Gold. Nach Einführung der oben angegebenen feststehenden Gefässe für die Chloration stieg der Goldgehalt der Asche auf 30%. Man erhielt bei der Amalgamation derselben reiche Schlämme mit 1200 Unzen Gold per t, welche man an Schmelzwerke verkaufte. Infolge dieses Uebelstandes ersetzte man die Amalgamation durch Schmelzen der Asche mit Flussmitteln in Tiegeln. Man erhielt, abgesehen von der geringen Leistung der Tiegel, Schlacken, welche sehr reich an Goldkörnern waren und daher zur Ausgewinnung des Goldes der Amalgamation unterworfen werden mussten. An die Stelle der Tiegel setzte man daher einen kleinen Flammofen. Der aus feuerfesten Steinen hergestellte Heerd desselben liegt in einer Pfanne aus Gusseisen. Die goldhaltige Asche (2 Th.) wird mit Soda-Asche (1 Th.) und Borax (1 Th.) gemengt. Das Gemenge wird mit Wasser angefeuchtet und dann in den Ofen eingesetzt. Es entsteht sofort im Ofen eine harte Masse, so dass ein Fortreissen von Flugstaub durch die Feuergase nur in sehr geringem Maasse stattfinden kann. (Nach sechsmonatlichem Betriebe, während dessen 75000 Unzen Gold geschmolzen worden waren, wurde der Flugstaub-Canal auf eine Länge von 25 Fuss abgebrochen. Das Mauerwerk sowie der ganze feste Inhalt desselben wurden gepocht und auf Gold untersucht. Es ergaben sich 35 Unzen per t, wovon der grösste Theil auf die ersten 8 Fuss des Canals kam.) Die Haltbarkeit des Heerdes, welcher durch die alkalischen Flussmittel sehr stark angegriffen wird, beträgt 3 bis 4 Monate. Nach Ablauf dieser Zeit wird er ausgebrochen, die grösseren Goldkörner werden aus demselben ausgesucht und dann wird er in einem Pochwerk zerkleinert. Die Gesamtmenge des aus dem Heerde noch gewonnenen Goldes beträgt 2009 Unzen. Die Fassungskraft des Ofens beträgt 9000 Unzen. Nach 4 bis 5 Stunden trennt sich das Gold von der Schlacke. Die letztere wird dann in ein Gefäss von 9000 Unzen Fassungskraft abgestochen, aus welchem sie in die Schlackentöpfe

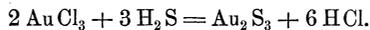
gelangt. Sie enthält noch 20 bis 30 Unzen Gold per t, welches indessen nicht amalgamirbar ist. Nach dem Abstechen der Schlacke wird stark gefeuert, um das im halbgeschmolzenen Zustande befindliche Gold zu verflüssigen. Nach  $.1\frac{1}{2}$  Stunden wird dann das Gold in Formen abgestochen.<sup>1)</sup>

Die Fällung des Goldes mit Ferrosulfat sowohl wie mit Holzkohle nach den bis jetzt eingeführten Verfahren ist umständlich und nimmt lange Zeit in Anspruch. Um eine schnellere Fällung und Ansammlung des Goldes zu erzielen, hat man Schwefelwasserstoff in Verbindung mit Schwefliger Säure angewendet.

Dieses Verfahren steht beispielsweise auf den Golden Reward Chlorination Works bei Deadwood S. D. (Dakota), auf den Colorado City chlorination works, Colorado, auf der Delano Mill in Colorado in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika mit gutem Erfolge in Anwendung<sup>2)</sup>. Dasselbe besteht darin, zuerst das in der Goldchloridlösung enthaltene freie Chlor durch Einleiten von Schwefliger Säure in dieselbe unschädlich zu machen nach der Gleichung:



und dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Lösung das Gold als Schwefelgold auszufällen nach der Gleichung:



Die Fällung verläuft hierbei sehr schnell. Die Trennung des Schwefelgoldes von der Flüssigkeit geschieht mit Hülfe von Filterpressen.

Die Schweflige Säure wird durch Verbrennen von Schwefel erzeugt und mit Hülfe von comprimierter Luft in die Goldchloridlauge eingeführt. Durch dieselbe wird auch schon ein Theil des Goldes niedergeschlagen. Das Schwefelwasserstoffgas wird aus Schwefeleisen oder Rohstein und verdünnter Schwefelsäure erzeugt und gelangt gleichfalls mit Hülfe von comprimierter Luft in die im Fällgefäße befindliche Flüssigkeit.

Der Schwefelgoldniederschlag enthält gewisse Mengen von Schwefel, Arsen- und Antimonsulfiden, Schwefelkupfer und Schwefelsilber. Derselbe wird in einem Muffelofen geröstet und dann in Tiegeln mit Salpeter, Soda und Borax geschmolzen. Das so erhaltene Gold hat einen Feingehalt von 900 bis 950 Tausendtheilen.

Die Einrichtung der Fällanlage ist aus der Figur 672 ersichtlich.

x ist der aus Holz hergestellte, mit einem Bleifutter versehene Fällbottich von 3,5 + 3,65 m Weite und 3,65 m Höhe. Durch die mit einem Deckel verschliessbare Oeffnung A wird die Goldchloridlauge eingeführt (31,7 cbm), während die schädlichen Gase und die Luft durch das Rohr B abgeführt werden. Durch das Bleirohr r, welches in seinem unteren

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, p. 339.

<sup>2)</sup> Transactions of the A. I. M. E. 1892. Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 148.

horizontalen Theile eine grosse Zahl von Löchern besitzt, und welches bei E an das Eisenrohr v angeschlossen ist, werden die Schweflige Säure und der Schwefelwasserstoff in das Fällgefäss geleitet. w ist ein Rohr zum Ablassen der Flüssigkeit in die Filterpresse T; y ist ein mit einem Holzpflock verschliessbares Rohr zum Ablassen des Schwefelgoldniederschlags.

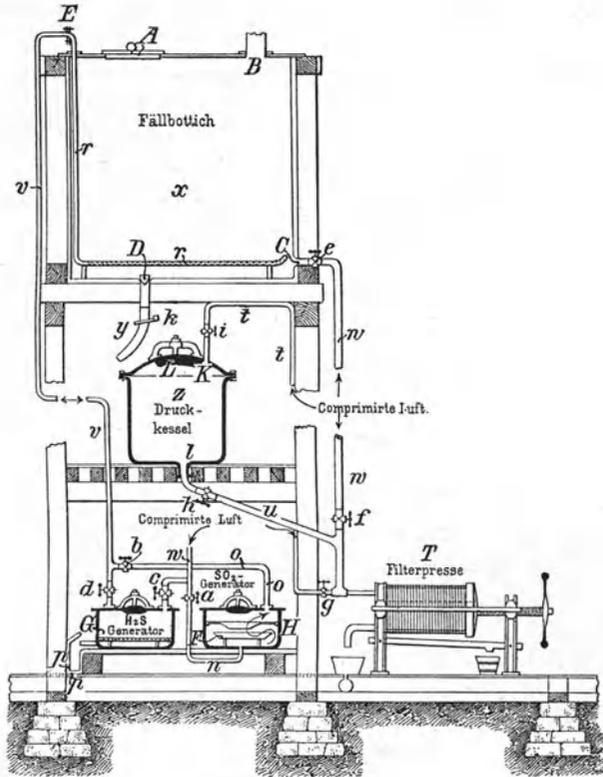


Fig. 672.

Z ist ein aus Kesselblech hergestellter Druckkessel von 1,22 m Durchmesser und 1,37 m Höhe, welcher für einen Druck von 11 Atmosphären construirt ist. In denselben wird nach Oeffnung des Mannloches L der Schwefelgoldniederschlag eingeführt und durch comprimerte Luft in die Filterpresse T gedrückt. Die Einführung des Niederschlags geschieht durch das geöffnete Mannloch L, in welches das Kautschukrohr y eingelassen wird. Die comprimerte Luft wird durch das mit dem Compressor verbundene Rohr t eingeführt. Der Niederschlag wird durch das Rohr u in die Filterpresse gedrückt.

H ist das Entwicklungsgefäß für die Schweflige Säure. Dasselbe ist aus Kesselblech gleichfalls für einen Druck von 11 at. hergestellt. Die Höhe desselben beträgt 0,68 m, der Durchmesser 1,22 m. In demselben wird Schwefel mit Hilfe von comprimierter Luft verbrannt. Der Schwefel befindet sich in der aus Gusseisen hergestellten Schüssel F, während die comprimierte Luft durch das Rohr n zugeführt wird. Die Schweflige Säure sowie die überschüssige Luft gelangen durch das Rohr o (nach Oeffnung des Hahnes b) in das Rohr v und aus diesem durch das Rohr r in die Goldchloridlauge.

Das Schwefelwasserstoffgas wird in dem Generator G hergestellt. Derselbe besteht gleichfalls aus Kesselblech und hat die nämlichen Abmessungen wie das Entwicklungsgefäß für die Schweflige Säure. Er ist zum Schutze gegen die Einwirkung der Schwefelsäure mit einem Bleifutter versehen und besitzt 5 cm über dem eigentlichen Boden einen zweiten aus

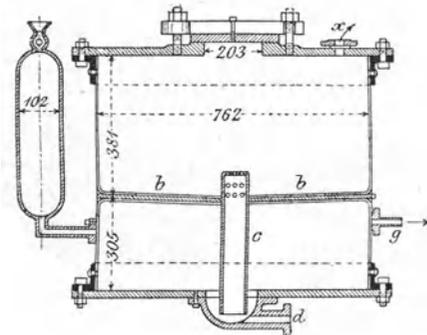


Fig. 673.

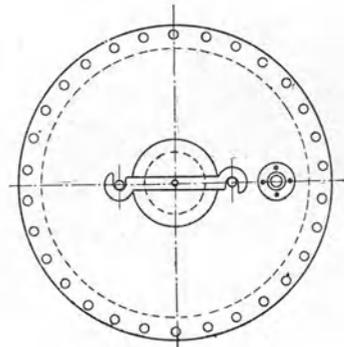


Fig. 674.

einem durchlöchernten Bleibleche bestehenden Boden, auf welchem das Schwefeleisen ruht. Dieses Material sowie die Schwefelsäure werden durch das Mannloch eingeführt. Das Schwefelwasserstoffgas tritt nach Oeffnung des Hahns d und nach dem Verschliessen des Hahns b durch das Rohr v bzw. r in das Fällgefäß. Durch eine in der Zeichnung nicht sichtbare Ablassöffnung wird, nachdem die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs beendet ist, die im Generator befindliche Flüssigkeit in den asphaltirten Holztrog p abgelassen. Zur Beförderung der Entwicklung des Schwefelwasserstoffs leitet man nach Oeffnung des Hahns c und Verschliessen des Hahns a durch das Rohr n comprimerte Luft in den Generator. Dieselbe gelangt mit dem Schwefelwasserstoff in die Goldchloridlösung.

Ein neueres Entwicklungsgefäß für Schwefelwasserstoffgas ist aus den Figuren 673 und 674 ersichtlich.<sup>1)</sup> Dasselbe besitzt die Gestalt eines

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1898, p. 277. Die eingeschriebenen Maasse sind englische Zoll.

Cylinders und besteht aus Schmiedeeisen mit einem Deckel aus Gusseisen. Derselbe besitzt ein Futter aus Bleiblech.

b ist eine mit Blei belegte conische Scheidewand im Cylinder. Dieselbe besitzt eine Oeffnung in der Mitte, durch welche ein Bleirohr c mit Durchbohrungen in seinem oberen Theile gasdicht hindurchgeht. 102 ist der Schwefelsäure-Behälter, aus welchem die Schwefelsäure unterhalb der Scheidewand in das Gefäss eingeführt wird. Das zur Erzeugung des Schwefelwasserstoffs dienende Schwefeleisen wird in Stücken von nicht über 1 Cubikzoll Grösse auf die Scheidewand b gelegt. Alsdann lässt man soviel Wasser in das Gefäss fliessen, dass der Boden desselben 4 Zoll hoch damit bedeckt ist. Nach dem nun folgenden Verschliessen des Gefässes lässt man die erforderliche Menge von Schwefelsäure in das Gefäss fliessen. Darauf lässt man durch das Rohr g Pressluft in den unteren Theil des Gefässes eintreten. Dieselbe drückt die Schwefelsäure durch das Rohr c auf das Schwefeleisen, womit die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs beginnt. Sobald die Schwefelsäure aus dem unteren Theile des Gefässes entfernt ist, gelangt die Druckluft durch das Rohr c in den oberen Theil des Gefässes und treibt das Schwefelwasserstoffgas durch ein an die Oeffnung x angeschlossenes Rohr in das Fällgefäss bzw. in die Goldlösung und rührt die letztere gleichzeitig um.

Mit Hülfe eines derartigen Apparates wird im Laufe von 10 Minuten das Gold aus 10000 Gallonen Lösung ausgefällt. Das Gold fällt vor dem Kupfer aus, so dass es möglich ist, bei sorgfältiger Fällung den grössten Theil des Kupfers in der Flüssigkeit zu lassen.

Die Unschädlichmachung des freien Chlors sowohl wie die Fällung verlaufen sehr rasch. Nach der Fällung lässt man den Niederschlag absetzen, wozu gegen 2 Stunden erforderlich sind, und zieht dann die über demselben stehende Flüssigkeit durch das Rohr w in die Filterpresse ab. Die Flüssigkeit geht in Folge ihres eigenen Druckes (das Fällgefäss befindet sich 7,6 m über der Filterpresse) durch die Presse. Andernfalls nimmt man Pressluft zu Hülfe. Der auf dem Boden des Fällgefässes sich ansammelnde Schwefelgoldniederschlag wird alle zwei Monate in den Druckkessel abgelassen und aus diesem in die Presse gedrückt.

Der Muffelofen, in welchem der Schwefelgoldniederschlag geröstet wird, ist aus den Figuren 675, 676, 677 und 678 ersichtlich<sup>1)</sup>.

In einem solchen Ofen lässt sich der Niederschlag, welcher von 100 t täglich verarbeiteter Erze erhalten wird, in 24 Stunden verarbeiten. Der Niederschlag gelangt aus der Filterpresse in einen Trog aus Schmiedeeisen von 44 Zoll Länge, 24 Zoll Weite und 4 Zoll Tiefe, welcher mit seinem Inhalt in die Muffel des Ofens eingesetzt wird. Die Muffel besteht aus Gusseisen von 1 Zoll Stärke.

Die Hitze in der Muffel übersteigt nicht dunkle Rothglut. Ein

---

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1898, p. 281.

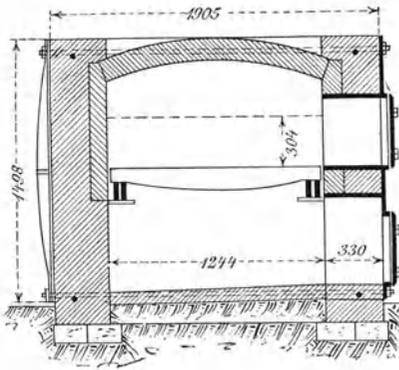


Fig. 675.

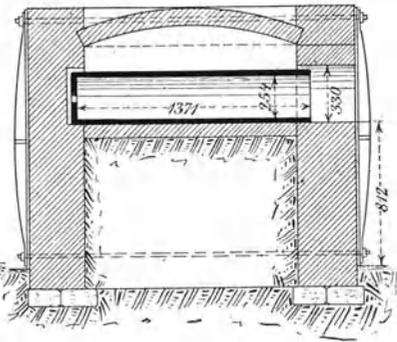


Fig. 676.

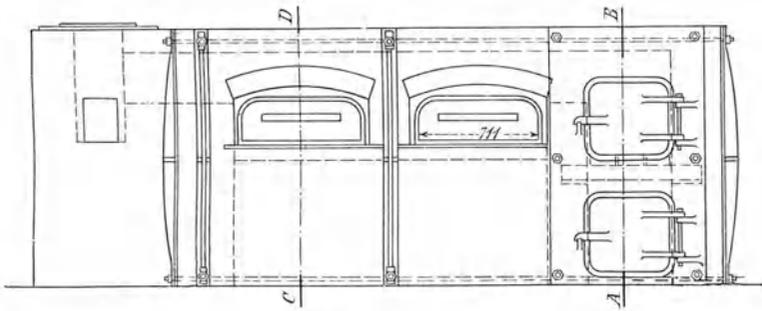


Fig. 677.

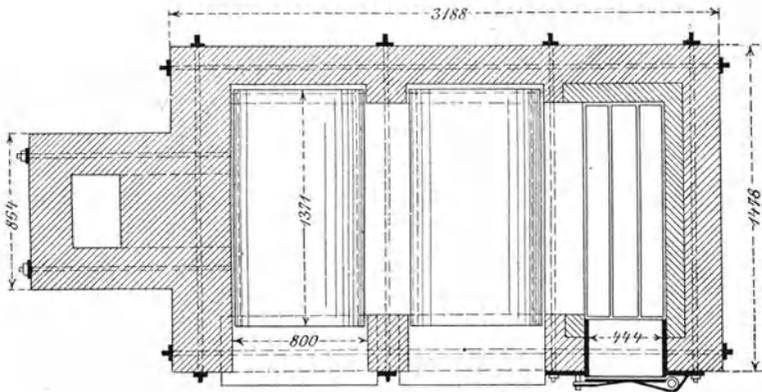


Fig. 678.

Durchrühren des Goldniederschlags ist nicht erforderlich. Die Röstung nimmt eine Stunde in Anspruch. Der geröstete Niederschlag, welcher eine gelbbraune Farbe besitzt, enthält 75 bis 80% Gold.

Auf den Golden Reward Chlorination Works bei Deadwood sind zum Niederschlagen des Goldes aus 2500 Gallonen Lösung erforderlich 2 lbs. Schwefel (zur Erzeugung von Schwefliger Säure), 4 bis 5 lbs. Schwefeleisen (FeS), 16 lbs. Schwefelsäure und 9 Gallonen Wasser.

Die Gesamtkosten der Verarbeitung von 1 t Erz mit Einschluss des Zerkleinerns, Röstens, Chlorirens, der Gehälter und Reparaturkosten werden zu 5 bis 6 Dollars angegeben<sup>1)</sup>.

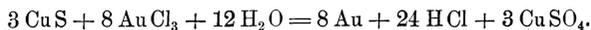
Für die Verarbeitung von 75 t Erz täglich nach dem Chlorationsverfahren in rotirenden Trommeln mit Fällung durch Schwefelwasserstoff sind erforderlich 3 bis 5 t Kohlen oder 6 cords Holz für die Betriebskraft, 8 bis 9 t Kohlen bzw. 9 bis 10 cords Holz zum Rösten, pro t Erz 10 bis 12 lbs. Chlorkalk, 15 bis 25 lbs. Schwefelsäure für die Chloration, 1 lb. Eisensulfid,  $\frac{1}{4}$  lb. Schwefel und  $2\frac{1}{2}$  lbs. Schwefelsäure (per t Erz) für die Fällung, 500 Gallonen Wasser (per t Erz) für Dampf und für die Chloration.

Als Fällungsmittel für das Gold ist auch frisch gefälltes Schwefelkupfer vorgeschlagen worden. Dasselbe soll in mehreren unter einander gestellten Filtern enthalten sein, welche die Goldchloridlösung nach einander zu durchlaufen hat.

Dasselbe soll das Gold als Schwefelgold nach der nachstehenden Gleichung niederschlagen:



Auch wird hierbei ein Theil metallisches Gold niedergeschlagen nach der Gleichung:



Das Schwefelkupfer wird in Form von Körnern angewendet, auf welchen sich das Schwefelgold bzw. Gold niederschlägt. Eine Anwendung hat dieses Fällungsmittel nicht gefunden; ebenso ist das von Blomfield<sup>2)</sup> vorgeschlagene Kupfersulfur,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , welches man durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Schwefel herstellen soll, nicht zur Anwendung gelangt. Der Nachtheil dieses Fällungsmittels ist der, dass mit dem Gold ein Theil Kupfer niedergeschlagen wird.

Sowohl geschmolzenes als auch gefälltes Schwefeleisen sollen noch schneller wirken als Schwefelkupfer, ohne den erwähnten Nachtheil desselben zu besitzen.

Nach T. K. Rose<sup>3)</sup> sollen Eisendrehspähne das Gold aus seiner Chloridlösung schneller niederschlagen als irgend ein anderes festes Fäll-

<sup>1)</sup> T. K. Rose l. c. p. 285.

<sup>2)</sup> Engin. and Min. Journ. v. 24. Januar 1891.

<sup>3)</sup> l. c. p. 266.

lungsmittel. Nach dem Eisen folgt hinsichtlich der Schnelligkeit des Ausfällens bei 100° C. das Schwefeleisen, dann das Schwefelkupfer, dann Holzkohle, dann Ferrosulfat und als am langsamsten das metallische Kupfer.

Schweflige Säure schlägt das Gold aus verdünnten Lösungen desselben vollständig nieder. In der Kälte erfolgt die Fällung vor der Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefliger Säure sehr langsam, und der Niederschlag setzt sich nur sehr langsam ab. Bei höherer Temperatur geschieht die Fällung schneller. Bei in Deadwood Dakota, angestellten Versuchen in grösserem Maassstabe erwies sich der Niederschlag so fein vertheilt, dass er in der Filterpresse nicht zurückgehalten werden konnte.

Der elektrische Strom, welcher zum Niederschlagen des Goldes aus Cyanidlösungen benutzt wird, ist zur Fällung des Goldes aus Chloridlösungen desselben noch nicht angewendet worden.

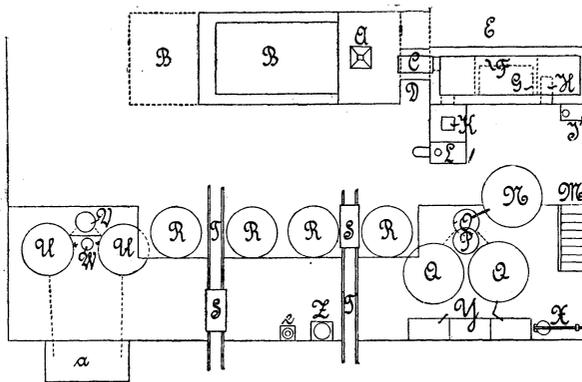


Fig. 679.

Anderweite Fällungsmittel für das Gold, Zinn, Blei, Zink, Wismuth, Arsen, Antimon, Aluminium, Cadmium, Nickel, Quecksilber, Silber, Zinnchlorür, Oxalsäure, alkalisch gemachter Zuckersyrup, Zucker, Aether, Wasserstoff haben bisher im Grossen noch keine Anwendung gefunden. Eisenchlorür soll bei Anwesenheit von Kalk in der Lösung vor dem Eisenvitriol (weil durch dasselbe der Kalk nicht niedergeschlagen wird) den Vorzug verdienen.

Die Einrichtung verschiedener Werke mit Chloration bei ruhender Erzmasse ist aus den Figuren 679 bis 683 ersichtlich.

Fig. 679 stellt den Grundriss eines Werkes für die Zugutemachung silberhaltiger Golderze nach den Vorschlägen von Aaron dar. Auf der einen Seite liegen die Vorrichtungen für die trockenen, auf der anderen Seite für die nassen Verfahren. B ist der Röstofen, A der Aufgebetrichter für denselben; F G sind die Vorrichtungen zum Trocknen der Erze. L ist der Schmelzofen für das Gold. K ist die Esse. R sind die Chlorations-

fässer. Nach dem Auslaugen des Goldchlorids erfolgt in denselben die Auslaugung des Silbers durch Thiosulfate. U sind die Fässer zum Ausfällen des Goldes, Q die Fässer zum Ausfällen des Silbers. N ist ein Bottich für Thiosulfatlösung; Z ist der Chlorentwickler.

Die Figuren 680 und 681 stellen die Anlage der Providence Mine in Nevada City (Californien) dar. Die verschiedenen Vorrichtungen liegen hier unter einander. a sind die Röstöfen mit elliptischen Heerden; b sind

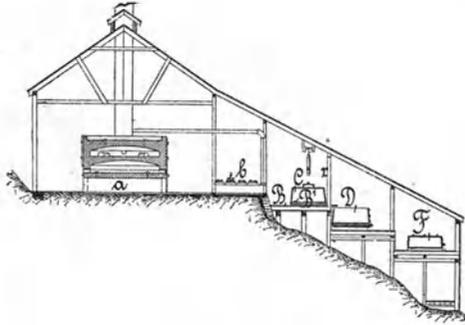


Fig. 680.

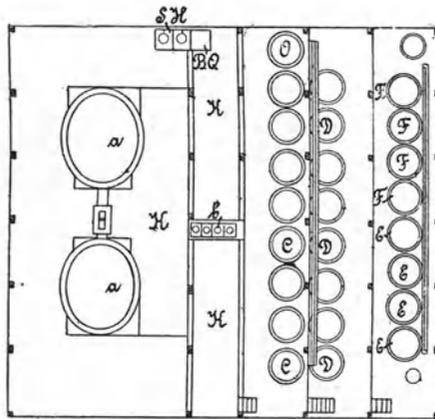


Fig. 681.

die mit ihnen in einer Ebene liegenden Chlorentwickler; C sind die Chlorationsgefäße, deren Deckel durch einen laufenden Flaschenzug gehoben und gesenkt werden können. O ist ein Bottich für Thiosulfatlösungen zum Auslaugen des Chlorsilbers. D sind Bottiche zum Auslaugen des Chlorsilbers aus den Erzen; E sind die Bottiche zum Ausfällen des Goldes, F die Bottiche zum Ausfällen des Silbers.

Die Figuren 682 und 683 stellen eine Anlage für die Zugute-  
machung von silberfreien Golderzen dar. A ist ein rotirender Röst-

ofen (Brückner'scher Cylinder). a sind die in Zapfen aufgehängten Chlorirungsgefäße. b ist der Chlorentwickler. d sind die Fällbottiche. e ist ein mit Sägemehl gefüllter Bottich, durch welchen die aus den Fällbottichen abgezogene Flüssigkeit läuft. Die ausgelaugten Rückstände werden aus dem Chlorationsgefäße a in den Wagen c gestürzt.

Bei Anwendung von Chlorationstrommeln macht man, wenn möglich, die Anlage gleichfalls terrassenförmig. Das Erz wird durch Elevatoren in einen Sammelkasten geführt und gelangt dann durch Lutten nach den darunter befindlichen Chlorationstrommeln. Unter denselben stehen die Klärkasten zur Aufnahme der Goldlösung und unter den Klärkasten sind

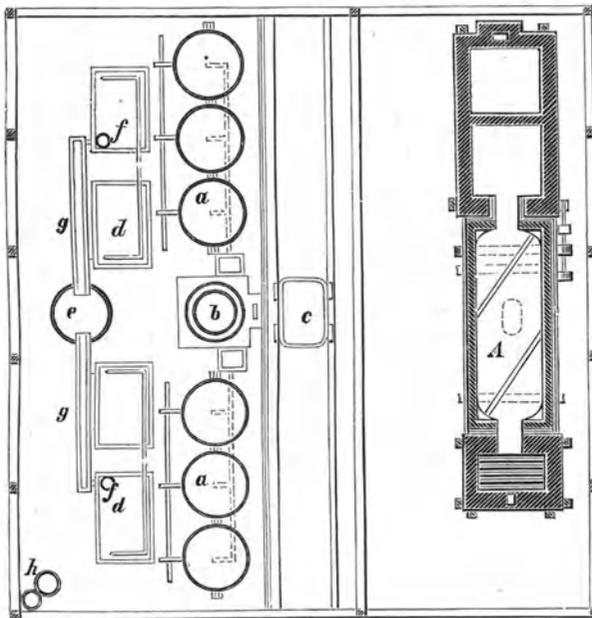


Fig. 682.

die Fällbottiche aufgestellt. Neben den Fällkasten sind die Apparate zur Erzeugung der Schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs sowie ein Cylindergebläse mit Windkessel aufgestellt. Von den Fällkasten sowie vom Gebläse führen Rohre nach einem Nebengebäude, in welchem sich die Druckfässer und Filterpressen sowie die Schmelz-Apparate befinden.

Nach einer anderen Anordnung sind sämtliche durch Syphons mit einander verbundenen Gefäße in einem Niveau, gegen  $2\frac{1}{2}$  Meter über dem Boden des Gebäudes. Die Trommeln befinden sich über denselben, die Filterpressen darunter.

Gestattet die Oberflächen-Configuration nicht die etagenförmige Anordnung, so stellt man die Trommeln mit flachen Klärkasten sowie die Fällkasten auf dem Boden auf; die eigentlichen Klärkasten werden in

einem höheren Niveau aufgestellt. In dieselben drückt man mit Hülfe von Montejus die abgeheberte Lauge und lässt sie nach vollständiger Klärung in die Fällgefässe fließen.

Das Goldausbringen beim Plattner-Prozess beträgt je nach der Natur der Erze 90 bis 94 %. Von dem Silbergehalt der Erze werden durch Auslaugen des Chlorsilbers mit Thiosulfaten wenigstens 60 % ausgebracht.

Von sonstigen, nicht zur dauernden Anwendung gelangten Verfahren zur Chloration des Goldes sind zu erwähnen das Verfahren von Patera, welcher eine kalte, mit Chlor gesättigte Kochsalzlösung anwendet, und von Rössner, welcher die Erze chlorirend röstet, dann das Chlorsilber mit

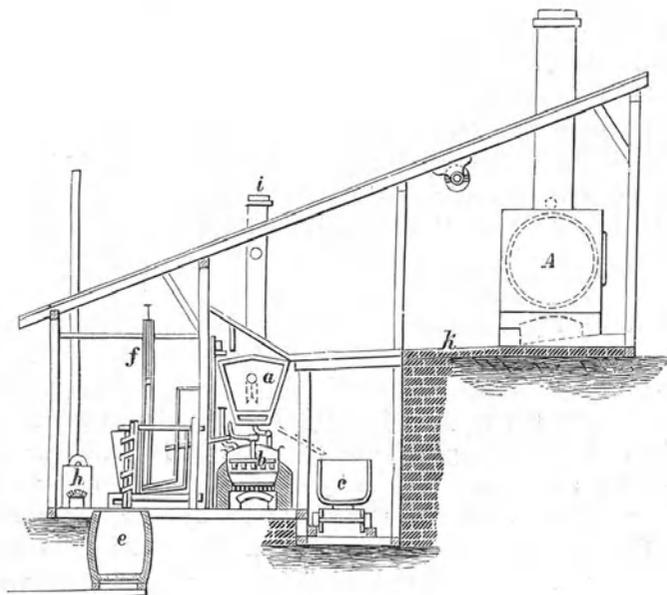


Fig. 688.

heisser Kochsalzlauge und schliesslich das Gold mit kalter chlorhaltiger Kochsalzlauge auszieht. Man hat auch versucht, das Gold durch Königswasser aus den Erzen auszuziehen, aber wegen des hohen Preises dieses Lösungsmittels von der Anwendung desselben absehen müssen.

Von Kiss ist, wie schon erwähnt, die chlorirende Röstung der Erze mit Kochsalz und die Extraction des Goldes durch Calciumthiosulfat vorgeschlagen worden.

### Die Extraction des Goldes durch Brom.

Die Gewinnung des Goldes mit Hülfe von Brom ist durch Wagner, Föhr und Lossen vorgeschlagen worden. Dieselbe hat bis jetzt aber nur sehr vereinzelt Anwendung gefunden.

Wagner<sup>1)</sup> behandelte Schwefelkies- und Arsenkies-Abbrände mit Bromwasser und leitete in die von den Rückständen abfiltrirte Flüssigkeit Schweflige Säure. Durch die letztere wird das in der Flüssigkeit enthaltene Eisenbromid zu Eisenbromür reducirt, welches nach der Entfernung der überschüssigen Schwefligen Säure durch Kochen der Flüssigkeit das Gold ausfällt.

Lossen<sup>2)</sup> will durch Elektrolyse von Kaliumbromid in einem Troge ohne Diaphragmen das Gold in lösliches Aurat und andere Metalle im Erze in unlösliche Hydroxyde überführen.

In den Vereinigten Staaten fällt man aus der Bromgoldlösung, welche durch Behandlung der Golderze mit Bromwasser erhalten worden ist, das Gold durch Schwefelwasserstoff aus. Hinmann und Cassel haben in der neuesten Zeit ein Verfahren ausgearbeitet, nach welchem das Brom im Bromations- bzw. Laugegefässe selbst aus Bromnatrium, bromsaurem Natrium und Schwefelsäure hergestellt wird. Diese Bromverbindungen werden im Laufe des Verfahrens durch Absorption des durch das Chlor aus der Goldbromidlösung ausgetriebenen Stroms durch Alkalihydrat und Erhitzen der erhaltenen Lösung rückgebildet.

Die Behandlung der Golderze mit flüssigem Brom und die Ausfällung des Goldes aus der Bromidlösung durch Schwefelwasserstoff stand auf der Bromination Mill, Rapid City, Dakota, in Anwendung<sup>3)</sup>. Dasselbst wurden Erze mit 6 bis 7 % Schwefel und einer gleichen Menge Arsen nach vorgängiger Röstung in White-Howell- und Brückner-Oefen in rotirenden Trommeln von gleicher Einrichtung wie die Chlorationstrommeln behandelt. Dieselben waren 8 Fuss lang bei  $4\frac{1}{2}$  Fuss Durchmesser und fassten  $3\frac{1}{2}$  t Erz. Sie hatten gusseiserne Zapfen von 12 Zoll Durchmesser. Sie bestanden aus Kesselblech von  $\frac{3}{8}$  Zoll Durchmesser und waren mit Bleiblech von 18 lbs. auf den Quadratfuss im Cylinder und von 24 lbs. auf den Quadratfuss an den Enden gefüttert. In der Minute machten sie 12 Umdrehungen. Zuerst wurde heisses Wasser im Betrage von 33 % des Gewichtes der Erze in dieselben eingeführt und dann folgten die Erze. Darauf wurde die erforderliche Menge von Brom zugegossen (auf 4 t Erz 6 bis 13 lbs. Brom). Dieselbe wurde so bemessen, dass am Ende der Operation noch eine kleine Menge von freiem Brom in den Erzen verblieb. Die Dauer der Bromation betrug  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden, worauf der Inhalt der Trommel in das unter derselben befindliche Laugegefäss entleert wurde. Dasselbe stellte einen mit Bleiblech ausgefütterten, stehenden gusseisernen Cylinder von  $7\frac{1}{2}$  Fuss Durchmesser und 3 Fuss Höhe dar, welcher einen Druck von 100 lbs. auf den Quadratzoll aushalten konnte. Der Deckel konnte abgehoben werden. Der Boden war unabhängig von dem Cylinder

<sup>1)</sup> Dingler's Journal 218, 253.

<sup>2)</sup> Elektrotechn. Anzeiger 1894, S. 2726.

<sup>3)</sup> T. K. Rose, l. c., p. 286.

und liess sich auf Rädern zur Seite des Cylinders schieben. Er wurde durch einen hydraulischen Kolben fest an den Cylinder angepresst. Die Dichtung wurde durch einen Kautschuck-Ring hergestellt. Ueber diesem eigentlichen Boden war ein Filterbett und darüber ein falscher Boden angebracht. Das Filtertuch bestand aus Sackleinwand. Nachdem der Inhalt der Trommel eingeführt und der Cylinder verschlossen war, wurde Pressluft und gleichzeitig durch ein besonderes Rohr Wasser auf das Erz gepumpt. Das Wasserrohr war ringförmig über der Oberfläche des Erzes angebracht und mit einer Zahl von Löchern versehen. Durch den Druck der Luft, welcher 60 lbs. auf den Quadratzoll nicht überstieg, wurde das Wasser durch das Erz hindurchgetrieben. Die Farbe der durchfiltrirten Goldlösung war zuerst rubinroth. Sobald die austretende Flüssigkeit farblos erschien, war die Lösung goldfrei und das Auswaschen wurde eingestellt. Mit Hülfe eines zweiten hydraulischen Kolbens wurde der Boden des Cylinders seitwärts geschoben, so dass der Inhalt desselben in einen darunter geschobenen Wagen fiel. Die Zeit des Auslaugens betrug nur 20 Minuten. In dem gedachten Gefässe konnten täglich 100 t Erz ausgelaut werden.

Die Goldlösung wurde in hölzerne, mit Bleiblech ausgekleidete Holzkästen von 20 Fuss Länge, 10 Fuss Breite und  $6\frac{1}{2}$  Fuss Höhe geführt, worauf sie zuerst mit Schwefliger Säure zur Unschädlichmachung des freien Broms und dann mit Schwefelwasserstoff zur Ausfällung des Goldes behandelt wurde. Das Schwefelgold wurde in einer Filterpresse von der Flüssigkeit befreit. Dasselbe wurde nach vorgängiger Trocknung in einem kleinen rotirenden Fasse mit Borax gemengt und dann in einem Tiegel geschmolzen. Das Ausbringen an Gold betrug 60 bis 75%; die Rückstände enthielten 5 dwts. Gold per t. Bei weiter gehender Zerkleinerung der Rückstände (bei Anwendung eines 10-Maschen-Siebes) blieben nur  $2\frac{1}{2}$  dwts. Gold in den Rückständen. Bei der Bromation betragen die Kosten des Broms (1,5 bis 3,25 lbs. Brom zu 17 cents per lb.) 25,5 bis 55,5 cents für die t Erz. Im Uebrigen waren die Kosten die nämlichen wie bei der Chloration in Trommeln.

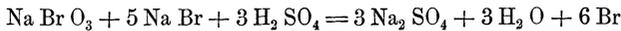
Das Cassel-Hinmann-Verfahren<sup>1)</sup>, welches auf dem Nelly-Bly-Werke im Boulder-District, Colorado, ausgearbeitet ist und in London versuchsweise ausgeführt wurde, besteht im Ausziehen des Goldes aus Erzen, die es gediegen oder an Tellur gebunden enthalten, durch Brom, in der Ueberführung der Goldbromidlösung in eine Goldchloridlösung und in der Ausfällung des Goldes aus der letzteren auf bekannte Weise durch Electrolyse, Eisenoxydulsalze, Holzkohle, Schwefelwasserstoff, Zink oder Aluminium. Das Brom wird ähnlich wie das Chlor bei der Chloration in rotirenden Trommeln im Bromations- bzw. Laugegefässe selbst aus Bromnatrium,

---

<sup>1)</sup> Pauli. Das Cassel-Hinmann-Verfahren zur Extraction von Gold. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1897 No. 44, S. 379.

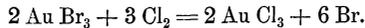
bromsaurem Natrium und Schwefelsäure erzeugt. Diese Bromverbindungen werden im Laufe des Verfahrens durch Absorption des durch Chlor aus der Goldbromidlösung ausgetriebenen Broms durch Alkalihydrat und Erhitzen der erhaltenen Lösung rückgebildet.

Die Erze werden in Kugelmöhlen gemahlen (durch ein 20- bis 30-Maschensieb geführt), in einem Brown'schen Hufeisen-Ofen tot geröstet und dann in mit Filterbetten aus Kieseln und grobem Sande versehene, mit Bleiblech gefütterte Kasten aus Eisen gebracht, in welchen die Bromation des Goldes erfolgt und das Goldbromid ausgelaugt wird. Zu diesem Zwecke werden die Erze mit Schwefelsäure angefeuchtet und dann mit einer alkalischen zweiprocentigen Lösung von Bromnatrium und bromsaurem Natrium behandelt. Dieselbe führt man entweder von unten oder von oben in die Kasten ein und lässt sie 3 bis 5 Stunden lang auf das Erz einwirken. Es wird hierbei nach der Gleichung:

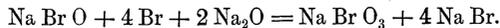


Brom entwickelt, welches das Gold als Goldbromid in Lösung bringt. Die von den Erzen abfiltrirte Lösung lässt man in einem aus Thonröhren hergestellten und mit einer Reihe durchlöcherter Losböden versehenen 6 m hohen Thurme, in dem Chlor und Wasserdampf emporsteigen, herabrieseln.

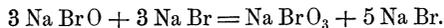
Durch die Berührung mit dem Chlor wird die Chlorbromidlösung unter Entweichen des Broms in eine Goldchloridlösung übergeführt nach der Gleichung:



Während diese am Boden des Thurmes abfließt und gesammelt wird, treibt der Wasserdampf das Brom in einen zweiten Thurm, in welchem es mit kaustischem Natron in Berührung gebracht wird, wodurch Natriumbromid oder Oxybromide entstehen, nach den Gleichungen:



Durch Erhitzen der Lösung wird das Hypobromid, welches eine gelbe Farbe und einen süßlichen, jasminartigen Geruch besitzt, in das farb- und geruchlose Bromat verwandelt nach der Gleichung:



Hiermit ist die ursprüngliche Löseflüssigkeit wiederhergestellt, und dieselbe tritt von Neuem in den Kreislauf des Prozesses ein.

Der Verlust an Brom wird zu 4% angegeben. Das Ausbringen soll bei Tellurgolderzen 97%, bei goldhaltigem Pyrit 95% und bei Alluvialgold von thoniger Beschaffenheit aus Westaustralien 99% betragen haben.

Die Erze, welche neben fein vertheiltem Golde auch grobes Gold enthalten, müssen zuerst der Amalgamation unterworfen werden.

Als besonderer Vortheil des Processes wird die energische Einwirkung der Bromatlösung auf das Gold gerühmt.

Eine dauernde Anwendung scheint dieser Prozess bis jetzt noch nicht gefunden zu haben.

### Tellurgolderze

werden auf trockenem Wege sowohl als auch mit Hülfe des Cyanidprocesses zu Gute gemacht.

In Ungarn (Schemnitz) gewinnt man aus reinen Tellurerzen ausser dem Gold auch das Tellur. Das Verfahren besteht im Kochen der Tellurerze mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch das Tellur (neben Blei, Kupfer, Zink und einem Theile Silber) in Lösung gebracht wird, während Gold und Kieselsäure im Rückstande verbleiben, in dem Eindampfen der Masse, in der Behandlung des verbliebenen Rückstandes mit salzsäurehaltigem Wasser zum Auslaugen des Tellurs, in der Trennung des gold- und silberhaltigen Rückstandes von der Flüssigkeit mit Hülfe von Filterpressen und im Eintränken des Rückstandes in das Bleibad eines Treibofens und Abtreiben des Bleis. Aus der abfiltrirten Lösung wird das Tellur durch Schweflige Säure ausgefällt. Der Tellurniederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und eingeschmolzen.

Das Kochen der Erze mit Schwefelsäure geschieht in Kesseln aus Gusseisen. Der Einsatz beträgt in dieselben 150 kg Tellurerze und 350 kg concentrirte Schwefelsäure. Nach dem Lösen wird die Masse bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, erkalten gelassen und dann in mit Blei ausgeschlagenen Holzkästen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt. Auf 250 bis 300 l Wasser setzt man 20 kg concentrirte Salzsäure. Das Auslaugen wird durch Umrühren der Massen befördert. Die Flüssigkeit wird in mit Blei ausgeschlagenen Kästen mit flüssiger Schwefliger Säure behandelt, welche das Tellur metallisch ausscheidet. Dieselbe bewährt sich besser als das früher als Fällungsmittel angewendete Zink. Ueber die Reinigung des so erhaltenen Tellurs s. Oesterr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen. No. 17. 1897.

### Der Cyanid-Prozess<sup>1)</sup>.

Dieser Prozess beruht auf der Ueberführung des Goldes in Kalium-Gold-Cyanür ( $K Au Cy_2$ ) bzw. Natrium-Gold-Cyanür durch eine verdünnte Lösung von Cyankalium bzw. Cyannatrium und auf der Ausfällung des Goldes aus der Cyanürlösung durch Zink, durch den elektrischen Strom oder durch sonstige Fällungsmittel.

<sup>1)</sup> Mac Arthur. Journal of the Society of Chemical Industry. March 31. 1890. — Memorandum on the Treatment of Refractory Gold ores by The Mac Arthur-Forrest. Prozess Adelaide. Frearson and Brothers 1891. Janin. The Mineral Industry 1892. — Butters and Clennell. The Engin. and Min. Journ. 1892, pag. 341, 365, 392, 416. — Molloy's New Cyanide Process. The Engin. and Min. Journal 1892, pag. 155.

Die Löslichkeit des Goldes in Cyaniden wurde bereits 1782 von Scheele beobachtet. Im Jahre 1840 erkannte Wright in Birmingham die Löslichkeit von Gold und Silber in Cyanidlösungen und fällte diese Metalle durch den elektrischen Strom aus. Er überliess ein hierauf gegründetes Verfahren der elektrischen Vergoldung und Versilberung an Elkington. Fürst Bagration machte 1843 Versuche, Gold in Cyankaliumlösung mit Hilfe des elektrischen Stromes zu lösen. Elsner fand 1846, dass zur Lösung des Goldes in Cyaniden die Anwesenheit von atmosphärischem Sauerstoff erforderlich sei und 1879 fand Dixon, dass die Lösung des Goldes in Cyaniden und Bromiden durch Zusatz von Oxydationsmitteln (Chlorkalk, Ferricyankalium, Mangansuperoxyd) bei gleichzeitiger Anwendung von Wärme erheblich beschleunigt wird<sup>1)</sup>. Zu Ende der achtziger Jahre nahmen Mac Arthur und Forrest Patente auf ein Verfahren der Gewinnung von Gold aus Golderzen mit Hilfe einer verdünnten Lösung von Cyankalium und auf die Ausfällung des Goldes aus der Lösung durch Zink. Sie führten das Verfahren in Süd-Afrika, Australien und in den Vereinigten Staaten ein. Zur Zeit wird der Cyanidprozess auf einer grossen Reihe von Werken angewendet. Vor dem Chlorationsprozess hat er den Vortheil, dass eine Röstung der Erze nicht erforderlich ist.

Soweit sich nach den bis jetzt gesammelten Erfahrungen beurtheilen lässt, ist er am meisten geeignet für die sogen. „free milling ores“, d. i. für solche Erze, welche ihren Goldgehalt leicht an Quecksilber abgeben. Enthalten diese Erze aber das Gold in gröberem Körnern oder sind sie zu reich an Gold, so ist der Prozess nicht mehr mit Vortheil anwendbar, weil die groben Körner nur sehr langsam durch die Cyankaliumlösung angegriffen werden, zu reiche Erze aber zu viel Gold zurückhalten.

Auch manche pyritische Erze sind für das Verfahren geeignet.

Mit grossem Erfolge steht das Verfahren in Süd-Afrika (Transvaal-Staat) in Anwendung, wo ausser den Erzen auch noch die aus den früheren Amalgambetrieben herrührenden tailings mit 6 g Gold per t durch dasselbe bis auf 2 g Gold per t entgoldet werden.

Das Verfahren zerfällt in 1. die Auflösung des Goldes, 2. die Ausfällung des Goldes aus der Kalium- bzw. Natrium-Goldcyanurlösung und 3. die Verarbeitung des Goldniederschlages.

### Die Auflösung des Goldes.

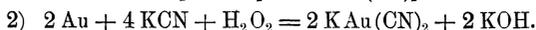
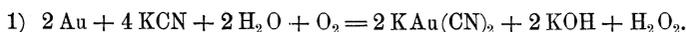
Es ist eine schon von Faraday festgestellte Thatsache, dass das Gold durch Cyankalium in Lösung gebracht wird.

Die Auflösung des Goldes in Cyankaliumlösung erfolgt nur bei Luftzutritt bzw. in Gegenwart von Sauerstoff oder von sonstigen Oxydations-

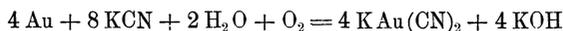
<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1896. S. 321 bis 324.

mitteln. Die von Mac Arthur und Janin aufgestellte Behauptung, dass Sauerstoff zur Auflösung des Goldes nicht erforderlich sei, hat sich als unrichtig erwiesen.

Nach den Versuchen von Bodländer<sup>1)</sup> entstehen bei der Auflösung des Goldes in Cyankalium bei Luftzutritt nicht nur Kaliumgoldcyanür und Aetzkali, sondern es tritt auch Wasserstoffsperoxyd auf. Der grösste Theil des letzteren wird bei der Auflösung weiterer Mengen von Gold, die dann ohne Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft erfolgt, wieder verbraucht. Das Gold löst sich daher nach den beiden Gleichungen auf:

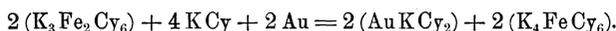


Die zuerst von Elsner<sup>2)</sup>, später von Maclaurin, Goyder und Anderen für die Auflösung gegebene Gleichung

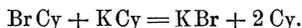


stellt das Endergebniss, nicht aber den in den beiden gedachten Gleichungen dargelegten Verlauf der Umsetzungen dar. Die Reaction hört mit der Erschöpfung des Sauerstoffs der Luft auf und beginnt erst wieder mit neuer Zufuhr desselben.

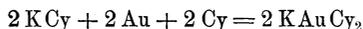
Anderweite Oxydationsmittel sind nach Christy<sup>3)</sup> Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Kaliumferricyanid und die Peroxyde von Baryum, Mangan, Blei und Natrium. Als die wirksamsten von diesen Körpern erwiesen sich nach den Versuchen von Christy Natriumperoxyd, Manganperoxyd und Kaliumferricyanid. Der letztere Körper, welcher als Zusatz zu einer Cyankaliumlösung eine Zeit lang zu Battigio am Monte Rosa zur Gewinnung des Goldes aus arsenreichen Kiesen Anwendung fand, wirkt nach der Gleichung:



Als sehr wirksamer Körper wurde ferner Bromcyanid gefunden, welches mit einer Lösung von Cyankalium die nachstehende Reaction giebt:



Bei Anwesenheit von metallischem Gold und bei einem Ueberschuss von Cyankalium tritt die weitere Reaction:



ein. Da die gedachten Reactionen gleichzeitig eintreten, so lässt sich der Vorgang durch die Gleichung:



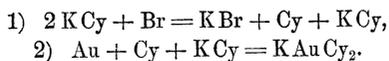
ausdrücken.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, Heft 19.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. XXXVII, 333.

<sup>3)</sup> Transact. Americ. Knot. of Min. Engin. Bd. XXVI. 1896.

An Stelle des Bromcyanids lässt sich Bromwasser verwenden, welches wirkt wie folgt:

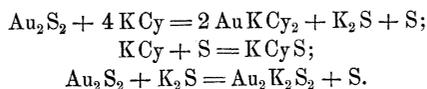


Anstatt Bromwasser kann auch Chlorwasser benutzt werden.

Nach Elsner sind zur Lösung von 396,6 Th. Gold 15,96 Th. Sauerstoff erforderlich, so dass 1 Th. Sauerstoff die Lösung von 24,5 Th. Gold bewirkt. Da 1 G.-Th. Brom die Lösung von 2,45 G.-Th. Gold, 1 G.-Th. Chlor die Lösung von 5,52 G.-Th. Gold bewirkt, so ist dem Gewichte nach der Sauerstoff wirksamer als die beiden gedachten Elemente.

Da bei der Anwendung verdünnter Lösungen von Cyankalium und bei dem verhältnissmässig geringen Gehalte der Erze an Gold bzw. dem vergleichsweise grossen Volumen des Erzpulvers stets hinreichende Mengen von Luft vorhanden sind, so bedarf es in der Regel des Zusatzes künstlicher Oxydationsmittel nicht.

Schwefelgold löst sich ohne die Anwesenheit von Luft verhältnissmässig schnell in Cyankalium. Die hierbei stattfindenden Reactionen lassen sich durch die nachstehenden Gleichungen ausdrücken:



Die Telluride von Gold und Silber sowie Goldantimonid lösen sich nur sehr schwierig in Cyankaliumlösung. Tellurgolderze bedürfen daher vor der Behandlung mit Cyankaliumlösung einer Röstung.

Die Schnelligkeit der Auflösung des Goldes in Cyankaliumlösung hängt nach Versuchen von Bodländer<sup>1)</sup> in erster Linie von der Vertheilung des Goldes und in zweiter Linie von der Concentration der Cyankaliumlösung ab. Körniges und blechförmiges Gold löste sich sehr langsam, dagegen schwammiges Gold, welches sowohl durch Fällung aus Goldlösungen als auch durch Lösen des Silbers aus einer Gold-Silber-Legirung erhalten war, ziemlich rasch. Am schnellsten löste sich das echte Blattgold.

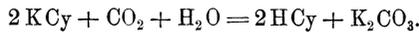
Mit der Concentration steigt die Schnelligkeit der Auflösung bis zu einer gewissen Grenze und bleibt von derselben ab gleich. Bodländer fand, dass ein Goldblättchen von 7,1 mg Gewicht, 46 qcm Oberfläche und  $\frac{1}{3000}$  cm Dicke von 20 ccm einer 0,1% Cyankalium enthaltenden Lösung in 12 Minuten aufgelöst wurde, von 20 ccm einer 0,25% Cyankalium enthaltenden Lösung in 5 Minuten, von der gleichen Menge einer Lösung mit 1% Cyankalium in 4 Minuten, mit 3% Cyankalium in 3 Minuten. Die Grenze, bis zu welcher die Schnelligkeit der Lösung des Goldes rasch zunimmt, liegt hiernach bei 0,25% Cyankaliumgehalt der Flüssigkeit.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, Heft 19.

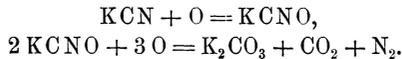
Die Menge des für die Lösung erforderlichen Cyankaliums beträgt der Theorie nach 130,04 Gew.-Th. auf 196,8 Gew.-Th. Gold. Es würden hiernach 2 Gew.-Th. Cyankalium zur Auflösung von 3 Gew.-Th. Gold genügen. In Wirklichkeit gebraucht man aber bei Erzen von mittlerem und niedrigem Goldgehalte ein Vielfaches dieser Zahl (30 bis 40 Gew.-Th. Cyankalium auf 1 Gew.-Th. Gold). Die Ursache hiervon liegt in der leichten Zersetzbarkeit des Cyankaliums, in der zersetzenden Einwirkung der Bestandtheile mancher Erze auf dasselbe, im Zurückbleiben von Laugen in den ausgelaugten Massen, in Undichtheiten der Bottiche, Leitungen und Verschlussvorrichtungen.

So wird das Cyankalium durch die Kohlensäure und den Sauerstoff der Luft, sowie durch kaustische Alkalien, durch Schwefelsäure, durch Sulfate des Eisens zersetzt.

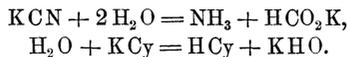
Die Kohlensäure zersetzt das Cyankalium nach der Gleichung:



Durch den Sauerstoff der Luft wird es zuerst in Cyanat und dann in Carbonat verwandelt nach den Gleichungen:

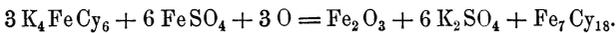
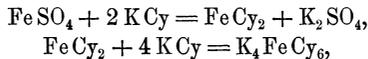


Freie Alkalien, welche gewöhnlich in dem Cyankalium des Handels enthalten sind und zur Abstumpfung von Säuren sowie zur Zerlegung von Eisensalzen den Erzen zugesetzt werden, bewirken eine Zersetzung, bei welcher das Wasser eine Hauptrolle spielt, ohne dass die Alkalien selbst verändert werden. Diese Zersetzung tritt besonders bei der Ausfällung des Goldes durch Zink ein und soll nach Butters und Clennell<sup>1)</sup> verlaufen wie folgt:

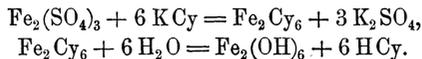


Pyritische Golderze, welche längere Zeit hindurch der Einwirkung der Atmosphären ausgesetzt gewesen sind, enthalten in Folge einer Zersetzung des Schwefeleisens Sulfate des Eisens und freie Schwefelsäure.

Das Ferrosulfat bildet mit dem Cyankalium zuerst Ferrocyanium und dann Berliner Blau nach den Gleichungen:



Ferrisulfat bildet mit dem Cyankalium Cyanwasserstoffsäure, Kaliumsulfat und Eisenhydroxyd nach den Gleichungen:

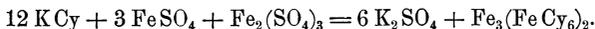


<sup>1)</sup> The Engin. and Min. Journal, Oct. 1892, p. 392.

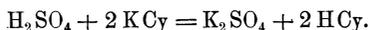
Ein Gemenge von Ferrisulfat und Ferrosulfat bildet mit dem Cyankalium je nach dem Ueberwiegen des ersteren oder des letzteren Salzes Berlinerblau bzw. Turnbullblau nach den Gleichungen:



bzw.

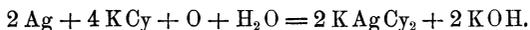


Freie Schwefelsäure verwandelt das Cyankalium unter Entbindung von Cyanwasserstoffsäure in Kaliumsulfat nach der Gleichung:



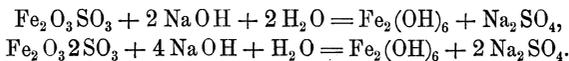
Silber und unedle Metalle (Zink, Kupfer) bringt das Cyankalium gleichfalls in Lösung. Mac Arthur und Forrest behaupten, dass verdünnte Lösungen von Cyankalium (0,2 bis 0,8 % KCy) nur das Gold und Silber in Lösung bringen, dagegen gleichzeitig vorhandene unedle Metalle nur sehr wenig angreifen. Nach Butters und Clennell<sup>1)</sup> werden indessen auch die unedlen Metalle derartig durch Cyankalium angegriffen, dass Erze, welche grössere Mengen davon enthalten, für das in Rede stehende Verfahren, wie Versuche in Californien und Australien ergeben haben, nicht geeignet sind.

Schwefelsilber<sup>2)</sup> wird von Cyankalium nicht angegriffen, wohl aber gediegenes Silber nach der Gleichung:



Schwefelkupfer wird dagegen als Sub-Sulfo-Cyanid in Lösung gebracht<sup>3)</sup>.

Bei Erzen, welche freie Schwefelsäure und Sulfate des Eisens enthalten, wie es auch bei alten Tailings zutrifft, ist aus den oben angeführten Gründen eine Unschädlichmachung dieser Körper vor dem Laugen mit Cyankalium erforderlich. Zu diesem Zwecke werden sie in den Laugebottichen zuerst mit Wasser ausgelaugt, um die freie Schwefelsäure und die neutralen Salze des Eisens zu entfernen. Alsdann lässt man zur Unschädlichmachung der basischen Salze eine Laugung mit kaustischem Natron oder Kalkwasser folgen, wodurch das Ferrisulfat unter Bildung von Natriumsulfat bzw. von Calciumsulfat in Eisenhydroxyd verwandelt wird nach den Gleichungen:



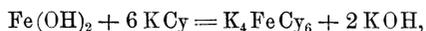
Kalk ist dem kaustischen Natron vorzuziehen, weil er weniger zersetzend auf das Cyankalium einwirkt und das Zink in den Fällgefässen nicht so stark angreift, wie die kaustischen Alkalien.

<sup>1)</sup> The Engin. and Min. Journal 1892, p. 416.

<sup>2)</sup> The Engin. and Min. Journal 1892, p. 416.

<sup>3)</sup> W. Bettel. The Engin. and Min. Journal 1892, p. 416.

Frisch gefälltes Eisenhydroxyd ist im Stande, das Cyankalium in Ferrocyankalium zu verwandeln nach der Gleichung:



wodurch gleichfalls Verluste an Cyankalium entstehen. Brauneisenstein wirkt auf Cyankalium nicht ein.

Die zur Laugung erforderliche Cyankaliumlösung stellt man auf den meisten Werken durch Auflösen von käuflichem Cyankalium (mit 72 bis 78 % reinem Cyankalium) in möglichst wenig Wasser und durch Vermischen dieser concentrirten Lösung mit Waschwasser oder mit Endlaugen bis zu dem erwünschten Grade der Verdünnung her. Auf einigen Werken (Robinson-Werke) setzt man das Cyankalium in Stücken beim Auslaugen des Goldes in dem Maasse zu, dass die Lösefähigkeit auf ihrer ursprünglichen Stärke erhalten wird.

Die Menge des zur Auflösung des Goldes erforderlichen Cyankaliums hängt hiernach wesentlich von der Art der Beimengungen der Erze ab. Man nimmt an, dass pro t ausgelaugtes Erz 0,3 bis 0,4 lbs. Cyankalium in dem Rückstande verbleiben. Den Verlust an Cyankalium durch die Einwirkung der Luft und der Beimengungen der Erze, sowie bei der Fällung mit Zink nimmt man zu  $\frac{1}{2}$  bis 1 lb. per t Erz an. Bei pyritischen Erzen ist er bei Weitem grösser und schwankt zwischen 3 und 50 lbs. per t. Durch die Bewegung der Erze beim Laugen wird die Zersetzung des Cyankaliums befördert<sup>1)</sup>. Während der Verlust hierdurch nach Butters sehr gross sein soll, beträgt er nach Mac Arthur nicht viel über 1 lb. per t.

Das auszulaugende Erz wird auf Steinbrechern vorgebrochen und dann auf Walzwerken, Pochwerken oder Kugelmühlen soweit zerkleinert, dass es durch Siebe von 600 bis 900 Löchern pro Quadratzoll hindurchgeht. Die Regel ist die nasse Zerkleinerung. Jedoch steht auch auf manchen Werken das trockene Zerkleinern in Anwendung, z. B. in West-Australien, auf der Golden Gate Mill in Utah, auf der Doroshy Morton Mine in British Columbia. In Neu-Seeland hat man wegen der grossen Härte des goldhaltigen Gesteins auf der Mehrzahl der Werke das Trockenpochen durch das Nasspochen ersetzt<sup>2)</sup>. Es empfiehlt sich bei der nassen Zerkleinerung, die Sande von den Schlämmen zu scheiden und beide getrennt zu verarbeiten. Die Rückstände von der Amalgamation des Goldes (tailings), wie sie in Süd-Afrika verarbeitet werden, besitzen schon den zum Auslaugen erforderlichen Grad der Zerkleinerung. Telluride des Goldes bedürfen vor der Behandlung mit Cyanidlauge einer oxydirenden Röstung. Nasses Erz wird vor dem Auslaugen getrocknet.

Das Auslaugen geschieht in Bottichen aus Holz, Stahlblech oder Mauerwerk bei ruhender Masse. Das Auslaugen mit Bewegung der Massen

<sup>1)</sup> T. K. Rose l. c. p. 331.

<sup>2)</sup> The Mineral Industry 1900.

erfordert einen erheblichen Kraftaufwand und führt eine schnellere Zersetzung des Cyankaliums herbei als bei ruhender Masse. Man wendet daher die Bewegung der Massen nur bei Schlämmen, welche sich anderweitig nicht verarbeiten lassen, an.

Die Bottiche aus Holz und aus Stahlblech besitzen kreisförmigen Horizontalquerschnitt. Gemauerte Bottiche besitzen quadratischen oder rechteckigen Horizontalquerschnitt. Die Bottiche sind mit Filtervorrichtungen versehen. Sie bestehen aus einem Lattengestell, über welches ein Filtertuch aus grober Cocosnuss-Matte und ein zweites feineres aus Jute gelegt ist. Die Haltbarkeit der Filtertücher beträgt 6 bis 8 Monate, nach welcher Zeit sie ausgewaschen und reparirt werden. Filterbetten aus Kieselsteinen haben sich nicht bewährt, weil sich dieselben schlecht reinigen lassen.

Den Bottichen giebt man eine solche Grösse, dass sich dieselben in 24 Stunden füllen lassen, wodurch eine gute Ausnutzung der Bedienungsmannschaft ermöglicht ist. Bottiche von 600 t Fassungskraft haben sich als ungeeignet für Holz- und Eisenconstructions erwiesen. Man baut daher gegenwärtig für diese Constructions Bottiche von 200 bis 300 t Fassungskraft.

Für Holzbottiche hat sich Tannenholz als das beste Material erwiesen (White pine deal). Der Querschnitt der angewendeten Bohlen ist im Transvaal  $76 \times 228$  mm. Die Seitenwände werden  $76 \times 113$  mm geschnitten, weil sie dem Durchmesser des Bottichs entsprechend schräge Seitenflächen erhalten. Die Seitenwände stehen 152 mm über den Boden vor. Sie werden durch Reifen von Rundeisen zusammengehalten.

Bottiche aus genieteten Stahlplatten werden in der neuesten Zeit bevorzugt. Sie erhalten innen und aussen einen Isoliranstrich von Pech und Theer. (Für Schlämme sind in der neuesten Zeit Stahlbottiche von 1000 t Fassungskraft gebaut worden.) Flache Bottiche sind zweckmässiger als hohe Bottiche, weil sie den Zutritt der Luft zu den auszulagenden Massen erleichtern.

Den Durchmesser der Holz- und Stahlblech-Bottiche macht man im Transvaal gewöhnlich nicht über 10 m; 8 m ist ein im Transvaal bevorzugter Durchmesser. Die Tiefe macht man erfahrungsmässig am besten gleich  $\frac{1}{4}$  des Durchmessers. Die Höhe der Bottiche von dem eigentlichen Boden bis zum Filterboden beträgt gewöhnlich 0,30 m. (Auf Geldenhuis Deep im Transvaal stehen Bottiche aus Eisenblech von 9,30 m Durchmesser und 3,60 m Höhe in Anwendung. Auf der Wollhuter im Transvaal haben die zuletzt gebauten Bottiche 12 m Durchmesser und 2,40 m Höhe bei 315 t Fassungskraft. Auf den Werken der Metallic Extraction Company bei Cyanide im Staate Colorado stehen Bottiche aus Stahlblech von 15,2 m Durchmesser mit 450 bis 500 t Fassungskraft für geröstete tellurhaltige Erze in Anwendung.)

Gemauerte Bottiche werden viereckig aus Ziegeln und hydraulischem Kalk hergestellt und an der Innenseite mit einem Cementverputz versehen. Dieselben erhalten einen grossen Fassungsraum. Auf der Langlaage Estate

Mine im Transvaal fasst ein gemauertes Gefäss 360 bis 400 t Erz. Die gemauerten Gefässe sind der Gefahr ausgesetzt, Risse im Mauerwerk zu erhalten, welche nur schwer zu repariren sind. Dabei sind sie, wenn man sie auf ein Gewölbemauerwerk stellt, um eine billige Entleerung derselben bewirken zu können, kostspielig in der Anlage.

Die Auslaugegefässe stehen, wo es die klimatischen Verhältnisse gestatten, im Freien. Sie stehen gewöhnlich auf Pfeilern aus Bruchstein-Mauerwerk. Die Höhe der Pfeiler muss so bemessen sein, dass die Wagen, in welche die ausgelaugten Massen entleert werden, und die Zugthiere bequem unter den Bottichen verkehren können. Da, wo 2 Bottiche übereinander gestellt sind, um die Erze nach einer ersten Laugung in das untere Gefäss herabzulassen und in demselben einer nochmaligen Laugung zu unterwerfen (double treatment) stehen die unteren Bottiche auf Pfeilern aus Mauerwerk, während die oberen Bottiche unabhängig von den unteren,

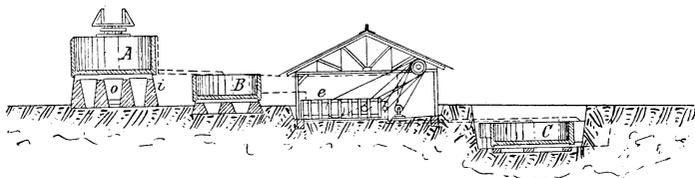


Fig. 684.

durch gusseiserne Säulen und Canaleisen gestützt, frei auf dem Fundamentmauerwerk ruhen. Der Zwischenraum zwischen dem oberen und unteren Bottich muss eine solche Höhe besitzen, dass die Arbeiter sich in knieender Stellung in demselben bewegen und die Entleerung des oberen Bottichs beginnen können.

Das Abziehen der Laugen geschieht am Boden der Bottiche durch gusseiserne mit Scheibenventilen versehene Röhren. Zum Zwecke des Entleerens der Bottiche von den ausgelaugten Massen sind im Boden derselben gusseiserne Thüren angebracht. Die Zahl derselben geht bis sechs. Bei Bottichen von 200 t Fassungskraft hat der Boden des oberen Bottichs 4 Thüren, der des unteren 6 Thüren. Durch die letzteren wird der entgoldete Rückstand in Wagen gestürzt und auf die Halde geführt.

Die Einrichtung einer Anlage mit Auslaugen der Erze bis zur Erschöpfung des Goldgehaltes in dem nämlichen Gefässe ist aus den Figuren 684 und 685 ersichtlich. A A sind die Laugebottiche, welche auf Steinpfeiler gestellt sind. Sie besitzen 6,10 m Durchmesser, 3,05 m Tiefe und nehmen 100 t Erz auf. B B sind die Sammelbottiche für die Goldlauge von je 4,88 m Durchmesser und 1,83 m Tiefe. Aus den letzteren lässt man die Lauge in einem ununterbrochenen Strome in die Fällkästen e e fließen, in welchen die Ausfällung des Goldes mit Hülfe des elektrischen Stromes erfolgt. Aus den Fällkästen gelangt die entgoldete Lauge in die Bottiche C C von je 6,10 m Durchmesser und 2,44 m Tiefe.

Die entgoldete Lauge wird aus denselben mit Hülfe von Pumpen auf die Laugebottiche zurückgeführt.

Die schematische Darstellung einer Anlage für das sogen. double treatment von goldhaltigen Pochwerksabgängen im Transvaal ist aus der Figur 686 ersichtlich. Durch das Gerinne a gelangen die vom Pochwerk kommenden Abgänge in das Sammelgefäß b. Aus diesem werden sie vermittelst einer Pumpe durch das Rohr c auf den ersten Spitzkasten d gehoben, aus dem die groben Sande durch den Vertheiler (von Butters) f in den Bottich g gelangen, während die feineren Sande und Schlämme in den zweiten Spitzkasten e geführt werden. In diesem scheidet sich der

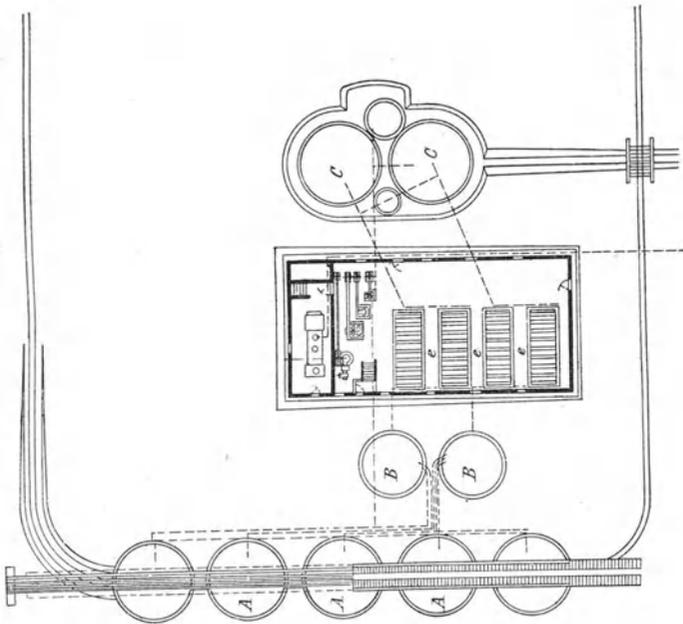


Fig. 685.

grössere Theil der feineren Sande von den Schlämmen und gelangt mit Hülfe des Vertheilers f' in den Bottich g'. Die in dem Spitzkasten e nicht niedergefallenen Sande und Schlämme werden durch das Rohr k in den Spitzkasten l geführt, in welchem die Sande niedersinken und durch das Gerinne m in das Sammelgefäß b zurückgeführt werden, während die Schlämme in die Spitzkasten o o treten, nachdem ihnen vorher bei n zum Zwecke des rascheren Niedersetzens aus der Flüssigkeit Kalk zugesetzt worden ist. Die Schlämme fliessen durch q nach den Sammeldämmen, während das schlammfreie Wasser bei p austritt. Die in den Absatzbottichen g und g' aus den Sanden auf die oben beschriebene Art noch ausgeschiedenen Schlämme werden durch das Gerinne i in den Spitz-

kasten l geführt. Die erste Laugung geschieht in den Bottichen g und g'. Darauf werden die Massen in die Bottiche h h entleert, in welchen die Auslaugung bis zur Erschöpfung des Goldgehaltes erfolgt. Die ausgelauften Rückstände werden in unter diese Bottiche geschobene Wagen entleert.

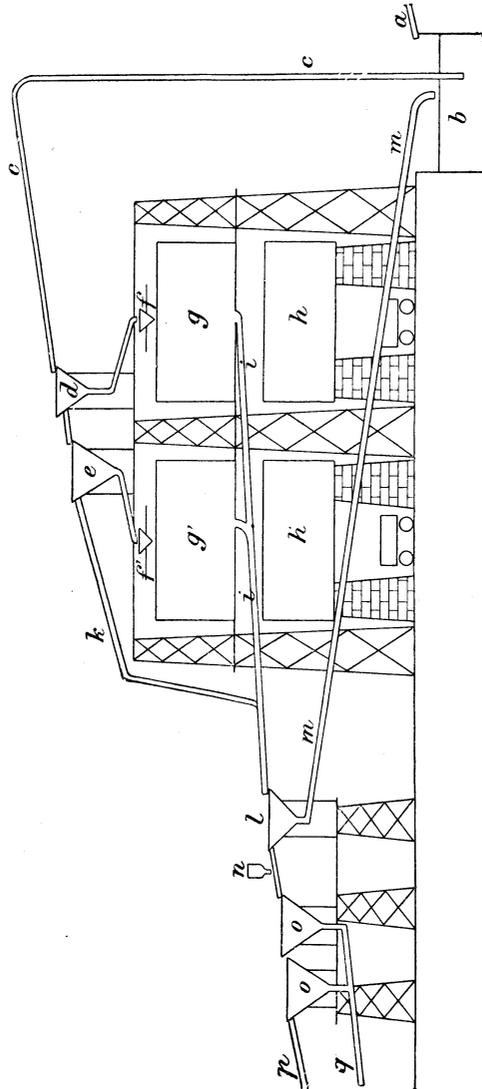


Fig. 686.

Der Laugereibetrieb wird gewöhnlich so geführt, dass man zuerst mit schwacher Lauge auswascht, dann starke Lauge folgen lässt, um das Gold möglichst schnell in Lösung zu bringen, und dann das Auswaschen mit mittlerer Lauge beginnt, mit schwacher Lauge fortsetzt und mit Wasser zu Ende führt. Ist ein vorgängiges Auswaschen nicht erforderlich,

so beginnt man mit starker Lauge und lässt dann die schwächeren Laugen und schliesslich Wasser in der angegebenen Reihenfolge nachfolgen. Die Laugen werden ihrer Stärke entsprechend in 3 verschiedenen Behältern angesammelt.

Der Cyankaliumgehalt der Laugen hängt von der Art der Ausfällung des Goldes aus denselben ab. Bei der Ausfällung des Goldes durch den elektrischen Strom wendet man schwächere Laugen an als bei der Ausfällung des Goldes durch Zink.

Bei Anwendung des elektrischen Stromes zum Ausfällen des Goldes enthält im Transvaal die starke Lauge 0,1 % Cyanid. Die in die verschiedenen Sammelbehälter abfliessenden Laugen haben die nachstehenden Gehalte an Cyanid:

Starke Laugen	über 0,02 %
Mittlere Laugen	0,01 bis 0,02 -
Schwache Laugen	bis 0,01 -

Bei dem Ausfällen des Goldes durch Zink werden starke Laugen mit 0,25 % Cyanid verwendet. Die schwachen Laugen enthalten hier bis 0,03 % Cyanid, die mittleren bis 0,06 % und die starken über 0,06 %. Bei Anwendung von Laugen mit 0,85 % Cyanid zum Lösen des Goldes soll man beim Fällen noch günstige Ergebnisse erzielen, wenn man die Fällkästen häufig wechselt, so dass die starke Lauge zeitweise den Fällkästen für schwache Lauge durchfliesst.

Der Gehalt der Laugen an Cyanid wird durch Titrieren mit Silbernitrat bestimmt.

Die Endlaugen von der Ausfällung des Goldes lassen sich so lange zum Laugen bzw. Auswaschen benutzen als noch freies Cyankalium in denselben enthalten ist.

Die Zeit des Laugens und Auswaschens hängt von der Natur der Erze ab. So beträgt dieselbe im Transvaal bei feineren Sanden durchschnittlich  $3\frac{1}{2}$  bis 4 Tage, bei groben Sanden bis 14 Tage.

Der Verbrauch an Cyanid ist sehr schwankend. Im grossen Durchschnitt wird er im Transvaal zu 0,16 bis 0,27 kg pro t tailings angegeben. Auf Werken, welche den elektrischen Strom zum Ausfällen des Goldes anwenden, soll er 0,12 bis 0,13 kg pro t tailings betragen, bei der Ausfällung des Goldes durch Zink dagegen durchschnittlich 0,225 kg. Auf Werken, welche grobe Sande mehrere Wochen hindurch behandeln, soll er bis 0,45 kg pro t tailings steigen.

Die Behandlung goldhaltiger Sande nacheinander in zwei untereinander stehenden Gefässen, das sogen. double treatment, findet am Witwatersrand im Transvaal statt. Das Verfahren besteht darin, dass die Sande in den oberen Bottichen (settling tanks) zuerst gesammelt und dann in denselben einer einmaligen Behandlung mit Cyanidlauge unterworfen werden. Der Wassergehalt der Sandfüllung wird hierbei durch die Cyanidlösung verdrängt. Nachdem man zur Trockene gelaugt hat, wird die Masse in den

zweiten Bottich, den eigentlichen Auslauebottich entleert. Bei dem hiermit verbundenen Umschneiteln der Masse wird der mit Cyanidlösung getränkte Sand mit der Luft in vielfache Berührung gebracht, wodurch ein erheblicher Theil Gold in Lösung geht. Die erste vom zweiten Bottich abgezogene Lauge erreicht daher schon beinahe den höchsten Goldgehalt. Die weitere Auflösung des Goldes geht nun schnell von Statten, so dass Zeit zu einem vollständigen Auswaschen gewonnen wird. Das double treatment eignet sich besonders für solche Sande, welche grössere Mengen von Pyrit enthalten.

Durch das double treatment wird ein höheres Ausbringen an Gold erzielt als bei der Auslaugung in einem einzigen Gefässe, jedoch wird es für zweifelhaft gehalten, ob dieser Vortheil die Nachteile der grösseren Arbeit, welche mit dem Transport und Umschneiteln der Massen verbunden ist, und des Mehrverbrauchs an Cyanid in allen Fällen überwiegt.

Die Behandlung von Schlämmen mit Cyanid sowie die Scheidung der Schlämme von den Sanden ist in der nachfolgenden Darlegung des Cyanid-Verfahrens in Transvaal beschrieben.

Der Goldgehalt der Erze im Transvaal schwankt nach de Launay<sup>1)</sup> zwischen 9,43 und 45,75 g per t. Er muss, um die Kosten der Gewinnung und Verarbeitung der Erze nach dem zur Zeit bestehenden Verfahren zu decken, mindestens 13 bis 14 g per t betragen.

Der ältere, zur Zeit noch auf einer Reihe von Werken ausgeübte Gang der Behandlung der Erze ist der nachstehende. Die Erze werden der Pochwerks- und Kupferplatten-Amalgamation unterworfen. Die hierbei gewonnenen Abgänge werden auf Heerden (meist Frue vanners) verwaschen, um die goldhaltigen Pyrite auszuschneiden. Man erhält hierbei Pyritschliche und Abgänge (Tailings). Die Pyritschliche werden nach vorgängiger Röstung der Chloration unterworfen, um das Gold nach dem Plattner-Prozess zu gewinnen. Die Tailings werden dem Cyanid-Prozess unterworfen. Bei diesem Verfahren werden die Schlämme nur unvollkommen aus den Abgängen ausgeschieden und das in ihnen enthaltene Gold entzieht sich zum grössten Theile der Gewinnung.

Der neuere Gang der Behandlung besteht darin, die Abgänge der Pochwerke mit Hilfe von Spitzkasten in verschiedene Sorten von Sanden und in Schlämme zu zerlegen und aus sämmtlichen Producten (auch aus den pyrithaltigen Sanden) das Gold mit Hilfe von Cyanidlösung zu gewinnen.

Die Zerkleinerung der Erze geschieht durch Vorbrechen der Stücke auf Steinbrechern und darauf folgendes Pochen in californischen Pochwerken. Das Gewicht eines Pochstempels beträgt 476 bis 566 kg. Die

---

<sup>1)</sup> Les Mines d'or du Transvaal. Annales des Mines 1896. 1. Lfrg. S. 1. — Ingalls: The Mineral Industry 1895. — Begger: The Metallurgy of Gold on „the Rand“. Freiberg 1898.

Leistungsfähigkeit eines Pochstempels in 24 Stunden beträgt bei einem Siebe von 600 bis 900 Löchern pro Quadratzoll 4 bis 6 t Erz (1 t = 906 kg).

Die Pochtrübe wird auf Spitzkästen geleitet und in denselben in 3 Klassen, nämlich 1. Concentrates, 2. Sande (Tailings) und 3. Schlämme geschieden. Die Concentrates sind grobe Sande mit Pyrit gemengt und machen 10 % der gepochten Erze aus. Die Sande machen 65 % und die Schlämme 25 bis 30 % der gepochten Erze aus.

Das zuerst aus der Pochtrübe abgeschiedene Product sind die Concentrates. Die Abscheidung derselben geschieht mit Hülfe von kleinen Spitzkästen, bei welchen das Druckwasser von unten eingeführt wird. Sie bestehen, wie erwähnt, aus den in der Pochtrübe vorhanden gewesenen Kiesen und sonstigen Schwefelmetallen, sowie aus groben goldhaltigen Sanden. Die letzteren erleichtern die Laugung des Productes. Eine Scheidung der Concentrates von den Tailings ist erforderlich, weil die ersteren längere Zeit zur Entgoldung erfordern als die letzteren. Die Kiese der Concentrates enthalten das Gold an den Aussenflächen der Krystalle und in Rissen und Spalten derselben. Dieses Gold wird deshalb durch die Cyanidlauge aufgelöst. Die mit diesem Lösungsmittel behandelten Kiese zeigen unter dem Mikroskop die leeren Höhlen, aus welchen das Gold durch Auflösung entfernt ist. Der Goldgehalt der Concentrates beträgt 11,23 g per t.

Nach der Ausscheidung der Concentrates aus der Trübe erfolgt die Ausscheidung der Sande (Tailings) bzw. die Trennung derselben von einem Theile der Schlämme in einem grossen Spitzkasten ohne Unterwasser. Die Sande mit ungefähr der Hälfte der Schlämme sinken nach unten, während die andere Hälfte der Schlämme durch den Ueberfall des Spitzkastens fortgeführt wird. Das Gemisch von Sand und Schlamm wird in mit Filtern versehene Bottiche, die sogen. settling tanks geführt, in welchen sich die Sande absetzen und vollständig von den Schlämmen scheiden. Diese Absatzfässer, in welchen auch die erste Laugung der abgesetzten Sande mit Cyanidlösung stattfindet, sind dicht über dem Filter mit einem seitlichen Ausflussschlitz für die Schlämme versehen. Durch Einsetzen von 7 bis 10 cm hohen segmentförmigen Brettchen in Zwischenräumen von 1 bis 2 Stunden wird das Niveau der Flüssigkeit so gehalten, dass die Schlämme continuirlich abfliessen können. Da die abfliessende Schlammtrübe noch feine Sande enthält, so führt man sie in einen zweiten Spitzkasten und leitet die in demselben ausgeschiedenen Sande in das Hauptgerinne zurück. In der neuesten Zeit lässt man auch den ersten Spitzkasten ganz fortfallen und bewirkt so eine raschere Füllung des Bottichs. Zum Heben der Trübe auf die Bottiche dienen Schöpfräder (bis 15 m Durchmesser) sowie Plungerpumpen mit Wasserspülung. Centrifugalpumpen sollen die Einwirkung des scharfen Quarzsandes nur wenige Wochen aushalten können. Die Gerinne für die Leitung der Trübe bestehen aus

Holz und besitzen gewöhnlich einen doppelten Boden, so dass schadhafte Stücke schnell ersetzt werden können. Um ein gleichmässiges Absetzen der Sande im Bottich herbeizuführen, bedient man sich des Distributors von Butters. Derselbe stellt einen drehbaren Trichter dar, welcher an seinem unteren Ende mit wagerechten radialen Ansatzröhren von verschiedener Länge versehen ist. Dieselben werden durch die lebendige Kraft des Trübestromes in drehende Bewegung versetzt und lagern die Sande in concentrischen Kreisen ab.

Die Einrichtung eines Absatzbottichs ist aus den Figuren 687 und 688 ersichtlich. a ist der Vertheiler (distributor) von Butters, g der senkrechte Canal, in welchen die Schlämme abgelassen werden, S das Gerinne zur Abführung der Schlämme. W sind die Ablassöffnungen für die Sande. Das Filter ist nicht sichtbar.

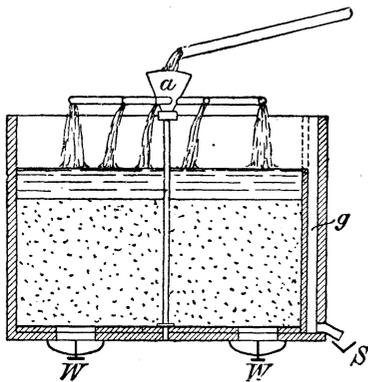


Fig. 687.

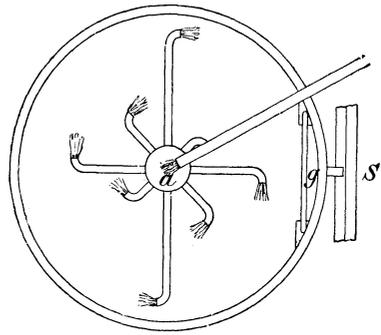


Fig. 688.

Die in den Absatzbottichen niedergeschlagenen Sande werden bei Anwendung des double treatment zuerst mit Cyanidlauge behandelt und dann in die eigentlichen Auslauebottiche übergeführt. Andernfalls werden sie direct in die Auslauebottiche eingelassen. Sie stehen im ersteren Falle immer, im zweiten am besten über den Auslauebottichen. Das double treatment erscheint, obwohl sich der Sand im Absatzbottich sehr dicht absetzt, so dass die Lauge nur langsam in denselben eindringen und auch die Luft nicht hinreichend zutreten kann, aus den oben angegebenen Gründen doch vortheilhaft.

Die Zahl der eigentlichen Laugebottiche muss ebenso gross sein wie die der Absatzbottiche. Sie müssen beide die gleiche Gewichtsmenge Sand fassen. Da aber der Sand in den Absatzbottichen dichter liegt, so können dieselben einen geringeren räumlichen Inhalt besitzen als die eigentlichen Laugebottiche. Erfahrungsmässig macht man den räumlichen Inhalt der Absatzbottiche pro t Sand = 6,37 cbm, den der Laugebottiche 7,64 cbm. Hierbei sind noch 0,3048 m Tiefe für das Filter und oben für die Lösung in Abzug zu bringen. Die zusammengehörigen Bottiche

werden in der oben angegebenen Weise direct übereinandergestellt. Die bildliche Darstellung einer Anlage für das double treatment ist in Figur 686 S. 1091 gegeben.

Die Schlämme aus den Spitzkasten sowohl wie aus den Absatzbottichen konnten bis vor Kurzem nicht auf Gold verarbeitet werden, weil sie sich nicht laugen liessen. Sie wurden deshalb für eine eventuelle spätere Verarbeitung in Dämmen angesammelt. Erst in der neuesten Zeit ist es gelungen 75 % ihres Goldgehaltes mit Cyankaliumlösung auszuziehen. Das Verfahren besteht in dem Umrühren der Schlämme mit verdünnter Cyanidlösung und in der Behandlung derselben mit Kalk, sowie in der Ausfällung des Goldes aus der Lauge durch den elektrischen Strom. Die Rand Central Ore Reduction Company und einige andere Werke verarbeiten die Schlämme in der Weise, dass sie die in einer grossen Spitzkasten-Anlage möglichst concentrirte Trübe so lange mit Cyanidlauge gemischt in Suspension erhalten, bis das Gold aus den einzelnen Erzpartikelchen ausgezogen ist und dann die letzteren mit Hülfe von Kalkmilch sich absetzen lassen. Die Erzpartikelchen werden während des Lösungsprozesses durch Rührwerke oder Centrifugalpumpen oder auch durch in die Flüssigkeit eingedrückte Gebläseluft in der Schwebe gehalten.

Auf den Werken der Robinson-Gesellschaft, wo noch mit Sanden vermengte Tailings verarbeitet werden, scheidet man die Sande in Spitzkasten aus und führt dann die mit Kalk versetzten Schlämme in ein mit Rührwerk versehenes Gefäss, in welchem sich verdünnte Cyankaliumlösung befindet. In demselben werden die Massen  $\frac{1}{4}$  Stunde lang aufgerührt und dann in ein zweites Gefäss geführt, in welchem sie mehrere Stunden hindurch mit Cyankaliumlösung umgerührt werden. Alsdann gelangen sie in mit Rührwerken versehene Absatzfässer (settling vats). In denselben lässt man den Schlamm sich absetzen und zieht dann gegen die Hälfte der Flüssigkeit ab; darauf setzt man verdünnte Cyanidlösung zu dem Schlamm, rührt um, lässt absetzen und zieht nun wieder die Hälfte der Flüssigkeit ab. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens wäscht man mit reinem Wasser aus. Man zieht auf diese Weise 75 % des Goldgehaltes der Schlämme aus.

Auf den Werken der Crownreef-Gesellschaft gelangen die frischen Schlämme in ein Gerinne, in welchem sie mit Kalk gemengt werden und dann in zwei hintereinander befindliche, nach unten pyramidenförmig zulaufende Absatzgefässe. In dem ersten setzt sich die grössere Menge der Schlämme, in dem zweiten der Rest ab. Das aus dem zweiten Gefässe abfliessende Wasser ist vollkommen klar. Die unteren Enden der Absatzgefässe stehen durch ein Rohr mit einer Centrifugalpumpe in Verbindung, welche die niedergesunkenen Schlämme in die Auslaugegefässe pumpt. Dieselben bestehen aus Eisenblech und besitzen einen Boden aus Cement. Der letztere ist concav und verjüngt sich zu einer Oeffnung, die gleichfalls mit einer Centrifugalpumpe in Verbindung steht. Die Auslaugegefässe

besitzen in verschiedenen Höhen verschliessbare Oeffnungen, durch welche man nach dem Absetzen der Schlämme das darüber stehende Wasser ablässt. Nach der Entfernung des Wassers setzt man Cyanidlösung (mit 0,1 % Cyankalium) zu den Schlämmen und bringt die Masse in lebhafte Bewegung, indem man sie mit Hülfe der Centrifugalpumpe am Boden des Gefässes austreten lässt und dann durch ein dreitheiliges Rohr in drei Strahlen wieder in das Gefäss (in  $\frac{2}{3}$  m Höhe über dem Boden) einführt. Nach längerem Umrühren lässt man absetzen und zieht dann durch die gedachten seitlichen Oeffnungen (deren gegen 10 vorhanden sind)  $\frac{7}{8}$  der über den Schlämmen befindlichen Flüssigkeit ab.

Die Cyankaliumlösung wird in die Auslaugegefässe gleichfalls mit Hülfe der Centrifugalpumpen eingeführt. Diese liegen so tief, dass ihnen die zu hebenden Massen von selbst zufließen. Sie wirken deshalb nicht saugend, sondern nur drückend. Die schematische Darstellung der Anordnung der Apparate der Anlage ist aus Figur 689 ersichtlich. Die Schlämme werden, nachdem sie aus dem Absatzbottich für Sande a ausgetreten sind, auf dem Wege nach dem Schlamm-Absatzgefässe bei b mit Kalk gemengt und gelangen zuerst in das kleinere Absatzgefäss c und dann in das grössere Gefäss d. Aus diesen Gefässen werden sie durch das Rohr f der Centrifugalpumpe e zugeführt, die sie durch das Rohr g in das Auslaugegefäss k drückt. Um mit der Cyanidlösung in innigste Berührung zu kommen, fliessen sie durch das Rohr i nach der Centrifugalpumpe e zurück und werden durch sie, in 3 Rohre vertheilt, bei s in das Auslaugegefäss zurückgeführt. Die Cyanidlösung wird aus dem Sammelgefässe p mit Hülfe der Centrifugalpumpe q durch das Rohr l in das Auslaugegefäss geschafft. Die Goldlösung lässt man nach dem Absetzen der Schlämme durch seitliche Oeffnungen des Gefässes in den senkrechten Canal m treten, aus dem sie zuerst in das Sammelgefäss n und dann in das Fällgefäss o geleitet wird. Nachdem in dem letzteren das Gold durch den elektrischen Strom ausgefällt ist, führt man die goldfreie Cyanidlösung in

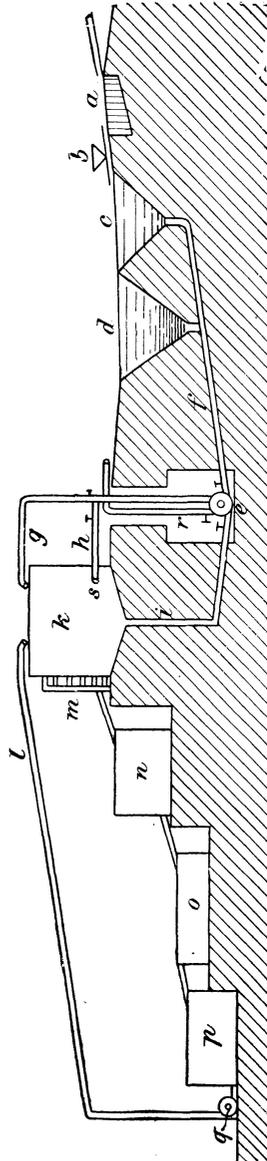


Fig. 689.

das Sammelgefäß p, von wo aus sie wieder in den Kreislauf eintritt. Die ausgelaugten Schlämme werden mit Hülfe der Centrifugalpumpe e durch das Rohr r abgetragen.

Das Goldausbringen am Witwatersrand wird zu 70 bis 80 % angegeben.

In Kalgoorlie in West-Australien<sup>1)</sup> sucht man wegen Wassermangel die Gewinnung des Goldes aus Schlämmen durch Ausziehen desselben mit Cyanidlauge in Filterpressen zu bewirken. Ein Auslaugen der Schlämme allein hatte den Nachtheil, dass die Flüssigkeit in der Filterpresse den Weg des geringsten Widerstandes nahm und den grösseren Theil der Schlämme intact liess. Es erschien daher im Interesse einer gleichmässigen Auslaugung geboten, die Schlämme vor der Einführung derselben in die Filterpresse mit Sand zu mischen. Nun erfordert aber der Sand zum Auflösen des Goldgehaltes desselben eine viel längere Einwirkung der Cyanidlauge als der Schlamm. Infolgedessen ist eine vollständige Auslaugung des Goldgehaltes der Sande nicht zu erzielen. Die aus der Filterpresse herausgenommenen Kuchen bestehen aus von ihrem Goldgehalte befreiten Schlämmen und aus nur theilweise entgoldetem Sand.

Eine andere in Westaustralien angewendete Methode besteht darin, die Schlämme nebst der erforderlichen Menge von Sand schon vor der Einführung in die Filterpresse mit Cyankaliumlauge zu behandeln und nach der Ausziehung des Goldes aus Schlamm und Sand die Trennung von Rückständen und Flüssigkeit sowie das Auswaschen in der Filterpresse vorzunehmen.

Obwohl diese Methode der erstgedachten vorzuziehen ist, so hat sie doch den Nachtheil, dass das Gold aus den Sanden nicht vollständig ausgezogen wird.

Auf Hannan's Brownhill-Grube<sup>2)</sup> bei Boulder wird das Erz trocken zerkleinert und dann durch einen pneumatischen Scheider in Sand und Schlamm zerlegt. Der Sand wird in der nämlichen Weise wie oben beschrieben ausgelaugt. Der Schlamm wird in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe 6 Stunden lang mit einer 0,3 % Cyanid enthaltenden Lauge umgerührt und dann als dünner Schlamm in eine Filterpresse gedrückt. Die in derselben verbleibenden Kuchen werden durch Wasser ausgewaschen. Das Einführen der Schlämme in die Presse, das Laugen, das Auswaschen und das Entleeren der Presse erfordert  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden. Das Einführen der Schlämme in die Presse geschieht durch Pressluft bei einem Drucke von 60 bis 80 Pfund auf den Quadratzoll. Die abfiltrirte Flüssigkeit fliesst in einem ununterbrochenen Strom in die Fällgefässe, in welchen das Gold durch Zink niedergeschlagen wird. Jede Filterpresse hat 20 Kammern, in welchen der Schlamm zu Kuchen von 28 Quadratzoll Seitenfläche und 3 Zoll Stärke geformt wird.

---

<sup>1)</sup> The Engin. and Min. Journ. v. 1. April 1899.

<sup>2)</sup> The Mineral Industry 1899, p. 329.

Die gepressten Kuchen halten noch 20% Feuchtigkeit zurück. Die zur Bildung von dünnem Schlamm erforderliche Menge von Lauge beträgt das Doppelte des Gewichtes der trockenen Erze<sup>1)</sup>.

Auf den Lake View Consols in West-Australien wurden in der Filterpresse aus den Schlämmen 85% des Goldgehaltes ausgelaugt. Der Goldgehalt der Schlämme betrug 2,794 Unzen.

Die Kosten<sup>2)</sup> des Filtrirens mit Filterpressen sind hoch. Die niedrigsten der bis jetzt aufgewendeten Kosten der Behandlung je eines Gemisches von Sanden und Schlämmen in der gedachten Art belaufen sich auf 1,55 Dollars per t. Auf Brownhill betragen die Kosten der Behandlung der Schlämme in der beschriebenen Art 1,92 bis 2,40 Dollars per t, auf den Lake View Consols 10 sh 8,4 d per t. Im Transvaal kostet die Behandlung der Schlämme in der oben beschriebenen Art 54 bis 72 c. per t, wobei aus den Schlämmen mit 3 dwts Goldgehalt 87,5% desselben ausgezogen wurden.

Ueber die Behandlung der Schlämme zu Croydon, Queensland, zu Yalwal und zu Lucknow, Neu-Süd-Wales, in Neu-Seeland sowie über Rand's Prozess der Behandlung der Schlämme siehe *The Mineral Industry* 1900, p. 314 u. ff.

Auf den Werken der Metallic Extraction Company bei Cyanide im Staate Colorado, U. S. A., steht das Cyanid-Verfahren für Tellurgolderze in Anwendung<sup>3)</sup>. Die Erze sind veränderter Andesit, Granit oder Phonolith, welche Pyrit, Calaverit und Sylvanit eingesprengt enthalten. In der Nähe der Oberfläche ist das Tellur oxydirt und das Gold von seinem Tellurgehalte befreit. Der Pyrit enthält Gold nur in geringer Menge. Das Verfahren besteht nun darin, die zersetzten Telluride direct, die unzersetzten Erze nach vorgängiger Röstung mit Cyankaliumlösung auszulaugen und aus der Lauge das Gold durch Zink auszufällen. Das Erz wird zuerst durch Steinbrecher vorgebrochen und dann in Röhren-Trockenöfen getrocknet. Diese Röhren bestehen aus je 4 zusammengelegten Stahlrohren, welche mit feuerfesten Ziegeln ausgefütert sind, je 0,457 m Durchmesser besitzen, geneigt liegen und an beiden Enden durch gemeinsame Cylinder mit der Feuerung bzw. dem Fuchse verbunden sind. Diese Röhren rotiren als ein einziger Cylinder. Das Erz wird in denselben auf 300° F. erhitzt. Die Leistung eines derartigen Röhrenofens ist 180 bis 200 t täglich. Das getrocknete Erz passirt nun mehrere Walzenpaare und gelangt dann zur Röstung. Zur Zeit überwiegen die unzersetzten Telluride derartig, dass sämmtliches Erz geröstet wird. Der Schwefelgehalt desselben beträgt 2% und wird bis auf 0,1% abgeröstet. Zu Ende der Röstung ist eine hohe Temperatur zur Zersetzung der gebildeten

<sup>1)</sup> Im Transvaal sind 8 bis 10 t Flüssigkeit für 1 t Schlamm erforderlich.

<sup>2)</sup> *The Mineral Industry* 1899, p. 329.

<sup>3)</sup> *The Mineral Industry* 1898, p. 368.

Sulfate erforderlich, weil dieselben andernfalls nachtheilig bei der Laugung wirken.

Man erreicht die vollständige Zersetzung der Sulfate durch Anwendung von Röhrenröstöfen von ähnlicher Einrichtung wie die Trockenöfen. Diese Oefen bestehen aus zusammengelegten starken Stahlröhren mit einem Futter aus feuerfesten Steinen, deren Länge je 8,839 m und deren Durchmesser i. L. nach der Einbringung des Futters 0,635 m beträgt. Mit der Feuerung bzw. dem Fuchs sind sie durch gemeinsame Hauben verbunden. Das geröstete Erz wird ununterbrochen durch eine Reihe von Oeffnungen an der Peripherie der mit der Feuerung verbundenen Haube in darunter befindliche Wagen ausgetragen. Durch ein die sämtlichen Oeffnungen (bis auf die beiden über dem Erztrichter befindlichen) umgebendes Eisenband wird das Entweichen der Flamme aus denselben verhütet. Die Feuerbüchse ist aus Stahlplatten hergestellt und auf Räder gestellt. Ein solcher Ofen macht in 4,8 Minuten eine Umdrehung und setzt in 24 Stunden 48 t Erze durch, wobei der Schwefelgehalt bis auf 0,1% heruntergeht. Das Rotiren des Ofens wird durch Frictionsräder bewirkt. Das Erz bleibt nur drei Stunden im Ofen. Während der ersten beiden Stunden wird es auf dunkle Rothglut gebracht. Zu Ende der dritten Stunde gelangt es auf helle Rothglut. Bei der kurzen Zeit, welche das Erz im Ofen verweilt, soll der Verlust an Gold während der Röstung sehr gering sein. Das Auslaugen des Röstgutes geschieht in Bottichen aus Stahlblech von 15,2 m Durchmesser, welche 450 bis 500 t Erz aufnehmen. Sulfate von Aluminium und Magnesium müssen durch eine gute Röstung zerstört werden, weil andernfalls an der Luft sowohl als beim Zusammenmischen der Laugen mit alkalischen Laugen die Hydroxyde der betreffenden Metalle ausgefällt werden und das Zink in den Fällgefäßen mit einer filzigen Decke bekleiden und dadurch unwirksam machen. Die Laugen halten 0,05 bis 0,5% Cyankalium. Aus dem Röstgute werden 95,1% des Goldgehaltes ausgezogen.

Ueber die Anwendung des Cyanid-Verfahrens in Neu-Seeland siehe *The Engin. and Min. Journal* v. 12. Novbr. 1898, S. 575, auf den Werken der Atacama Mineral Comp. zu Taltal in Chile s. *Transact. of the Americ. Institute of Min. Engin. California Meeting*; Septbr. 1899.

Auf der Golden Gate Mill bei Mercur, Utah<sup>1)</sup>, werden die Erze, welche als oxydische, gemischte und geschwefelte Erze zur Verfügung stehen, durch Walzen trocken zerkleinert. Die oxydischen Erze passiren Maschen von 0,375 Zoll Weite, die gemischten Erze solche von 0,25 Zoll und die geschwefelten Erze solche von 0,125 Zoll Weite. Die gemischten Erze werden in einem Wethey-Ofen (siehe Kupfer) von 100 Fuss Länge und 12 Fuss Weite i. L. geröstet. Ein derartiger Ofen setzt in 24 Stunden 145 t Erz bei einem Verbrauch von 8 t Kohle durch. Die geschwefelten

<sup>1)</sup> *The Mineral Industry 1900. Cap. Gold and Silver.*

Erze enthalten 2 bis 5% Schwefel und 0,95 bis 2,5% Arsen. Sie werden in lang gestreckten Oefen mit maschinell bewegten Krählen (Jacklings straight lined furnace) geröstet. In 24 Stunden werden in einem Ofen 70 t Erz mit 7 t Kohlen abgeröstet. Die oxydischen Erze bedürfen keiner Röstung. Die Laugegefäße bestehen aus Stahl, besitzen  $50 \times 25 \times 5$  Fuss Inhalt und fassen je 60 t Erze. Durch 10 Oeffnungen von je 2 Zoll Durchmesser im falschen Boden der Kästen führt man zuerst starke Lauge von 0,4% Cyankaliumgehalt ein. In 8 Stunden ist die Erzmasse mit der Flüssigkeit gesättigt, worauf man sie 16 Stunden stehen lässt. Alsdann leitet man Lauge von gleicher Stärke von oben auf das Erz und lässt sie durch die gedachten Oeffnungen im falschen Boden, durch welche die erste Lauge eingeführt wurde, abfließen. Nach 24stündigem Laugen mit starker Lösung laugt man mit einer Lösung von 0,3% Cyankalium und dann mit Wasser. In der Stunde soll die Flüssigkeit die Masse 1 Zoll hoch durchdringen. Die Menge der Flüssigkeit soll 2 t pro t Erz betragen. Die Lauge fließt in Sammelbehälter von 20 Fuss Durchmesser und 12 Fuss Tiefe und wird aus denselben in die Fällgefäße gepumpt.

Wie schon erwähnt, wird bei der Vereinigung der Amalgamation mit dem Cyanid-Prozess das Erz zuerst mit Quecksilber und dann mit Cyankaliumlauge behandelt. Nur ausnahmsweise wird umgekehrt verfahren, indem man die Erze zuerst mit Cyankaliumlauge behandelt und dann die Amalgamation folgen lässt. Das ist z. B. der Fall auf der Clark Mill bei Rochester Montana, wo aus den dem Cyanid-Verfahren unterworfenen Erzen vor der Amalgamation noch Bleiglanzschliche durch Verwaschen ausgeschieden werden. Auch auf der Australian Mine in West-Australien fand ein ähnliches Verfahren statt. Die Erze wurden nach der Zerkleinerung in Kugelmühlen mit Cyankaliumlauge behandelt und dann in Huntington-Mühlen und auf Kupferplatten der Amalgamation unterworfen. Da man indess durch den Cyanid-Prozess später 95% des Goldgehaltes der Erze auszog, so sah man von einer nachträglichen Anwendung der Amalgamation ab<sup>1)</sup>.

### Die Ausfällung des Goldes.

Die Ausfällung des Goldes aus den Cyanidlösungen hat man bis jetzt am vortheilhaftesten durch Zink, durch mit einer Bleihaut überzogenes Zink und durch den elektrischen Strom bewirkt. Eine Reihe anderer vorgeschlagener Fällungsmittel ist nicht zur definitiven Anwendung gelangt.

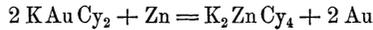
Die Ausfällung des Goldes aus den Laugen ist der schwächste Theil des Cyanid-Prozesses, da aus verdünnten Lösungen das Gold weder durch Zink noch durch den elektrischen Strom vollkommen ausgefällt wird.

---

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1900. Gold and Silver.

## Die Ausfällung des Goldes durch Zink.

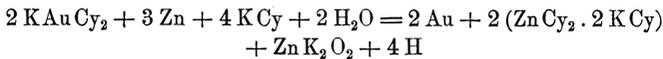
Es ist fraglich, ob die Ausfällung des Goldes nach der Gleichung:



erfolgt, weil der Zinkverbrauch ganz erheblich grösser ist, als die theoretisch erforderliche Menge. Nach der Theorie lassen sich mit 1 G.-Th. Zink 6,2 G.-Th. Gold ausfällen, in Wirklichkeit dagegen fällt 1 G.-Th. Zink nur  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{15}$  G.-Th. Gold, also 30 bis 90 Mal weniger als die Theorie angiebt.

Nach Christy<sup>1)</sup> dürfte die Fällung bei Abwesenheit von freiem Kaliumcyanid nach der Gleichung:

$4 \text{KAuCy}_2 + 4 \text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ZnCy}_2 + \text{ZnCy}_2 \cdot 2 \text{KCy} + \text{ZnK}_2\text{O}_2 + 4 \text{H} + 4 \text{Au}$   
und bei Anwesenheit von freiem Kaliumcyanid nach der Gleichung:

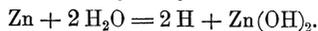


verlaufen.

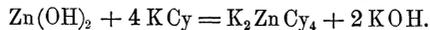
Es würden dann nach der Theorie in Abwesenheit von freiem Kaliumcyanid und Aetzkali 1 G.-Th. Zink 3,1 G.-Th. Gold ausfällen und bei einem mässigen Ueberschusse an freiem Kaliumcyanid 1 G.-Th. Zink 2,06 G.-Th. Gold.

Die Ursachen des Mehrverbrauches an Zink sind: 1. die Auflösung von Zink durch freies Alkali als Zinkat; 2. die Auflösung von Zink durch überschüssiges Kaliumcyanid; 3. die Verwandlung eines Theiles des Zinks in Zinkhydroxyd.

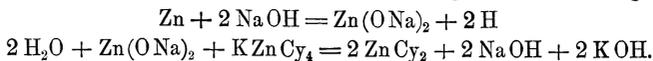
Nach Butters und Chennell entsteht in Folge der Berührung des Zinks mit dem niedergeschlagenen Golde ein elektrischer Strom, welcher das Wasser zersetzt. Das Zink wird durch den ausgeschiedenen Sauerstoff oxydirt. Es entsteht Zinkhydroxyd nach der Gleichung:



Das Zinkhydroxyd wird durch das Cyankalium unter Ausscheidung von Kaliumhydroxyd aufgelöst nach der Gleichung:



In der Lösung enthaltene kaustische Alkalien verwandeln einen Theil des Zinks unter Entbindung von Wasserstoff in eine Zinkoxyd-Alkali-Verbindung, welche aus der Kalium-Zink-Cyanlösung das einfache Zinkcyanid als weissen Niederschlag ausfällt. Dieser Vorgang erfolgt bei Anwesenheit von kaustischem Natron nach den folgenden Gleichungen:



Durch diese Reactionen wird die Anhäufung von Zink in der Flüssigkeit beschränkt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Massachusetts Inst., Technology quarterly. December 1897. Berg- und Hüttenm. Ztg. 1898, p. 246.

<sup>2)</sup> The Engin. and Min. Journal 1892, p. 416.

Das Kalium-Zink-Cyanid löst das Gold nicht auf. Da es bis jetzt nicht möglich gewesen ist, das Cyankalium aus dieser Verbindung mit Vortheil zu regeneriren, so ist das in derselben enthaltene Cyankalium für die Goldgewinnung verloren.

Als Fällungsmittel verwendet man blanke Drehspähne von Zink, welche auf Drehbänken aus cylindrischen Stössen von Zinkplatten hergestellt werden. Zinkgranalien und Zinkbleche bieten zu wenig Oberfläche dar, während Zinkstaub und Zink-Amalgam zwar hinreichende Oberfläche besitzen, sich aber leicht verstopfen, wenn das Durchfließen der Laugen unterbrochen wird. Zinkstaub findet vereinzelt Anwendung. Das Zink muss frei von Arsen und Antimon sein, weil diese Körper in das Gold übergehen.

Die Zinkdrehspähne stellt man, um eine Oxydation der Oberfläche derselben zu verhüten, unmittelbar vor dem Gebrauche derselben her.

Die Fällgefässe stehen in Schuppen (im Transvaal aus Holz oder Wellblech). Ihre Lage ist derartig gewählt, dass die Lauge aus den Bottichen durch natürlichen Fall in die Fällgefässe und aus den letzteren in Sammelbehälter fließen kann. Die Fällgefässe sind für continuirlichen Betrieb eingerichtet und stellen Kasten dar, welche durch senkrechte Zwischenwände in eine Reihe von Abtheilungen getheilt sind. Nur vereinzelt werden Bottiche angewendet. Die Abtheilungen der Fällkästen werden von der Lauge nacheinander in auf- und absteigender Richtung durchflossen.

Die Fällkästen bestehen aus Holz und besitzen gewöhnlich 7,2 m Länge, 0,9 m Weite und 68 bis 75 cm Tiefe. Das Holz hat  $22 \times 4$  cm Querschnitt. Die einzelnen Abtheilungen der Kästen macht man 38 bis 55 cm lang. In jeder Abtheilung des Fällkastens wird ein horizontales Sieb von 0,0031 bis 0,0063 m Lochweite angebracht, auf welches die Zinkspähne gelegt werden. Das Zink zerfällt allmählich zu Pulver und gelangt mit dem niedergeschlagenen Golde durch die Löcher des Siebes auf den Boden des Fällkastens.

Die Menge des in einen Fällkasten eingesetzten Zinks beträgt 225 kg. Dasselbe wird wöchentlich mindestens einmal ersetzt. Zu diesem Zwecke wird das noch unzersetzte Zink der hinteren Abtheilungen in die vorderen Abtheilungen eingesetzt, während das frische Zink in die hinteren Abtheilungen gefüllt wird.

(Auf der Anlage der Witwatersrand Gold Mining Co. in Transvaal sind anstatt der Kästen Bottiche von 5 Fuss Durchmesser i. L. und 3 Fuss Tiefe vorhanden. Die Flüssigkeit soll in denselben das Zink gleichmässiger durchdringen als in den Kästen<sup>1</sup>).

---

<sup>1</sup>) Caldecott. Journ. of the Chemic. and Metallurgical Society of South Africa. Novbr. 2. 1899.

Auf den Robinson-Werken sind Fällkästen mit geneigtem Boden von 6 m Länge, 0,6 m Breite und 0,6 m mittlerer Tiefe vorhanden. Dieselben sind in 10 Abtheilungen von je 0,55 m Länge getheilt. Die erste Abtheilung dient zum Klären der goldhaltigen Laugen. Die 7 folgenden Abtheilungen werden mit je 36,35 l Zinkspähnen im ungefähren Gewichte von 18 kg besetzt. Die beiden letzten Abtheilungen dienen zum Auffangen von Goldtheilchen, welche durch die austretende Lauge mitgerissen worden sind.

Die starken und schwachen Goldlaugen werden in getrennte Systeme von Fällkästen geleitet und nach dem Niederschlagen des Goldes aus denselben in getrennten Sammelbehältern aufgefangen. Aus den letzteren werden sie in die Lösebotte zurückgepumpt.

Die goldhaltigen Laugen lässt man langsam über die Zinkspähne fließen, durch welche das Gold als schwarzer Schlamm ausgefällt wird. Ausser dem Gold werden auch Silber und die in die Cyankaliumlösung übergegangenen unedlen Metalle, soweit die letzteren elektronegativer sind als das Zink, durch das letztere niedergeschlagen.

Der Gehalt der austretenden Laugen an Cyankalium ist in Folge der oben dargelegten Reactionen bei weitem geringer als der Gehalt der in die Fällgefässe eintretenden Laugen.

Der Goldniederschlag wird monatlich einmal bis dreimal aus den Fällgefässen entfernt. Zu diesem Zwecke werden zuerst die Siebkästen mit den noch nicht aufgelösten Zinkspähnen ausgehoben, alsdann lässt man den in den Fällkästen zurückgebliebenen Goldschlamm sich absetzen und zieht die über demselben stehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab. Die zurückbleibende schlammige Masse wird in ein Sieb von 40 Maschen auf 0,0254 m Länge eingesetzt und mit einem Stock, dessen Ende aus Kautschuck besteht, umgerührt. Die Flüssigkeit, das Gold und ein Theil feines Zink werden hierbei durch das Sieb hindurchgedrückt, während der grösste Theil des Zinks auf demselben zurückbleibt. Das letztere wird über dem Zink in den ersten Abtheilungen der Fällkästen ausgebreitet. Der Zinkverbrauch pro t Tailings wird in Transvaal zu 60 g angegeben.

Der Goldschlamm besteht aus fein vertheiltem Gold und Silber, aus grösseren Mengen von Zink, ferner aus Blei, Zinn, Kupfer, Antimon, Arsen, organischen Stoffen und sonstigen Verunreinigungen des Zinks und der Erze.

Im Durchschnitte enthält dieser Niederschlag:

Gold und Silber	5 bis 50 %
Zink	30 bis 60 %
Blei	10 %
Kohle	10 %

Derselbe wird gut ausgewaschen und dann zur Entfernung des Waschwassers und der Reste von Lauge in einem Sack mit Hilfe eines

Knebels ausgepresst oder in einem kleinen Filterbottich mit Druckluft behandelt oder in eine Filterpresse gedrückt.

Die beste Art der Entfernung des Zinks aus dem Niederschlage ist die Auflösung desselben durch Salzsäure. Da der Preis derselben in den Goldländern gewöhnlich sehr hoch ist, so benutzt man auf 25° B. verdünnte Schwefelsäure. Als Lösegefäß dient ein mit Rührwerk versehener Holzbottich. Zur Erhöhung der Temperatur führt man Wasserdampf ein. Durch Zusatz von einigen kg Salpeter oder besser noch von Natrium-superoxyd lässt sich die Lösung beschleunigen. Sobald Zinksulfat auszukrystallisiren beginnt, muss Wasser zugefügt werden. Auf 1 lbs. (453 g) Goldschlamm werden je nach der Zusammensetzung desselben 110 bis 220 g Säure verbraucht. Nach beendigter Lösung des Zinks wird das Gefäß mit Wasser gefüllt, worauf durch Zusatz von Kalk die noch in Suspension befindlichen Goldtheilchen niedergeschlagen werden. Der Goldabsatz wird gut ausgewaschen, getrocknet und dann in Graphittiegeln im Windofen verschmolzen.

Das auf der Treasury Mine in Transvaal angewendete Verfahren von Legget der Behandlung des Goldschlammes mit Schwefelsäure ist das nachstehende<sup>1)</sup>. Der Goldniederschlag wird aus dem Fällkasten in einen Holzbottich gebracht, welcher ein Sieb enthält. Auf dem letzteren bleiben die gröbereren Zinkspähne liegen, während die Schlämme mit dem feineren Zink und der an denselben anhängenden Flüssigkeit, sowie mit dem Waschwasser vom Auswaschen der auf dem Siebe liegenden Zinkspähne in den unteren Theil des Bottichs gelangen. Die Flüssigkeit wird in eine Filterpresse gedrückt, in welcher die Schlammtheile der ersteren zurückbleiben. Der auf dem Boden des Bottichs zurückgebliebene steife Schlamm wird zur Entfernung des Zinks mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Die hierbei entwickelten Gase werden durch eine mit Abzugsrohr versehene, auf den Bottich aufgesetzte Haube abgeleitet. Die Schwefelsäure wird eimerweise so lange zugesetzt, bis das gesammte Zink in Lösung gegangen und die letztere nahezu neutral geworden ist. Als dann wird nach Abnahme der Haube unter fortwährendem Umrühren der Massen mit einer hölzernen Schaufel kochendes Wasser zugesetzt, bis der Bottich gefüllt ist. Durch einen Kautschuckschlauch wird die heisse schlammige Masse in eine Filterpresse geführt, in welcher der Schlamm zurückbleibt.

Man lässt so lange kochendes Wasser in den Bottich nachfließen und rührt die Massen so lange um, bis die Filterpresse den gesammten Inhalt desselben aufgenommen hat. Dann folgt noch ein Ueberschuss von heissem Wasser, um die Schlammkuchen in der Filterpresse auszuwaschen. Durch das heisse Wasser, welches mit einem Druck von 60 bis 80 lbs. auf den Quadratzoll durch die Presse geführt wird, werden die letzten

<sup>1)</sup> The Engin. and Min. Journ. 29. Mai 1897.

Antheile von Zinksulfat aus dem Schlamm entfernt. Nach dem Abstellen des Wassers kann man zur Entfernung eines Theiles der Feuchtigkeit aus dem Schlammkuchen Luft durch die Presse führen. Die aus der Presse genommenen Kuchen werden in einem Muffelofen getrocknet und dann geschmolzen. Das gewonnene Gold enthielt 750,3 Unzen Feingold und 92,9 Unzen Feinsilber. Auf 108 Gew.-Th. getrockneter Schlämme wurden 234 Gew.-Th. concentrirter Schwefelsäure verbraucht. Der Goldverlust betrug unter 0,1%. Als Vortheil des Verfahrens werden die vollständige Entfernung des Zinks aus dem Goldschlamm durch Behandeln desselben mit Schwefelsäure und Auswaschen des Zinksulfats mit heissem Wasser unter Druck, sowie geringe Verluste beim Trocknen des Staubes und die Erzeugung einer reinen Schlacke angegeben.

Das Ausfällen des Goldes durch Zinkstaub steht auf der Golden Gate Mine bei Mercur, Utah in Anwendung<sup>1)</sup>. Die Fällbottiche besitzen je 14 Fuss Durchmesser und 8 Fuss Tiefe. Der Zinkstaub wird durch in die Flüssigkeit eingeführte Druckluft umgerührt. Der Zinkstaub wird portionenweise zugesetzt. Um die Lauge alkalisch zu erhalten, wird zeitweise Cyankalium zu derselben zugesetzt. Flüssigkeit und Niederschlag werden in Filterpressen von einander getrennt. Auf 1 t Erz werden 0,4 lbs. Zink verbraucht. Der Niederschlag wird durch Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure auf 60% Goldgehalt gebracht. Er wird dann nochmals in einer Filterpresse von der anhaftenden Flüssigkeit getrennt, darauf in einem Muffelofen getrocknet und dann nach vorgängiger Zerkleinerung in einem Graphittiegel mit einem aus 1 Th. Pottasche, 2 Th. Soda und 2 Th. Boraxglas bestehenden Flussmittel geschmolzen. Der erhaltene Goldkönig hat einen Feingehalt von 950.

In der allerneuesten Zeit ist auf der Crown-Deep-Anlage bei Johannesburg (Transvaal) das Ausfällen des Goldes durch mit einem Blei-Ueberzuge versehenes Zink nach dem Verfahren von Carter und W. K. Betty eingeführt worden<sup>2)</sup>. Das Verfahren hat den Vortheil einer energischen Entwicklung von Wasserstoff, wie sie für die Fällung des Goldes aus sehr verdünnten Lösungen erforderlich ist. Auch wird durch das Blei kein Kupfer niedergeschlagen. Der Blei-Ueberzug wird durch Eintauchen von Zinkspähnen in eine Lösung von essigsäurem Blei hergestellt. Man lässt die Zinkspähne so lange in einer Bleiacetatlösung von 10% Stärke liegen, bis sie eine dunkle Farbe aufweisen. Dieselben müssen nach dieser Vorbereitung so schnell wie möglich in die Goldlösung gebracht und mit derselben bedeckt gehalten werden, da die Luft einen nachtheiligen Einfluss auf dieselben ausübt. Der Fäll-Apparat ist ein 40 Fuss langer, 6 Fuss breiter und 5 Fuss tiefer, in neun Abtheilungen getheilter Kasten, durch welchen in der Stunde 15 t möglichst geklärte Goldlösung hindurch-

---

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1900. Abhandlung von Janin.

<sup>2)</sup> The Mineral Industry 1899, S. 332.

geführt werden. Eine wesentliche Bedingung für das Gelingen des Processes ist die Zufügung von frischem Cyanid zu der Lösung. Während der ersten 4 oder 5 Tage geht die Fällung sehr energisch von Statten. Nach 10 oder 11 Tagen hört dieselbe in den ersten Abtheilungen der Fällkasten auf und das Zink steigt an die Oberfläche der Flüssigkeit. Dasselbe wird entfernt und durch frisches in der gedachten Weise vorbereitetes Zink ersetzt. Das erstere dient noch als Niederschlagsmittel für starke Goldlösungen vom Auslaugen der sandigen Erztheile. Das niedergeschlagene Gold enthält ausser Zink eine verhältnissmässig grosse Menge von Blei. Eine von Carter untersuchte Probe enthielt 23% Blei. Der mit Borax, Salpeter, Sand und Soda geschmolzene Goldniederschlag hatte einen Feingehalt von 876 Tausendtheilen.

Nach Carter betragen die Kosten bei der Behandlung von Schlämmen 5,85 d per t Schlamm, nämlich 4,05 d für Cyanid, 0,66 d für Zinkspähne, 0,61 d für Schwefelsäure, 0,31 d für Kraft und 0,22 d für Bleiacetat. Die aus dem Fällkasten austretende Flüssigkeit enthielt gegen 2 grains Gold per t.

Das Verfahren soll 1894 J. S. Mac Arthur in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika patentirt worden sein. Auch soll dasselbe früher im Lydenburg-District angewendet worden sein.

Die Anwendung von Zink als Fällungsmittel hat den Nachtheil, dass das Cyankalium aus dem Kalium-Zink-Cyanid nicht regenerirt werden kann, dass man gezwungen ist, sich dieses letzteren Körpers von Zeit zu Zeit zu entledigen, was bei den giftigen Eigenschaften desselben misslich ist, dass das Zink bei der Fällung zu anderweitigen Verlusten an Cyankalium Anlass giebt, dass der Zinkverbrauch bei der Fällung ein sehr grosser ist, dass das Zink nur in der Form von blanken Drehspähnen angewendet werden kann, welche auf den Werken selbst unmittelbar vor dem Gebrauche hergestellt werden müssen, und dass der zinkhaltige Goldniederschlag nur schwierig und mit erheblichen Goldverlusten auf Gold verarbeitet werden kann.

### **Die Ausfällung des Goldes aus der Cyanidlösung mit Hilfe des elektrischen Stroms.**

Dieses Verfahren ist durch die Gesellschaft Siemens & Halske ausgearbeitet und zuerst im Transvaal eingeführt worden, wo es in Folge seiner Vortheile gegenüber der Ausfällung des Goldes durch Zink eine grosse Bedeutung erlangt hat. Dasselbe besteht im Niederschlagen des Goldes aus verdünnten Cyanidlösungen durch den elektrischen Strom auf Bleikathoden, im Einschmelzen der mit Gold beladenen Kathoden auf Gold-Blei und im Abtreiben des Bleis vom Golde. Dasselbe hat die Vortheile der Anwendbarkeit verdünnter Lösungen und in Folge dessen geringer Verluste an Cyankalium sowie der Anwendbarkeit bei kalkhaltigen

Lösungen. Dabei lässt sich das auf Bleikathoden niedergeschlagene Gold leichter gewinnen und ist reiner als das durch Zink niedergeschlagene und mit diesem Metall gemengte Gold.

Als Anoden dienen Eisen- oder Stahlbleche. Der chemische Vorgang besteht darin, dass das Doppelsalz durch den Strom so zersetzt wird, dass das Gold an der Kathode ausgeschieden wird, Kalium bzw. Natrium aber als Hydrat in Lösung geht. Das Cyan geht zur Anode und bildet mit dem Eisen Berliner Blau.

Christy führt als Nachteile des Verfahrens an, dass alles Cyan, welches sich mit dem Eisen verbindet, verloren geht, dass die zu verwendenden verdünnten Lösungen einen sehr hohen spezifischen Widerstand besitzen, dass unter gewissen Umständen das Gold nicht allein auf der Kathode, sondern auch auf der Anode niedergeschlagen wird und dass ausserdem ein goldhaltiger Niederschlag im Elektrolyten gebildet wird. Nach demselben scheint es, dass der Strom das Salz  $K Au Cy_2$  nicht in  $K$ ,  $Au + 2 Cy$  zerlegt, sondern dass  $K$  allein an die Kathode und  $Au Cy_2$  als Säureradical zur Anode geht. Die an der Kathode auftretende Ablagerung von Gold schreibt er dem metallischen Kalium zu, welches das Gold aus der benachbarten Lösung reducirt. Durch grosse Stromdichte und lange Behandlung soll endlich alles Gold an der Kathode ausgeschieden werden.

Christy giebt aber selbst zu, dass die Schwierigkeiten des Verfahrens durch die technischen Einrichtungen des Siemens & Halske-Prozesses überwunden werden. Die aus der grossen Verdünnung der Lösung erwachsenen Schwierigkeiten hat man durch Vergrösserung der Kathodenoberfläche und durch lebhafte Laugenbewegung beseitigt.

Auf den Worcester-Werken, Transvaal, wo der Prozess zuerst (im Mai 1894) in grossem Maassstabe ausgeführt wurde, enthielt die starke Lösung 0,05 bis 0,08% Cyankalium, die schwache Lösung 0,01%. Der durchschnittliche Goldgehalt aller Laugen betrug 10 g per t. Es waren für die Laugen, welche von einer monatlichen Verarbeitung von 3000 t Schlämmen mit 8 g Gold per t herrührten, 4 Bäder von je  $6,1 \times 2,4 \times 1,15$  m Inhalt vorhanden. Die Anoden waren Eisenbleche von je 2,15 m Länge, 0,92 m Breite und 0,003 m Dicke. Sie standen auf Holzleisten, die auf dem Boden des Kastens befestigt waren und wurden durch seitlich angebrachte Holzleisten in ihrer senkrechten Stellung gehalten. Um Kurzschlüsse durch das sich auf ihrer Oberfläche niederschlagende Berliner Blau zu vermeiden, waren sie in Leinwand eingehüllt. Sie reichten abwechselnd bis zum Boden des Kastens und bis 25 mm Höhe über den Boden. Hierdurch wurden Abtheilungen für die Laugenbewegung gebildet, da jede zweite Platte ganz untertauchte und bis zum Boden reichte, während die zwischenliegenden Platten über den Spiegel des Elektrolyten emporgagten und am Boden einen Durchgang frei liessen. Die Kathoden waren dünne, in einem Holzrahmen von  $0,9 \times 18$  m Fläche befestigte Bleifolien. Das Gewicht des Bleies betrug 0,81 kg/qm, das Bleigewicht

jeder Kathode 14,9 kg/qm. Die Entfernung zwischen den Elektroden wurde durch Holzleisten am Boden und an den Seitenwänden bestimmt. Sie betrug 0,030 m. In jedem Kasten befanden sich 87 Kathoden mit 291 qm Kathodenfläche.

Die Stromdichte betrug 60 Amp. per qm, die Spannung 4 Volt.

Zum Betrieb der Anlage sind der Theorie nach 2500 Watt = 3,5 HP, in Wirklichkeit aber 5 HP erforderlich. Der grösste Theil der Stromarbeit bestand bei der grossen Verdünnung der Laugen in der Zersetzung des Wassers.

Auf den Croesus-Werken im Transvaal sind die Fällkästen 9,1 m lang, 1,4 m weit und 2,7 m hoch. Sie enthalten je 121 Anoden von 1,38 m Breite, 0,9 m Höhe und 5 mm Dicke und 120 Kathodenrahmen, von welchen jeder 4 Bleifolien von  $1,2 \times 0,6$  m Fläche aufnimmt und 125 Unzen pro Folie wiegt. Die gesammte Kathodenoberfläche beträgt daher 713 qm. Jeder Kasten entgoldet in 24 Stunden 50 t Lauge von 0,1 Unzen Goldgehalt per t. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Lauge um die einzelnen Platten fliesst, beträgt 0,3 m in der Minute. Die Lauge macht um die Elektroden einen Weg von 292 m in  $14\frac{1}{2}$  Stunden.

Aus der nachstehenden Zusammenstellung von Williams ist das Maass der Entgoldung in den einzelnen Stunden sowie der Verbrauch an Cyankalium bis zur vollständigen Entgoldung ersichtlich. Im Fällkasten befanden sich 56 Kathoden von je  $2,4 \times 1,2$  m einseitiger Fläche und 24 t Lauge mit 0,005% Cyankalium und 0,125 Unzen Gold pro t. In jeder Stunde floss 1 t Lauge aus dem Kasten aus.

No. der Probe	Zeit Stunden	Goldgehalt Unzen pro t	Cyankalium- gehalt pCt.
1	3	0,0580	0,004
2	6	0,0420	—
3	9	0,0025	—
4	12	0,0017	0,004
5	15	0,0009	—
6	18	0,0004	0,004
7	21	0,0001	—
8	24	0	0,004

Hieraus ersieht man, dass die Entgoldung vollständig und dass der Verbrauch an Cyankalium gering war.

In der neuesten Zeit hat man die Kathodenfläche bedeutend vergrössert, ohne eine entsprechende Vergrösserung der Fällkästen eintreten zu lassen, indem man die Bleifolie in Streifen von je 3 cm Breite zerschnitt und zur Erzielung eines besseren Contactes büschelförmig angeordnet hat. Jedes Bad enthält zehn Abtheilungen von je 1,45 m Breite, 76 cm Länge und 90 cm Tiefe. In jeder Abtheilung sind senkrecht in der Längsrichtung 12 Anodenbleche aus Stahl von  $750 \times 675 \times 5$  mm in Abständen von je 100 mm eingesetzt. Zwischen je 2 Anoden hängt die

in der gedachten Weise vorgerichtete Kathode aus Bleifolie. Dieselbe ist mit Hilfe von Bleiklammern an einem leichten Rahmen aus verzinktem Eisendraht befestigt. Die Bleifolie wiegt 75,6 g pro Quadratfuß. Mit Bleidrehspähnen angestellte Fällversuche sollen ungünstige Ergebnisse geliefert haben. Die Bäder sind parallel geschaltet. Der Contact der Elektrodënanschlüsse mit der Leitung wird durch Quecksilber bewirkt. Die Stromdichte wird zu 30 Amp. pro Quadrat-Yard (83 qcm), die Badspannung zu 4 Volt angegeben.

Laugen von verschiedener Stärke besitzen ihre bestimmten Bäder und Sammelbottiche. Gewöhnlich hat man 3 Arten von Laugen: starke, mittlere und schwache. Die starken Laugen enthalten gewöhnlich über 0,02% Cyanid, die mittleren 0,01 bis 0,02% und die schwachen bis 0,01%. Die Sammelbottiche bestehen meistens aus Stahlblech. Die Circulation der Lauge wird durch Centrifugalpumpen bewirkt. Da die Cyanidlauge Kupfer auflöst, dürfen Gegenstände aus Bronze nicht beim Fällprozess angewendet werden.

Die Bäder werden monatlich einmal gereinigt. Die Kathoden werden zu diesem Zwecke herausgenommen und durch neue ersetzt. Die Bleifolie enthält  $\frac{1}{2}$  bis 10% Gold. Sie wird zusammengefaltet und dann in einem kleinen Flammofen eingeschmolzen. Das geschmolzene goldhaltige Blei wird in Barrenform gegossen. Beim Einschmelzen scheiden sich die Verunreinigungen an der Oberfläche des Bleibades als sogen. Abzüge aus, die zusammen mit der beim Abtreiben fallenden Glätte verarbeitet werden. Das Blei enthält 2 bis 4% Gold. Während jedes Werk seinen eigenen Flammofen zum Einschmelzen der mit Gold bedeckten Bleiplatten besitzt, geschieht das Abtreiben des gesammten goldhaltigen Bleis in dem englischen Treibofen der Rand Central Ore Reduction Company. Das erhaltene Gold hat einen Feingehalt von 900. Die Glätte soll gegen 1% des Goldgehaltes des Bleis aufnehmen. Sie wird zusammen mit goldhaltigen Abzügen und Schlacken auf goldhaltiges Blei verfrischt.

In der neuesten Zeit hat man auch das goldhaltige Blei durch Zink zu entgolden versucht. Der hierbei gewonnene Zinkschlamm wurde der Destillation unterworfen und das zurückgebliebene Blei mit 10% Goldgehalt abgetrieben.

Die Elektrolyse verläuft schnell, ist reinlich und gestattet das Arbeiten mit verdünnten Laugen. Der Cyanidverbrauch mit Einschluss des Laugens der Erze beträgt 136 g pro t Tailings gegen 225 g bei der Ausfällung des Goldes durch Zink. Die Kosten der Anlage und der Kraftverbrauch sind höher als bei dem Zinkverfahren.

Nach Carter<sup>1)</sup> wurden in den Monaten April, Mai und Juni 1898 auf der Crown Deep-Anlage bei Johannesburg 10 317 t Schlämme nach dem Verfahren von Siemens & Halske behandelt. Die Kosten per t be-

---

<sup>1)</sup> The Mineral Industry 1899, S. 332.

trugen für Cyanid 6,96 d, für Bleiblech nach Abzug der Glätte 3,84 d, für Kraft 0,95 d, an Patentgebühr 1,18 d, zusammen 1 sh. 0,95 d.

Das Siemens-Verfahren in Verbindung mit der Auslaugung von Sanden sowohl als von Schlämmen steht zur Zeit auf einer grossen Reihe von Werken im Transvaal mit Vortheil in Anwendung. Nach der Zeitschrift für Electrochemie 1898, Bd. V, S. 101 wurde es 1898 im Transvaal für Sande auf 12 Werken, für Schlämme auf 14 Werken angewendet.

Sherard Cowper Coles schlägt Kathoden aus Aluminium vor. An denselben soll sich das Gold in Schalen ansetzen, welche sich unmittelbar nach ihrer Entstehung leicht von der Kathode entfernen lassen. Die Ursache dieser leichten Entfernbarkeit des Goldes von dem Aluminium soll in der Eigenschaft des letzteren liegen, sich mit einer dünnen losen Haut von Oxyd zu bedecken, auf welche sich das Gold aufsetzt. Die besten Ergebnisse soll man beim Erhitzen des Elektrolyten auf 100° F. erhalten<sup>1)</sup>.

Andreoli schlägt als Anoden Bleisuperoxyd-Platten vor, welche in den Cyanidlösungen unverändert bleiben sollen. Anstatt der Bleibleche empfiehlt er Eisenbleche, an welchen das niedergeschlagene Gold besser haften soll als an Bleiplatten. Durch Eintauchen in ein Bleibad sollen sie das Gold an das Blei abgeben und dann von Neuem gebraucht werden. Die Anoden sollen so hergestellt werden, dass Bleibleche mit Bleisuperoxyd überzogen werden. Das goldhaltige Blei soll abgetrieben werden<sup>2)</sup>.

Ein Verfahren, bei welchem die Ausscheidung des Goldes gleichfalls durch den elektrischen Strom bewirkt wird, ist der Pelatan-Cerici-Prozess, welcher auf einigen Werken der Vereinigten Staaten von Nordamerika zur Anwendung gelangt ist. Bei demselben wird das durch den Strom ausgeschiedene Gold an Quecksilber gebunden. Der Prozess bezweckt die gleichzeitige Lösung und Fällung des Goldes in dem nämlichen Apparate. Die Lösung wird durch verdünnte Cyankaliumlauge bewirkt. Das durch den elektrischen Strom ausgefällte Gold wird ebenso wie die gröberen, durch Cyankalium nicht in Lösung gebrachten Goldtheile durch die aus einem Quecksilberbade bestehende Kathode in Amalgam verwandelt.

Die Ausführung des Verfahrens<sup>3)</sup> geschieht in Holzbottichen. Auf den Boden derselben ist eine amalgamirte Kupferplatte gelegt, über welcher sich eine dünne Schicht von Quecksilber befindet. In jedem Bottich ist eine mit Rührarmen versehene stehende Welle angebracht. An den Rührarmen sind Stahlplatten befestigt, die bis nahe an die amalgamirte Kupferplatte heranreichen. In dem Bottich werden die gold- bzw. gold- und silberhaltigen Erze mit einer Kochsalz und ein Oxydationsmittel ent-

---

<sup>1)</sup> The Engin. and Min. Journ. 6. August 1898, S. 158.

<sup>2)</sup> The Engin. and Min. Journal, 22. Januar 1898, S. 100.

<sup>3)</sup> Revue univers. des Mines de la Metallurgie Novbr. 1897, S. 1821.

haltenden Cyankaliumlösung behandelt, während gleichzeitig ein elektrischer Strom durch die letztere hindurchgeschickt wird. Die Anode wird durch die Stahlplatten des Rührwerkes, die Kathode durch das Quecksilber gebildet. Der Strom wird durch die stehende Welle des Bottichs zur Anode geführt. Durch die Cyankaliumlösung wird das in feiner Vertheilung vorhandene Gold aufgelöst und durch den Strom an dem Quecksilber ausgeschieden, von welchem es aufgenommen wird.

Das gröbere Gold (welches von dem Cyankalium nicht aufgelöst wird) gelangt durch die Bewegung des Rührwerks in den unteren Theil des Bottichs und wird hier durch das Quecksilber amalgamirt. Das Ausbringen an Gold soll je nach der Art der Erze und ihrem Zerkleinerungsgrade zwischen 75 und 85%, das Ausbringen an Silber zwischen 50 und 80% betragen. Der durchschnittliche Verbrauch an Cyankalium wird zu 1 kg auf 1 t goldhaltigen Erzes, an Salz zu 2 bis 10 kg auf 1 t Erz angegeben. Der Verbrauch des geheim gehaltenen Oxydationsmittels soll  $\frac{1}{10}$  vom Gewichte des Cyankaliums betragen. Der Quecksilberverlust soll 50 g auf 1 t Erz nicht übersteigen. Für eine Anlage zur täglichen Verarbeitung von 100 t Erz von mittlerem Gehalte an Gold (20 g per t) mit 20 Bottichen sollen 30 PS genügen.

Die Einrichtung zur Verarbeitung von 40 t Erz in 24 Stunden ist aus den Figuren 690, 691 und 692 ersichtlich.

In Figur 690 ist a ein Steinbrecher zum Vorbrechen, b eine Kugelmühle zur vollständigen Zerkleinerung; c c sind die Bottiche zur Verarbeitung der Erze. Bei d werden die Bottiche entleert; e ist ein Laugenfass. Die Figuren 691 und 692 stellen einen Bottich dar. Bei y tritt der Strom in die senkrechte Welle w ein und gelangt durch deren 4 Arme zu den Anodenplatten t, welche 10 cm über den amalgamirten Kupferplatten liegen. Der Austritt des Stromes aus der Kathode erfolgt bei Z. Die Bottiche c besitzen 2,50 m D. und 1,30 m Höhe. In 12 Stunden sollen sich in einem Bottich 2500 kg Erze verarbeiten lassen. Ein Urtheil über den Werth dieses Verfahrens lässt sich zur Zeit noch nicht fällen.

Das Verfahren von Goepner-Diehl<sup>1)</sup> beruht auf der schliesslichen Ausfällung des Goldes durch den elektrischen Strom.

Nach dem Auslaugen der goldhaltigen Erze durch Cyankaliumlösung und der Trennung der Lösung von den Laugerückständen in Filterpressen wird die Goldlösung mit Kupfercyanür im Ueberschusse und dann mit Schwefelsäure behandelt. Die letztere fällt Kupfercyanür und das Gold als Goldcyanür aus. Die von dem Niederschlage, welcher ein Gemenge von Goldcyanür und Kupfercyanür vorstellt, durch Abhebern getrennte Flüssigkeit wird durch Zusatz von Aetznatron wieder alkalisch gemacht und lässt sich nach Zusatz von Cyankalium von Neuem zum Auslaugen des Goldes benutzen.

<sup>1)</sup> C. Blömeke. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1897, S. 440.

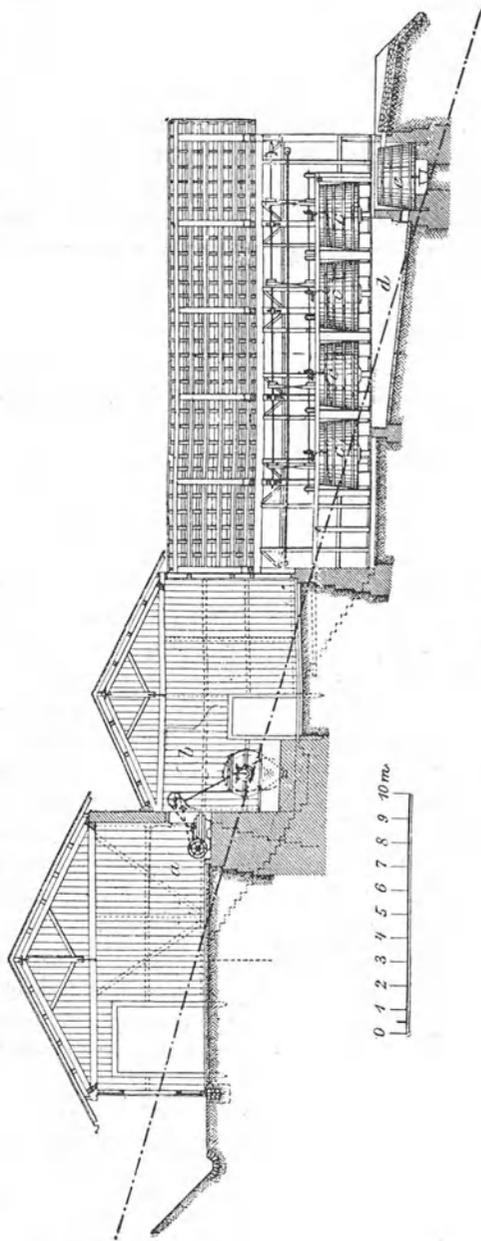


Fig. 690.

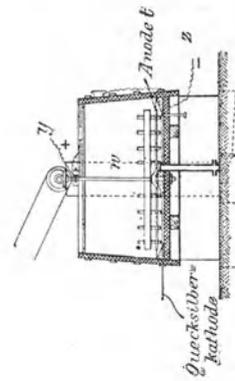


Fig. 691.

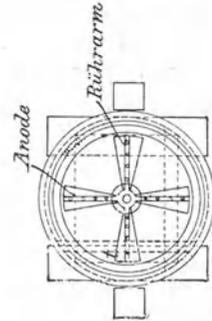


Fig. 692.

Der gedachte Niederschlag wird in frischer goldhaltiger Lauge aufgelöst und wiederum mit Schwefelsäure behandelt, wodurch ein an Gold angereicherter Niederschlag entsteht. Durch Wiederholung dieses Verfahrens erhält man schliesslich einen goldreichen Niederschlag, welcher nach vorgängiger Trennung von der Flüssigkeit in Filterpressen in reiner Cyankaliumlauge aufgelöst wird. Aus der erhaltenen Lösung wird durch den elektrischen Strom das Gold ausgefällt. Hierbei entsteht Kupfercyanür, welches wieder in der gedachten Weise benutzt wird.

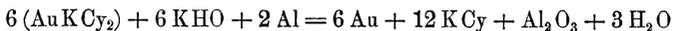
Dieses Verfahren soll in Verbindung mit der Trockenseparation nach Pape-Henneberg in West-Australien (Brownhill) zur Anwendung kommen.

### Anderweite Fällungsmittel.

Von Molloy sind als Fällungsmittel Amalgame des Kaliums bzw. Natriums vorgeschlagen worden. Durch Kalium- bzw. Natrium-Amalgam wird das Gold aus Cyangoldlösungen niedergeschlagen und in Gold-Amalgam verwandelt, während Cyankalium bzw. Cyannatrium regeneriert werden. Das Cyannatrium löst das Gold ebenso gut auf wie das Cyankalium. Bis jetzt ist es indess noch nicht gelungen, diese Amalgame billig herzustellen. Molloy stellt das Natrium durch Elektrolyse von Natriumcarbonat her<sup>1)</sup>. Er lässt die Lösung des Goldes in Cyankalium oder Cyannatrium durch ein niedriges Gefäss fliessen, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt ist. In dieses Gefäss ist ein cylindrisches Gefäss ohne Boden so eingesetzt, dass der untere Rand desselben in das Quecksilber eintaucht. Das letztere Gefäss ist mit Natriumcarbonat gefüllt und enthält einen Bleistab. Der letztere und das Quecksilber sind mit den entgegengesetzten Polen einer elektrischen Batterie verbunden. Beim Schliessen des Stromkreises wird das Natriumcarbonat zersetzt. Das Natrium wird an dem Quecksilberpole ausgeschieden und von dem Quecksilber aufgenommen. Das Natrium des gebildeten Natriumamalgams schlägt das Gold aus der Lösung nieder und geht an dessen Stelle in die Cyanidlösung. Das Gold wird von dem Quecksilber amalgamirt.

Im Laboratorium gelingt das Verfahren vorzüglich. Im Grossen dagegen stösst man auf Hindernisse, welche durch die Diffusion des Elektrolyten und die horizontale Anordnung der Kathode verursacht sind. In Folge der letzteren Anordnung ist bei grossen Massen kein genügender Contact vorhanden.

Aluminium soll als Fällungsmittel nach Dr. Roessler den Vortheil haben, das Gold aus schwach alkalischer Lösung unter gleichzeitiger Regeneration des Cyankaliums nach der Gleichung



niederzuschlagen. Auf die Dauer hat sich das Aluminium nicht bewährt.

<sup>1)</sup> The Engin. and Min. Journal 1892, p. 155 und 365.

Die Fällung des Goldes als Cupro-Auro-Cyanid, welche beim Göpner-Diehl-Verfahren eine Rolle spielt, ist auch von Christy<sup>1)</sup> vorgeschlagen worden. Das eine Verfahren besteht darin, der Goldlösung Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zuzusetzen, dann den Ueberschuss an gebildetem HCy durch Zuführen von Luft oder durch Zusatz von Zinksulfat vor der Ansäuerung mit Schwefelsäure zu entfernen und dann so lange Kupferchlorür zu der angesäuerten Lösung zusetzen, bis Kaliumferri-cyanid einen rothen Niederschlag giebt. Das Gold wird als Cuproaurocyanid niedergeschlagen, welches unlöslich in verdünnter Säure, aber leicht löslich in Kaliumcyanid ist. Bei sehr verdünnten Lösungen wird das nachstehende Verfahren empfohlen. Die Lösung wird mit Schwefelsäure oder Schwefliger Säure angesäuert, dann wird eine mit Schwefliger Säure gesättigte Lösung von Kupfersulfat und Chlornatrium so lange zugesetzt, bis das Filtrat mit Kaliumferrocyanid einen rothen Niederschlag giebt. Man lässt die Lösung ebenso wie nach erfolgtem Filtriren das Filtrat mindestens 12 Stunden lang stehen, um sich zu überzeugen, dass kein weiterer Niederschlag entsteht. Auch wird vorgeschlagen, zuerst durch CuS zu filtriren, um suspendirtes oder gelöstes Gold zurückzuhalten und dann durch Eisenspähne, um das Kupfer zu fällen.

Zur Gewinnung des Goldes aus dem Cupro-Auro-Cyanid sind von Wilde die nachstehenden Methoden vorgeschlagen:

1. Man verwandelt den Niederschlag durch Rösten im Flammofen in ein Gemenge von Gold und Kupferoxyd und laugt aus demselben durch Schwefelsäure das Kupferoxyd aus. Das Gold bleibt rein im Rückstande. Das in Lösung erhaltene Kupfersulfat geht in den Prozess zurück.

2. Man löst aus dem Niederschlag durch verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure das Kupfercyanid auf. Der hierbei verbleibende Rückstand von Goldcyanid wird gewaschen, getrocknet und dann geglüht, wobei reines Gold zurückbleibt.

3. Man erhitzt den Niederschlag mit 60° Schwefelsäure so lange, bis man reines schwammiges Gold erhält. Das Kupfer geht hierbei als Sulfat in Lösung.

Ueber die Ausführung der gedachten Verfahren im Grossen ist nichts bekannt geworden.

(Bei dem oben erwähnten Göpner-Diehl-Verfahren wird das Gold in Cyanidkaliumlösung aufgelöst und die Lösung wird der Elektrolyse unterworfen.)

Holzkohle hat sich nach mit derselben angestellten Versuchen als nicht geeignet für die Fällung des Goldes aus Cyanidlösungen erwiesen und deshalb keine practische Anwendung gefunden.

Auch Kupfersulfid, Quecksilberchlorid und Zinkchlorid, welche Körper aus Cyanidlösungen Goldverbindungen ausfällen<sup>2)</sup>, haben keine Anwendung im Grossen gefunden.

<sup>1)</sup> Transact. Amer. Inst. of Min. Engin. 1896. Bd. XXVI.

<sup>2)</sup> Christy. Transact. Americ. Inst. of Min. Eng. Bd. XXVI. 1896.

Schwefelsäure, Oxalsäure, Schweflige Säure, Ferrosulfat wirken gar nicht oder nur ungenügend als Fällungsmittel, so lange Kaliumcyanid im Ueberschusse vorhanden ist.

Die Angabe, dass bei Ansäuerung einer Lösung von Kaliumgoldcyanid mit Schwefelsäure das Goldcyanid sofort als gelber Niederschlag ausfallen soll, konnte Christy bei seinen Versuchen nicht bestätigen. Aus einer Goldlösung, welche durch Auslaugen von Golderzen mit einer 1 procentigen Cyankaliumlösung erhalten worden war, gelang es nicht, auch wenn sie etliche 100 Dollars Gold per t enthielt, mit Schwefelsäure einen Niederschlag zu erhalten. Erst beim Eindampfen, wobei die Säure concentrirt und heiss wurde, schied sich das Goldcyanid als kanariengelber Niederschlag ab. Bei weiterer Concentration der Säure zersetzte sich das Salz allmählich unter Abscheidung von metallischem Gold.

Nach Christy weist die Thatsache, dass nach erfolgter Ansäuerung mit einer starken Mineralsäure erst nach längerem Erhitzen ein Niederschlag entsteht, auf die Entstehung einer Säure  $\text{HAuCy}_2$ , Goldcyanwasserstoffsäure, hin.

Das Cyankalium kann aus Lösungen, welche mit Schwefelsäure angesäuert werden, dadurch zurückgebildet werden, dass man das sich hierbei bildende Cyanwasserstoffgas in Aetzkalilösung leitet.

### Die Verarbeitung des Goldniederschlags.

Die Reinigung des Goldniederschlags und die Verarbeitung desselben auf Gold ist bereits bei den verschiedenen Fäll-Verfahren dargelegt worden.

Das gewöhnliche Verfahren der Verarbeitung des aus der Goldlösung durch Zink ausgefällten Niederschlags besteht darin, den Niederschlag zu trocknen und denselben dann mit Flussmitteln (Borax, Salpeter, Soda, Flussspath) in Graphittiegeln zu schmelzen. Jeder Tiegel erhält bei viermaligem Auffüllen gegen 20 g Einsatz. Hierzu werden 75 bis 100% Flussmittel gesetzt. Ist das Gold sehr rein, so setzt man Sand, anderenfalls Flussspath zu. Das Zink verflüchtigt sich zum grössten Theile und reisst auch erhebliche Mengen von Gold mit sich. Auch enthalten die beim Schmelzen entstehenden zinkhaltigen Schlacken Gold und müssen deshalb für sich, am besten durch Verbleiung, zu Gute gemacht werden. Die erhaltenen Goldkönige werden mit Borax und Salpeter auf Barren verschmolzen.

Das Gold hat 600 bis 800 Tausendtheile Feingehalt und enthält Silber, Blei, Zink, Kupfer, seltener Nickel. Die Zusammensetzung des im Transvaal hergestellten nach London verkauften Goldes ergiebt sich aus den nachstehenden Analysen<sup>1)</sup>:

---

<sup>1)</sup> T. K. Rose l. c. p. 305.

	I	II	III
Gold	60,3	61,7	72,6
Silber	7	8,1	9,2
Zink	15	9,5	7,1
Blei	7	16,4	4,9
Kupfer	6,5	4	4,8
Eisen	2,2	0,3	1,4
Nickel	2		
	100	100	100

Die Schlacke enthält Goldkörner eingeschlossen. Sie wird in Kugelmöhlen gemahlen und dann gewaschen. Die erhaltenen Rückstände enthalten 600 bis 900 g Gold per t. Sie werden entweder verkauft oder verbleit. Zu dem letzteren Zwecke werden sie mit Glätte und Kohle gemengt in einem Flammofen geschmolzen. Man setzt so lange frische Schlacken nach, bis das Bleibad 1 bis 2% Gold enthält.

Dieses Blei wird (wie auch das goldhaltige Blei vom Siemens und Halske-Prozess) in einem gusseisernen Kessel eingeschmolzen und dann mit Zink behandelt. Die erhaltene Zink-Gold-Silber-Legierung enthält 10% Gold. Nachdem in einem kleineren Kessel noch ein Theil Blei aus derselben ausgesaigert worden ist, wird das Zink aus derselben abdestillirt und das verbleibende goldhaltige Blei wird abgetrieben. Im Transvaal enthält das Gold, welches nach dem Siemens & Halske-Verfahren gewonnen ist

840 bis 910 Tausendth. Gold  
und 50 bis 110 Tausendth. Silber.

Der Cyanidprozess steht in Afrika, Amerika und Australien mit gutem Erfolge in Anwendung.

Im Transvaal betragen die Kosten der Verarbeitung von 1 t Tailings bei 70% Ausbringen an Gold 2½ bis 3 sh.

Bei 10 000 t Verarbeitung monatlich stellen sich die Kosten der Verarbeitung einer t Erz wie folgt<sup>1)</sup>:

Pochwerks- und Kupferplatten-Amalgamation	3 shilling
Cyanid-Prozess mit Fällung durch Zink . . . . .	3 -
Cyanid-Prozess mit Fällung durch den elektrischen Strom . . . . .	3 -
Cyanid-Prozess für Schlämme . . . . .	6 -

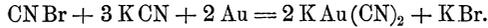
Hierbei beträgt der Verbrauch an Quecksilber ¼ Unze per t gepochtes Erz, der Cyankalium-Verbrauch 1 lb. per t behandeltes Erz (bei Fällung durch Zink), ⅓ lb. beim Siemens & Halske-Prozess, der Verbrauch an Zink 1 lb. per Unze erhaltenen Goldes.

<sup>1)</sup> B. W. Begeer. The Metallurgy of Gold on the Rand. p. 110. Freiberg 1898.

Obwohl das Cyankalium, innerlich genommen, eins der stärksten Gifte ist, so ist die Zahl der Unglücksfälle bei der grossen Verdünnung der Lösungen doch eine verschwindend geringe.

#### Der Sulman-Teed-Prozess

beruht auf der Löslichkeit von Gold in einer mit Cyanbromid versetzten Cyankaliumlösung. Die Lösung des Goldes erfolgt nach der Gleichung:



Da bei dem Prozesse der Sauerstoff der Luft nicht erforderlich ist, so fällt die zersetzende Einwirkung desselben auf die Lauge fort. Auch sollen gröbere Goldtheile verhältnissmässig schnell durch die Lauge in Lösung gebracht werden. Das Verfahren soll auch für solche pyritische Erze anwendbar sein, welche sich nicht für den gewöhnlichen Cyanidprozess eignen. Die Menge des zuzusetzenden Cyanbromids soll  $\frac{1}{4}$  von dem Gewichte des zu verwendenden Cyankaliums betragen. Ein Ueberschuss an Cyanbromid soll zu vermeiden sein. Eine Lösung, deren Gehalt an Cyan und Cyanbromid noch nicht verbraucht ist, lässt sich ohne vorherige Ausfällung des Goldes aus derselben zum Lösen des Goldes aus neuen Erzmengen verwenden. Das Gold soll in 14 Stunden aus den Erzen ausgezogen werden.

Die Fällung des Goldes geschieht durch Zinkstaub. Die Fällgefässe besitzen eine trichterförmige Gestalt. In dieselben wird die Lauge von unten eingeführt und fliesst im oberen weiteren Theile derselben ab. Durch den aufsteigenden Laugenstrom wird der Zinkstaub emporgewirbelt und kommt dadurch in vielfache Berührung mit der Lauge.

Die Gewinnung des Goldes aus dem zinkhaltigen Niederschlage geschieht durch Abdestilliren des Zinks aus demselben, welches letztere in der Form von Zinkstaub wiedergewonnen wird. Vor der Destillation wird der goldhaltige Zinkstaub mit Kokslein gemengt.

Das Verfahren, über welches Näheres nicht bekannt geworden ist, soll auf einem Werke in Canada und auf einem Werke in Australien in Anwendung stehen.

#### Der Permanganat-Prozess von Black-Etard<sup>1)</sup>

besteht in der Behandlung der nöthigenfalls vorher gerösteten Erze mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat und Salzsäure. Auch kann man anstatt der Salzsäure Chlornatrium und Schwefelsäure anwenden. Das Ausfällen des Goldes aus der Lösung soll durch Ferrosulfat geschehen. Dieser Prozess soll versuchsweise zu Dunedin in Neu-Seeland ausgeführt worden sein. Von einer definitiven Einführung desselben ist nichts bekannt geworden.

<sup>1)</sup> The Engin. and Min. Journal v. 19. März 1898. S. 345.

Die Gewinnung des Goldes mit Hilfe von Chlorschwefel ist durch die englischen Patente 6302/1893, 23006/1894 und durch das amerikanische Patent 591527 geschützt. Dieselbe beruht auf der Löslichkeit des metallischen Goldes in mit Chlor gesättigtem Chlorschwefel als Doppelchlorid von Gold und Schwefel ( $Au_2Cl_3S_2Cl_4$ ) und auf der Ausfällung des Goldes aus dieser Lösung durch Holzkohle oder durch Erhitzen derselben.

Ueber die Anwendung dieses Verfahrens ist nichts bekannt geworden.

### **c) Die Gewinnung des Goldes durch Ueberführung desselben in die Form von Legierungen und die Scheidung desselben von den in dieser Legierung enthaltenen Metallen.**

Diese Methode der Goldgewinnung fällt hinsichtlich der Herstellung der Legierungen mit den oben beschriebenen Schmelzprozessen, hinsichtlich der Verarbeitung der Legierungen mit der Goldscheidung (siehe weiter unten) zusammen.

## **4. Die Gewinnung des Goldes auf elektro-metallurgischem Wege.**

Die elektrometallurgische Goldgewinnung steht sowohl für die Gewinnung des Goldes aus Erzen als auch aus Legierungen in Anwendung.

Die Goldgewinnung aus Erzen bzw. aus Kalium-Gold-Cyanid-Lösungen nach dem Verfahren von Siemens & Halske, sowie nach dem Verfahren von Pelatan-Clerici ist bereits bei dem Cyanid-Prozess (siehe S. 1107 und 1111) beschrieben worden. Während bei dem Verfahren von Siemens & Halske das Auslaugen des Goldes und die Elektrolyse der Goldlösung unabhängig von einander geschehen, sind bei dem Verfahren Pelatan-Clerici Laugerei und Elektrolyse in einem Apparate vereinigt. Aehnliche, aber bis jetzt noch nicht zur Anwendung gelangte Verfahren sind in der neuesten Zeit von Hebans (U. S. A. P. No. 603904) und Riecken (Engl. Pat. No. 6147 von 1898<sup>1)</sup>) vorgeschlagen worden.

Ältere Verfahren zur Gewinnung des Goldes aus Erzen, wie sie von Cassel und Barker vorgeschlagen wurden, sind nicht zur definitiven Anwendung gelangt. Das Verfahren von Cassel<sup>2)</sup> besteht in der Behandlung der Erze in einer rotirenden Trommel mit Kochsalzlauge, durch welche ein elektrischer Strom durchgeführt wird. Das hierbei entbundene Chlor soll das Gold in Lösung bringen. Die durch secundäre Prozesse gebildete Säure wird durch Kalk neutralisirt.

<sup>1)</sup> Jahrbuch der Elektrochemie von Nernst u. Borchers. 1899. S. 380.

<sup>2)</sup> Dingler's Journal, Bd. 254, pag. 296.

Das Barker'sche Verfahren, welches nur kurze Zeit zu Curra Rossi in Ungarn in Anwendung gestanden hat, besteht im Amalgamiren der durch Walzwerke zerkleinerten Erze in rotirenden Cylindern, in einer darauf folgenden Trennung des grössten Theiles des gebildeten Amalgams von den Rückständen durch Ablassen der Masse aus den Cylindern auf grosse Tische und endlich in der Ausgewinnung des Restes des Amalgams aus den Rückständen auf amalgamirten Platten mit Hülfe des elektrischen Stromes.

Die Gewinnung des Goldes aus Legirungen ist bei der Goldscheidung erörtert.

### **Die Goldscheidung.**

Da der grösste Theil des Goldes silberhaltig und andererseits ein grosser Theil des Silbers goldhaltig ist, so ist die Scheidung des Goldes vom Silber aus Legirungen dieser Metalle ein wichtiger metallurgischer Prozess. Ausser dem Silber enthalten die Gold-Silber-Legirungen auch häufig andere Metalle, welche die Eigenschaften des Goldes und Silbers nachtheilig beeinflussen (Blei, Wismuth, Zinn, Antimon, Arsen) und daher vor der Scheidung nach Möglichkeit durch Raffiniren oder Feinbrennen zu beseitigen sind. Es ist indess nur in wenigen Fällen möglich, die gedachten Körper vor der Scheidung bis auf die letzten Spuren zu beseitigen. Der Prozess der Goldscheidung hat daher ausser der Scheidung des Goldes vom Silber auch die Entfernung der letzten Theile fremder Elemente von beiden Metallen zum Zweck.

Die Goldscheidung kann auf trockenem Wege, unter Zuhülfenahme des nassen Weges und auf elektrometallurgischem Wege ausgeführt werden.

Die Scheidung auf trockenem Wege beruht auf der Ueberführung des Silbers in Schwefelsilber oder Chlorsilber bzw. auf dem Umstande, dass Gold in der Hitze weder durch Schwefel noch durch Chlor angegriffen wird.

Die Scheidung auf nassem Wege beruht auf der Löslichkeit des Silbers bzw. der Unlöslichkeit des Goldes in Salpetersäure und kochender concentrirter Schwefelsäure.

Die Scheidung auf elektrometallurgischem Wege beruht auf der Eigenschaft des Silbers, aus Anoden der Gold-Silber-Legirung bei Anwendung einer geeigneten Stromdichte und eines geeigneten Elektrolyten an die Kathode übergeführt zu werden bzw. der Eigenschaft des Goldes, unter diesen Umständen an der Anode zu verbleiben, oder aber auf der Eigenschaft des Goldes, aus geeigneten als Anoden benutzten Legirungen bei Anwendung eines geeigneten Elektrolyten an den Kathoden niedergeschlagen zu werden.

Diejenigen Arten der Goldscheidung, welche man gegenwärtig grundsätzlich anwendet, sind die Scheidung mit kochender concentrirter Schwefelsäure, die sogen. „Affination“, und die Scheidung mit Hülfe der Elektrolyse. Die letztere Art der Scheidung hat auf verschiedenen Werken die Affination verdrängt.

### A. Die Goldscheidung auf trockenem Wege.

Die Methoden der Goldscheidung auf trockenem Wege sind die Scheidung durch Schwefelantimon, die Scheidung durch Glätte und Schwefel oder durch Schwefel allein, die Scheidung durch Pyrit, die Scheidung mit Hülfe von Kochsalz (Cementation) und die Miller'sche Scheidung durch Chlor.

Von diesen Verfahren findet gegenwärtig nur noch die Miller'sche Scheidung durch Chlor Anwendung. Die übrigen Methoden wurden in früheren Zeiten häufig angewendet, sind aber gegenwärtig allgemein durch die Scheidung auf nassem bzw. elektrometallurgischem Wege verdrängt worden und haben daher nur noch historisches Interesse.

#### Die Scheidung durch Schwefelantimon oder die Scheidung durch „Guss und Fluss“.

Diese Art der Scheidung beruht darauf, dass beim Zusammen-schmelzen einer Gold-Silber-Legirung mit Schwefelantimon das Silber sich mit dem Schwefel verbindet, während sich das Gold mit dem Antimon legirt.

Aus dem Antimongold kann durch Anwendung einer hohen Temperatur das Antimon oxydirt bzw. verflüchtigt werden, während aus dem Schwefel-silber auf verschiedene Weise, am einfachsten durch Verbleien unter Zusatz von Eisen, das Silber gewonnen werden kann. Es ist nun nicht möglich, durch eine einmalige Schmelzung reines Antimongold und Schwefelsilber, welches letztere Plachmal genannt wird, zu erhalten. Man ist vielmehr gezwungen, zur Entfernung des Silbers aus dem Antimongold die Schmelzung des letzteren mit neuen Mengen von Schwefelantimon mehrere Male zu wiederholen. Andererseits ist das Plachmal noch goldhaltig und enthält noch unzersetztes Schwefelantimon. Dasselbe wird wiederholt umgeschmolzen, um das Gold als Antimongold nach Möglichkeit aus demselben zu entfernen. Kleine Mengen von Gold bleiben im Plachmal zurück und sammeln sich in dem aus demselben gewonnenen Silber an. Das letztere wird zur Ausgewinnung des Goldes und Silbers der Goldscheidung mit Salpetersäure unterworfen.

Das gedachte Verfahren ist nur anwendbar, wenn die zu scheidende Legirung nicht unter 50 % Gold enthält.

Es stand früher häufig in Anwendung und ist eingehend von Schlüter (1738) beschrieben worden.

Bis zum Jahre 1846 wurde es auf der Münze zu Dresden ausgeführt, wo Legirungen mit 64 % Goldgehalt geschieden wurden. Dasselbst<sup>1)</sup> schmolz man die Legirung in hessischen Tiegeln in einem Windofen ein

<sup>1)</sup> Percy, Silver and Gold, pag. 373.

und setzte dann das dreifache Gewicht Schwefelantimon zu. Sobald aus der geschmolzenen Masse Funken austraten, wurde dieselbe in eine Form aus Eisen von der Gestalt eines Kegels oder in einen alten Schmelztiegel gegossen. In diesen Gefässen schied sich auf dem Boden der Antimongold-Regulus und darüber das Plachmal ab.

Der Regulus wurde in der nämlichen Weise noch einmal mit dem zweifachen Gewichte und dann noch einmal mit dem gleichen Gewichte an Schwefelantimon geschmolzen.

Enthielt er jetzt noch erhebliche Mengen von Silber, so wurde das Umschmelzen desselben mit der zweifachen Menge Schwefelantimon so lange wiederholt, bis das Gold der Legirung den erwünschten Grad der Feinheit hatte.

Darauf wurde die gegen 40% Antimon enthaltende Legirung in einem an den inneren Seiten mit gepulvertem Borax überzogenen, bedeckten hessischen Tiegel geschmolzen. Unmittelbar nach dem Einschmelzen wurde aus einem Blasebalge Wind auf die Oberfläche des Metallbades geblasen, wodurch das Antimon oxydirt und als Antimonige Säure verflüchtigt wurde.

Nach der Entfernung des Antimons erstarrte das Gold. Es wurde nun Salpeter und Borax zugesetzt und die Hitze bis zum Schmelzen des Goldes gesteigert, worauf dasselbe ausgegossen wurde.

Das Plachmal wurde mit Eisen, Blei und einem Flussmittel in einem hessischen Tiegel auf Werkblei und Stein verschmolzen.

Das Werkblei wurde abgetrieben und das erhaltene goldhaltige Silber mit Salpetersäure behandelt. Aus der Silberlösung wurde das Silber durch Kupfer ausgefällt und dann mit Soda geschmolzen. Der Goldrückstand wurde mit Borax und Salpeter geschmolzen.

Der Stein, welcher noch erhebliche Mengen von Silber enthielt, wurde zusammen mit dem Münzgekrätz verarbeitet.

### **Scheidung durch Schwefel und Bleiglätte oder der Pfannenschmied-Prozess.**

Diese Art der Scheidung, der sogen. Pfannenschmied-Prozess, bezweckt die Anreicherung des Goldes in einer Gold-Silber-Legirung bis zu einem solchen Grade, dass dieselbe mit Vortheil der Scheidung durch Salpetersäure unterworfen werden kann.

Dieselbe beruht auf der Ueberführung des Silbers der Legirung in Schwefelsilber durch Schwefel und auf der Zersetzung eines Theiles dieses Schwefelsilbers durch Glätte in Schwefelblei, Blei und Silber, welches letztere die in der geschmolzenen Masse zerstreuten Goldtheilchen aufnimmt und sich mit dem Blei als Regulus auf dem Boden des Schmelztiegels ansammelt, während das Schwefelblei mit dem Schwefelsilber das Plachmal bildet. Das letztere wird zuerst durch wiederholtes

Schmelzen mit Bleiglätte entgoldet und dann mit Eisen auf Werkblei und silberhaltigen Stein verschmolzen.

Dieser langwierige Prozess stand früher zu Oker in Anwendung, wo er durch die Scheidung mit Schwefelsäure verdrängt worden ist.

Dasselbst<sup>1)</sup> wurde das Blicksilber, welches 0,26 bis 1,38% Gold enthält, zuerst granulirt und dann noch feucht mit  $\frac{1}{8}$  seines Gewichtes an Schwefel portionenweise in einen Graphittiegel eingetragen. Durch allmähliches Erhitzen desselben bewirkte man zuerst ein Zusammensintern und dann ein Zusammenschmelzen des Schwefels mit dem Blicksilber. Das Silber wurde hierdurch in Schwefelsilber verwandelt, während das Gold in feiner Vertheilung im metallischen Zustande in dem geschmolzenen Schwefelsilber vertheilt blieb. Nach dem Einschmelzen wurde zum Zwecke der Ansammlung des Goldes in einem Silber-Regulus  $\frac{1}{16}$  vom Gewichte des Silbers an Bleiglätte in kleinen Portionen auf die geschmolzenen Massen gestreut. Hierbei wurde durch die Glätte unter Entwicklung von Schwefliger Säure ein Theil Schwefelsilber in Silber verwandelt. Das aus der Glätte reducirte Blei ging zum Theil an den Schwefel des Schwefelsilbers über und schied hierdurch noch einen Theil Silber aus, zum Theil legirte es sich mit dem ausgeschiedenen Silber. Die so erhaltene Blei-Silber-Legirung nahm das in der Masse zerstreute Gold auf und setzte sich als König auf dem Boden des Tiegels nieder, während sich Schwefelblei und Schwefelsilber als Plachmal über demselben absetzten. Nachdem man den Tiegel im Ofen hatte erkalten lassen, wurde der König von dem Plachmal durch Abschlagen des letzteren getrennt und nach vorgängigem Abtreiben des Bleis von demselben der Scheidung mit Salpetersäure unterworfen.

Das Plachmal war noch goldhaltig und wurde zur Ausgewinnung des Goldes 4 bis 5 Male mit Schwefel und Bleiglätte geschmolzen. Die hierbei erhaltenen goldhaltigen Könige wurden noch so oft mit Glätte geschmolzen, bis der Goldgehalt die für eine vortheilhafte Scheidung mit Salpetersäure geeignete Höhe erreicht hatte. Da sie durch diese Behandlung sehr bleiisch geworden waren, so musste das Blei vor der Behandlung derselben mit Salpetersäure angetrieben werden.

Das auf die gedachte Weise entgoldete Plachmal wurde in Graphittiegeln mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes an Eisen auf Werkblei und Stein verschmolzen. Der Stein wurde in einem Flammofen geröstet und dann in einem Graphittiegel mit 20% Eisen und 30% Glätte auf Werkblei und einen zweiten Stein verschmolzen. Der letztere wurde in einem Graphittiegel mit verschiedenen silberhaltigen Abfällen und Tiegelbruchstücken unter Zusatz von Eisen und Glätte auf Werkblei und einen dritten Stein verschmolzen. (Krätzschmelzen.) Der dritte Stein wurde mit verschiedenen

<sup>1)</sup> Jordan. Journal für pract. Chemie 1836. 9. p. 74—84. Lampadius Grundriss einer allgemeinen Hüttenkunde. Göttingen 1827. p. 269.

Blei und Silber enthaltenden Abfällen in Krummöfen auf Werkblei, Schlacken und einen Stein, welcher noch gewisse Mengen von Blei und Eisen enthielt, verarbeitet. (Krätzfrischen.) Dieser letzte Stein wurde nach vorgängigem Rösten bei der Krätzarbeit zugesetzt. Die verschiedenen Werkblei-Könige wurden abgetrieben und die hierbei erhaltenen goldhaltigen Blicksilber der Scheidung mit Salpetersäure unterworfen.

### Die Scheidung durch Schwefel allein.

Diese Art der Scheidung, welche schon durch den Mönch Roger im 11. Jahrhundert erwähnt wird<sup>1)</sup>, bezweckte die Herstellung goldreicher Silberlegirungen aus goldarmem Silber.

Das Silber wurde granulirt und noch nass mit  $\frac{1}{8}$  Schwefel gemengt in einen Tiegel eingesetzt, in welchem das Gemenge allmählich bis zum Schmelzen erhitzt wurde. Es wurde dann goldhaltiges Silber zugesetzt, um die Ansammlung des Goldes in einem König herbeizuführen. Die geschmolzenen Massen wurden dann in eine conische Form ausgegossen. In derselben setzte sich zu unterst ein Gold-Silber-König und darüber das Schwefelsilber (Plachmal) ab. Enthielt der König noch zu wenig Gold für eine vortheilhafte Behandlung mit Salpetersäure, so wurde er nochmals in der gedachten Art mit Schwefel behandelt. Der an Gold angereicherte König wurde mit Blei zusammengeschmolzen und abgetrieben. Darauf wurde er der Scheidung durch Salpetersäure unterworfen. Das Plachmal wurde zur Gewinnung des Silbers mit Eisen geschmolzen.

Dieser Prozess stand im vorigen Jahrhundert auf der Münze zu Petersburg in Anwendung<sup>2)</sup>.

Anstatt des Zusatzes von Silber zum Ansammeln der im Plachmal zerstreuten Goldtheilchen hat man auch Eisen angewendet. Dasselbe schied unter Bildung von Schwefeleisen aus dem Plachmal Silber aus, welches das Gold in sich aufnahm.

Im 16. Jahrhundert wurde auf der Münze zu Delhi<sup>3)</sup> das Gold vom Silber durch Schmelzen der Legirung mit Kupfer und dann mit Schwefel geschieden. Die Legirung wurde zuerst dreimal mit Kupfer und dann dreimal mit Schwefel geschmolzen, wodurch das Gold ausgeschieden wurde. Das silberhaltige Kupfer, welches hierbei erhalten wurde, verwandelte man durch Legirung mit Blei in eine Blei-Kupfer-Silber-Legirung, aus welcher das Silber gewonnen wurde.

<sup>1)</sup> An Essay upon various Arts in three Books, by Theophilus, called also Rurgerus, Priest and Monk. Translated, with notes, by Robert Hendrie 1847. pp. 316—319.

<sup>2)</sup> Crell's Chemische Annalen 1797. Theil I, S. 115.

<sup>3)</sup> Percy, Silver and Gold, pag. 374.

In der neuesten Zeit ist der Schwefel von Roessler zur Entfernung des Kupfers aus Gold-Silber-Legierungen vor der nassen Scheidung derselben mit Vortheil zur Anwendung gebracht worden.

### Die Scheidung durch Pyrit.

Diese Art der Scheidung lässt sich zur Gewinnung des Goldes aus goldhaltigem Rohkupfer (bottoms) anwenden. Sie beruht darauf, dass beim Zusammenschmelzen der bottoms mit Pyrit das Kupfer in einen Stein übergeführt wird, welcher nur geringe Mengen Gold aufnimmt, während eine an Gold angereicherte Goldkupferlegierung zurückbleibt. Durch Wiederholung des Schmelzens lässt sich eine an Gold sehr reiche Legierung herstellen. Durch Zusammenschmelzen der letzteren mit Blei und darauf folgendes Abtreiben erhält man einen Goldkönig, welcher durch Auflösen und Fällen in reines Gold verwandelt werden kann.

Hixon<sup>1)</sup> hält diesen Prozess der Goldscheidung für den in Argo (Colorado) ausgeführten, welcher geheim gehalten wird, ist aber der Ansicht, dass die Goldgewinnung aus den bottoms mit Hülfe der Elektrolyse einfacher und billiger ist.

Carpenter, welcher eine Methode der Scheidung von Gold und Kupfer ohne Anwendung der Elektrolyse aufzusuchen hatte<sup>2)</sup>, kam, da ihm Pyrit nicht zur Verfügung stand, auf den Gedanken, die Scheidung des Goldes und Silbers vom Kupfer durch ein oxydirend-verschlackendes Schmelzen zu bewirken. Er fand, dass in dem gebildeten Kupfersilicat und Kupferoxydul Edelmetalle nur in geringem Maasse enthalten waren, dass dagegen die Hauptmenge des Goldes und in geringerer Menge das Silber bei den letzten Antheilen des metallischen Kupfers verblieb.

Ueber die Anwendung dieses Verfahrens ist nichts bekannt geworden.

### Die Scheidung durch Kochsalz oder die „Cementation“.

Die Scheidung mit Hülfe von Kochsalz oder die sog. Cementation beruht auf der Verwandlung des Silbers der Legirung in Chlorsilber durch Glühen der letzteren mit Kochsalz und Thon oder mit Kochsalz und Eisenvitriol oder Alaun und Sand, wobei das Gold unverändert bleibt. Das Chlorsilber wurde sowohl durch die directe Einwirkung von Kochsalz auf Silber (H. Rose, Winkler, Plattner) als auch durch die Einwirkung von Chlor, Chlormetallen und Chlorwasserstoffsäure auf das Silber gebildet. Das Chlor konnte sowohl durch die Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf Chlornatrium als auch aus der Chlorwasserstoffsäure durch Zerlegung derselben mit Hülfe der Contactwirkung bei Gegenwart von Luft (Oxland)

---

<sup>1)</sup> Notes on Lead and Copper Smelting by Hiram W. Hixon. New-York u. London 1897.

<sup>2)</sup> The Engin. and Min. Journal. 12. Febr. 1898. p. 193.

entstehen, während Chlorwasserstoffsäure sowohl durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Chlornatrium als auch durch die Einwirkung von Kieselsäure auf das Kochsalz bei Gegenwart von Wasserdampf gebildet werden konnte. Das Chlorsilber wurde durch den Sand oder das an Stelle desselben verwendete Ziegmehl aufgesogen<sup>1)</sup>.

Die Cementation ist einer der ältesten, schon in den Schriften von Geber, Albertus Magnus, Biringuccio und Agricola beschriebenen metallurgischen Prozesse. Gegenwärtig steht sie für die Scheidung von Gold und Silber wohl nirgends mehr in Anwendung.

Sie wurde noch im Jahre 1833 zu Santa Fé de Bogota in Süd-Amerika (Neu-Granada) ausgeführt, um das natürliche Gold soweit von seinem Silbergehalte zu befreien, als es für die Herstellung von Goldmünzen erforderlich war.

Nach Boussingault<sup>2)</sup> wurde das silberhaltige Gold, welches bis 35,07 % Silber enthielt, granulirt und dann in porösen Thontöpfen in ein Gemenge von 1 Th. Kochsalz und 2 Th. Ziegmehl eingebettet und geglüht. Nach 24- bis 36stündigem Glühen war die Cementation beendet. Das Gold befand sich in Körnern in dem Cementirpulver, während das Silber als Chlorsilber von dem letzteren aufgesaugt worden war. Das Gold wurde aus dem Cementirpulver ausgewaschen und zeigte einen Goldgehalt von 87,5 bis 91,7 %. Zur Ausgewinnung des Silbers aus dem Cementirpulver wurde das letztere mit  $\frac{1}{10}$  seines Gewichtes an Kochsalz und dem Zehnfachen seines Silbergehaltes an Quecksilber der Amalgamation unterworfen. Das Amalgam lieferte nach dem Ausglühen ein Silber, welches nur einige Tausendtheile Gold enthielt.

### Scheidung durch Chlorgas oder der Miller-Prozess.

Dieses Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Chlorgases, das in geschmolzenen Gold-Silber-Legirungen enthaltene Silber in Chlorsilber zu verwandeln, das Gold aber nicht anzugreifen. Beim Durchleiten von Chlorgas durch geschmolzene Gold-Silber-Legirungen werden vor dem Silber die unedlen Metalle (Blei, Arsen, Antimon, Wismuth, Kupfer) in Chlorverbindungen verwandelt und die letzteren, soweit sie flüchtig sind (Blei, Arsen, Antimon), in Dampfform ausgetrieben. Man kann das Verfahren daher auch benutzen, unedle Metalle aus Gold-Silber-Legirungen vor der Scheidung derselben zu entfernen. Bisher hat es nur vereinzelt Anwendung zur Entfernung von unedlen Metallen und von Silber aus silberhaltigem Golde gefunden.

<sup>1)</sup> Ueber die näheren Vorgänge bei der Cementation siehe Percy, Silver and Gold, Seite 384; Boussingault, Annales de Chimie et Physique 1833, 54, pp. 253 bis 263. — Poggendorf, Ann. 32, 99 (1834).

<sup>2)</sup> Annales de Chimie et Physique 1833, 54, pp. 253 bis 263.

Das Verfahren eignet sich mehr zum Raffinieren des Goldes als für die Goldscheidung. Am besten geeignet für dasselbe ist Gold mit nur geringen Mengen von Silber und unedlen Metallen (Australien).

Das Verfahren wurde im Jahre 1838 von Lewis Thompson<sup>1)</sup> vorgeschlagen, ohne indess Anwendung im Grossen zu finden. Erst im Jahre 1867 wurde es von Bowyer Miller mit verschiedenen wesentlichen Verbesserungen, zu welchen besonders das Schmelzen der Legirung unter einer Boraxdecke und die Verarbeitung des goldhaltigen Chlorsilbers gehören, in grossem Maassstabe in der Münze zu Sydney zum Raffinieren und Entsilbern des Goldes eingeführt<sup>2)</sup> und hat daher den Namen Miller'sche Goldscheidung erhalten.

Ausser in Sydney ist es in der Münze zu Melbourne, dann in der Londoner Münze zum Raffinieren des Goldes durch Roberts-Austen zur Anwendung gekommen<sup>3)</sup>.

In der neuesten Zeit ist das Verfahren auch in der Münze zu Pretoria zum Raffinieren des durch Amalgamation und Chloration gewonnenen Goldes zeitweise zur Anwendung gelangt<sup>4)</sup>.

Das Einschmelzen der Legirung geschieht in Thontiegeln, welche in Graphittiegel eingesetzt sind, um Metallverluste beim etwaigen Zerbersten der Tiegel zu vermeiden. Die Thontiegel sind im Innern mit einer Boraxglasur versehen, welche das Eindringen von Chlorsilber in die Wandungen derselben verhindert. Durch den lose aufgesetzten Deckel der Thontiegel wird das Chlorgas mittelst eines bis nahe auf den Boden der Tiegel reichenden Thonrohres in die geschmolzene Legirung eingeführt. Die Tiegel werden in einem Windofen erhitzt. Das Chlorgas wird aus Braunstein und Salzsäure in einem Gefässe aus Steinzeug erzeugt, welches in einem Wasserbade erhitzt wird. Der Chlorentwickler besitzt eine verschliessbare Oeffnung zum Einbringen der Materialien für die Entwicklung von Chlor, eine Oeffnung zum Abführen des Chlorgases und eine Oeffnung, durch welche ein langes Rohr bis auf den Boden des Gefässes geführt ist. Dasselbe dient als Sicherheitsrohr und mündet zu diesem Zwecke an seinem oberen Ende in ein Gefäss, in welches bei starkem Drucke im Chlorentwickler die Flüssigkeit hineingedrückt werden kann. Zugleich dient es zur Beobachtung des Druckes an dem Stande der in ihm befindlichen Flüssigkeit. Der Druck ist erforderlich, um das Chlor in die geschmolzene Legirung einzuführen. Durch das Sicherheitsrohr kann auch die für die Chlorentwicklung erforderliche Salzsäure in das Entwicklungsgefäss eingeführt werden.

---

1) Percy, Silver and Gold 1880, pag. 402.

2) Percy, l. c., pag. 405 u. ff.

3) Eissler, The Metallurgy of Gold, p. 257. London 1889.

4) B. W. Begeer, The Metallurgy of Gold on the Rand, p. 114. Freiberg 1898.

Die Einrichtung einer Anlage für die Scheidung mit Chlor ist aus der Figur 693 ersichtlich.

Der im Windofen aufgestellte Graphittiegel enthält einen zweiten aus weissem, feuerfestem Thon hergestellten Tiegel. Die Boraxglasur an den Innenwänden desselben wird dadurch hergestellt, dass man ihn mit einer kochenden wässerigen Boraxlösung füllt, dieselbe kurze Zeit (10 Minuten) in demselben stehen lässt und nach dem Ausgießen derselben den Tiegel dem Austrocknen überlässt. Die Glasur bildet sich, sobald der Tiegel zum Zwecke des Gebrauches erhitzt wird. Durch den lose aufgesetzten Deckel ist ein Thonrohr hindurchgeführt. Der Deckel besitzt ausserdem einige Oeffnungen zum Entweichenlassen von Dämpfen. In London hatten die Thonrohre 0,55 m Länge, 0,012 m Durchmesser und 0,008 m Bohrung. In den Tiegel werden in Sydney 2 Goldbarren von je 23 kg Gewicht eingesetzt.

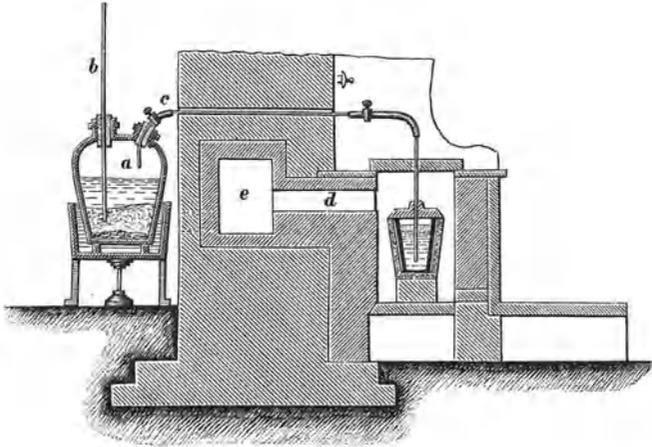


Fig. 693.

a ist der aus Steinzeug hergestellte Chlorentwickler. c ist ein Bleirohr für die Abführung des Chlors. b ist das aus Glas hergestellte Sicherheitsrohr. Dasselbe besitzt eine Länge von 2,438 bis 3,048 m und endigt an seinem oberen Ende in ein in der Figur nicht sichtbares Gefäss, in welches beim Schliessen der Chlorableitungsröhre die überfliessende Flüssigkeit eintritt. Eine in dem Rohr befindliche Flüssigkeitssäule von 0,40 bis 0,45 m Höhe hält einer Säule von 0,0254 m Höhe des Goldes im Tiegel das Gleichgewicht. — Die Rohre im Chlorentwickler sind durch Kautschukpfropfen hindurchgesteckt.

Die einzelnen Rohre, durch welche das Chlorgas strömt, sind durch Kautschukrohre oder Flantschen verbunden. Das Absperrern des Chlorgasstromes geschieht mit Hülfe von Quetschhähnen.

Eine grössere, im oberen Theile des Chlorerzeugers befindliche Oeffnung zum Einbringen der Materialien für die Chlorbereitung ist in der

Figur nicht sichtbar. Dieselbe wird durch einen mit Kautschuk bedeckten Bleipfropfen verschlossen. Der Chlorerzeuger hat einen Inhalt von 120 l und steht in einem Wasserbade. Auf dem Boden desselben ist eine Lage kleiner Quarzstücke aufgeschichtet, auf welche der Braunstein (in Mengen von 40 bis 45 kg) in kleinen Stücken (0,0064 m Seite) aufgestürzt wird. In der Münze zu Sydney tritt das Chlorgas aus dem Entwickler in ein für eine Reihe von Öfen gemeinschaftliches Bleirohr, von welchem sich je zwei Zweigleitungen zu jedem einzelnen Tiegel abzweigen. Je ein Rohr dieser Zweigleitungen dient als Reserverohr.

Das Gold, welches in Sydney der Scheidung unterworfen wird, enthält Silber und geringe Mengen von Blei, Arsen und Antimon, welche letzteren schon in sehr geringen Mengen das Gold zur Prägung untauglich machen. Der Silbergehalt beträgt im Durchschnitt 5 %.

Der Betrieb wird daselbst geführt wie folgt:

Das Gold wird in zwei Barren von je 23 kg Gewicht in den zur Rothglut erhitzten Tiegel eingesetzt und langsam zum Schmelzen erhitzt. Sobald das Gold flüssig ist, werden 60 bis 90 g Borax in geschmolzenem Zustande zugefügt. Darauf wird die an ihrem unteren Ende vorher erhitzte Thonröhre zur Einführung des Chlors in das Metallbad eingelassen und dem Chlorstrom freier Lauf gelassen. Es entweichen sofort die flüchtigen Chloride der im Golde enthaltenen unedlen Metalle in Gestalt von Dämpfen, welche um so dichter erscheinen, je mehr Blei sie enthalten. Nach der Entfernung der unedlen Metalle verschwinden die Dämpfe. Das eingeleitete Chlor wird nun durch das Silber gebunden. Wenn nur noch geringe Mengen des letzteren im Golde vorhanden sind, erscheinen dunkle Dämpfe und eine Flamme von bräunlichgelber Farbe. Sobald die letztere auf einer in dieselbe hineingehaltenen Thonröhre einen röthlichen oder bräunlichen Beschlag hervorbringt (was bei Gold mit 10 % Silber nach 1 bis 1½ Stunden der Fall ist), ist der Prozess des Raffinirens bzw. der Scheidung beendet. Man holt den Tiegel aus dem Feuer, lässt denselben einige Minuten abkühlen, giesst das Chlorsilber in vorher erhitzte eiserne Formen und lässt dann den festgewordenen Goldkönig aus dem Tiegel herausfallen.

Das Gold wird mit Chlornatriumlauge gewaschen, um anhaftendes Chlorsilber zu entfernen, und dann umgeschmolzen. Der Feingehalt desselben beträgt 991 bis 997 Tausendtheile. Durch eine Wiederholung der Scheidung in der gedachten Weise kann noch weiteres Silber aus demselben entfernt werden.

Von dem Goldgehalte der Legirung werden 98 % in dem Feingold angesammelt, während 2 % davon in das Chlorsilber übergehen.

Das Chlorsilber wird zuerst entgoldet und dann auf Silber verarbeitet. Früher geschah die Entgoldung durch Schmelzen des Chlorsilbers mit Silber, welches letztere nach erfolgter Verflüssigung das Gold in sich aufnahm und sich als König zu Boden setzte. Dieses Verfahren,

durch welches nur eine unvollständige Entgoldung bewirkt wurde, ist nach Leibius<sup>1)</sup> durch Schmelzen des Chlorsilbers mit Soda unter einer Boraxdecke ersetzt worden. Um Metallverluste durch Verspritzen zu vermeiden, wird das Chlorsilber zuerst mit Borax (1 cm hoch) bedeckt, worauf dann auf die Boraxdecke die Soda (500 bis 600 g auf 7 kg Chlorsilber) allmählich aufgestreut wird. Durch eine zweimalige Behandlung des Chlorsilbers in dieser Weise soll es ziemlich vollständig entgoldet werden. Das Gold erhält man mit einem Theile des Silbers in einem König.

Die Gewinnung des Silbers aus dem Chlorsilber geschieht auch nach dem Vorschlage von Leibius mit Hülfe der Elektrolyse. Als Elektroden des Stromkreises werden Zink- bzw. Silberplatten benutzt, während der Elektrolyt durch die Lösung des Chlorsilbers in Kochsalz- bzw. in Chlorzinklösung gebildet wird. Das erhaltene Silber wird in Graphittiegeln umgeschmolzen. Enthält das zu scheidende Gold Kupfer, so geht das letztere zum grössten Theile in das Silber über.

Die silberhaltigen Abfälle von den gedachten Prozessen werden auf chilenischen Mühlen gemahlen und dann amalgamirt.

Der Verlust an Gold bei dem gedachten Verfahren wird von Miller für 100000 Theile Legirung (89 Theile Gold, 10 Theile Silber, 1 Theil unedle Metalle) auf 19 Theile (= 21 Hunderttausendstel), der Verlust an Silber für die gleiche Menge Legirung auf 240 Theile ( $\frac{24}{1000}$ ) angegeben.

Das Verfahren der Scheidung durch Chlor wird in ökonomischer Hinsicht durch die Scheidung mit Schwefelsäure und durch die elektrolytische Scheidung übertroffen.

## B. Die Goldscheidung auf nassem Wege.

Die Methoden der Goldscheidung auf nassem Wege sind die Scheidung mit Salpetersäure oder die Scheidung durch die Quart und die Scheidung mit Schwefelsäure oder die Affination. Königswasser wird nur als Hilfsmittel bei der Scheidung durch Schwefelsäure angewendet. Die Scheidung mit Salpetersäure findet wegen des hohen Preises dieser Säure nur noch ausnahmsweise statt.

### Die Scheidung mit Salpetersäure.

Diese Art der Scheidung wurde früher allgemein benutzt, bis sie im Jahre 1802 durch die von D'Arcet eingeführte billigere Scheidung mit Schwefelsäure verdrängt wurde. Gegenwärtig steht sie nur noch an wenigen Orten (Münzen von Philadelphia und St. Francisco) in Anwendung.

Die Scheidung mit Salpetersäure wurde zuerst von Albertus Magnus, welcher im 13. Jahrhundert schrieb, erwähnt. Es ist aber nicht bekannt,

<sup>1)</sup> Dingler's Journ. Bd. 197, p. 55.

dass sie um diese Zeit in grösserem Maassstabe angewendet wurde. Das Verfahren wurde zuerst näher beschrieben von Biringuccio im Jahre 1540<sup>1)</sup> und dann von Agricola 1556<sup>2)</sup>. Es soll zuerst in Paris (1514) und dann in London (1594) angewendet worden sein<sup>3)</sup>.

Das Verfahren führt den Namen der „Scheidung durch die Quart“ oder der „Quartation“, weil man früher der Ansicht war, dass zum Gelingen derselben der Goldgehalt der Legirung nicht über  $\frac{1}{4}$  (25%) derselben betragen dürfte. Pettenkofer hat indess nachgewiesen, dass die Scheidung auch dann noch gelingt, wenn das Verhältniss des Goldes zum Silber in der Legirung wie 1 zu  $1\frac{3}{4}$  ist. Ist mehr Gold vorhanden, so bleibt Silber im Golde zurück. Legirungen, welche zu reich an Gold sind, müssen daher vor der Scheidung mit der erforderlichen Menge Silber zusammengesmolzen werden.

Ist die Legirung zu arm an Gold, so lässt sich die Trennung zwar durchführen, jedoch erfordert sie einen hohen Verbrauch an Salpetersäure. Arme Legirungen reicherte man deshalb früher durch den oben beschriebenen Pfannenschmied-Prozess an Gold an.

Die Ausführung der Scheidung geschieht in Gefässen aus Glas, Steinzeug oder Platin.

Die Legirung darf ausser Silber und Gold keine anderen Metalle als Palladium, Kupfer und Blei enthalten. Bei Anwesenheit von Zinn, Antimon und Arsen muss es durch Schmelzen mit Oxydationsmitteln oder durch Cupellation mit Blei vor der Scheidung raffinirt werden.

Die Legirung wird granulirt und dann in Gefässen der gedachten Art mit Salpetersäure behandelt. Das Silber geht hierbei in Lösung, während das Gold im Rückstande verbleibt. Durch wiederholte Behandlung desselben mit Salpetersäure oder durch wiederholtes Kochen mit concentrirter Schwefelsäure lässt sich das noch bei demselben verbliebene Silber bis auf einen kleinen Rückhalt entfernen.

Die Silbernitratlösung kann man zur Trockne dampfen und Höllenstein gewinnen bzw. durch Glühen dieses Salzes metallisches Silber herstellen, oder man kann aus der Lösung mit Hilfe von Kochsalz Chlorsilber ausfällen und aus dem letzteren Silber herstellen.

Ueber die Scheidung durch Salpetersäure in der Fabrik von Johnson, Matthey & Co. zu Hatton Garden in London macht Percy<sup>4)</sup> die nachstehenden Mittheilungen.

Das erforderlichen Falles raffinirte Gold wird in Graphittiegeln mit soviel Silber zusammengesmolzen, dass in der sich bildenden Legirung das Verhältniss des Goldes zum Silber wie 1 zu 3 ist. Die granulirte

---

1) De la Pirotechnia. Florenz 1540.

2) De re metallica.

3) T. K. Rose l. c., p. 351.

4) Silver and Gold, p. 446.

Legirung wird in Gefäßen aus Steinzeug sowohl als auch aus Platin der Behandlung mit Salpetersäure unterworfen.

Die Platingefäße fassen je 41 Liter, besitzen einen Deckel aus Steinzeug und erhalten Einsätze von je 22,7 kg Granalien. Jedes Gefäß steht in einem besonderen Ofen. Die beim Erhitzen entweichenden sauren Dämpfe werden nach Möglichkeit in Condensationsräumen verdichtet. Die nicht condensirten Dämpfe werden unter die Feuerung geleitet. Die zur Auflösung benutzte Salpetersäure hat ein spec. Gewicht von 1,4 und wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Die Granalien werden 3 mal mit Salpetersäure gekocht. Das erste Kochen dauert 4 Stunden; alsdann wird die Lösung abgegossen und mit frischer Salpetersäure 3 Stunden lang gekocht. Hieran schliesst sich noch ein zweistündiges Kochen mit einer weiteren Portion frischer Salpetersäure. Die letzte Portion Salpetersäure nimmt nur noch wenig Silber auf und wird daher zum Auflösen frischer Granalien benutzt.

Der Goldrückstand wird mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und dann in Graphittiegeln geschmolzen. Das geschmolzene Gold hat einen Feingehalt von 998 Tausendtheilen.

Aus der Silberlösung wird durch Kochsalz Chlorsilber niedergeschlagen. Das letztere wird mit heissem Wasser ausgewaschen und dann mit granulirtem Zink und mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt, wodurch das Silber metallisch ausgeschieden wird. Das Silber wird gewaschen, getrocknet und geschmolzen. Sein Feingehalt beträgt 998 Tausendtheile.

In den Münzen von Philadelphia und St. Francisco ist die Scheidung durch Salpetersäure in einem gewissen Maasse mit der Scheidung durch Schwefelsäure vereinigt. Dieses Verfahren ist im Jahre 1866 durch A. Mason eingeführt worden<sup>1)</sup>. Die Legirung wird so zusammengesetzt, dass 285 Theile derselben 100 Theile Gold enthalten. Dieselbe wird zuerst mit Salpetersäure behandelt, bis der Silbergehalt des Rückstandes auf 6% heruntergegangen ist. Alsdann wird der letztere zweimal mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, wodurch man Gold mit einem Feingehalt von 998 Tausendtheilen erhält.

Aus der Silbernitratlösung wird das Silber durch Kochsalz ausgefällt. Das erhaltene Chlorsilber wird durch Zink zu Silber reducirt.

Das an die gedachten Münzen abgelieferte Edelmetall<sup>2)</sup> wird, falls es nicht rein ist, zuerst raffinirt. Das Gold wird in hessischen Tiegeln, das Silber in Graphittiegeln eingeschmolzen. Antimon entfernt man aus dem Silber durch Umrühren des geschmolzenen Tiegelinhalts mit einer Eisenstange unter Zufügung von etwas Salpeter. Das Antimon wird hierdurch sehr rasch, gewöhnlich schon nach 2 bis 3 Minuten entfernt. Zinn wird aus dem Silber und Gold durch Zusatz von Pottasche oder von

<sup>1)</sup> Egleston, Silver, Gold and Mercury, Vol. II p. 698.

<sup>2)</sup> Egleston, l. c. p. 700.

Salmiak entfernt, Eisen und Schwefel durch ein Gemenge von Salpeter und Sand, Blei durch Knochenasche und Salpeter, Arsen desgleichen durch Knochenasche und Salpeter.

Das Zusammenschmelzen von Gold und Silber oder die Inquartation erfolgt in Graphittiegeln. Die Legirung wird in Granalienform gebracht und dann in mit einer Glasur versehenen irdenen Gefäßen, die in ein durch Dampf erhitztes Wasserbad gestellt werden, mit Salpetersäure behandelt. Die Gefäße besitzen je 0,533 bis 0,609 m Durchmesser und 0,533 bis 0,558 m Tiefe. Sie sind mit Handhaben versehen. Der Einsatz an Granalien beträgt 61 kg. Hierzu setzt man 57 kg Salpetersäure von 40° B. Eine Bedeckung der Töpfe findet nicht statt. Um ein Zusammenbacken der Granalien zu verhüten, werden dieselben in Zeiträumen von je 20 Minuten durchgerührt. Nach 12 stündigem Kochen und darauf folgendem 12stündigem Stehenlassen wird die gebildete Silbernitratlösung durch Wasser verdünnt und durch einen Heber aus Gold abgezogen. Man setzt zu dem Goldrückstande 34 kg frische Salpetersäure, kocht von Neuem 12 Stunden und läßt wieder 12 Stunden stehen. Dann zieht man die Säure ab und benutzt sie, da sie nur wenig Silber enthält, zum Lösen neuer Mengen von Granalien.

Der Goldrückstand wird auf einem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen und dann zweimal mit concentrirter Schwefelsäure gekocht. Das Kochen geschieht in Kesseln aus Gusseisen von 0,558 m Durchmesser am oberen Ende und 0,305 m Tiefe. Dieselben werden mit Anthracitkohle geheizt und sind mit einem conischen Bleihut bedeckt, welcher an seinem oberen Ende in ein Bleirohr endigt. Um die im Kessel befindlichen Massen umrühren zu können, hat der Hut eine seitliche Oeffnung, welche durch ein auf dieselbe gelegtes Bleiblech verschlossen werden kann. Das Gold wird zweimal je 1½ Stunden lang mit Schwefelsäure von 66° B. gekocht. Jede Portion Schwefelsäure wiegt 14½ kg. In Zwischenräumen von je 10 bis 15 Minuten werden die Massen durchgerührt, um ein Zusammenbacken derselben zu verhüten. Nach dem zweiten Kochen hat das Gold eine Feine von 996 bis 998 Tausendtheilen. Durch ein dreimaliges Kochen kann der Feingehalt auf 999½ gebracht werden. Das Gold wird auf einem Filter ausgewaschen, getrocknet und dann geschmolzen.

Aus der Silbersulfatlösung wird durch Verdünnen derselben Silbersulfat niedergeschlagen.

Die Silbernitratlösung wird in Holzgefäßen mit Kochsalzlauge behandelt, welche das Silber als Chlorsilber niederschlägt. Das letztere wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann durch granulirtes Zink reducirt. Die Reduction geschieht unter Zusatz von Schwefelsäure in mit Blei ausgeschlagenen Gefäßen. Auf 3 Th. Chlorsilber<sup>1)</sup> verbraucht man 1 Theil Zink und

---

<sup>1)</sup> Percy, l. c. p. 444.

1 $\frac{1}{2}$  Theile Schwefelsäure von 60° B. Das Silber wird auf Tuchfiltern mit heissem Wasser ausgewaschen, in hydraulischen Pressen gepresst, in Pfannen aus Kesselblech getrocknet, geschmolzen und schliesslich in Barren gegossen.

Das Gold wird ohne vorgängiges Pressen getrocknet, geschmolzen und in Barren gegossen.

### **Die Scheidung mit Salpetersäure und Königswasser.**

Diese Art der Scheidung wird bei platinhaltigem Golde angewendet.

Die Scheidung mit Schwefelsäure (Affination) lässt sich nicht anwenden, weil hierbei das Platin beim Gold verbleibt.

Priwoznik<sup>1)</sup> wendet daher erst Salpetersäure zur Lösung des Silbers und dann Königswasser zur Lösung des Goldes an, so dass das Platin als Rückstand bleibt.

Die Platin-Gold-Legirung wird zum Zwecke der Ueberführung derselben in Granalienform mit der dreifachen Menge Zink zusammengesmolzen und dann granulirt. Die Granalien werden mit Wasser übergossen, worauf zur Lösung des Zinks Schwefelsäure zugesetzt wird. Es bleibt nun die Legirung von Gold, Silber und Platin in Granalienform zurück. (Wollte man mehr als die dreifache Menge Zink anwenden, so würden die Edelmetalle bei der Behandlung mit Schwefelsäure ihre Granalienform verlieren und zu Pulver zerfallen.) Aus den ausgewaschenen Granalien wird zuerst das Silber durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1,199 ausgezogen und in der oben angegebenen Weise gewonnen. Der Rückstand wird ausgewaschen und zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in der Wärme mit Königswasser behandelt. Erforderlichen Falles ist zum Schlusse concentrirtes Königswasser zu verwenden. Der nun erhaltene Rückstand besteht aus reinem Platin. Die aus Goldchlorid und etwas Platinchlorid bestehende Lösung enthält noch Salpetersäure. Sie wird in einer Porzellanschale unter Zusatz von verdünnter Salzsäure so lange erwärmt, bis die Salpetersäure vollständig entfernt ist.

Der verbliebene Rückstand wird mit Wasser aufgenommen. Aus der Lösung wird zuerst das Platin durch Chlorammonium als Platinsalmiak ausgefällt. Aus der von dem Niederschlage getrennten Flüssigkeit wird das Gold durch Eisenvitriol ausgefällt. Das so erhaltene Goldpulver wird nach dem Auswaschen und Trocknen mit Borax und Salpeter eingeschmolzen.

Handelt es sich nicht um eigentliche Legirungen von Gold und Platin, sondern nur um Gemenge dieser Metalle, z. B. in Feilspähnen, so digerirt man zuerst mit reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,99 bis

---

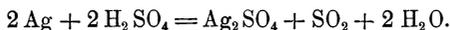
<sup>1)</sup> Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. XLVII. Jahrgang, No. 29, S. 356.

zur vollständigen Lösung des Silbers, wobei nur eine kleine Menge Platin in Lösung geht. Den Rückstand behandelt man nach dem Auswaschen mit Wasser mit Königswasser, welches auf 100 ccm concentrirter Salzsäure 43 ccm concentrirte Salzpetersäure und 143 ccm Wasser enthält.

Das so zusammengesetzte Königswasser löst das Gold schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, ohne dass das Platin merklich angegriffen wird. Ist in den Feilspähnen Silber zurückgeblieben, so bildet sich auf denselben ein Ueberzug von Chlorsilber. Derselbe verhindert die weitere Einwirkung des Königswassers auf das Gold und wird deshalb durch Behandlung des von der Flüssigkeit getrennten und ausgewaschenen Rückstandes mit Ammoniak in Lösung gebracht. Darauf wird der Rückstand wieder mit Königswasser und falls sich wieder ein Chlorsilber-Ueberzug bildet, wieder mit Ammoniak behandelt. Man fährt in dieser Weise fort, bis alles Silber und Gold aus dem Rückstande entfernt ist bzw. derselbe aus reinem Platin besteht. Die Gewinnung des Silbers und Goldes aus den betreffenden Lösungen geschieht in der angegebenen Weise.

#### Die Scheidung mit Schwefelsäure oder die Affination.

Dieser Prozess wurde zuerst im Jahre 1802 von d'Arcet in Paris in grösserem Maassstabe angewendet. Derselbe beruht auf der Löslichkeit des Silbers in concentrirter (66° B.) kochender Schwefelsäure und auf der Unlöslichkeit des Goldes in derselben. Die Lösung des Silbers erfolgt nach der Gleichung:



Das hierbei gebildete Silbersulfat löst sich in einem Ueberfusse der Schwefelsäure auf. Der goldhaltige Rückstand wird auf verschiedenen Wegen auf Feingold verarbeitet, während man aus der Silbersulfatlösung das Silber als Metall ausfällt.

Die Affination ist für Legirungen von allen Goldgehalten anwendbar und hat vor den übrigen Arten der Goldscheidung ausser der Elektrolyse den Vorzug der Billigkeit, indem mit Hülfe derselben Legirungen mit 0,05% Goldgehalt und darunter noch vortheilhaft geschieden werden können. Aus diesen Gründen hat sie die älteren Methoden der Goldscheidung verdrängt und erfreut sich gegenwärtig noch einer weit verbreiteten Anwendung. Es ist ihr indess in der elektrolytischen Scheidung ein Concurrent erwachsen, welcher sie bereits auf mehreren Werken mit grösserem Betriebe verdrängt hat. Auf Werken mit kleinem Betriebe wird sie sich indess voraussichtlich auch trotz der Elektrolyse erhalten.

Nach Pettenkofer<sup>1)</sup> gestaltet sich die Affination am vortheilhaftesten und liefert das feinste Gold bei einem Goldgehalte der Legirungen von 19 bis 25%. Bei höheren Goldgehalten werden die Legirungen weniger

<sup>1)</sup> Dingl. Journ., Bd. 104, S. 118.

gut von der Schwefelsäure durchdrungen, während bei geringen Goldgehalten im letzten Theile des Processes das Silber schwierig vom Golde zu scheiden ist.

Es ist indess auch bei wiederholter Behandlung der Legirungen mit Schwefelsäure nicht möglich, die letzten Theile Silber vom Golde zu trennen. Der goldhaltige Rückstand muss daher, falls er silberfrei und ganz fein sein soll, noch besonderen Feinungsarbeiten unterworfen werden.

Das Verhalten heisser concentrirter Schwefelsäure gegen die Bestandtheile der Legirungen ist nach Mittheilungen von Roessler an Percy<sup>1)</sup> das nachstehende.

Das Silber wird, wie schon erwähnt, in Silbersulfat verwandelt. Das letztere löst sich in  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes kochender Schwefelsäure von 66° B. auf. (1 Th. Silbersulfat löst sich in 180 Th. kalter Schwefelsäure von 10° B., in 30 Th. kochender Schwefelsäure von 10° B., in 20 Th. kochender Schwefelsäure von 20° B., in 4 Th. kalter Schwefelsäure von 66° B. und in 0,25 Th. kochender Schwefelsäure von 66° B.)

Nach der Theorie sind zur Auflösung von 216 Th. Silber 196 Th. Schwefelsäure von 66° B. erforderlich. In Wirklichkeit wendet man aber auf 1 Th. Silber 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Th. Säure an. Ein Ueberschuss an Säure ist erforderlich, um das Silbersulfat in Lösung zu erhalten und um eine kräftige Auflösung des Silbers zu bewirken, sowie um andere in der Legirung enthaltene Metalle in Sulfate zu verwandeln.

Platin, Osmium und Iridium bleiben bei dem Golde zurück, während Palladium durch Schwefelsäure etwas angegriffen wird. Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Silber wird auch dieses Element nicht angegriffen.

Kupfer wird durch die Schwefelsäure in Kupfersulfat verwandelt. Das letztere löst sich in concentrirter Schwefelsäure nur sehr wenig auf und bleibt daher zum grössten Theile als weisses Anhydrid beim Goldschlamm. Da das Anhydrid Theile der Legirung einhüllt, so wird die Auflösung der letzteren durch dasselbe erschwert und die Scheidung erfordert eine grössere Menge Schwefelsäure.

Beim Erkalten der heissen Silberlösung wird das in geringer Menge in derselben aufgelöste Kupfersulfat vollständig ausgeschieden. Nach Roessler bedürfen Legirungen, welche über 10% Kupfer enthalten, vor der Scheidung einer Entfernung des Kupfers. Am besten geeignet hierfür ist die von Roessler angegebene, weiter unten angeführte Methode.

Blei erweicht bei der für die Scheidung erforderlichen Temperatur und die einzelnen Theile desselben backen zusammen. Es lässt sich daher durch kochende concentrirte Schwefelsäure nur schwierig in Sulfat überführen. Ist es mit Silber legirt, so ist die Verwandlung desselben in

<sup>1)</sup> Percy l. c. pag. 458.

Sulfat weniger schwierig. Da das Bleisulfat in heisser Schwefelsäure nur wenig, in kalter aber noch viel weniger löslich ist, so scheidet es sich als weisses Pulver mit dem Goldschlamm ab. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird das von der Säure aufgelöste Blei vollständig ausgeschieden.

Zinn löst sich theils auf, theils verbleibt es beim Rückstande, welchem letzteren es eine purpurrothe Farbe verleiht.

Zink ist durch die heisse concentrirte Säure nur schwierig in Sulfat zu verwandeln, welches letztere sich in der concentrirten Säure nicht löst und daher im Goldschlamm verbleibt.

Eisen wird bei Anwendung gusseiserner Kessel zum Lösen allmählich in Ferrosulfat verwandelt. Dasselbe ist als wasserfreies Salz in der concentrirten Säure unlöslich und verbleibt daher beim Goldschlamm.

Graues Gusseisen wird durch Schwefelsäure erheblich stärker angegriffen als weisses Gusseisen. Erfahrungsmässig wird die Wirkung der Schwefelsäure auf das Eisen durch Anwesenheit von Kupfer in der Legirung beschränkt.

Der gesammte Prozess der Goldscheidung mit Schwefelsäure umfasst nun die nachstehenden Operationen:

1. Die Herstellung einer für die Scheidung geeigneten Legirung bzw. das Granuliren derselben.
2. Das Auflösen des Silbers aus der Legirung mit Hülfe von Schwefelsäure.
3. Die Verarbeitung des goldhaltigen Rückstandes auf Gold.
3. Die Verarbeitung der Silbersulfatlösung auf Silber.

1. Die Herstellung einer für die Scheidung geeigneten Legirung bzw. das Granuliren derselben.

Verunreinigungen, welche schon in geringen Mengen einen nachtheiligen Einfluss auf die Dehnbarkeit des Goldes, sowie auf die guten Eigenschaften des Silbers ausüben, wie Blei, Wismuth, Zinn, Antimon, Arsen, Tellur, sind nach Möglichkeit schon vor der Scheidung durch Schmelzen der Legirung mit Oxydationsmitteln (Luft, Salpeter, Silbersulfat) aus derselben zu entfernen. Hierbei lässt es sich aber nicht umgehen, dass sehr geringe Mengen dieser Körper in der Legirung zurückbleiben und erst nach der Scheidung aus dem Gold bzw. Silber entfernt werden müssen.

Die Entfernung der gedachten Körper vor der Scheidung geschieht bei goldhaltigem Silber in der nämlichen Weise, wie es beim Feinbrennen des Silbers dargelegt ist. Aus silberhaltigem Gold lassen sich die gedachten Körper durch Schmelzen mit Salpeter entfernen. Besser ist es, das Gold mit einer entsprechenden Menge Silber zu-

sammen zu schmelzen und die Legirung dann wie goldhaltiges Silber zu behandeln.

Kupfer wirkt nur dadurch nachtheilig, dass es beim Behandeln der Legirung mit Schwefelsäure wasserfreies Kupfersulfat bildet, welches Theile der Legirung einhüllt und dadurch die Scheidung erschwert, sowie den Schwefelsäureverbrauch erhöht. Durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von etwas verdünnter Säure lässt sich die Trennung bei grösseren Mengen von Kupfer practisch bewerkstelligen. Andernfalls muss der Kupfergehalt vermindert oder ganz entfernt werden.

Die überschüssige Schwefelsäure wird nach Gutzkow dadurch wieder nutzbar gemacht, dass man das Silber aus der sauren Lösung in geeigneter Weise durch Krystallisation in Krystallen als Silbersulfat abscheidet und die Mutterlauge von 60° B. in den Kreislauf des Processes einführt.

Eine Verminderung des Kupfergehaltes lässt sich durch Zusammenschmelzen der Legirung mit kupferfreiem Silber erzielen. Hierdurch werden aber die Scheidekosten wieder entsprechend erhöht.

Es ist vortheilhafter, das Kupfer nach dem Verfahren von Roessler aus der Legirung zu entfernen. Dasselbe besteht darin, die Legirung mit einem Ueberschuss von Schwefel im Tiegel zusammenzuschmelzen, wodurch das Kupfer und ein Theil des Silbers geschwefelt werden, und dann Luft auf die geschmolzenen Massen zu leiten, wodurch der grösste Theil des Schwefelsilbers entschwefelt wird, während das Kupfer mit wenig Silber an Schwefel gebunden bleibt. Man erhält auf diese Weise einen aus Gold und Silber bestehenden König und darüber eine noch einen Theil des Silbers enthaltende Schicht von Schwefelkupfer. Durch Einschmelzen dieser Schicht in einem zweiten Tiegel und durch Aufblasen von Luft auf die geschmolzenen Massen erhält man einen aus Kupfer und Silber bestehenden König, aus welchem das Silber durch Elektrolyse, durch Behandlung der Legirung mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Verbleien derselben leicht gewonnen werden kann.

Die bei dem gedachten Verfahren entbundene Schweflige Säure kann mit Hülfe eines Körting'schen Injectors durch eine Condensationskammer geführt und dadurch unschädlich gemacht werden, dass man sie in wässrige Flüssigkeiten führt, welche Kupfer oder silberhaltiges Kupfer enthalten. Das Kupfer wird in diesem Falle allmählich in Kupfersulfat verwandelt, während etwa in demselben vorhandenes Silber zurückbleibt.

Auf der Scheide-Anstalt in Frankfurt a. Main werden 300 kg Schwefelmetalle in einem Graphittiegel, welcher in einen mit Koks geheizten Windofen eingesetzt wird, in der gedachten Art behandelt.

Von den Metallen der Platingruppe machen Osmium-Iridium und Iridium das Gold brüchig, während Platin die Ductilität des Goldes erst beeinträchtigt, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist, dagegen das Zurückbleiben von Silber beim Golde bewirkt.

In der Münze zu New-York<sup>1)</sup> wird Gold, welches Osmium-Iridium enthält, in Tiegeln mit dem vier- bis fünffachen Gewichte an reinem Silber zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse lässt man  $\frac{1}{2}$  Stunde lang ruhig im Feuer stehen, wodurch sich die schwereren Platinmetalle auf den Boden setzen.

Man giesst nun die Legirung aus, bis der im Tiegel verbleibende Theil derselben dickflüssig zu werden beginnt. Der zurückbleibende König ist Silber, welches die sämtlichen Platinmetalle enthält. Ein etwaiger Goldrückhalt wird durch nochmaliges Umschmelzen desselben mit Silber und Absetzenlassen der Platinmetalle entfernt.

Da dieses Verfahren die Scheidekosten erheblich erhöht, so entfernt man die Platinmetalle, welche bei der Scheidung beim Gold verbleiben, aus dem letzteren erst nach der Scheidung mit Hülfe von Königswasser oder mit Hülfe der Elektrolyse. Platin allein lässt sich auch aus dem Golde durch Schmelzen des letzteren mit Salpeter entfernen. Hierbei geht es als Platinoxyd-Kali in die Schlacke.

Nach dem Reinigen der Legirung auf die vorgedachte Art erfolgt das Granuliren der geschmolzenen Masse. Hierbei ist zu bemerken, dass auf einigen Werken in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika ein Granuliren der Legirung überhaupt nicht stattfindet, sondern dass dieselbe in dünnen Platten der Behandlung mit Schwefelsäure unterworfen wird.

Ist eine Reinigung der Legirung vor der Scheidung nicht erforderlich, so wird sie einfach eingeschmolzen und granulirt. In vielen Fällen hat indess die Legirung nicht die für eine vortheilhafte Scheidung erwünschte Zusammensetzung. Man schmilzt daher an Orten, wo goldreiche bzw. silberarme und silberreiche bzw. goldarme Legirungen zur Verfügung stehen, dieselben in solchen Mengen zusammen, dass die neue Legirung ein für die Scheidung günstiges Verhältniss zwischen Gold und Silber zeigt. Beispielsweise schmilzt man auf der Münze zu Kremnitz in Ungarn die Legirungen so zusammen, dass das Scheidegut  $\frac{9}{10}$  Silber und  $\frac{1}{10}$  Gold enthält. Auf der Münze zu New-York<sup>2)</sup> wird das Zusammenschmelzen von Gold und Silber, die sogen. Inquartation, derartig eingerichtet, dass in dem Scheidegut, je nach dem Kupfergehalte der Legirungen, auf 1 Theil Gold 2 bis 4 Theile Silber enthalten sind und dass der Kupfergehalt desselben 6% womöglich nicht übersteigt. Unter keinen Umständen darf der Kupfergehalt 10% vom Gewichte der Legirung übersteigen. Auf den Assaying und Refining Works bei St. Francisco wurden silberhaltige Goldbarren aus Californien so inquartirt, dass in dem Scheidegut 2 Th. Gold auf 3 Th. Silber enthalten waren. Mit der Inquartation ist das Granuliren der erhaltenen Legirung verbunden.

---

1) Egleston, l. c. p. 751.

2) Egleston, l. c. p. 750.

Die Herstellung des Scheidegutes durch Raffiniren, durch Umschmelzen zum Zwecke des Granulirens oder durch Inquartation geschieht gewöhnlich in Graphittiegeln, welche in einen Windofen eingesetzt sind. Nur das Raffiniren der goldhaltigen Blicksilber geschieht, wie beim Silber dargelegt ist, häufig in Flammöfen oder in seltenen Fällen unter der Muffel.

Die Windöfen, in welchen die Herstellung des Scheidegutes bewirkt wird, werden entweder durch Koks oder durch Leuchtgas geheizt. Am zweckmässigsten besitzen sie einen kreisförmigen Horizontalquerschnitt und lassen nur wenig Raum für den Brennstoff zwischen Tiegel und Ofenwandung. Die Höhe derselben vom Boden bis zur Einsetzöffnung beträgt gegen 900 mm, die Höhe des Ofenschachtes vom Roste an gegen 450 mm. Sie erhalten am besten Aussenwandungen aus Gusseisen, welche das aus Ziegeln aufgeführte feuerfeste Futter des Ofens umfassen.

Die Tiegel erhalten eine Fassungskraft bis 600 kg Legirung. Beispielsweise betragen die Einsätze für das Raffiniren des goldhaltigen Blicksilbers in mit Koks geheizten Windöfen zu Lautenthal 350 kg, auf der Münze zu Schemnitz für Inquartation und Granuliren 500 kg, während man in den Vereinigten Staaten (Münze zu New-York) zum Zwecke des Granulirens der Legirung 72 bis 73 kg derselben einsetzt.

Das Granuliren der Legirung besteht darin, dass man dieselbe aus den Flammöfen sowohl wie aus den Tiegeln ausschöpft und in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser, welches mit einem Holzstabe bewegt wird, eingiesst. Das Wasser befindet sich in einem kupfernen Kessel. Derselbe hat zur Erleichterung des Umrührens einen mit einer Oeffnung versehenen, lose liegenden, abhebbaren Boden über dem eigentlichen Boden. Durch die Oeffnung im oberen Boden fallen die Granalien auf den eigentlichen Boden. Der Brennstoffverbrauch beträgt 40 bis 60 % vom Gewichte der Legirung an Koks.

Die Granalien werden vor der Behandlung mit Schwefelsäure auf geheizten Eisenplatten oder in kupfernen Pfannen getrocknet.

## 2. Das Auflösen des Silbers aus der Legirung mit Hülfe von Schwefelsäure.

Das Auflösen des Silbers aus der Legirung, welche entweder die Gestalt von Granalien oder von dünnen Platten besitzt, geschieht grundsätzlich in Gefässen aus Gusseisen. Gefässe aus Porzellan finden nur beim Scheiden sehr kleiner Mengen von Legirung Anwendung. Früher hat man auch Gefässe aus Platin angewendet. Dieselben sind indess wegen ihres hohen Preises und wegen der allmählichen Einwirkung der Schwefelsäure auf das Platin durch Gusseisen-Gefässe verdrängt worden.

Die Gusseisen-Kessel stellt man am besten aus weissem Eisen her, weil dasselbe durch Schwefelsäure erfahrungsmässig weniger angegriffen wird als Eisen, welches Kohlenstoff ausgeschieden enthält, also graues Roh-

eisen. Durch einen Gehalt an Silicium und Phosphor wird die Widerstandsfähigkeit des Eisens gegen Schwefelsäure erhöht. Bei Abschluss der Luft können derartige Kessel mehrere Jahre halten. Da Kupfer die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Eisen abschwächt, so bringt man auf einigen Scheideanstalten während der Lösung Kupfer in den Kessel.

Die Kessel macht man so gross, dass sie 100 bis 500 kg Legirung fassen können. Beispielsweise setzt man in Freiberg 400 bis 500 kg, in Lautenthal 200 kg, in Kremnitz 250 kg, bei Balbach in Newark 250 kg, auf der Staatsmünze in New-York 136 bis 182 kg, je nach der Reinheit der Legirung, ein. Der Kessel in Freiberg ist 1 m weit und 1 m tief, in Kremnitz von gleichen Abmessungen, in Lautenthal 84 cm weit und tief, in New-York 114 cm weit und 66 cm tief. Die Dicke des Eisens beträgt gegen 0,038 bis 0,045 m.

Unter dem Kessel befindet sich eine Schüssel oder Platte aus Gusseisen, welche bei etwaigem Reissen des Kessels den flüssigen Inhalt desselben auffängt und in einen vor dem ersteren in der Sohle angebrachten Bleikasten abführt.

Die Einmauerung des Kessels zu Lautenthal, die Feuerung und die Feuerzüge sowie die Einrichtung zum Auffangen der durchgegangenen Flüssigkeiten sind aus den Figuren 694 und 695 ersichtlich. A ist der Lösekessel. d ist eine Gusseisenplatte zur Abführung der durchgegangenen Flüssigkeiten in den Sammelkasten S. B ist ein Kessel zur Aufnahme der im Kessel A gebildeten Silberlösung. P ist ein kleiner Kessel zum Aufkochen des Goldschlamms.

Die Kessel werden durch Bleihauben, Bleideckel oder durch mit Blei überzogene Holzdeckel verschlossen, in welchen Oeffnungen zum Einführen der Legirung und der Schwefelsäure sowie mit einem Bleirohr verbundene Oeffnungen zum Ableiten der Schwefligen Säure angebracht sind. Die Oeffnung zum Einführen der Legirung dient auch zum Umrühren der im Kessel befindlichen festen Massen, zum Ausschöpfen der Silberlösung und zur Entfernung des Goldschlamms. Auf der Münze zu New-York sind die Kessel durch halbkugelförmige Hauben aus Blei bedeckt, welche innen mit eisernen Verstärkungsrippen versehen sind. Sie besitzen gleichfalls die erwähnten Oeffnungen und stehen durch einen hydraulischen Verschluss mit einem Bleirohr zur Abführung der Dämpfe in Verbindung.

Die bei der Scheidung entwickelten sauren Dämpfe gelangen zuerst in eine Condensationskammer, in welcher sich mitgerissene Silbersulfattheilchen niederschlagen, und aus dieser in die verschiedensten Vorrichtungen zur Unschädlichmachung der Schwefligen Säure. Die letztere wird entweder in Bleikammern auf Schwefelsäure verarbeitet oder in mit nassen Koks gefüllten Bleithürmen aufgefangen (New-York), oder in dem Roessler'schen Apparat zur Auflösung von Kupfer aus Kupfer-Silber-Legirungen benutzt (Frankfurt a. M.) oder in einen mit Eisen-

abfällen besetzten Bleithurm geleitet, in welchem Wasser heruntertropft (Freiberg). Man erhält bei diesem letzteren, von Winkler angegebenen Verfahren eine schwefelsaures und hydroschwefligsaures Eisenoxydul enthaltende Lauge, welche durch Kochen mit Wasserdampf in Ferrosulfat verwandelt wird. Hierbei scheidet sich Schweflige Säure, welche in den Thurm zurückgeführt wird, und Schwefel aus.

Ein directes Einführen der Schwefelsäure und Schweflige Säure enthaltenden Dämpfe in Essen kann nur da stattfinden, wo Klagen über Rauchbelästigung der Umgebungen der Scheideanstalten ausgeschlossen sind.

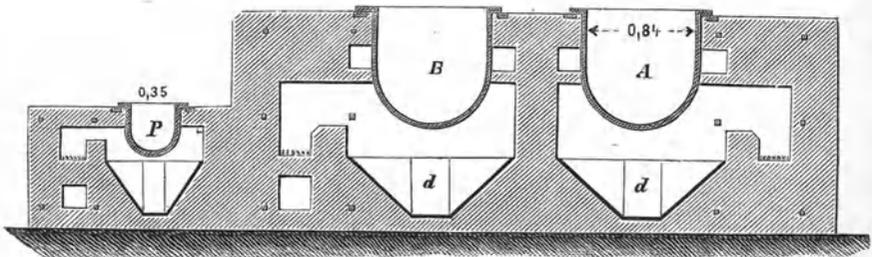


Fig. 694.

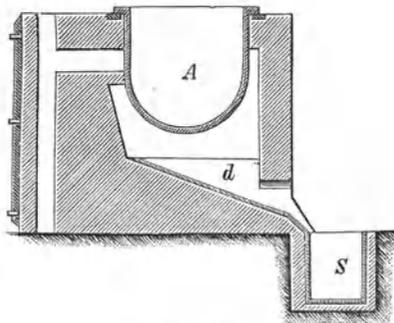


Fig. 695.

Lösegefäße aus Porzellan wendet man an, wenn nur kleine Mengen von Legirung zu verarbeiten sind, wie z. B. zu Oker im Harz, wo der Einsatz nur 6 bis 7 kg beträgt. Die Arbeit in denselben ist reinlich und nur mit geringen mechanischen Verlusten verbunden.

Die Einrichtung eines Löse-Apparates mit Lösegefäß aus Porzellan, wie er zu Oker im Unterharz in Anwendung steht, ist aus den Figuren 696 und 697 ersichtlich.

a ist das mit Einsätzen von 6,25 kg besetzte 34 cm hohe Porzellan-Lösegefäß. Dasselbe hat im weitesten Theile 34 cm D., am unteren Ende 28 und am oberen Ende 23,5 cm. Es ist zur Verhütung des Zerspringens mit einem Netz aus Eisendraht versehen und erhält eine aus einem Gemenge von Lehm und Hammerschlag zusammengesetzte Umhüllung. Das

Lösegefäß steht in einem mit Handhaben c versehenen Eisengerippe b, welches einerseits wieder in den durch eine Rostfeuerung erhitzten Guss-eisen-Kessel d eingesetzt wird. Es wird durch einen mit Wasserverschluss versehenen Deckel g verschlossen. In dem Deckel befindet sich eine Arbeitsöffnung f und eine Oeffnung, auf welche das Porzellanrohr e zum Abführen der Gase aufgesetzt wird. Beide Oeffnungen besitzen hydraulische Verschlüsse. Das Porzellanrohr ist an seinem oberen Ende durch einen Wasserverschluss mit einem Bleirohr verbunden.

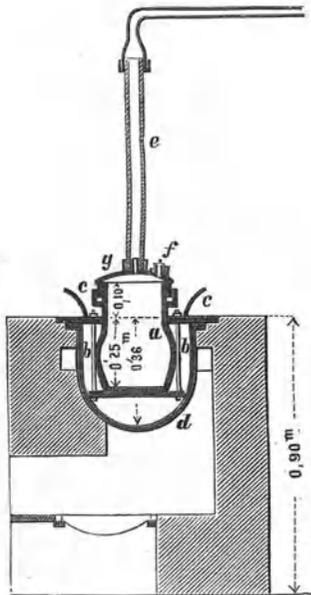


Fig. 696.

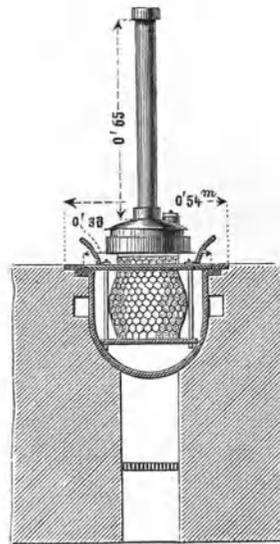


Fig. 697.

Die Legirung wird in das Lösegefäß entweder in der Form von Granalien oder von dünnen Platten (Balbach in Newark, St. Francisco) eingetragen. Die Barrenform soll nach Gutzkow (Dingl. Journ., Bd. 225, pag. 303) den Vortheil gewähren, dass man bei der Lösung die Schwefelsäure wegen des nur in sehr geringem Maasse auftretenden Aufschäumens in beständigem Sieden erhalten kann, so dass der Prozess rascher verläuft als bei der Lösung der Granalien, welche letzteren ein starkes Aufschäumen der Schwefelsäure veranlassen.

Nachdem die Legirung in den Kessel eingetragen ist, setzt man die Säure, deren Gesamtmenge das Doppelte vom Gewichte der ersteren beträgt, zu und steigert vorsichtig die Temperatur. Da beim Lösen von Granalien ein lebhaftes Aufschäumen und eine stürmische Entwicklung von Schwefliger Säure eintritt, so setzt man häufig die Säure nicht auf einmal, sondern portionenweise zu. Ist die Legirung kupferhaltig, so

muss dieselbe öfters umgerührt werden, damit das sich bildende und zu Boden setzende Kupfersulfat nicht Theile der Legirung einhüllt. Je nach der Menge und dem Silbergehalte der Legirung sind zum Auflösen des Silbers 4 bis 12 Stunden erforderlich. Nach erfolgter Auflösung, welche man daran erkennt, dass kein zischendes Geräusch mehr vernehmbar ist und dass man mit einem in den Lösekessel gesteckten Eisenstab keine harten Theile mehr auf dem Boden fühlt, überlässt man die Lösung auf den meisten Scheideanstalten der Abkühlung und Klärung. Es setzen sich dann mit dem Golde die wasserfreien Sulfate von Kupfer, Eisen und Blei ab. Die Flüssigkeit zeigt bei hohem Silbergehalte eine schwach grüne, bei geringerem Silbergehalte eine bräunliche Färbung. In manchen Fällen zeigt sie eine weisse Trübung. Dieselbe rührt von Silbersulfat, welches sich in Folge zu starker Abkühlung ausgeschieden hat, oder von in der Flüssigkeit suspendirtem Ferrosulfat oder Bleisulfat her.

Die geklärte und abgekühlte Flüssigkeit wird bei Anwendung gusseiserner Kessel mit eisernen oder kupfernen Löffeln in einen zweiten Kessel oder in einen Bleikasten ausgeschöpft oder durch Bleiheber abgehebert.

Auf einigen Scheideanstalten (in Frankreich und England) zieht man den ganzen Kesselinhalt ohne vorgängige Klärung durch einen Platinheber in ein Bleigefäss ab, welches eine gewisse Menge Wasser enthält. In diesem Gefässe wird die Masse durch eingeleiteten Dampf zum Kochen erhitzt, wodurch die Sulfate gelöst werden, während sich das Gold absetzt. Nach dem Absetzen des Goldes wird die Flüssigkeit abgezogen. Bei Anwendung von Porzellangefässen wird die Silberlösung in Bleigefässe abgegossen.

Die Verarbeitung der Silberlösung auf Silber ist weiter unten dargelegt.

Der Brennstoffverbrauch ist verschieden, je nach der Dauer der Lösung. Beispielsweise beträgt er in Kremnitz beim Lösen von 250 kg Granalien mit 10% Gold 2 bis 3 cbm Holz.

### 3. Die Verarbeitung des Rückstandes auf Gold.

Der goldhaltige Rückstand enthält noch Silber und wird deshalb im Lösegefässe oder in kleineren Kesseln einem wiederholten (bis siebenmaligen) Aufkochen mit concentrirter Schwefelsäure unterworfen. Dann wird er zur Entfernung der wasserfreien Sulfate mit Wasser gekocht. An manchen Orten (Lautenthal) wird er alsdann zur Entfernung weiterer Antheile von Silber nochmals in kleinen Kesseln aus Gusseisen aufgekocht. Es ist indess nicht möglich, dem Rückstande durch Schwefelsäure alles Silber zu entziehen (nach Pettenkofer bleiben noch einige Procente Silber im Golde zurück). Soll ein silberfreies Gold hergestellt werden, so kann man in die geschmolzene Legirung Chlor einleiten, wie bereits bei der Goldscheidung auf trockenem Wege dargelegt worden ist (Sydney), oder man kann das Gold mit Natrium- oder Kaliumbisulfat schmelzen (Freiberg) oder man kann das Gold in Königswasser auf-

lösen, wobei das Silber als unlösliches Chlorsilber zurückbleibt, und aus der Lösung das Gold durch Ferrosulfat oder durch Eisenchlorür niederschlagen (Lautenthal, Frankfurt a. M.).

Durch das Einleiten von Chlorgas in das flüssige Gold werden, wie schon oben des Näheren dargelegt ist, Silber und sonstige Metalle als Chlorverbindungen ausgeschieden.

Kaliumbisulfat und Natriumbisulfat verwandeln in der Schmelzhitze das Silber im Golde in Sulfat. Das letztere kann durch Auskochen der Masse mit Schwefelsäure und darauf mit Wasser ausgelaugt werden. Man mengt gewöhnlich das trockene, pulverförmige Gold mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes calcinirtem Glaubersalz, bringt das Gemenge in einen Kessel aus Gusseisen und setzt portionenweise englische Schwefelsäure (auf 10 Th. Salz 6 bis  $6\frac{1}{2}$  Th. englische Schwefelsäure) zu. Nach dem Zusatze der ersten Portion Schwefelsäure erhitzt man den Kessel so stark, dass die in demselben befindliche Masse in Fluss kommt. Sobald keine sauren Dämpfe mehr entweichen, setzt man eine weitere Portion Schwefelsäure zu und kocht wieder einige Zeit. Schliesslich kocht man mit einer grossen Menge Schwefelsäure. Durch dieses Verfahren lässt sich das Gold auf einen Feingehalt von 998 Tausendtheilen bringen.

Das reinste Gold, welches vollständig frei von Silber ist, erhält man, wenn man das mit Schwefelsäure ausgekochte Gold in einem Porzellengefässe mit Königswasser behandelt, welches das Gold auflöst, während das Silber als Chlorsilber und etwa vorhandenes Osmium-Iridium unlöslich bleiben und durch Filtriren von der Goldlösung getrennt werden. Aus der Goldlösung wird das Gold durch Eisenvitriol oder Eisenchlorür ausgeschieden und nach dem Trocknen mit Borax in einem Tiegel geschmolzen. Man erhält durch dieses Verfahren Gold mit 999,4 bis 999,9 Tausendtheilen Feingehalt.

In Lautenthal werden 200 kg goldhaltige Silbergranalien mit 400 kg Schwefelsäure von  $66^{\circ}$  B. in den oben abgebildeten Gusseisenkesseln 10 bis 12 Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen der Silbersulfatlösung wird dieselbe ausgeschöpft. Der goldhaltige Rückstand wird nach jeder vierten Lösung entfernt, so dass er das Gold von 800 kg Granalien darstellt. Nach vorgängigem Aufkochen mit concentrirter Schwefelsäure wird er zur Entfernung der wasserfreien Sulfate in einem Bleikasten unter Zuleitung von Dampf mit Wasser gekocht. Darauf wird er zur Entfernung von Silber in einem kleinen Gusseisenkessel mehrere Male mit concentrirter Schwefelsäure gekocht. Das Gold hat jetzt einen Feingehalt von 920 Tausendtheilen. Dasselbe wird nach gehörigem Auswaschen in einem Porzellengefässe von der in Fig. 698 dargestellten Gestalt in Königswasser aufgelöst. Die Lösung wird von dem hauptsächlich aus Chlorsilber bestehenden Niederschlage abfiltrirt und in einem Porzellengefässe von der in Figur 699 abgebildeten Gestalt mit Eisenchlorür auf dem Sandbade erwärmt. Die Beendigung der Ausfällung des Goldes erkennt man an der lebhaften

Entwicklung von Salpetergasen, welche durch die Einwirkung von überschüssigem Eisenchlorür auf die Salpetersäure entstehen.

Das ausgefällte Gold wird so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis in dem Waschwasser kein Eisen mehr nachzuweisen ist. Dann wird es in einer Porzellanschale getrocknet und in einem hessischen Tiegel mit Pottasche und Mehl geschmolzen. Je drei der hierbei erhaltenen Goldkönige (von gegen je 1,5 kg Gewicht) werden in Graphittiegeln zusammenschmolzen und dann in Barrenform gegossen.

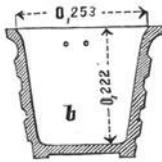


Fig. 698.

Das Chlorsilber wird nochmals mit Königswasser gekocht und dann durch Eisen und Schwefelsäure reducirt.

In der Flüssigkeit, welche vom Goldniederschlage abfiltrirt ist, bleiben die Platinmetalle zurück.

In Freiberg<sup>1)</sup> werden 400 bis 500 kg Granalien in gusseisernen Kesseln mit der doppelten Menge Schwefelsäure 8 bis 12 Stunden behandelt. Nach 10 bis 12 stündigem Abkühlen wird die Silbersulfatlösung

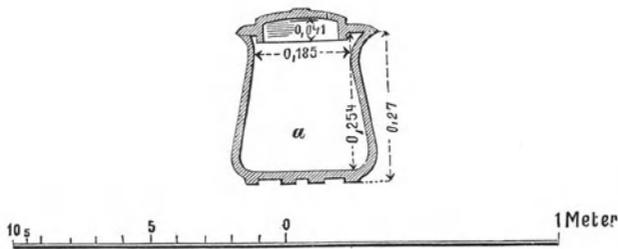


Fig. 699.

ausgeschöpft, ein neuer Einsatz zu dem Goldrückstande zugesetzt und dann in gleicher Weise mit Schwefelsäure gekocht. Der goldhaltige Rückstand von 2 bis 3 Lösungen wird in einem mit Blei gefütterten Holzkasten mit Wasser unter Zuleitung von Dampf gekocht, dann in einem kleinen gusseisernen Kessel noch 2 Male mit Schwefelsäure aufgekocht, in einer Porzellanschüssel mit Wasser ausgewaschen, auf einer Graphitscheibe getrocknet und darauf in einem Gusseisentiegel (von 470 mm Höhe, 262 mm oberem Durchmesser und 13 mm Wandstärke) mit Natriumbisulfat in Mengen von je 2 kg Goldstaub und 4 kg Natriumbisulfat 2 bis 3 Stunden lang geschmolzen. Die Schmelze, welche eine gelbgrüne oder bräunliche Farbe besitzt, wird auf eine Eisenplatte geschüttet und nach dem Erkalten in Porzellangefäßen mit heissem Wasser ausgewaschen. Das zurückgebliebene Gold wird auf einer Graphitscheibe getrocknet, darauf zur Ent-

<sup>1)</sup> Ann. des Mines 1875 T. 7, p. 339. B.- und H.-Ztg. 1871, S. 247. Freibergs Berg- und Hüttenwesen 1893, pag. 333.

fernung weiterer Verunreinigungen und des Platins in Mengen von 3 bis 4 kg mit  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  % Salpeter in Graphittiegeln 5 bis 6 Stunden langsam erhitzt und dann 5 bis 6 Stunden lang geschmolzen. Man erhält einen von Platin freien König, welcher in Graphittiegeln umgeschmolzen und dann in eiserne Formen ausgegossen wird. (Das Platin wird durch den Salpeter in Platinoxydkali verwandelt, welches in die Schlacke geht.) Der Feingehalt desselben beträgt 997 bis 998 Tausendtheile. Die beim Schmelzen des Goldes mit Natriumbisulfat sowohl wie mit Salpeter erhaltenen Schlacken sind platinhaltig. Dieselben werden mit Glätte und Kohle auf platinhaltiges Blei verschmolzen, welches letztere abgetrieben wird. Der hierbei erhaltene König wird mit Königswasser behandelt, welches das Platin auflöst. Aus dieser Lösung wird es als Platinsalmiak niedergeschlagen und durch Ausglühen des letzteren gewonnen.

Auf der Münze zu Kremnitz in Ungarn werden 250 kg Granalien mit 500 kg Schwefelsäure von  $66^{\circ}$  B. 4 bis 5 Stunden lang in gusseisernen Kesseln gekocht. Der so erhaltene Goldschlamm wird nach  $1\frac{1}{2}$  stündigem Aufkochen mit frischer Schwefelsäure (56 kg) von  $66^{\circ}$  B. im Lösegefässe in kleineren Kesseln aus Gusseisen von 58 cm Durchmesser und 55 cm Tiefe je nach seiner Reinheit noch 2 bis 5 Male mit Schwefelsäure aufgekokcht. Auf 70 kg Goldschlamm setzt man 14 bis 15 kg Schwefelsäure von  $66^{\circ}$  B. Die Dauer eines Aufkochens beträgt 4 bis 5 Stunden. Der Brennstoffverbrauch hierbei ist halb so gross wie beim Lösen der Granalien. (Beim Lösen beträgt er 2 bis 3 cbm Holz auf 250 kg Granalien.)

Der aufgekokchte Goldschlamm wird zur Entfernung der wasserfreien Sulfate in Steingutgefässen, welche auf ein Sandbad gesetzt sind, mit Wasser gekocht.

Alsdann wird er zur Entfernung metallischen Bleis sowie zur Entfernung weiterer Theile von Silber in Steingutgefässen von 30 cm Höhe und 50 cm Weite i. L. einem wiederholten Auskochen mit verdünnter Salpetersäure unterworfen.

Der so behandelte Goldschlamm wird ausgewaschen, dann in Mengen von je 70 kg in Tiegeln, welche in Windöfen eingesetzt sind, getrocknet und schliesslich bis zum Sintern erhitzt, wodurch ein Verstäuben beim Zusammenschmelzen des Goldes verhütet wird.

Das gesinterte Gold wird in Einsätzen von 50 bis 100 kg in Graphittiegeln unter einer Boraxdecke und unter Zusatz von Salpeter geschmolzen. Enthält das Gold noch Spuren von Blei, so setzt man zur Entfernung des letzteren Kupferchlorid zu. Beim Schmelzen verbraucht man auf 60 kg Gold 40 bis 50 kg Koks.

Der Feingehalt des so gewonnenen Goldes beträgt 995 Tausendtheile.

In der Münze der Vereinigten Staaten zu New-York wird die Legirung in Einsätzen von 136 bis 182 kg in Kesseln aus Gusseisen von 114 cm Weite und 66 cm Tiefe mit Schwefelsäure, welche in 2 Portionen

zugesetzt wird, gekocht. Der erhaltene Goldschlamm wird zur Entfernung des Silbers noch 7 Male in Gusseisenkesseln von der nämlichen Grösse wie der Lösekessel aufgekocht. Nach dem fünften Aufkochen erfolgt ein Kochen mit heissem Wasser, ebenso nach dem siebenten Aufkochen. Schliesslich wird das Gold noch auf einem Tuchfilter ausgewaschen. Das so behandelte Gold hat einen Feingehalt von 996 bis 998 Tausendtheilen. Ist es grobkörnig, so wird es getrocknet und in Graphittiegeln geschmolzen. Ist es feinkörnig, so wird es erst in einer hydraulischen Presse gepresst, dann getrocknet und schliesslich in Graphittiegeln geschmolzen. Zum Weichmachen setzt man beim Schmelzen Salpeter und Knochenasche zu.

Auf dem Werke von Balbach in Newark wird die zu scheidende Legirung in dünne Platten gegossen. Man setzt 250 kg Platten in die gusseisernen Lösekessel ein und löst das Silber in concentrirter Schwefelsäure auf. Der zurückbleibende Goldschlamm, welcher gegen 1 % vom Gewichte der Legirung ausmacht, wird mit etwas Silber zusammengesmolzen und dann durch Salpetersäure geschieden. Legirungen, welche platinhaltig sind (aus Anodenschlämmen von der Elektrolyse gewisser Kupfersorten hergestellt) werden direct mit Salpetersäure behandelt. Das Platin geht hierbei mit dem Silber in Lösung und wird, nachdem das Silber aus dem letzteren als Chlorsilber ausgefällt worden ist, durch Zink niedergeschlagen.

Auf den San Francisco Assaying and Refining Works bei San Francisco wird ein Theil des Scheidegutes gleichfalls in Barrenform der Lösung in gusseisernen Kesseln unterworfen. Ein anderer Theil wird in der Form von Granalien gelöst. Die Legirung in Barrenform enthält 2 bis 10% Gold, während die Legirung in Granalienform auf 3 Theile Silber 2 Theile Gold enthält.

Das Auflösen der Legirung geschieht in Kesseln aus Gusseisen von 66 cm Durchmesser und 45 cm Tiefe. Sie sind mit einer Bleihaube versehen, aus welcher ein Bleirohr die entbundenen Säuren des Schwefels zuerst in eine kleine Bleikammer und dann in eine mit feuchten Koks gefüllte Condensationskammer führt. Der Einsatz in einen Kessel beträgt gegen 100 kg bei Granalien und bis 150 kg bei Barren. Die Schwefelsäure steht in den Kesseln 0,23 bis 0,25 m hoch. Das Lösen dauert 3 bis 4 Stunden. Die Silbersulfatlösung wird abgeschöpft und der Goldschlamm wird, falls er von Granalien herrührt, nochmals gegen 2 Stunden lang mit Schwefelsäure aufgekocht, während die Barren bereits durch das erste Kochen auf einen Feingehalt von 996 Tausendtheilen gebracht sind und keinem weiteren Aufkochen unterworfen werden. Der Goldschlamm, welcher nach zweimaligem Auskochen der Granalien und nach einmaligem Auskochen der Barren erhalten worden ist, wird zuerst mit Säure, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, gepresst, getrocknet und eingeschmolzen. Das Gold hat einen Feingehalt von 990 bis 994 Tausendtheilen.

Auf den Kansas City Works in den Vereinigten Staaten wird der sogen. „Neue Gutzkow-Prozess“<sup>1)</sup> angewendet. Derselbe besteht darin, Silber von hohem Kupfergehalte mit einem Ueberschuss von etwas verdünnter Schwefelsäure aufzulösen, durch weitere Verdünnung das Silber in Krystallen als Sulfat auszufällen und das Silbersulfat mit Holzkohle in Tiegeln auf Silber zu verschmelzen. Der Goldschlamm wird nach wiederholtem Auswaschen mit heissem Wasser getrocknet und geschmolzen.

Gutzkow gebraucht für gewöhnliches Scheidegut 4 Th. Säure auf 1 Th. Legirung, für Barrensilber mit 20% Kupfer 6 Th. Säure auf 1 Th. Legirung, für noch mehr Kupfer enthaltende Legirung entsprechend mehr Säure.

Der Lösekessel besteht aus Gusseisen, hat 4 Fuss Durchmesser und 3 Fuss Tiefe. Der Boden desselben ist flach und hat in der Mitte eine schüsselförmige Vertiefung zur Aufnahme des Goldschlammes. Der Einsatz beträgt 400 lbs Legirung. Dieselbe kann in Barrenform, in Granalienform sowie in jeder anderen Gestalt verwendet werden. Man leitet die Lösung mit Säure von 66° B. ein. Sobald der grösste Theil des Silbers in Lösung gegangen ist, setzt man bis zur vollständigen Lösung Mutterlauge von dem Auskrystallisiren des Silbersulfats zu. Zur Lösung sind 4 bis 6 Stunden erforderlich. Das Feuer unter dem Kessel wird nun gedämpft und man setzt weitere Mutterlauge zu, bis die Flüssigkeit 1 bis 2 Zoll unter dem oberen Rande des Kessels steht. Dieselbe wird hierauf in ein gusseisernes Gefäss von 1 Fuss Tiefe abgehoben, welches in einem grösseren Gefässe steht. Das letztere enthält Wasser zur Abkühlung des inneren Gefässes, in welchem letzteren durch Verdünnung das Silbersulfat in Krystallen niedergeschlagen wird.

Der in dem Lösekessel verbliebene Goldschlamm wird ausgeschöpft und mit Wasser gekocht, um die in ihm vorhandenen wasserlöslichen Sulfate aufzulösen. Nachdem er auf einem Filter ausgewaschen ist, wird er in einer Schüssel mit heissem Wasser so lange umgerührt, bis Bleisulfat und andere in Wasser nicht lösliche Körper weggeschwemmt sind. Als dann wird er getrocknet und geschmolzen.

In Oker werden 6,25 kg Granalien (mit 95% Silber und 1/2% Gold) mit 14 kg Schwefelsäure 6 Stunden lang in einem Porzellengefässe erhitzt. Nachdem sich das Gold abgesetzt hat (in 5 Stunden), wird die Silbersulfatlösung in eine Bleipfanne gegossen. Der Goldschlamm von mehreren Einsätzen wird in einem Porzellengefässe wiederholt mit Schwefelsäure aufgekocht, ausgewaschen, in einer Porzellanschale getrocknet und in Mengen von 5 kg in Graphittiegeln unter einer Boraxdecke geschmolzen. Das Gold, welches in mit Wachs ausgestrichene Gusseisenformen gegossen wird, hat einen Feingehalt von 985 Tausendtheilen.

---

<sup>1)</sup> T. K. Rose l. c. p. 363. The Engin. and Min. Journ. 28. Febr. 1891, p. 257; 7. Mai 1892, p. 497.

### Die Verarbeitung der Silbersulfatlösung auf Silber.

Aus der Silbersulfatlösung wird das Silber durch Kupfer, durch Eisen oder durch Eisenvitriol ausgefällt. Gutzkow schmilzt das durch Verdünnen und Abkühlen der Lösung niedergeschlagene Silbersulfat mit Kohle in Tiegeln auf Silber.

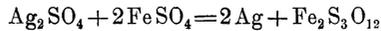
Bei Anwendung von Kupfer wird die Flüssigkeit aus dem Lösekessel in mit Blei ausgeschlagene Kästen, gewöhnlich Holzkästen, eingeführt, in welche Kupferbleche eingesetzt oder eingehängt sind. Die Flüssigkeit wird mit Wasser und sauren Laugen verdünnt und dann zur Verhütung der Ausscheidung von festem Silbersulfat durch Einleiten von directem Wasserdampf zum Kochen erhitzt. Sobald die Flüssigkeit keine Reaction mehr auf Silber zeigt, wird die entstandene Kupfervitriollauge vom niedergeschlagenen Silber, dem sogen. Cementsilber, abgezogen. Theoretisch sind zum Ausfällen von 100 Gew.-Th. Silber 29 Gew.-Th. Kupfer erforderlich. Man erhält hierbei 115 Gew.-Th. Kupfervitriol. Der letztere wird aus der Lösung auskrystallisirt.

Bei Anwendung von Eisen zur Fällung des Silbers lässt man sich das Silbersulfat vorher in fester Form ausscheiden. Zu diesem Zwecke wird die Silbersulfatlösung aus dem Lösekessel in einen zweiten Kessel übergeschöpft und in demselben soweit abgekühlt und verdünnt, dass der grösste Theil des Silbersulfats als eine grünlichweisse, käsige Masse ausfällt. Diese Masse wird in einen mit Blei ausgeschlagenen Holzkasten übergeschöpft, während man die saure Flüssigkeit beim Auflösen neuer Mengen von Legirung zusetzt. Das Silbersulfat wird mit Eisenblech (am besten ausgestanzten Knopflechen) geschichtet, welches unter erheblicher Wärmeentwicklung das Silber ausfällt. Zur Beförderung der Ausfällung wird die Masse mit Holzspateln umgerührt. Man setzt das Eisen in dem Maasse zu, dass nur das Silber, nicht aber das Kupfer ausgefällt wird. In Folge der Einwirkung von freier Schwefelsäure auf das Eisen werden Gase entwickelt, welche Theilchen der Lauge mit sich reissen können. Das Eintreten von Silberverlusten in Folge dieses Uebelstandes wird durch Ausführung der Fällung in flachen, hölzernen, mit Blei gefütterten Kästen vermieden. Auch ist die Anwendung von Dampfinjectoren oder von gut ziehenden Schornsteinen erforderlich, um die Arbeiter vor der Einathmung der Gase und der mitgerissenen Lauge-theilchen zu schützen. Die von dem Fällsilber getrennte Lauge wird auf Eisenvitriol verarbeitet.

Das Verfahren der Fällung des Silbers durch Eisen bietet den Vortheil der Ersparung an Brennstoff bzw. Dampf zum Erwärmen der Lauge und eines billigen Fällungsmittels.

Bei der Ausfällung des Silbers durch Eisenvitriol (Gutzkow's Methode) wird das Silbersulfat aus der Lösung durch Verdünnen und Abkühlenlassen derselben gleichfalls im festen (krystallisirten) Zu-

stande ausgeschieden. Die ausgeschiedenen Krystalle von Silbersulfat werden auf einem Filter mit einer heissen Lösung von Eisenvitriol übergossen. Hierbei wird das Silber nach der Gleichung



metallisch ausgeschieden, indem sich Ferrisulfat bildet und in Lösung geht. Dasselbe sammelt sich in einem unter dem Filter befindlichen Bleikasten. Wenn das Silbersulfat kupferhaltig ist, so fliesst zunächst eine kupferhaltige Lauge ab, welche für sich gesammelt und durch Eisen entkupfert wird. Die Lösung des Ferrisulfats wird durch in dieselbe eingelegtes Eisen in Ferrosulfat verwandelt, welches zum Ausfällen neuer Mengen von Silber verwendet wird.

Das nach einer der gedachten Methoden erhaltene Cementsilber wird, nachdem etwa in demselben enthaltene Kupferstücke ausgesiebt sind, auf Filtern oder in Holzfässern so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction mehr auf Kupfer, Eisen sowie Schwefelsäure ergibt. Das Silber wird alsdann durch Pressen in Leinwand, Schraubenpressen oder hydraulischen Pressen (am besten in hydraulischen Pressen) von dem grössten Theile des Wassers befreit. Die erhaltenen Silberkuchen werden auf Eisenplatten oder in cylindrischen oder elliptischen Röhren aus Gusseisen geglüht und dann, in Stücke zerbrochen, in Tiegeln aus Thon oder Graphit geschmolzen und schliesslich in Barren gegossen. Zum Reinigen des Silbers von fremden Elementen setzt man Salpeter zu und zieht vor dem Ausgiessen des Silbers die gebildete Schlacke ab. Die Formen, in welche das Silber gegossen wird, sind inwendig mit Lehmwasser oder Kalk ausgestrichen und werden nach dem Eingiessen des Silbers mit Deckeln versehen. Das so erhaltene Silber hat 998 bis 999 Tausendtheile Feingehalt.

Die Laugen von der Silberfällung werden auf Kupfervitriol bzw. Eisenvitriol verarbeitet.

Das Waschwasser vom Auswaschen des Fällsilbers wird zum Verdünnen der Laugen bei der Silberfällung benutzt.

Die Krätzen, welche beim Schmelzen des Silbers und auch des Goldes fallen, werden mit Pottasche oder Glätte geschmolzen oder beim Abtreiben des Werkbleis zugesetzt.

Die alten Tiegel werden zerbrochen und beim Verschmelzen von Silbererzen zugeschlagen oder sie werden nach vorgängiger Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure amalgamirt.

In Freiberg wird die Silbersulfatlauge nach 10 bis 12 stündiger Abkühlung im Lösegefässe mit kupfernen Löffeln in kupferne Töpfe und aus diesen in mit Hartbleiblech ausgeschlagene Holzkästen (von 1,57 m Länge, 1,26 m Breite und 1 m Tiefe) geschöpft. Dasselbst wird das Silber durch Kupferblech unter Erwärmen der Lauge durch Wasserdampf auf 70° ausgefällt. Das Silber wird zur Zurückhaltung von Kupfertheilen durch ein Sieb gedrückt, mit heissem Wasser in einem mit Los-

boden und Leinenfilter versehenen Holzbottich ausgewaschen, in einer hydraulischen Presse zu Kuchen von 78 mm Durchmesser gepresst, in eisernen Retorten (von 1 m Länge und 235 mm Weite) scharf getrocknet, dann in Graphittiegeln (von 940 mm Höhe und 470 mm oberer Weite) geschmolzen und schliesslich in Barren von 30 kg Gewicht gegossen oder in die Form von Granalien gebracht. Der Feingehalt des Silbers beträgt 998 bis 999 Tausendtheile.

In Kremnitz wird ähnlich verfahren. Die Fällkästen sind 2,5 m lang, 1,3 m breit und 80 cm hoch. Die Silbersulfatlösung wird vor dem Ausfällen des Silbers auf 24° B. verdünnt. Das Auswaschen des Fällsilbers geschieht auf einem in einen durchlöcherten kupfernen Trichter eingesetzten Filter. Das mit heissem Wasser ausgewaschene, in einer hydraulischen Presse in Kuchenform gebrachte und in gusseisernen elliptischen Retorten ausgeglühte Silber wird in Einsätzen von je 500 bis 600 kg in Graphittiegeln geschmolzen und dann in Formen gegossen. Der Brennstoffverbrauch im Windofen beträgt auf 500 bis 600 kg Silber 100 bis 140 kg Koks.

Die bei der Fällung des Silbers erhaltene Kupfervitriollauge wird auf 44° B. eingedampft und dann der Krystallisation überlassen. Der Kupfervitriol krystallisirt an Birkenreisern aus. Der erhaltene Rohvitriol wird in Wasser aufgelöst. Die Lauge (von 37° bis 38° B.) wird nochmals eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die Heizung der Krystallisirpfannen geschieht durch Dampf.

In der Münze zu New-York wird das Silber gleichfalls durch Kupfer ausgefällt. Die Fällkästen sind 4,27 m lang, 2,13 m breit und 0,762 m tief. Das Fällkupfer wird in Gestalt von Platten an die Seiten der Kästen gestellt und auf den Boden derselben gelegt. Die Silbersulfatlauge wird durch Waschwasser auf 20° B. verdünnt und durch directen Wasserdampf 6 bis 7 Stunden lang gekocht. Das ausgefällte Silber wird auf einem Leinenfilter, welches sich in einem kupfernen Filtergefäss befindet, von der Flüssigkeit getrennt, in einem Bleigefäss mit heissem Wasser ausgewaschen, in einer hydraulischen Presse gepresst, in einem kupfernen Dampftrockner durch directen Dampf 18 Stunden lang getrocknet und dann in Graphittiegeln in Einsätzen von 140 bis 186 kg mit Salpeter und Knochenasche geschmolzen. Das in Barren gegossene Silber hat einen Feingehalt von 990 bis 998 Tausendtheilen.

Die Kupfersulfatlauge wird auf 35 bis 40° B. concentrirt und dann der Krystallisation überlassen. Der Kupfervitriol krystallisirt an Bleistreifen aus.

Die Fällung des Silbers durch Eisen wird z. B. in Lautenthal im Oberharz ausgeführt.

Die abgekühlte Silbersulfatlösung wird daselbst mit kupfernen Löffeln in einen neben dem Lösekessel befindlichen Kessel aus Gusseisen überschöpft und in demselben mit kaltem Wasser bis zur Dichte von 58° B. verdünnt. Hierdurch wird das Silbersulfat als eine grünlichweisse, käsige

Masse ausgeschieden. Die letztere wird zur Ausfällung des Silbers in einen mit Blei ausgeschlagenen Holzkasten gebracht, während die Flüssigkeit beim Lösen neuer Mengen Legirung zugesetzt wird. Der Fällkasten nebst dem daneben befindlichen Kasten zur Aufnahme des Waschwassers vom Auswaschen des Silbersulfats ist in Figur 700 dargestellt. H ist der Fällkasten, K der Kasten zur Aufnahme des Waschwassers. Beide besitzen einen geneigten Boden und sind mit Blei ausgeschlagene Holzkästen. Den Silbervitriol schichtet man mit Tafeln ausgestanzter Knopfbleche, welche man nach und nach und gegen Ende der Fällung sehr vorsichtig zusetzt. Zu dem Silbervitriol setzt man das im Kasten K

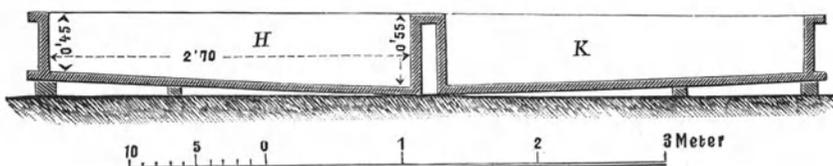


Fig. 700.

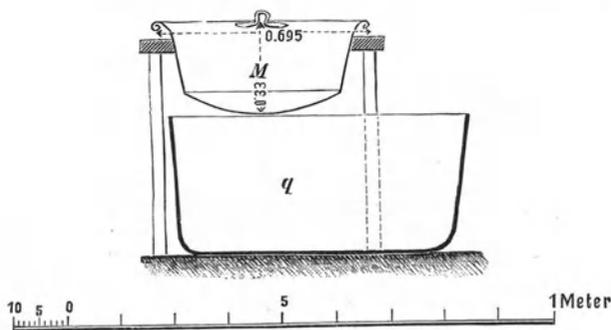


Fig. 701.

befindliche Waschwasser und rührt die Massen während der Fällung mit Holzschaukeln um. Die Fällung ist beendet, wenn Kochsalz in der Flüssigkeit keine Trübung von Chlorsilber mehr hervorbringt. Sie dauert 2 bis 3 Stunden. Das ausgefällte Silber wird in einem aus durchlöcherter Kupferblech hergestellten, mit einem Leinwandfilter belegten Kessel von der in Figur 701 dargestellten Gestalt so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis Ferrocyankalium keine Reaction mehr auf Eisenoxydul giebt. Das Waschwasser wird in dem gedachten Kasten K gesammelt und, wie erwähnt, beim Fällen des Silbers zugesetzt. Das Fällsilber wird in einer hydraulischen Presse gepresst, in einer aus Gusseisen hergestellten cylindrischen Retorte erhitzt, dann in Mengen von 200 bis 250 kg mit Salpeter in Graphittiegeln geschmolzen und in gusseisernen Formen gegossen.



säure,  $\alpha$  ein Sandbad,  $\gamma$  der Arbeitstisch, S ein mit Bleiblech belegter Sammelkasten für den krystallisirten Eisenvitriol.

Die Gutzkow'sche Methode der Fällung des Silbers aus der Sulfatlösung durch Ferrosulfat hat auf den früheren Assaying and Refining Works bei St. Francisco in Anwendung gestanden. Nach Egleston<sup>1)</sup> wurde das Verfahren daselbst ausgeführt wie folgt.

Die Silbersulfatlösung wurde aus dem Lösekessel in ein 2,75 m langes, 1,5 m breites und 0,5 m tiefes Gefäss aus Eisen abgezogen, in welchem sich Schwefelsäure von 58° B. (die Mutterlauge von dem ausgefällten Silbersulfat) befand, und dann durch äussere Feuerung auf 110° erhitzt. Durch die Verdünnung der Flüssigkeit fiel Bleisulfat aus und die in derselben suspendirten Goldtheilchen setzten sich zu Boden, während das Silbersulfat in Folge der hohen Temperatur in Lösung blieb.

Die klare Flüssigkeit wurde in ein eisernes Gefäss abgezogen, welches in einem Bleigefäss stand und durch zwischen beiden Gefässen circulirendes Wasser gekühlt wurde. Durch die Abkühlung der Flüssigkeit schied sich das in derselben gelöste Silbersulfat aus. Die Ausscheidung dieses Salzes, welches eine auf dem Boden des Gefässes niedergeschlagene, aus Krystallen zusammengesetzte, harte, gelbe Masse bildete, dauerte 9 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die über dem Salze stehende Flüssigkeit in das erstgedachte eiserne Gefäss zurückgehoben, in welchem sie als Säure von 58° B. zur Verdünnung der Silbersulfatlösung diente.

Das Silbersulfat, welches Kupferoxydul in der Gestalt eines rothen Pulvers beigemengt enthielt, wurde in mit Blei ausgekleidete Holzkästen mit doppeltem Boden (von 1,20 m Länge, 0,90 m Breite und 0,30 m Tiefe) geschüttet. Ein solcher Kasten nahm das Silbersulfat von 5 Lösekesseln auf. Das letztere wurde hier mit einer heissen, gesättigten, möglichst neutralen Lösung von Ferrosulfat übergossen. Das Ferrosulfat durchdrang die Schicht des Silbersulfats, schied aus derselben metallisches Silber aus, indem es selbst in Ferrisulfat verwandelt wurde, gelangte durch den ersten (Filter-) Boden auf den eigentlichen Boden des Gefässes und floss durch eine Oeffnung mit Hahnverschluss aus. Die zuerst austretende Flüssigkeit nahm das Kupfer auf und war deshalb blau gefärbt. Sie wurde in einem besonderen, mit Blei ausgeschlagenen Gefässe aufgefangen. Sobald kein Kupfer mehr in der Flüssigkeit enthalten war, was sich durch die braune Farbe derselben zu erkennen gab, wurde dieselbe in einem mit Blei ausgeschlagenen, 5,6 m langen, 2,8 m breiten und 0,90 m tiefen Gefässe aufgefangen. Wenn die Farbe der Flüssigkeit grün erschien, war der grösste Theil des Silbers ausgeschieden und das Aufgiessen von Ferrosulfatlösung wurde eingestellt. Der ganze Prozess dauerte 4 bis 5 Stunden. Zeitweise war es erforderlich, die Massen umzurühren, um den Eisenvitriol mit frischen Theilchen von Silbersulfat in Berührung zu bringen. Die

<sup>1)</sup> l. c. p. 775.

Menge der verbrauchten Eisenvitriollösung betrug 11,5 Liter für je 1 kg festes Silbersulfat.

Die aus dem Gefässe austretende Flüssigkeit hatte eine gewisse Menge Silbersulfat aufgelöst, im Durchschnitt  $7\frac{1}{2}\%$  derselben. Das Silber wurde aus derselben in den gedachten Gefässen niedergeschlagen, und zwar aus der blauen Lösung durch Kupfer, aus der braunen Lösung durch Eisen.

In dem Silberniederschlage waren  $90\%$  des Gesamtsilbergehaltes des Silbersulfats als Metall enthalten. Derselbe hielt indess stets noch eine gewisse Menge Silbersulfat zurück.

Das Silber wurde zur Reduction des in demselben enthaltenen Silbersulfats in einen mit Blei ausgeschlagenen Kasten von 1,22 m Länge, 0,90 m Breite und 0,90 m Tiefe mit doppeltem Boden und Filter gebracht, in Lagen von je 0,25 m Stärke mit Kupferblechen geschichtet und dann mit heissem Wasser eine Nacht hindurch stehen gelassen. Das Silbersulfat wurde durch das heisse Wasser aufgelöst. Aus der Lösung wurde das Silber durch das Kupfer niedergeschlagen.

Alsdann wurde das Silber auf einem Leinwandfilter mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, in einer hydraulischen Presse gepresst, geglüht und in Graphittiegeln geschmolzen. Die Feinheit desselben betrug 998 Tausendtheile.

Die Ferrisulfatlauge wurde durch Erhitzen mit Eisen wieder in Ferrosulfatlauge verwandelt, welche letztere zum Ausfällen neuer Mengen von Silber aus dem Silbersulfat benutzt wurde.

Die Einrichtung der Scheideanstalt der gedachten Werke ist aus den Figuren 703 und 704 ersichtlich<sup>1)</sup>. R sind die Lösekessel; M sind die Abzugsrohre für die gasförmigen Säuren des Schwefels; N sind kleine Bleikammern, welche mit einem Koksthurm O in Verbindung stehen; B sind Behälter für die Schwefelsäure; U sind die Kästen zur Aufnahme der Silbersulfatlösung; a sind die Kästen zum Auskrystallisiren des Silbersulfats; e ist der auf Rädern ruhende Kasten zur Ausfällung des Silbers; j ist der Behälter für die Eisenvitriollauge; o ist der Behälter zur Verwandlung der Ferrisulfatlauge in Ferrosulfatlauge. Die letztere wird mit Hilfe der Dampfmaschine p in den Kasten k gehoben und fliesst aus demselben in den Behälter j.

Nach dem oben erwähnten neuen Gutzkow-Prozess<sup>2)</sup>, welcher Gutzkow am 18. December 1868 in den Vereinigten Staaten und am 17. Juni 1869 in England patentirt wurde, wird aus der durch Behandeln von kupferhaltigem Scheidegut mit etwas verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Lösung das Silbersulfat durch Verdünnen und darauf folgendes Abkühlen der Lösung in grossen Krystallen ausgeschieden und dann mit Holzkohle in

<sup>1)</sup> Egleston, l. c. p. 776.

<sup>2)</sup> T. K. Rose l. c.

einem Tiegel oder in einer Retorte, welche sich in einem kippbaren Ofen (tilting furnace) befindet, auf Silber verschmolzen. Dieses Verfahren steht zu Kansas City in den Vereinigten Staaten in Anwendung.

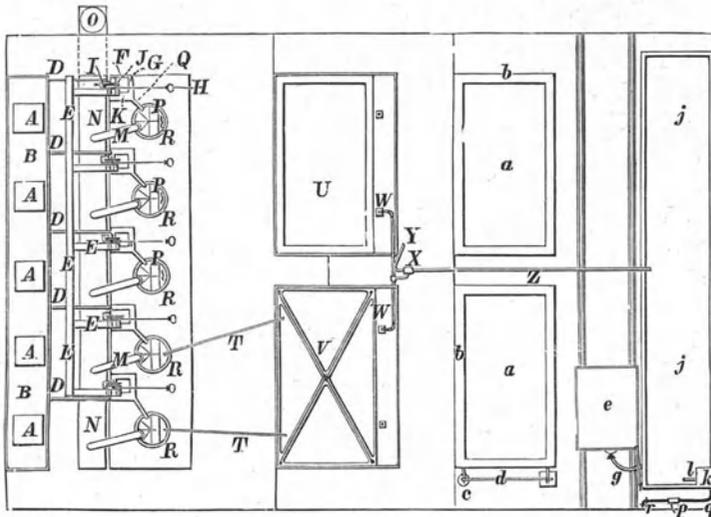


Fig. 703.

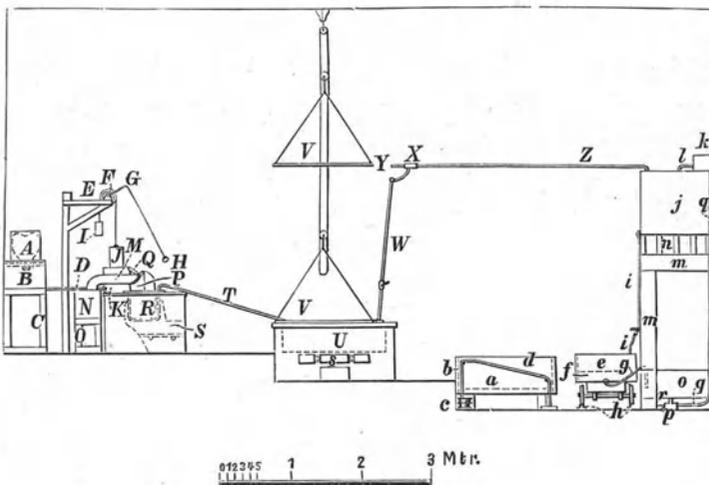


Fig. 704.

Die, wie schon oben erwähnt, durch Mutterlauge verdünnte Lösung wird aus dem Lösekessel in ein grosses 1 Fuss tiefes gusseisernes Gefäss gehiebert. Dasselbe befindet sich in einem grösseren Gefässe, welches zum Zwecke des Kühlens des inneren Kessels mit Wasser gefüllt werden kann.

In die noch heisse Lösung wird zum Verdünnen und Erhitzen derselben durch ein Bleirohr Dampf eingeblasen. Sobald die Verdünnung soweit vorgeschritten ist, dass beim Abkühlen der Lösung das harte gelbe Silbermonosulfat auskrystallisiren würde (was durch eine Probe ermittelt wird), wird der Dampf abgestellt, Kühlwasser in das äussere Gefäss eingelassen und die Lösung eine Nacht hindurch stehen gelassen. Es scheiden sich nun an den Wänden und am Boden des Gefässes die Krystalle von Silbersulfat aus. Nach der Ausscheidung derselben wird die Mutterlauge in das Vorrathsgefäss für Schwefelsäure gepumpt und die Sulfatkrystalle werden in einen Filterkasten mit doppeltem Boden gebracht und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser wird durch Cementkupfer filtrirt, um das noch in ihm enthaltene Silber niederzuschlagen. Die ablaufende kupferhaltige Flüssigkeit wird zum Niederschlagen des Kupfers über Eisen geleitet.

Die ausgewaschenen Krystalle von Silbersulfat werden in einer eisernen Pfanne getrocknet, mit 5 % Holzkohle gemengt und dann in einem Tiegel oder in einer Retorte geschmolzen. Das Silbersulfat wird schon bei schwacher Rothglut unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefliger Säure zu Silber reducirt. Nachdem das Silber geschmolzen ist, setzt man zur Entfernung des Schwefels Salpeter und Borax zu und giesst es dann in Formen. Die Kosten des neuen Gutzkow-Prozesses wurden 1892 in Kansas City zu 0,35 cents per Unze Scheidegut angegeben.

### **C. Die Goldscheidung auf elektrometallurgischem Wege.**

Mit Hülfe der Elektrolyse lässt sich das Gold sowohl vom Silber als auch vom Platin scheiden. Im ersteren Falle wird das Silber, im letzteren Falle das Gold an der Kathode ausgeschieden. Es sind Verfahren für beide Arten der Scheidung ausgebildet und in Betrieb gesetzt worden, welche nachstehend betrachtet werden sollen.

#### **Die Scheidung von Silber und Gold.**

Verwendet man goldhaltiges Silber als Anode, eine Silberplatte als Kathode des Stromes und eine stark verdünnte Höllesteinlösung als Elektrolyt, so lässt sich bei Anwendung einer geeigneten Stromdichte das Silber an der Kathode ausscheiden, während das Gold in pulverförmigem Zustande an der Anode verbleibt. Durch Einhüllen der Anode in einen Baumwollensack lässt sich das Gold in dem letzteren auffangen. Die Aufzehrung der Anode ist in verhältnissmässig kurzer Zeit beendigt. Das so erhaltene Silber ist vollständig frei von Gold, während das Gold durch Auskochen mit Salpetersäure von den geringen Mengen von Silber, welche es noch enthält, befreit und auf einen Feingehalt von über 999 Tausendtheilen gebracht werden kann.

Ist die Legirung unrein, so muss sie vor der Elektrolyse gereinigt und auf einen Feingehalt von mindestens 950 gebracht werden. Besonders ist ein grösserer Gehalt an Kupfer zu vermeiden, weil das letztere sonst mit dem Silber an der Kathode niedergeschlagen wird.

Die nach den gedachten Grundsätzen mögliche elektrolytische Scheidung von Gold und Silber ist durch Moebius in den achtziger Jahren zuerst in Mexico und später in Pittsburgh und in St. Louis in den Vereinigten Staaten eingeführt worden und hat auf einer Reihe von Werken

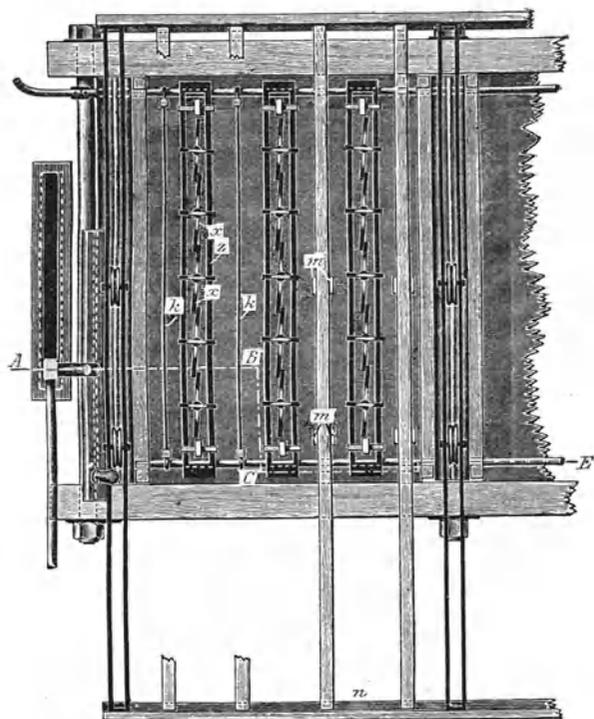


Fig. 705.

die Scheidung mit Hülfe von Schwefelsäure verdrängt. In Deutschland steht sie auf der Scheide-Anstalt vormals Roessler in Frankfurt a. M. mit grossem Vortheil in Anwendung.

Sie ist noch anwendbar bei einem Goldgehalte des Silbers von  $\frac{2}{10}$  Tausendtheilen und hat gegenüber der Affination, abgesehen von den geringeren Kosten der Scheidung, den besonderen Vortheil, dass die Entwicklung schädlicher Dämpfe fortfällt. Dabei ist die Scheidung in höchstens 48 Stunden beendigt und mit geringeren Silberverlusten verbunden als die Affination.

Das Silber scheidet sich bei der Elektrolyse nicht compact, sondern in Krystallen aus, so dass leicht Kurzschlüsse entstehen. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes sind besondere Einrichtungen erforderlich.

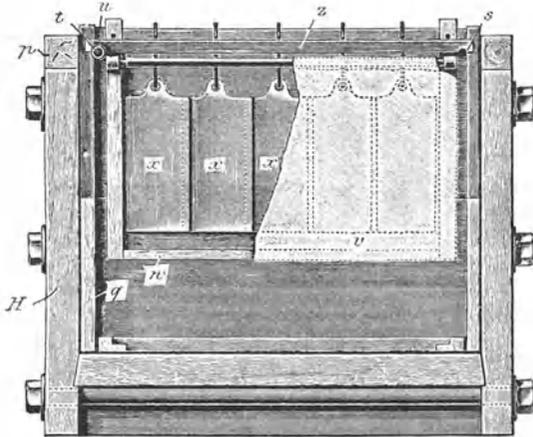


Fig. 706.

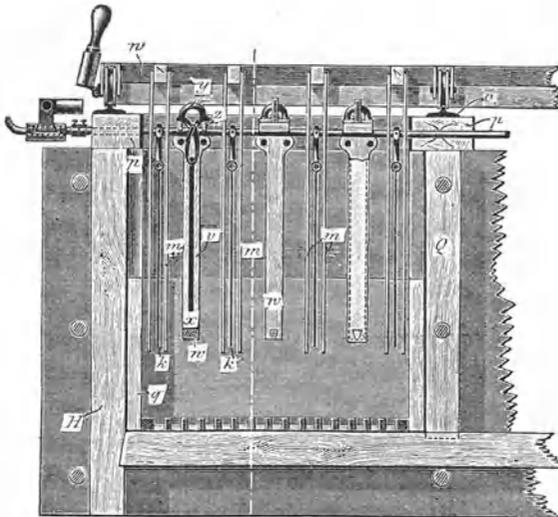


Fig. 707.

Moebius wendet zu diesem Zweck besondere Schabevorrichtungen an. Bei Apparaten mit Kathoden, welche während der Elektrolyse in die Bäder eingehängt sind und ihre Lage nicht verändern, sind bewegliche Schabevorrichtungen vorhanden, welche die Silberkrystalle in den Bädern fortwährend von der Kathode abschaben. Bei den neuesten Apparaten

sind nach Art von Transportbändern bewegte Kathoden vorhanden, von welchen das Silber durch besondere Vorrichtungen abgeschabt und ausserhalb der Bäder angesammelt wird.

Die Einrichtung der älteren Apparate von Moebius ist aus den Figuren 705 bis 709 ersichtlich<sup>1)</sup>.

Die Elektrolysirgefäße sind inwendig mit einem Theeranstrich versehene Holzkästen aus Pitch-Pine von 3,75 m Länge und 0,600 m lichter

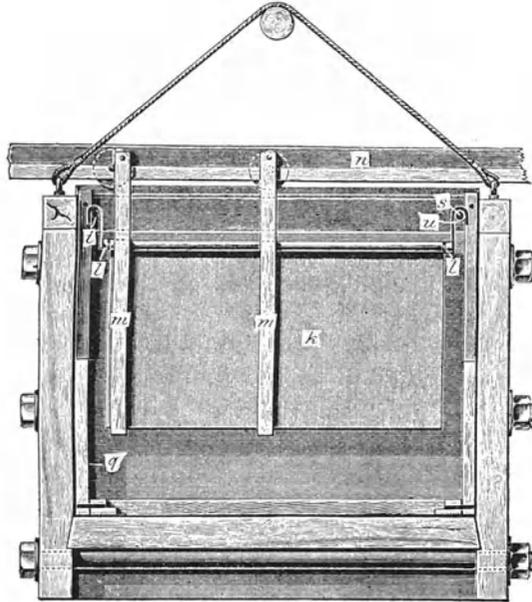


Fig. 708.

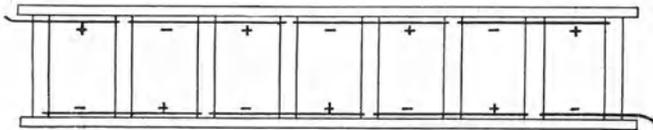


Fig. 709.

Weite. Dieselben besitzen je 7 Abtheilungen, in deren jeder 3 Anodenreihen und 4 Kathoden aufgehängt sind. Unter den Elektroden befindet sich ein mit einem Leinwandboden versehener Kasten zur Aufnahme des Silberniederschlags. An einem auf den Rändern der Bäder hin und her in Rollen laufenden Rahmen sind hölzerne Schaber aufgehängt, welche die durch das Zusammenwachsen der Silberkrystalle gebildeten Kurzschlüsse zerstören und die Bewegung der Lauge bewirken. Durch einen Rahmen

<sup>1)</sup> Borchers, Electrometallurgie S. 229.

lassen sich die gedachten in die Elektrolysirgefäße eingehängten Vorrichtungen aus denselben herausheben.

x sind die Anoden, welche mit Hülfe von Haken y an dem Metallrahmen z aufgehängt sind. Dieser Rahmen steht an seinem einen Ende mit der positiven Stromleitung s in leitender Berührung, während er an seinem anderen Ende von der negativen Stromleitung t durch eine Isolirschicht u getrennt ist. Die Anodenplatten bestehen aus Blicksilber, sind 0,006 bis 0,010 m dick und sind zum Auffangen des bei der Elektrolyse zurückbleibenden Goldes mit Säcken v aus Filtertuch umgeben. Diese Säcke sind auf ein am Rahmen z befestigtes Holzgestell w aufgespannt. k sind die aus gewalztem Silberblech hergestellten, mit einem horizontal hängenden Kupferstabe verlötheten Kathoden. Die Kupferstäbe besitzen an ihren über die Seitenkanten der Kathoden vorspringenden Enden Verbindungsklemmen l, von welchen je eine isolirt auf den Kupferstab aufgesetzt ist. Hierdurch ist es ermöglicht, auch die positive Leitung s zum Festhalten der Kathoden, welche nicht leitend mit ihr verbunden sein dürfen, zu benutzen. Die Leitungen s (+) und t (−) sind Kupfer-, Messing- oder Bronceestangen. Die einzelnen Abtheilungen der Elektrolysirgefäße sind, wie aus Figur 709 ersichtlich, hintereinander geschaltet. Die Schabevorrichtungen bestehen aus einem Holzrahmen n, an welchem Holzstäbe m befestigt sind. Die letzteren greifen klammerartig von oben über die Kathoden. An jeder Seite der Kathode befinden sich zwei dieser Holzstäbe. Der Rahmen n, an welchem die Holzstäbe befestigt sind, lässt sich mit Hülfe von Rollen auf Schienen o hin und her bewegen, welche ihrerseits auf Querleisten des Rahmens p ruhen. Dieser Rahmen, an welchem die verschiedenen in das Bad eingehängten Theile des ganzen Apparates befestigt sind, lässt sich in die Höhe heben. Die Bewegung der Schabevorrichtung geschieht mit Hülfe einer durch Excenter hin und her geschobenen Gleitschiene. q ist der Sammelkasten für den Silberschlamm. Derselbe ist durch Leisten an dem Elektrodenrahmen befestigt und kann mit dem letzteren aus dem Bade herausgehoben werden. Auf dem Boden ist ein Holzrost angebracht, welcher mit Filtertuch überzogen ist, so dass die Silberkrystalle sich auf dem Filter ansammeln. Der Boden mit dem Filter lässt sich leicht von dem Kasten lösen.

Der neue Apparat von Moebius mit bewegten Kathoden ist aus den Figuren 710, 711 und 712 ersichtlich<sup>1)</sup>. Die Kathode a besteht hier aus einem über Rollen bb und cc laufenden Silberblechbande ohne Ende. Das auf der Kathode ausgeschiedene Silber fällt bei der Bewegung derselben auf das über die Rollen ff laufende Transportband g und wird durch dasselbe mit Hülfe des Abstreichers h in das Gefäß k geworfen. Die Bewegung der Rollen erfolgt durch die Riemscheibe q und das Kettengetriebe r s.

<sup>1)</sup> Borchers, Electrometallurgie S. 224.

Die Anoden  $t$  sind in Rahmen  $v$  angebracht und ruhen auf porösen Unterlagen aus Filtertuch oder porösem Thon. Mit der positiven Leitung  $w$  sind sie durch die Kupferdrähte  $x$  verbunden, welche mit einer Platin-kappe  $y$  versehen und gegen die Einwirkung des Elektrolyten durch einen Gummischlauch  $z$  geschützt sind. Die Kathoden sind mit der negativen Leitung  $l$  durch die Bürste  $m$  verbunden.

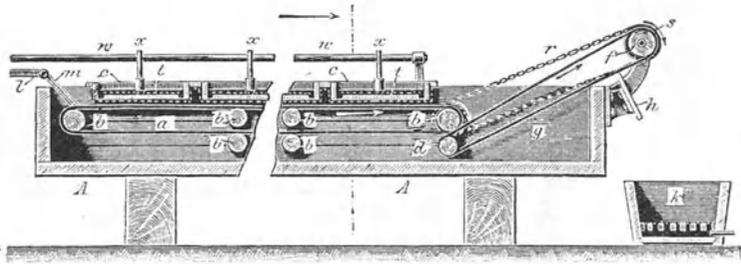


Fig. 710.

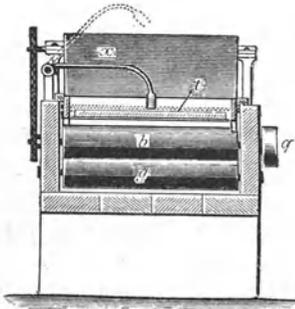


Fig. 711.

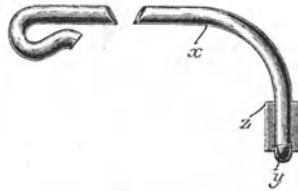


Fig. 712.

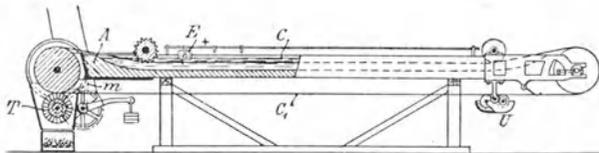


Fig. 713.

Ein vereinfachter Apparat von Moebius und Nebel ist aus der Figur 713 ersichtlich<sup>1)</sup>.

Die Kathode stellt gleichfalls ein endloses Silberband  $c c'$  dar, welches durch Rollen bewegt wird und den langen Holzkasten  $A$  durchzieht. Das auf derselben niedergeschlagene Silber wird bei  $T$  abgebürstet

<sup>1)</sup> Jahrbuch der Electrochemie von Nernst und Borchers. IV. Jahrgang. Seite 282.

und fällt in einen Sammelkasten. Damit das Silber nicht zu fest an der Kathode haftet, wird dieselbe auf ihrem Wege ausserhalb des Kastens bei U geölt. E sind die in Zellen befindlichen Anoden.

Ein Apparat, welcher ohne Getriebe-Vorrichtungen arbeitet, ist von Balbach<sup>1)</sup> angegeben worden. Die Einrichtung desselben ergibt sich aus den Figuren 714 und 715<sup>2)</sup>.

A ist das Elektrolysirgefäss. Die innere Auskleidung desselben besteht aus demjenigen Metalle, welches gefällt werden soll und bildet die Kathode. Wie die Figur ergibt, ist das Gefäss flach und hat eine derartig schräge Seitenwand, dass man den Kathoden-Niederschlag leicht durch Handarbeit aus demselben entfernen kann. In die Gefässe werden mit Gitterböden B<sub>2</sub> versehene Anodenkästen B eingehängt. In diese Kästen werden mit Filtertuch bezogene Rahmen C eingesetzt. Auf das Filtertuch werden die zu scheidenden Metallbarren S gelegt: zuunterst eine Reihe und quer darüber noch eine zweite Reihe Barren. Auf eine der beiden Reihen wird der Contactklotz D aufgesetzt, welcher aus dem nämlichen Metalle bestehen kann wie das Scheidegut. Durch denselben wird der positive Strom eingeführt. Mit der negativen Stromleitung ist die Kathode an dem Rande der schrägen Seitenplatte des Elektrolysirgefässes verbunden. Alsdann lässt man den Elektrolyten einlaufen und beginnt die Elektrolyse. Das niedergeschlagene Silber wird nach Bedarf von dem Boden des Kastens entfernt. Der Apparat bedarf, um wirksam zu sein, noch einer Vorrichtung zur Bewegung des Elektrolyten.

Als Elektrolyt wird bei der elektrolytischen Goldscheidung entweder eine schwache Lösung von angesäuertem Silbernitrat oder von Kupfernitrat, oder stark verdünnte Salpetersäure benutzt. So lange im Elektrolyten wenig Kupfer vorhanden ist, lassen sich hohe Stromdichten, über 300 Amp. per qm, anwenden. Mit der Zunahme des Kupfergehaltes durch Aufnahme von Kupfer aus den Anoden muss der Gehalt des Elektrolyten an Salpetersäure erhöht und die Stromdichte bis auf 200 Amp. per qm herabgesetzt werden. Die elektromotorische Kraft für jedes Bad beträgt 1,4 bis 1,5 Volt.

Nach Borchers würden sich in den in den Figuren a b c d e dargestellten Abtheilungen bei einer Stromstärke von 150 Amp. (bei 0,75 qm wirksamer Kathodenfläche) in 36 Stunden 21,6 kg Silber aus den Anoden auflösen und auf den Kathoden niederschlagen lassen. Beim Einhängen von 3 Anodenreihen zu je 5 Platten in die Bäder würde sich, wenn die lösliche Silbermenge jeder Platte zu 1,5 kg angenommen wird, die gesammte dem Betriebe übergebene Silbermenge in der gedachten Zeit auf den Kathoden niederschlagen lassen. Die Laugen erfahren trotz der hohen

<sup>1)</sup> U. S. A. Patent No. 588 524. Engl. Patent No. 19 035 von 1897. — Jahrbuch der Electrochemie von Nernst und Borchers. IV. Jahrg. S. 282.

<sup>2)</sup> Nernst und Borchers l. c.

Stromdichte wegen der guten Leitungsfähigkeit der Elektroden und des Elektrolyten sowie wegen der Bewegung durch die Schabevorrichtungen keine grosse Erwärmung.

In St. Louis in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, wo der Verfasser die elektrolytische Scheidung der 1891 in Betrieb gesetzten Anstalt der St. Louis Smelting and Refining Company gesehen hat, enthält das zu scheidende goldhaltige Silber 5 Tausendtheile Gold. Dasselbe wird in Anodenplatten von 0,25 m Länge, 0,20 m Breite und 0,0063 m

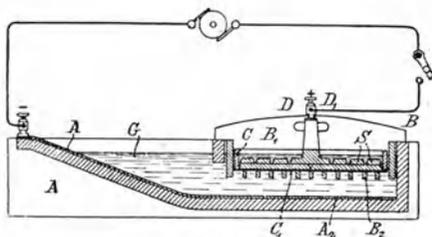


Fig. 714.

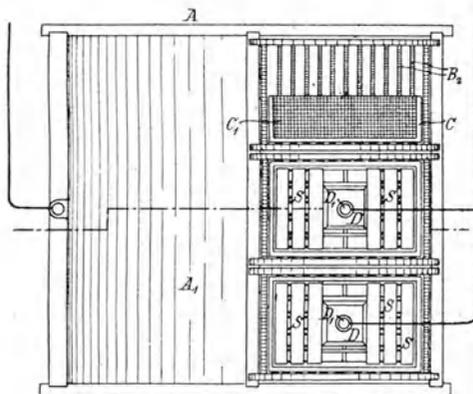


Fig. 715.

Dicke gegossen. Je zwei solcher Platten werden in den Bädern zu einer einzigen Anode vereinigt. Die Kathodenplatten bestehen aus dünnem, gewalztem Feinsilber. Die Elektroden sind in 10 Holzkästen (aus pitch pine hergestellt), welche mit Bergwachs gedichtet sind, aufgehängt. Jeder dieser Kästen hat 7 Abtheilungen, so dass 70 hintereinander geschaltete Bäder mit je 4 Elektrodenpaaren entstehen. Die Potential-Differenz in den Bädern beträgt je  $1\frac{1}{2}$  Volt. Die Stromdichte beträgt 350 Ampère pro qm. Den Strom liefert eine Dynamomaschine von 200 Ampère Stromstärke und 100 Volt Spannung. Dieselbe ist von der United States Electric Light Company angefertigt und erfordert 15 H. P. zum

Betriebe. Als Betriebsmaschine für die ganze Anlage dient eine 30pferdige Westinghouse - Dampfmaschine. Die Anodenplatten sind in Leinwandsäcke eingehüllt.

Eine an der Decke in Rollen laufende Schabevorrichtung zerstört die Kurzschlüsse und bewirkt gleichzeitig die Bewegung der Lauge. Das Silber fällt in einen unter den Elektroden je eines Bades angebrachten Holzkasten mit Filter und doppeltem Boden. Der obere Boden ist durchlöchert und mit Leinwand überzogen, so dass das Silber auf demselben liegen bleibt. Durch eine einfache Hebevorrichtung kann dieser Kasten aus dem Bade emporgehoben werden.

Der Elektrolyt besteht zu Anfang des Betriebes aus Wasser mit  $\frac{1}{10}$  % Salpetersäure, später aus einer sehr schwachen Silbernitratlösung.

Die Anodenplatten sind in 36 bis 40 Stunden aufgezehrt. Das Gold sammelt sich in den Baumwollsäcken, das Silber in den Filterkästen an. Der Goldschlamm wird einmal in der Woche aus den gedachten Säcken herausgeholt, während das Silber jeden Abend aus den Siebkästen entfernt wird. Zu diesem Zwecke werden die letzteren aus den Bädern herausgehoben und der Reihe nach in einen besonderen, an jedes Bad herangeschobenen Siebkasten entleert.

Der Goldschlamm ist noch silberhaltig und wird deshalb mit Salpetersäure gekocht, dann gewaschen, getrocknet und mit Sand oder Borax zusammenschmolzen. Das so erhaltene Gold hat einen Feingehalt von 999 Tausendtheilen. Das beim Auskochen des Goldes erhaltene Silbernitrat sowie das Waschwasser werden in den Bädern als Elektrolyten zugesetzt.

Die Silberkrystalle werden in dem Sammelkasten, welcher gleichfalls ein Filter hat, gewaschen, dann durch Luft, welche durch dieselben hindurchgesaugt wird, getrocknet und darauf geschmolzen. Das Silber hat einen Feingehalt von 999,5 Tausendtheilen und ist goldfrei.

Mit den gedachten Betriebsvorrichtungen werden täglich (24 Stunden) 30000 Unzen goldhaltiges Silber = 933 kg geschieden.

Das güldische Silber auf der Anstalt zu Pittsburgh, welche schon 7 Jahre im Betriebe steht, hat gleichfalls 5 Tausendtheile Gold. Dasselbe wird in Platten von 0,25 m Breite, 0,406 m Länge und 0,032 m Dicke gegossen (in geschlossenen Formen). Die Einrichtung ist ähnlich wie zu St. Louis. Die Aufzehrung der Anoden ist in  $2 \times 24$  Stunden beendet.

Der Goldschlamm wird mit etwas Silber zusammenschmolzen und in Steinguttöpfen mit Salpetersäure ausgekocht. In der Anstalt können täglich 40 000 Unzen goldhaltiges Silber = 1244 kg mit einem Kraftaufwande von 20 Pferden geschieden werden. Die Heizung geschieht durch Naturgas.

Die Anlage der deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. ist nach Mittheilungen von Dr. Roessler für die

Scheidung von 1000 kg Blicksilber in 24 Stunden eingerichtet. Die Dynamomaschine (System Schuckert) erfordert 20 Pferde und wird durch einen Gasmotor von 25 Pferden betrieben. Dieselbe liefert einen Strom von 150 Ampère bei einer Spannung von 100 Volt. Es sind 70 Zellen vorhanden, von welchen jede  $1\frac{1}{2}$  Volt verbraucht. Die Anodenplatten besitzen rechteckige Gestalt, sind 1 cm dick und wiegen je  $1\frac{1}{2}$  kg. Je 4 dieser Platten, welche in Leinwandsäcke eingehüllt sind, hängen der Kathode, welche letztere aus gewalztem Silber besteht, gegenüber. Der Elektrolyt ist eine schwach gesäuerte Kupfernitratlösung, welche im Liter 40 g Kupfer und 5 g Silber enthält. In 36 Stunden sind die Anoden bis auf die aus der Lösung herausragende Nase weggefressen. Ist das Silber reich an Gold und Kupfer, so ist eine erheblich höhere Spannung erforderlich als bei gold- und kupferarmem Silber.

Alle 24 Stunden wird das Silber, alle 3 mal 24 Stunden das Gold aus den Bädern entfernt. Das Silber hat die Gestalt von kleinen, glänzenden Krystallen und wird direct eingeschmolzen. Dasselbe hat einen Feingehalt von 999 Tausendtheilen.

Das Gold enthält noch Silber, Silbersuperoxyd, Bleisuperoxyd und verschiedene andere Verunreinigungen. Dasselbe muss daher noch raffinirt werden.

Ueber Einzelheiten des neueren Moebius-Prozesses auf der Raffinir-Anstalt der Globe Smelter bei Denver, Col. berichtet Malvern W. Iles in The Mineral Industry 1900, p. 337.

### **Die Scheidung des Goldes aus Platin enthaltendem unreinen Gold.**

Die Norddeutsche Affinerie in Hamburg hat ein Verfahren der Scheidung des Goldes aus Platin, Silber, Kupfer etc. enthaltendem unreinem Gold ausgebildet, welches im Grossbetriebe ausgeführt wird. Bei demselben werden die Anoden durch das in der Gestalt von Blechen zu verwendende unreine Gold gebildet; die Kathoden sind Goldbleche; der Elektrolyt ist eine Goldchloridlösung, welche mit einem Ueberschusse von Salzsäure (oder von Chlornatrium oder von anderen mit Goldchlorid zu Doppelsalzen zusammentretenden Chloriden) versetzt und darauf erhalten und durch zeitweiligen Zusatz von Goldchlorid auf gleichem Goldgehalte gehalten wird<sup>1)</sup>.

Bei dieser Art der Elektrolyse gehen mit dem Golde die meisten übrigen Bestandtheile der Legirung in Lösung, während bei der niedrigen Spannung, welche zur Fällung des Goldes erforderlich ist, nur dieses letztere an der Kathode ausgeschieden wird. Platin, welches für sich nicht gelöst werden würde, geht, wenn es mit Gold legirt ist, in Lösung.

<sup>1)</sup> D. R. P. 90 276 vom 16. April 1896. Zusatzpatent No. 90 511 vom 9. Juni 1896.

Aus der letzteren wird es aber nicht mit dem Golde niedergeschlagen. Man ist daher in der Lage, das Platin im Elektrolyten anreichern zu können. Ebenso wie das Platin verhält sich das Palladium. Das Silber wird als Chlorsilber an der Oberfläche der Anode abgeschieden und fällt mit den unlöslichen Platinmetallen und einem Theile des Anodengoldes zu Boden. Obwohl Chlorsilber in sehr geringer Menge in Salzsäure löslich ist, so geht doch kein Silber in das an der Kathode niedergeschlagene Gold über. Die Reinheit des letzteren beträgt nur ausnahmsweise weniger als 999,8.

Die eigenthümlichen chemischen Vorgänge bei dieser Art der Elektrolyse und die dadurch bedingte Nothwendigkeit des Zusatzes von Salzsäure und Goldchlorid bedürfen einer näheren Darlegung, wobei die Abhandlung von Wohlwill, des verdienstvollen Erfinders dieser Methode der Goldscheidung, in der Zeitschrift für Elektrochemie zu Grunde gelegt werden soll<sup>1)</sup>.

Wird eine Lösung von säurefreiem Goldtrichlorid ( $\text{AuCl}_3$ ) in Wasser als Elektrolyt bei der Goldscheidung benutzt, so wird das Chlorgold zersetzt, das Gold wird an der Kathode, das Chlor an der Anode abgeschieden. Das an der Anode ausgeschiedene Chlor greift aber merkwürdiger Weise das Anodengold nicht an, sondern entweicht gasförmig ohne jegliche Einwirkung auf dasselbe. Ebenso wie das Goldtrichlorid verhält sich bei der Elektrolyse eine wässrige Lösung des Chlorwasserstoffgoldchlorids ( $\text{AuCl}_3\text{HCl}$ ), welches Salz beim völligen Verdampfen der Lösung des Goldes in Königswasser im Wasserbade entsteht.

Wird dagegen Chlorwasserstoffsäure zwischen Gold-Elektroden zersetzt, so löst das an die Anode gegangene Chlor das Gold auf und eine Gasentwicklung an derselben findet nicht statt. Auch bei verdünnter Salzsäure (0,4 g Chlorwasserstoff im Liter) findet die Lösung des Anodengoldes statt.

Die nämliche Erscheinung tritt ein, wenn Goldchloridlösungen mit Salzsäure versetzt und während der Elektrolyse auf einem gewissen Salzsäuregehalte erhalten werden. In der nämlichen Weise wie ein Zusatz von Salzsäure wirkt ein Zusatz von Chlorkalium, Chlornatrium oder Salmiak.

Dieses eigenthümliche Verhalten des Goldes gegen Chlor verschiedener Herkunft lässt sich dadurch erklären, dass das Gold der Anode durch Chlor nur dann gelöst wird, wenn gleichzeitig die Bedingungen vorhanden sind, um Verbindungen von der Form  $\text{AuCl}_4\text{H}$  bzw.  $\text{AuCl}_4\text{K}$ ,  $\text{AuCl}_4\text{Na}$  u. s. w. zu bilden. Wie Hittorf bei der Elektrolyse des Chlorgoldkaliums nachgewiesen hat, wird das Anion durch  $\text{AuCl}_4$  gebildet, während das Kation durch das Kalium dargestellt wird. Es ist daher die

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Elektrochemie Heft 16, S. 379; Heft 17, S. 402; Heft 18, S. 421.

Annahme berechtigt, dass auch bei den übrigen Verbindungen dieser Art das Gold ganz oder zum grössten Theile im Elektrolyten in der Form dieses complexen Anions  $\text{AuCl}_4$  vorhanden ist. Bei der Verbindung  $\text{AuCl}_4\text{H}$  würde in diesem Falle das Kation durch den Wasserstoff vertreten werden.

Nach Hittorf findet bei der Zersetzung des Chlorgoldkaliums durch den Strom die Ausscheidung des Goldes an der Kathode nur secundär durch das Kalium statt. Aus der Wasserstoffverbindung des  $\text{AuCl}_4$  dürfte das Gold daher gleichfalls secundär ausgeschieden werden.

Hiernach geht das Anodengold nur dann in die chloridhaltige Lösung über, wenn die Bedingungen für die Entstehung von  $\text{AuCl}_4$  Ionen gegeben sind.

Auf die Chlorwasserstofflösung bezogen würde dieser Satz dahin lauten, „dass eine vollständige Lösung der Gold-Anode nur dann möglich ist, wenn die in unmittelbarer Nähe der Anode vorhandene Menge Chlorwasserstoff mindestens ausreicht, um nach der Gleichung



diejenige Menge Chlor zu binden, welche bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff frei werden, beziehungsweise (in verdünnten Lösungen und bei geringer Stromdichte) eine äquivalente Sauerstoffmenge entbinden würde.“ Ist eine geringere Menge Chlorwasserstoff vorhanden, so entweicht ein Theil des Chlors gasförmig, ohne die Anode anzugreifen. Bei continuirlichem Betriebe wird ferner Chlorgas an der Anode entweichen, wenn die Oberfläche der Anode abnimmt und die Stromstärke zunimmt, weil in diesem Falle die vorhandene (für eine geringere Stromstärke bemessene) Salzsäure für die völlige Bindung des entwickelten Chlors nicht mehr ausreicht. Das Entweichen von Chlorgas wird in diesem Falle auf einfache Weise durch Zusatz von Salzsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung beseitigt. Man ist durch das Zusetzen von Salzsäure zum Elektrolyten in der Lage, die Stromdichte so erhöhen zu können, dass auch im Grossbetriebe die Lösung der Anode ohne Gasausscheidung stattfindet. Ohne Aenderung des Concentrationsgrades der Salzsäure im Elektrolyten lässt sich auch bei höheren Stromdichten eine ununterbrochene Lösung der Gold-Anode dadurch herbeiführen, dass man den Elektrolyten erwärmt. Es lässt sich daher durch geeignete Combination des Salzsäurezusatzes und der Erwärmung des Elektrolyten eine höhere Stromdichte anwenden als durch möglichste Steigerung des Salzsäurezusatzes bei gewöhnlicher Temperatur.

Ebenso wie die Salzsäure als Elektrolyt, verhält sich auch die Mischung von Salzsäure und einer Lösung von Chlorwasserstoff-Goldchlorid, wie sie bei der elektrolytischen Goldausscheidung angewendet wird. (Die Salzsäure spielt daher hier eine wesentlich andere Rolle wie bei anderen elektrolytischen Prozessen mit

löslichen Anoden. Bei derselben soll die Säure nur den Leitungswiderstand vermindern, da hier auch ohne die Anwesenheit freier Säure eine ununterbrochene Neubildung von Metallionen stattfindet.)

Nach den Versuchen von Wohlwill liess sich bei der elektrolytischen Goldscheidung die Stromdichte durch vermehrte Concentration der Salzsäure und Erhöhung der Temperatur auf mindestens 3000 Amp. pro qm erhöhen, ohne dass eine Unterbrechung des Lösungs-Vorganges stattfand. (Die Concentration der Salzsäure betrug hierbei 80 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew. im Liter.)

Die Stromdichte von 1000 Amp. pro qm, welche für den regelmässigen Betrieb in den meisten Fällen genügt, gestattet die vollständige Aufarbeitung einer 4 kg wiegenden Anodenplatte durch einen Strom von 308 Amp. in 15 Stunden, also einer beliebigen Anzahl von Platten gleicher Art in hintereinandergeschalteten Bädern in der gleichen Zeit.

Das Gold wird aus der mit Salzsäure versetzten Lösung in groben krystallinischen Ansätzen ausgeschieden, welche sich bei fortgesetztem Wachstum weder selbst von den Kathoden trennen noch beim Berühren abfallen. Das Gold ist bei gegebener Stromdichte um so mehr krystallinisch und um so cohärenter, je höher der Goldgehalt des Elektrolyten ist. Bei hohen Stromdichten wird der Niederschlag rau und weniger cohärent. Ein Gehalt von 30 g Gold im Liter genügt zur Erzielung eines gut an der Kathode anhaftenden Niederschlages. Ein Herüberwachsen von Goldfäden von der Anode zur Kathode tritt auch bei hohen Stromdichten nicht ein. Die Elektroden-Abstände können daher klein sein. So nimmt eine Anlage der Frankfurter Scheide-Anstalt vormals Roessler, welche täglich (24 Stunden) 75 kg Gold scheidet, nur eine Bodenfläche von 6 qm in Anspruch.

Gegenüber der Goldscheidung mit Königswasser und der Ausfällung des Goldes durch Eisenchlorür hat das elektrolytische Verfahren den Vortheil des Wegfalles der Entwicklung von gasförmigem Chlor und eines äusserst geringen Säureverbrauches, indem von der Säure nur derjenige Theil verloren geht, welcher zur Chlorirung des Silbers und der in die Lösung übergehenden Beimengungen des Goldes dient. Dabei ist der Kraftaufwand für die Erzeugung der elektrischen Energie ein geringer, indem bei einer Stromdichte von 1000 Amp. pro qm die Badspannung nur 1 Volt beträgt. Bei einer Stromstärke von 50 Amp., bei welcher in 24 Stunden 3 kg reines Gold niedergeschlagen werden, beträgt die pro Bad erforderliche Kraft nicht mehr als die Kraft für eine 16 kerzige Glühlampe in der nämlichen Zeit.

Derjenige Theil des Goldes, welcher in den Anodenschlamm geht, beträgt bei mittleren Stromdichten etwa den zehnten Theil vom Gewichte des gleichzeitig an den Kathoden niedergeschlagenen Goldes. Der grössere Theil dieses Goldes ist nicht von dem Anodengolde abgefallen, sondern,

wie nachgewiesen ist, secundär durch Zerfallen von an der Anode gebildetem Goldchlorür in Gold und Goldchlorid entstanden. Die Zerlegung des Goldchlorürs an der Anode ist indessen keine vollständige. Dasselbe verbreitet sich von der Anode aus durch den ganzen Elektrolyten bis zur Kathode, wo aus demselben einwerthige Goldionen abgeschieden werden. Aus diesem Grunde wird mehr als ein Aequivalent Gold an der Kathode abgeschieden. Der Mehrbetrag ist indessen ein veränderlicher. Die Entstehung von Goldchlorür an der Anode lässt sich auch so ausdrücken, dass neben den Anionen mit dreiwertigem Goldatom auch eine gewisse Zahl Anionen mit einwertigem Goldatom in die Lösung übergehen, welche sich unter Abscheidung von nicht ionisirtem Gold wieder zu  $\text{AuCl}_4$  umsetzen. Durch eine grosse Reihe von Versuchen hat Wohlwill festgestellt, dass die Zahl der in Lösung gehenden einwertigen Goldionen mit wachsender Stromdichte abnimmt. Mit wachsender Stromdichte nimmt deshalb auch die Schlammbildung an der Anode und dadurch derjenige Bruchtheil des Anodengoldes ab, welcher, als nicht in Lösung gehend, einer zweiten Bearbeitung unterworfen werden muss. Mit abnehmender Stromdichte dagegen überwiegen die einwertigen Goldionen, so dass schliesslich eine Stromdichte erreicht werden muss, bei welcher die dreiwertigen Goldionen völlig ausgeschlossen werden. Bei heissen mit Salzsäure versetzten Goldchloridlösungen wurde bei Stromdichten von 1500 Ampère pro qm der Werth des dreiwertigen Goldes beinahe erreicht, während in derartigen Lösungen bei einer Dichte von 1 Amp. pro qm ein Ueberwiegen der einwertigen über die dreiwertigen Goldionen im Verhältniss von 72,5 zu 27,5 stattfand. Die Abweichungen des elektrochemischen Aequivalents des Goldes vom normalen des dreiwertigen Goldes nehmen hiernach mit abnehmenden Stromdichten (welche unterhalb der für die Goldscheidung geeigneten Stromdichten liegen) zu, so dass also das Aequivalent ein immer grösseres wird. Es wird also bei der Elektrolyse der mit Salzsäure versetzten Goldlösung zwischen Gold-Elektroden in Folge der gleichzeitigen Entstehung verschiedenwerthiger Ionen des Goldes an der Anode die Unbeständigkeit des elektrochemischen Aequivalents zur Regel.

### Das Raffiniren des Goldes.

Das nach den verschiedenen, oben beschriebenen Methoden gewonnene Gold ist in den meisten Fällen noch durch fremde Elemente verunreinigt, welche einen nachtheiligen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften desselben ausüben. Diese Elemente sind besonders Blei, Antimon, Wismuth und andere Metalle von hohem Atomgewicht.

Bei der Goldscheidung werden diese Elemente entfernt. Dasjenige Gold aber, welches der Goldscheidung nicht unterworfen worden ist, muss raffinirt werden. Das Raffiniren geschieht entweder auf trockenem, auf nassem oder auf elektrometallurgischem Wege.

### Das Raffiniren auf trockenem Wege

besteht im Schmelzen des Goldes unter Zusatz von Reinigungs- und Flussmitteln.

Das Schmelzen<sup>1)</sup> geschieht in Graphittiegeln oder in Tiegeln aus feuerfestem Thon, welche in Windöfen eingesetzt werden. Wenn beim Raffiniren Salpeter zugesetzt wird, erhalten die Graphittiegel wohl eine innerliche Auskleidung von Thon. Die Tiegel fassen 12 bis 186 kg Metall. Die letztere Grösse der Tiegel wendet man in Münzen und Raffinir-Anstalten an, während die kleineren Tiegel auf den Werken, auf welchen das Gold gewonnen wird, in Anwendung stehen. Die Tiegel müssen vor dem Gebrauche vollständig von Feuchtigkeit befreit und dann langsam angewärmt werden. Man stellt sie beim Gebrauche auf feuerfeste Ziegel, welche ihrerseits auf dem Roste des Schmelzofens ruhen. Sobald sie rothglühend sind, wird eine gewisse Menge Borax in dieselben eingeführt. Dieses Salz dient als Flussmittel und als Verschlackungsmittel für die erdigen Verunreinigungen. Sobald der Borax geschmolzen ist, setzt man das Gold portionenweise in den Tiegel ein. Der erste Einsatz darf den Tiegel nicht über  $\frac{2}{3}$  füllen. Ist derselbe geschmolzen, so folgt ein zweiter Einsatz, nachdem dieser geschmolzen, ein dritter und so fort, bis der Tiegel seine volle Füllung erhalten hat.

Hat das zu raffinirende Gold bereits einen hohen Grad von Reinheit und enthält es nur geringe Mengen von unedlen Metallen, so genügt ein einmaliger geringer Zusatz von Soda und Salpeter. Der letztere übt eine kräftig oxydirende Wirkung auf die unedlen Metalle aus. Die Schlacke wird nach beendigtem Raffiniren mit dem Metalle ausgegossen.

Bei unreinem Gold macht man wiederholte Zusätze von Borax und Salpeter und entfernt die nach dem jedesmaligen Zusatze gebildete Schlacke. Der Salpeter oxydirt die fremden Elemente, während der Borax zur Verschlackung der Oxyde und Erden dient. Bei der Anwendung von Graphittiegeln darf der Salpeter nicht mit den Wandungen derselben in Berührung kommen, weil er sonst durch Oxydation des Kohlenstoffs stark corrodirend auf dieselben einwirkt. Bei der Anwendung von Thontiegeln wirkt die Borax-Schlacke corrodirend auf die Wände derselben ein. Zur Vermeidung dieser Uebelstände wendet man häufig Graphittiegel an, zu deren Schutz die Oberfläche des geschmolzenen Metalles eine Decke von Knochenasche erhält, welche an den Wandungen des Tiegels am stärksten ist. Mit Hülfe einer eisernen Stange stösst man durch die Mitte der Decke Löcher und führt durch dieselben Salpeter in kleinen Portionen in das geschmolzene Metall ein. Die gebildeten geschmolzenen Oxyde werden in diesem Falle von der Knochenasche aufgenommen und dadurch verhindert, die Tiegelwandungen anzugreifen. Die so gebildete Schlacke,

---

<sup>1)</sup> T. K. Rose l. c., p. 336.

welche abgestrichen wird, muss eine teigige, aber nicht zu steife Consistenz besitzen. Ist sie zu flüssig, so lässt sie sich schwierig abstreichen; ist sie zu steif, so hüllt sie Goldkörner ein und muss deshalb durch Zusatz von Borax wieder flüssiger gemacht werden. Bei sehr unreinem Gold muss der Zusatz von Knochenasche, Salpeter und Borax mit nachfolgendem Abgiessen der Schlacke mehrere Male wiederholt werden.

Blei lässt sich durch Salpeter nur schwierig entfernen. Man setzt daher beim Vorhandensein grösserer Mengen von Blei abwechselnd Salpeter und Salmiak zu, durch welche Mittel das Blei verhältnissmässig schnell entfernt wird. Auch leitet man wohl in hartnäckigen Fällen einen Windstrom direct auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalles, durch welchen das Blei in kurzer Zeit oxydirt wird.

Von anderweiten Flussmitteln wendet man wohl Sand und Pottasche an. Sand soll zur Bildung einer flüssigen Schlacke dienen und den Tiegel vor der corrodirenden Wirkung der Oxyde schützen, besonders wenn Eisen vorhanden ist. Pottasche setzt man wohl beim Vorhandensein von Zinn zu.

Antimon und Arsen lassen sich nach Zusatz einer geringen Menge Salpeter durch lebhaftes Umrühren des geschmolzenen Metalles mit einer Eisenstange in kurzer Zeit als Antimon- bzw. Arsen-Verbindungen des Eisens entfernen.

Das raffinirte Gold zeigt eine glänzende grüne Farbe und eine reine, ruhige Oberfläche.

In manchen Fällen hält das mit Salpeter raffinirte Gold noch geringe Mengen von Blei, Antimon, Arsen und Wismuth zurück, wodurch es spröde wird. Es muss daher vor dem Ausgiessen noch zähe gemacht werden (toughening). Das Zähemachen geschieht entweder durch Zusatz von Salmiak und Sublimat zu dem geschmolzenen Metalle oder durch Einleiten von Chlorgas in dasselbe oder durch Einrühren von Kupferoxyd in dasselbe.

Bei der erstgedachten Art des Zähemachens wird zuerst Salmiak zugesetzt, um Blei und Zinn zu entfernen. Alsdann werden wiederholt kleine Zusätze von Sublimat gemacht, wodurch Zink, Kupfer, Antimon, Wismuth etc. als Chloride verflüchtigt werden. Das Sublimat braucht nur auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalles gestreut zu werden, um wirksam zu sein. Durch Schmieproben wird die Zähigkeit des Goldes festgestellt. Man wiederholt die Zusätze so oft, bis die Schmieproben den gewünschten Grad der Zähigkeit ergeben. Ist das der Fall, so bedeckt man das geschmolzene Metall mit Holzkohlenpulver, rührt es um und giesst es aus. Bei diesem Verfahren tritt ein erheblicher Goldverlust durch Verflüchtigung ein.

Die Reinigung des Goldes durch Chlorgas ist bereits bei der Goldscheidung (Miller-Prozess) beschrieben worden.

Kupferoxyd wird nur selten zum Zähemachen des Goldes angewendet. Dasselbe wird in das geschmolzene Gold eingerührt und oxydirt dann Antimon, Arsen, Wismuth etc.

Die Oxyde werden, so weit sie sich nicht verflüchtigen, durch Borax verschlackt. Bei diesem Verfahren werden die Tiegel sehr schnell zerfressen und das Gold fällt in Folge der Reduction von Kupferoxyd kupferhaltig aus.

Die Goldverluste bei dem Raffiniren des Goldes beruhen theils auf der Verflüchtigung von Gold, theils auf dem Zurückbleiben von Goldtheilchen in der Schlacke und in den Tiegeln, an den Gezähen u. s. w. Der Verlust durch Verflüchtigung ist besonders hoch bei der Anwendung von Sublimat. Er beträgt in diesem Falle auf 1000 G.-Th. Gold = 0,85.

Bei der gewöhnlichen Art des Raffinirens beträgt der Gesamtverlust 0,15 bis 0,17 auf 1000 G.-Th. Ein Theil des verlorenen Goldes lässt sich durch Anwendung geeigneter Flugstaubkammern sowie durch Aufbereitung der Schlacke und des Tiegelgekrätzes wiedergewinnen.

### **Das Raffiniren auf nassem Wege**

besteht in der Behandlung des Goldes mit Königswasser in der bereits bei der Affination beschriebenen Weise. Hierbei darf der Silbergehalt des Goldes 50 Tausendtheile nicht überschreiten, weil andernfalls die Lösung des Goldes nicht vollständig ist. Das durch den Plattner-Prozess gewonnene Gold enthält nur Spuren von Silber, während das durch Amalgamation gewonnene Gold häufig 80 bis 110 Tausendtheile Silber enthält. Auch das durch den Cyanidprozess gewonnene Gold enthält häufig mehr als 50 Tausendtheile Silber. Durch Zusammenschmelzen dieser beiden letzteren Goldarten mit Gold aus dem Plattner-Prozess lässt sich Gold, welches für das Raffiniren mit Hülfe von Königswasser geeignet ist, herstellen.

### **Das Raffiniren auf elektrometallurgischem Wege**

ist bereits bei der Goldscheidung beschrieben worden.

---

# Sach-Register.

## A.

- Abdarrprozess 646.  
Abdestilliren des Zinks aus dem Reichschaum 698.  
Abstrich 557, 742.  
Abstrichfrischen 563.  
Abstrichsaigern 562.  
Abstrichsaigerwerke 562.  
Abtreiben des Bleis vom Silber 729; Verhalten fremder Elemente 730, 747; Abtreiben mit Nachsetzen 744; bis zum Schwarzblick 744.  
Abtreiben des Zinks aus dem Reichschaum 709.  
Abzapf-Verfahren (Pattinson-Prozess) 664.  
Abzug 557, 569, 742; Verarbeitung 561.  
Achtelsystem (Pattinson-Prozess) 656.  
Affination (siehe Goldscheidung durch Schwefelsäure) 1135.  
Agitator 846.  
Agordo, Stöckelröstung 304.  
Alport, Bleigewinnung 417.  
Altai, Verbleiung von Silbererzen 634; von Steinen 637.  
Altenau, Röst- und Reductionsarbeit 521; Eintränken von Silbererzen 625; Verbleien von Silbererzen 630; Schwefelsäurelaugerei 772.  
Aluminium. Fällung des Goldes 1114.  
Aluminiumhaltiges Zink, Entsilberung des Werkbleis 724.  
Amador Reduction Works, Röstung von Golderzen 1047.  
Amalgam 613, 616; Herstellung 783; Verwaschen (Patio-Prozess) 822; Filtriren 826; Ausglühen 893.  
Amalgam des Kaliums und Natriums, Fällen des Goldes 1114.  
Amalgamation des Goldes 997; in Verbindung mit dem hydraulischen Abbau der Goldseifen 998; in Arrastras 1005; in Mühlen 1006; in Pochwerken 1010; in Mörsern 1026; in rotirenden Fässern 1026; in Quickmühlen 1026 (Schemnitzer Mühle 1026; Laszlo-Amalgamator 1028); in Pfannen 1032; auf amalgamirten Metallplatten 1033; in Amalgamatoren 1034.  
Amalgamation des Silbers 783; mit Hülfe von Quecksilber allein 786; unter Anwendung von Reagentien ohne vorgängige chlorirende Röstung 790; Cazo-Prozess 790; Kröhnke-Prozess 793; Patio-Prozess 802; Washoe-Prozess 827; unter Anwendung von Reagentien nach vorgängiger chlorirender Röstung 862; chlorirende Röstung der Erze 866; Fässer-Amalgamation 876; Pfannen-Amalgamation (Reese-River-Prozess) 883; Tina-Prozess 888.  
Amalgamation (Silber) von Kupferstein 880; Schwarzkupfer 881; Speisen 882.  
Amalgamatoren - Amalgamation (Gold) 1035; Amalgamator von Atwood, Paul, Crosby, Tichenor, Stevenot, Thenot, Howard 1035.  
Amalgam-Beutel 850.  
Amalgam-Glühofen 893, 1038.  
Amalgamir-Fass 877.  
Amalgamirte Kupferplatten 1012; Metallplatten 1016.  
Amalgam-Safe 850.  
Amerikanischer Heerd für Bleigewinnung 432.  
Amerikanischer Kupfer-Flammofen 180; Laugebottich 925; Schachtlofen für Bleigewinnung 505; Treibofen 753.  
Ammonium - Carbonat, Auslaugen von Zinkoxyd aus Reichschaum 714.  
Anaconda, Converter 225.  
Anglesit 398.  
Anlage für elektrolytische Kupfergewinnung 365.

- Anodenschlamm, silberhaltiger, Verarbeitung 972, 979.  
 Anreicherung des Silbers im Werkblei 654.  
 Antimongold 1121.  
 Antimonsaures Blei 396; Kupfer 6; Wis-  
 muth 6; Silber 613.  
 Antimonsilber 616.  
 Apron 1015.  
 Arany-Idka, Fässer-Amalgamation 879.  
 Arents'scher Stich 484.  
 Argentit 616.  
 Argo, Kupfergewinnung 215; Ziervogel-  
 Prozess 965.  
 Arizona, Kupfergewinnung 245.  
 Arrastra (Silber) 788, 805; (Gold) 1005.  
 Arsensaures Blei 6; Silber 613.  
 Ashcroft-Prozess 598.  
 Aspen, Russel-Prozess 965.  
 Assaying and Refining Works bei St.  
 Francisco, Goldscheidung 1156.  
 Atakamit 16.  
 Atmosphärischer Ofen 474.  
 Atwood-Amalgamator 1035.  
 Augustin-Prozess 899; Kosaka 903; Kap-  
 nik 904; Tajowa 910.  
 Auflösen von Gold durch Cyankalium-  
 lösung 1082.  
 Ausfällen des Kupfers 293; durch Eisen  
 334; Schwefelwasserstoff 337; des  
 Silbers beim Patera-Prozess 935; des  
 Goldes aus Goldchloridlösung durch  
 Ferrosulfat 1063; Holzkohle 1066;  
 Schwefelwasserstoff 1068; Eisenchlorür  
 1145; aus Kalium-Gold-Cyanürlösung  
 durch Zink 1103; Amalgame des Kali-  
 ums und Natriums 1114; Aluminium  
 1114.  
 Ausgiessen des raffinierten Bleis 590.  
 Ausglühen des Silber-Amalgams 893;  
 des Gold-Amalgams 1038.  
 Aushebe-Verfahren (Pattinson-Prozess)  
 657.  
 Auslauebottich (Tajowa) 900.  
 Auslaugen des Kupfers aus Chlorkupfer  
 306; aus Oxyden und Carbonaten 286;  
 aus Sulfat 296; des Goldes durch  
 Cyankalium 1087; des Silbers beim  
 Patera-Prozess 914; Ziervogel-Prozess  
 958.  
 Aussaigern von Blei aus Zinkschaum 689.  
 Ausschöpfen des raffinierten Kupfers 271.  
 Australien, Cyanid-Prozess 1098.  
 Automatischer Stich 484.  
 Azurit 15.
- B.**
- Bäckeröfen, Mansfeld 961.  
 Balbach, Goldscheidung 1148.  
 Barker, Goldgewinnung 1120.  
 Bartlett-Prozess 600.  
 Basisches Futter in Kupfer-Flammöfen 211.  
 Batea 993.  
 Batopilas, Amalgamation 788.  
 Belt-Elevator 866.  
 Berggold 988.  
 Bessemer-Prozess der Kupfergewinnung  
 222.  
 Black-Etard Prozess 1118.  
 Blätter-Tellur 989.  
 Blasenkupfer 202.  
 Blasenstein 206.  
 Blauer Stein 207.  
 Blei 388; physikalische Eigenschaften 388;  
 chemische Eigenschaften 389; Einfluss  
 fremder Körper auf die Eigenschaften  
 desselben 389; Reactionen der Verbin-  
 dungen desselben 390.  
 Bleigewinnung 406.  
 Bleibrunnen 484.  
 Bleicarbonat 395.  
 Bleierze 397.  
 Bleierz-Röstung 441; Haufen 443; Stadeln  
 447; Schachtöfen 448; Flammöfen 449;  
 Gefässöfen 443.  
 Bleierzschmelzen in Schachtöfen 462; Ein-  
 fluss fremder Beimengungen 463; Zu-  
 stellung der Schachtöfen 482; Betrieb  
 510; Schlacken 467.  
 Bleigewinnung 399; auf trockenem Wege,  
 auf nassem Wege, auf elektrometallur-  
 gischem Wege 399; aus Bleicarbonat  
 547; aus Bleiglanz 399; Röst- und  
 Reactionsarbeit 400, 401; Röst- und  
 Reductionsarbeit 400, 438, 527; Nieder-  
 schlagsarbeit 400, 527; Bleigewinnung  
 in Flammöfen 404; Kärnthener Prozess  
 406; Englischer Prozess 412; Tarno-  
 witzer Prozess 419; Cornwaller Prozess  
 412; Bretagner Prozess 425; Franzö-  
 sischer Prozess 425; in Heerdöfen 428;  
 aus Bleisulfat 552; aus bleihaltigen  
 Hüttenerzeugnissen 553; aus Rückstän-  
 den von der Röst- und Reactionsarbeit  
 553; Schlacken 555; Ofenbruch, Ge-  
 schur und Gekrätz 556; Flugstaub 556;  
 Schlicker, Glätte, Heerd, Abzug, Ab-  
 strich 557.  
 Bleiglätte 558, 743.  
 Bleiglanz 397; Röstung 441.  
 Bleiheber 591.  
 Bleileder 744.  
 Bleilegirungen 396.  
 Bleioxyd 390.  
 Bleipressen 408.  
 Bleipumpe 593.  
 Blei-Raffiniren 566: Verhalten der frem-  
 den Elemente 567; Reinigung im Stech-  
 heerde 569; im Kessel 570; in Flamm-  
 öfen 578.

Blei, raffiniertes 594.  
 Blei-Saigerofen 579.  
 Blei-Silicat 395.  
 Bleistein 512, 531; Röstung 513, 536;  
 Verschmelzen des gerösteten Bleisteins  
 514; Verarbeitung im Oberharz 539.  
 Bleisulfat 395.  
 Bleivitriol 398.  
 Blicken (Silber) 744.  
 Blicksilber 744; Feinbrennen 762.  
 Blickspur 733.  
 Blue metal 207.  
 Blumen 744.  
 Bodenkupfer (Böden), Verarbeitung 211.  
 Boicza, Gold-Amalgamation 1030.  
 Bornit 16.  
 Boss-Prozess (Silber) 859.  
 Boston and Colorado Works, Ziervogel-  
 Prozess 965.  
 Bottoms 211.  
 Bourmonit 16.  
 Brandsilber 768.  
 Braten (Kupfer) 266.  
 Braunbleierz 398.  
 Brennen (Kupferschiefer) 41.  
 Bretagner Prozess 424.  
 Briton Ferry, directer Prozess der Kupfer-  
 gewinnung 203.  
 Brixlegg, Kupfergewinnung 161.  
 Broken Hill, Bleigewinnung 549; Patera-  
 Prozess 914.  
 Brom, Goldextraction 853.  
 Bromit 618.  
 Bromsilber 612, 618.  
 Brown-Röstofen 101.  
 Brückner-Ofen 107, 460, 871.  
 Buntkupfererz 16.  
 Butters-Distributor 1095.

### C.

Cake Copper 211.  
 Calaverit 990.  
 Calciumthiosulfat, Herstellung 947; Lau-  
 gerei 947.  
 Californien, hydraulischer Abbau der  
 Goldseifen 998.  
 Californisches Pochwerk (Silber) 831;  
 (Gold) 1012.  
 Carbonate des Kupfers 15.  
 Carter und Betty, Ausfällen von Gold  
 1106.  
 Cassel, Goldgewinnung 1119.  
 Cassel-Hinman-Prozess 1079.  
 Cazo 791.  
 Cazo-Prozess 790.  
 Cementation (Gold) 1125.  
 Cementkupfer 339.  
 Cementwasser 296.  
 Cerro gordo, Patera-Prozess 918.

Cerussit 397.  
 Chalcantit 16.  
 Chalcopyrit 15.  
 Chalcosin 16.  
 Chessy, Kupfergewinnung 244.  
 Chilenische Mühle 796.  
 Chlor, Erzeugung 1050; Goldscheidung  
 1126.  
 Chloration des Goldes 1049; bei ruhender  
 Erzmasse 1049; mit Erzeugung des  
 Chlors ausserhalb des Chlorationsge-  
 fässes 1049; mit Erzeugung des Chlors  
 im Chlorationsgefäss 1055; Munktell-  
 Prozess 1055; Chloration bei bewegter  
 Erzmasse 1056; Mears-Prozess 1057;  
 Newbery- und Vautin-Prozess 1057;  
 Pollok-Prozess 1057; Thies-Prozess  
 1057; Chloration in Gefässen aus Stein-  
 zeug 1049; in feststehenden Holzbot-  
 tichen 1050; in aufgehängten Holzbot-  
 tichen 1052; in rotirenden Cylindern  
 1056.  
 Chlorationsgefässe aus Steinzeug 1050;  
 feststehende Holzbottiche 1050; schwin-  
 gende Holzbottiche 1052; rotirende Cy-  
 linder 1056.  
 Chloration des Kupfers durch Eisenchlorid  
 307; durch Eisenchlorür und Salzsäure  
 308; durch chlorirende Röstung 310.  
 Chlorblei 396.  
 Chlorentwickler 1050, 1052.  
 Chlorirende Röstung der Kupfererze 310;  
 der Silbererze 866.  
 Chlorsilber 610; Verarbeitung nach  
 Leibius 1130.  
 Chrysocoll 16.  
 Claudet, Silbergewinnung 957.  
 Clean-up-pan 849.  
 Coloradoit 990.  
 Combination Pan 840.  
 Combination-Prozess 858.  
 Compassring 753.  
 Comstock-Gang 830.  
 Concentration des Kupfersteins 158, 195.  
 Concentrationstreiben 750.  
 Converter-Prozess (Kupfergewinnung) 222.  
 Copiapo, Kröhnke-Prozess 793.  
 Cordurie-Verfahren 710.  
 Cornwallier Prozess (Bleigewinnung) 412.  
 Covellit 16.  
 Cowper-Coles-Prozess 598.  
 Cradle 992.  
 Crawford-Mühle 1010.  
 Crooke-Prozess 638.  
 Crosby-Amalgamator 1037.  
 Cuprit 14.  
 Cyanid-Prozess 1081.  
 Cyankalium, Auflösen des Goldes 1082.  
 Cylinder-Röstofen von Hoffmann 922.

**D.**

Darren 651.  
 Darrling 652.  
 Darrofen 651.  
 Darrrost 653.  
 David-Converter-Prozess 241.  
 Delhi, Goldscheidung durch Schwefel 1124.  
 Deloro Mine, Röstung von Golderzen 1047;  
 Mears-Prozess 1057.  
 Denver, Schachtöfen für Bleierzschmelzen  
 507, Röst- und Reductionsarbeit 522.  
 Designolle-Prozess 892.  
 Deutsch-englischer Prozess der Kupfer-  
 gewinnung 214, in Kedabeg 214.  
 Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt,  
 Elektrolyse von Gold-Silber-Legierungen  
 1166.  
 Deutscher Prozess der Kupfergewinnung  
 27, 160.  
 Deutscher Treibofen 732.  
 Dewey-Walter-Prozess 943.  
 Deutscher Treibprozess 732.  
 Dichtpolen des Kupfers 267.  
 Directer Prozess der Kupfergewinnung  
 203.  
 Discrasit 616.  
 Dötsch-Prozess 308.  
 Dresden, Goldscheidung durch Schwefel-  
 Antimon 1121.  
 Drittel-System 656.  
 Drop box 1002.  
 Drumlummon Mine, Amalgamation auf  
 Metallplatten 1033.  
 Dünstein 156.  
 Dunkles Rothgiltigerz 617.  
 Dynamomaschinen 363.

**E.**

Eintränken entzinkter Oxyde 722; von  
 Silbererzen 624; von Steinen 636.  
 Eisen, Fällen des Silbers 1150.  
 Eisenschwamm, Fällen des Kupfers 335.  
 Eisenvitriol, Fällen des Silbers 1150.  
 Elektrolyse von silberhaltigem Blei 974;  
 von Zink-Silber-Legierungen 976; von  
 Kupfer-Verbindungen 340; von Gold-  
 Silber-Legierungen 1159.  
 Elektrometallurgischer Weg der Kupfer-  
 gewinnung 340; aus Erzen 341; Steinen  
 351; Legierungen 356.  
 Ellershausen-Prozess 596.  
 El Paso, Bleigewinnung 548.  
 Embolit 618.  
 Enargit 16.  
 Englischer Flammofen für Bleigewinnung  
 412.  
 Englischer Prozess der Bleigewinnung  
 412; der Kupfergewinnung 21, 171.

Englischer Treibofen 751.  
 Englischer Treibprozess 751.  
 Entsilbern des Werkbleis durch Zink  
 672; durch aluminiumhaltiges Zink 724.  
 Entsilbertes raffinirtes Blei 578.  
 Entsilberungskessel 676.  
 Entzinkte Oxyde, Eintränken 722.  
 Eugenglanz 617.  
 Eureka Rubber 1033.  
 Eureka Works, Rösten von Golderzen  
 1047.  
 Europäische Amalgamation 876.  
 Extrastein 208.

**F.**

Faber du Faur-Ofen 699.  
 Fällen des Goldes aus Goldchlorid mit  
 Ferrosulfat 1063; Holzkohle 1066;  
 Schwefelkupfer 1073; Schwefelwasser-  
 stoff 1068; Eisenchlorür 1152; des  
 Kupfers 293; durch Eisen 334; Schwe-  
 felwasserstoff 337; des Silbers aus  
 Silbersulfat 1150.  
 Fällvorrichtung für Gold 1103, 1165; für  
 Kupfer 295; Silber 902, 937.  
 Fässer-Amalgamation (Silber) 876; (Gold)  
 1026.  
 Fahlerz 17, 617.  
 Feinbrennen des Blicksilbers 762; im  
 Treibofen 763; Flammofen 769; unter  
 der Muffel 763; im Tiegel 766.  
 Feinbrennofen 764.  
 Fernezely, Verbleiung von Silberzen 631;  
 von Steinen 640.  
 Ferraris Schmelzofen 526.  
 Flach-Prozess 709.  
 Flammofen, englischer, für Bleigewinnung  
 412; zum Verschmelzen von Kupfer-  
 erzen 177; für die chlorirende Röstung  
 von Kupfererzen 313; Kärnthener Ofen  
 406; Ofen zu Friedrichshütte 420;  
 Ofen zum Raffinieren des Bleis 578;  
 zum Feinbrennen des Silbers 764.  
 Flammofenprozess der Bleigewinnung 404;  
 Kärnthener Prozess 406; Tarnowitzer  
 Prozess 419; Englischer Prozess 412;  
 Französischer Prozess 425; Cornwall  
 Process 412; der Kupfergewinnung 21,  
 171.  
 Flammofenröstung der Bleierze 449; der  
 Kupfererze 76; des Kupfersteins 153,  
 194.  
 Flugstaub, Verarbeitung 556.  
 Fondon 792.  
 Formen für Blei 594.  
 Fortschaufelungsofen für Kupfererze 77,  
 Bleierze 450.  
 Francke-Tina-Prozess 888.  
 Frankfurt a. M., Elektrolytische Gold-  
 scheidung 1166.

Freiberg, Schachtofen 497; Röst- und Reduktionsarbeit 517; Blei-Raffiniren 586; Zinkentsilberung 688; Destillir-Ofen für Zinkschaum 706; Vereinigter Pattinson- und Zinkprozess 663, Treiben 750; Treibofen 739; Schwefelsäure-Laugerei 778; Fässeramalgameation 876; Goldscheidung 1146.  
 Fresnillo, Patio-Prozess 827.  
 Friedrichshütte, Bleigewinnung 419; Abdestilliren des Zinks aus dem Zinkschaum 703; RührApparat 684; Elektrolyse von Zink-, Blei-, Silber-Legierungen 976; Entsilberung mit Aluminiumzink 728.  
 Frischen (Saigerprozess) 649; des Abstrichs 563; der Glätte 560.  
 Frischstücke (Saigerprozess) 650.  
 Frue vanner 1009.  
 Fry-Prozess 595.  
 Fussglätte 743.

## G.

Gaarheerd 249.  
 Gaarkupfer 248, 256.  
 Gaarmachen 248; im kleinen Gaarheerd 249; im Flammofen 252.  
 Gaarschlacke 257.  
 Galenit 397.  
 Ganelin-Prozess 597.  
 Gase im Kupfer 7.  
 Gefäßsofen, chlorirende Röstung der Kupfererze 325; oxydirende Röstung der Bleierze 443; der Kupfererze 110.  
 Gekrätz 556.  
 Gerstenhöfer-Röstofen 59.  
 Geschur 556.  
 Gibb, Fällung des Silbers 958.  
 Gibbs und Gelstharpe, Röstofen 318.  
 Giessformen (Kupfer) 272; (Blei) 594.  
 Giessen des Kupfers 272.  
 Glätte 558; schwarze, wilde, gelbe, rothe 743; Silberglätte, Goldglätte, Fussglätte 743.  
 Glätteperiode 742.  
 Glättfrischen 558.  
 Glättfrischheerd, sibirischer 558.  
 Glättgasse 733, 742.  
 Glättloch 733.  
 Glocken (Amalgam) 893.  
 Goepner u. Diehl, Cyanidprozess 1112.  
 Gold 980; physikalische Eigenschaften 980; chemische Eigenschaften 982; Raffiniren 1171.  
 Gold-Amalgam 986; Ausglühen 1038.  
 Gold-Amalgamation 997; Hydraulischer Abbau und Amalgamation 998; in Arrastras 1005; Mühlen 1006; Hunting-ton-Mühle 1006; Crawford-Mühle 1010; in Pochwerken 1010; in Mörsern 1026; in Fässern 1026; in Quickmühlen 1026; Schemnitzer Mühle 1026; Laszlo-Amalgamator 1028; in Pfannen 1032; auf amalgamirten Metallplatten 1033; in Amalgamatoren 1034.  
 Gold-Amalgamator, Atwood 1035; Paul, Crosby, Tichenor, Stevenot, Thenot, Howard 1037.  
 Goldbromür 984.  
 Goldbromid 984.  
 Goldeyanür 984.  
 Goldchlorid 984.  
 Goldchlorür 983.  
 Golderze 988; Berggold, Waschgold, Seifengold 988.  
 Gold, gediegen 988.  
 Goldgewinnung 990; durch Aufbereitung 992; auf trockenem Wege 995; auf nassem Wege 997; durch Amalgamation (siehe Gold-Amalgamation) 997; durch Ueberführen des Goldes in wässrige Lösungen 1040; (Plattner-Prozess 1041; Mac Arthur-Forrest-Prozess 1081; mit Hülfe von Brom 1077); auf elektrometallurgischem Wege 1119 (Verfahren von Cassel 1119; von Barker 1120); mit Hülfe von Chlorschwefel 1119.  
 Goldglätte 743.  
 Goldlegierungen 986.  
 Goldoxydul 985.  
 Goldoxyd 985.  
 Goldscheidung 1120; auf trockenem Wege 1121; Scheidung durch Guss und Fluss 1121; durch Schwefel und Bleiglätte (Pannenschmied-Prozess) 1122; durch Schwefel allein 1124; durch Kochsalz, Cementation 1125; durch Chlorgas (Miller-Prozess) 1126; auf nassem Wege 1130; mit Salpetersäure 1130; Quartation 1130; mit Salpetersäure und Königswasser 1134; Mason-Verfahren 1132; mit Schwefelsäure, Affination 1135; Verhalten fremder Körper bei der Affination 1136; Herstellung einer für die Affination geeigneten Legirung 1137; Verfahren von Roessler 1138; Auflösen des Silbers durch Schwefelsäure 1140; Lösegefäß aus Gusseisen 1142; aus Porzellan 1143; Verarbeitung des goldhaltigen Rückstandes auf Gold 1144; Lautenthal 1145; Kremnitz 1147; New York 1148; San Francisco 1148; Oker 1149; Verarbeitung der Silbersulfatlösung auf Silber 1150; Fällen des Silbers mit Kupfer, Eisen, Eisenvitriol 1150; Freiberg 1151; Kremnitz 1152; New York 1152; Lautenthal 1152; San Francisco 1156; Goldscheidung auf elektrometallurgischem Wege 1159; Frankfurt a. M. 1166; Hamburg 1167.

Gold-Seifen, Hydraulischer Abbau 998.  
 Gottesbelohnungshütte (Hettstädt), Zier-  
 vogel-Prozess 960.  
 Granulieren von Gold-Silber-Legierungen  
 1137.  
 Grizzly 1002.  
 Grünbleierz 398.  
 Guadelupe, Tina-Prozess 891.  
 Guanaxuato, Verwaschen der Torta 823.  
 Guss-Raffinad 269.  
 Guss und Fluss, Goldscheidung 1121.  
 Gutzkow, Silberfällung 1155.

**H.**

Hammergaarmachen (Kupfer) 257.  
 Handelsglätte 743.  
 Hartblei 564; Gewinnung 563.  
 Hartmetall 209.  
 Hasenclever, Muffelröstofen 110.  
 Hasenclever und Helbig, Schachröstofen  
 62.  
 Hasse, Silbergewinnung 976.  
 Hasse, Verarbeitung von Anodenschlamm  
 979.  
 Hatton Garden (London), Goldscheidung  
 1131.  
 Haufen für Kernröstung 40; für Kupfer-  
 schiefer 41.  
 Haufenröstung, Bleiglanz 443; Kupfer-  
 erze 32; Kupferstein 149, 151.  
 Heerd (Treiben) 561.  
 Heerdrang 742.  
 Heerdöfen für Bleigewinnung 429; Schotti-  
 scher Heerd 429; Rossie-Heerd 431;  
 Amerikan. Heerd mit Wasserkühlung  
 432; Moffet-Heerd 433; Jumbo-Heerd  
 433.  
 Herbertz-Ofen 475.  
 Herreshof-Röstofen 74; Schachtofen 143.  
 Hettstädt, Ziervogel-Prozess 960.  
 Highland Mill (Dakota), Goldgewinnung  
 807.  
 Hixon-Röstofen 84.  
 Hoboken, Aluminium-Zink-Entsilberung  
 724.  
 Hocking-Oxland, Röstofen 109.  
 Höpfer, Elektrolytische Kupfergewinnung  
 350.  
 Hoffmann, Röstofen 922.  
 Hofmann, Schwefelsäurenlaugerei 780.  
 Hofmann-Laugebottich 927; Troglaugerei  
 928.  
 Holywell, Bleigewinnung 302.  
 Homestake Mill (Dakota), Goldgewinnung  
 1020.  
 Hornpfanne 840.  
 Hornsilber 618.  
 Howard'sche Presse 692.  
 Howard'scher Rührapparat 684.

Howell-Ofen 871.  
 Hunt-Douglas-Prozess 290.  
 Huntington-Heberlein, Bleigewinnung 461.  
 Huntington-Mühle 1006.  
 Hydraulischer Abbau der Goldseifen 998.

**I. J.**

Jay-Gould-Mill, Boss-Prozess 859, 1032.  
 Idaho Mill, Goldgewinnung 1032.  
 Incorporieren des Magistral 810.  
 Inquartation 1133.  
 Jodit 618.  
 Jodnatrium (Fällungsmittel für Silber)  
 957.  
 Joplin, Bleigewinnung 437.  
 Jodsilber 612, 618.  
 Jodzink (Fällungsmittel für Silber) 957.  
 Juliushütte, Haufenröstung 444; Zink-  
 vitriol-Gewinnung 446; Röst- und Re-  
 ductionsarbeit 515.  
 Jumbo-Ofen 433.

**K.**

Kärnthener Flammofen 406.  
 Kärnthener Prozess (Blei) 406.  
 Kalgoorlie, Goldgewinnung 1098.  
 Kannen 734.  
 Kapnik, Verbleien von Steinen 642.  
 Kedabeg, Kupfergewinnung 162, 220.  
 Keith-Prozess 975.  
 Keller-Gaylord-Röstofen 86.  
 Kerargyrit 618.  
 Kerne 39.  
 Kernröstung 38.  
 Kessel-Amalgamation 790.  
 Kessel, Blei-Raffinieren 570, Goldschei-  
 dung 1142.  
 Kienstöcke 650.  
 Kiesbrenner 51.  
 Kieselkupfer 16.  
 Kiliani, Elektrolyse von Kupfer-Silber-  
 Legierungen 357.  
 Kiln 55.  
 Kiss-Prozess 947.  
 Klondike 989.  
 Knox-Pfanne 849.  
 Kochsals-Goldscheidung 870.  
 Kongsberg, Verbleien von Silbererzen  
 624; von Steinen 637.  
 Kosaka, Augustin-Prozess 899.  
 Krätzabzüge 769.  
 Kremnitz, Huntington-Mühle 1008; Gold-  
 scheidung 1147.  
 Kröhnke-Prozess 793.  
 Krummofen 493.  
 Kupfer 1; physikalische Eigenschaften 1;  
 chemische Eigenschaften 7; Einfluss  
 fremder Körper auf die Eigenschaften

des Kupfers 2; Reactionen der Verbindungen des Kupfers 8.  
 Kupferauflösungsschmelzen 646.  
 Kupfer-Bessemer-Prozess 222.  
 Kupferböden 211.  
 Kupferchlorid 14.  
 Kupferchlorür 14.  
 Kupfererze 14; oxydirende Röstung 28; sulfatisirende Röstung 301; chlorirende Röstung 310.  
 Kupfererzschmelzen 114.  
 Kupfererzschmelzöfen, Schachtöfen 119; Flammöfen 177.  
 Kupferfällung 293, 334, 337.  
 Kupferformen 272.  
 Kupfergaarheerd 249.  
 Kupfergaarmachen 248.  
 Kupfergewinnung 17: trockener Weg 17, 18; aus Schwefelverbindungen 18; Schachtofen-Prozess 20, 21, 27; Flammofen-Prozess oder englischer Prozess 21, 24, 171; deutsch-englischer Prozess 214; Converter- oder Kupfer-Bessemer-Prozess 23, 26, 222; aus Oxyden und Salzen 244; nasser Weg 285; aus Oxyden und Carbonaten des Kupfers 286; aus Schwefelmetallen 298; elektrometallurgischer Weg 340; aus Erzen 341; aus Steinen 351; aus Legirungen 356.  
 Kupfer, gediegen 14.  
 Kupferglanz 16.  
 Kupferglimmer 250.  
 Kupferindig 16.  
 Kupferkies 15.  
 Kupferlasur 15.  
 Kupferoxyd 9.  
 Kupferoxydul 8.  
 Kupferoxydul-Bleioxyd 4.  
 Kupferplatten-Amalgamation 1016.  
 Kupfer-Raffinad 278.  
 Kupfer-Raffiniren 247.  
 Kupfer-Raffiniröfen 259.  
 Kupfer-Raffinirschlacke 280.  
 Kupferschiefer 215, 41.  
 Kupferschwärze 15.  
 Kupfersilicate 10.  
 Kupferstein 147.  
 Kupferstein-Amalgamation 880; Concentriren 158; Röstung 149; Spuren 158.  
 Kupfersulfat 18.  
 Kupfervitriol 16.

**L.**

Lake superior, Kupfergewinnung 242, 282; Kupfer-Raffiniren 282.  
 Laszlo-Amalgamator 1028, Boicza 1030, Ruda 1030.  
 Laugebottiche 775, 900, 925, 964.

Laugen des Kupfers als Oxyd und Carbonat 286; als Chlorkupfer 306; mit Wasser 296; Schwefelsäure 286; Salzsäure 287; Eisenchlorür 288; Ammoniumcarbonat 292; Ferrisulfat 305; des Silbers mit Natriumthiosulfat 914; des Goldes als Goldchlorid 1049; mit Cyankalium 1082.  
 Laurion-Schlacken 555.  
 Lautenthal, Treiben 748; Treibofen 734; Goldscheidekessel 1142; Goldscheidung 1145; Ausfällen des Silbers 1150; Scheide-Anstalt 1154.  
 Lavadero 824.  
 Leadville, Bleigewinnung 547.  
 Legirungen des Bleis 396; des Silbers 612.  
 Leibius, Verarbeitung des Chlorsilbers 1130.  
 Lexington Mill, Amalgamation 886.  
 Limadura de plata 815.  
 Loher Hütte, Eintränken von Steinen 638.  
 Long Tom 994.

**M.**

Mac Arthur-Forrest-Prozess 1081; Auflösung des Goldes 1082; Einwirkung fremder Körper 1085; Vorbereitung der Erze 1086; Auslaugen 1087; Laugebottiche 1088; Ausfällen des Goldes durch Zink 1103; Kalium- und Natrium-Amalgam 1114; Aluminium 1114; Verarbeitung des Gold-Niederschlags 1116; Ausführung des Prozesses in Transvaal 1108, 1087.  
 Mac Cone-Pfanne 841.  
 Mac Dougall, Röstofen 72.  
 Mac Douglas, Röstofen 112.  
 Magistral 811.  
 Malachit 15.  
 Malétra, Röstofen 65.  
 Mansfeld, Kupfergewinnung 215; Schmelzschachtofen 132, 134; Kupfer-Raffiniren 283; Ziervogel-Prozess 960.  
 Marchese, Elektrolyse von Kupferstein 351.  
 Marsac Mill, Russel-Prozess 954.  
 Mason, Goldscheidung 876.  
 Mears-Prozess 1057.  
 Mechanisches Pattinson-Verfahren 664.  
 Mechernich, Röst- und Reductionsarbeit 520.  
 Mercur, Utah Goldgewinnung 1100.  
 Metallplatten, amalgamirte 1016.  
 Metallstein 209.  
 Miargyrit 617.  
 Miller-Prozess 1126.  
 Moebius, Elektrolytische Goldscheidung 1160.  
 Mörser, Gold-Amalgamation 1026.  
 Moffet-Herd 433.

Mohr-Prozess 599.  
 Monitor 999.  
 Montana-Mill, Gold-Amalgamation 1017.  
 Mooskupfer 156, 207.  
 Morro Velho, Gold-Amalgamation 1026.  
 Mount-Morgan, Goldgewinnung 1057, 1060.  
 Muffelofen für die chlorirende Röstung von Kupfererzen 325; für Feinbrennen des Silbers 766.  
 Munktell-Prozess 1055.

**N.**

Nachchloriren bei der chlorirenden Röstung der Silbererze 869.  
 Nagyagit 989.  
 Nagyanya, Gold-Amalgamation 1028.  
 Nasse Pfannen-Amalgamation 827.  
 Natriumkupferthiosulfat 950.  
 Netto-Prozess 969.  
 Neuendorf-Prozess 599.  
 Newark, Goldscheidung 1148.  
 New-York, Goldscheidung 152; Silberfällung 1152.  
 Newbery und Vautin, Goldgewinnung 1057; Niederschlagsarbeit (Blei) 527; Einfluss fremder Beimengungen 527; Schachtöfen 530; Schlacke 538; Niederschlagsmittel 527; Ausführung im Oberharz 531.

**O.**

Oberharz, Niederschlagsarbeit 527; Steindurchstechen 539; Zinkentsilberung 686; Goldscheidung 1145.  
 Oberschlema, Speise-Amalgamation 882.  
 Ofenbruch 556.  
 O'Harra-Röstofen 81.  
 Oker, chlorirende Röstung von Kupfererzen 313; Kupfergewinnung 218; Raffinieren des Kupfers 284; Schmelzschachtelofen 134; Schwefelsäurelaugerei 772; Pfannenschmiedprozess 1122; Lösegefäß für Affination 1143; Affination 1136, 1142.  
 Ollivier und Perret, Röstofen 63.  
 Omaha, Treiben 761.  
 Orford-Ofen 138.

**P.**

Pan 837.  
 Parkes, Röstofen 95.  
 Parrot Works, Converter-Prozess 225, 236.  
 Patio 809.  
 Patio-Prozess 802.  
 Patera-Prozess 914; Broken Hill 916; Cerro gordo 918; Yedras Mine 938.  
 Patera-Kissprozess 949.  
 Pattinson-Apparat, mechanischer 664.  
 Pattinson-Batterie 657.

Pattinson-Kessel 657.  
 Pattinson-Prozess 655; Aushebe-Verfahren 657; Abzapf-Verfahren 664; Rozan-Prozess 667; Drittsystem 656; Achtelsystem 656.  
 Paul, Amalgamator 1037.  
 Pearce Röstofen 95.  
 Pelokonit 15.  
 Petersburg, Goldscheidung durch Schwefel 1124.  
 Petzitz 989.  
 Pfanne 837; (Silber) Wheeler 838; Horn 840; Mac Cone 841; Stevenson 841; Combination 840; Clean-up-pan 849; Knox pan 849; (Gold).  
 Pfannen-Amalgamation: (Silber) 883; Washoe-Prozess oder nasser Prozess 827; Reese-River-Prozess oder trockener Prozess 883.  
 Pfannenschmied-Prozess 1122.  
 Philadelphia, Goldscheidung nach Mason 1132.  
 Pickschiefer 653.  
 Pilz-Ofen 497.  
 Plachmal 1122.  
 Planenherd 854.  
 Planilla 824.  
 Plattenofen 58.  
 Plattner-Prozess 1041; Einwirkung fremder Körper 1041; Röstung der Erze 1044; Gold-Verflüchtigung 1045; Chloration des Goldes und Auslaugen des Goldchlorids 1049; bei ruhender Erzmasse 1049; bei bewegter Erzmasse 1056; Fällung des Goldes durch Ferrosulfat 1064; Holzkohle 1066; Schwefelwasserstoff 1068.  
 Pochwerk, californisches, (Silber) 831; (Gold) 1012; Highland Mill 1016; Montana Mill 1017.  
 Pochwerks- und Kupferplatten-Amalgamation 1010; Homestake Mill 1020; Providence Mill 1021; Sierra Buttes Mill 1022; Treadwell-Mill 1025; Vulkoy 1023.  
 Polen, Kupfer 267, 268.  
 Pollok-Prozess 1057.  
 Polvillo 825.  
 Polybasit 617.  
 Port Pirie, Blei-Raffinieren 587; Zinkentsilberung 692; Treiben 761.  
 Porzellan-Lösegefäß (Goldscheidung) 1143.  
 Pressen (Bleigewinnung) 408.  
 Providence Works, Röstung von Gold-erzen 1045; Anlage für den Plattnerprozess 1075.  
 Przibram, Schachtelofen 499; Röst- und Reductionsarbeit 522; Treibofen 735; Treiben 750; Rozan-Prozess 671.

Crooke-Prozess 638.  
 Pyrrargyrit 617.  
 Pyritschmelzen 163.  
 Pyromorphit 398.

**Q.**

Quart, Goldscheidung 1130.  
 Quartation, Goldscheidung 1130.  
 Quecksilber - Circulation beim Washoe-Prozess 851.  
 Quecksilber-Elevator 853.  
 Quecksilber-Pumpe 851.  
 Quickbrei 877.  
 Quickfass 877.  
 Quickmühle 1026; Schemnitzer Mühle 1026; Laszlo-Amalgamator 1026.

**R.**

Raffinad (Kupfer) 278.  
 Raffinieren, Blei 566; Kupfer 247, 259; Silber 762; Gold 1171.  
 Raffinir-Flammöfen, Blei 578; Kupfer 259.  
 Raffinirkessel (Blei) 570.  
 Raffinirschlacke (Kupfer) 280.  
 Raffinirtes Blei 578; Kupfer 278.  
 Raschette-Ofen 501.  
 Reese-River-District 883.  
 Reese-River-Prozess 883; Anlage 885.  
 Reichenstein, Plattner-Prozess 1049.  
 Reichschaum 695; Destillation 698; Verschmelzen mit eisenhaltigen Schlacken in Schachtöfen 709; Abtreiben 709; Schmelzen mit Chloriden der Alkalien 710; Zersetzung durch Wasserdampf 710; Auslaugen des Zinkoxyds aus dem zersetzten Reichschaum durch Ammonium-Carbonat 714; durch Schwefelsäure 722.  
 Repaso 812.  
 Rio tinto, Kupfersulfatbildung durch Röstung 301.  
 Röros, Converter-Prozess 241.  
 Rösing, Bleipumpe 592.  
 Roessler, Feinbrennen des Silbers 767; Entfernung des Kupfers aus Gold-Silber-Legierungen 1138.  
 Rössner, Goldextraction 1077.  
 Röstflammöfen für Kupfererze 77; (Chloration) 313; für Bleierze 449; Silbererze 870.  
 Rösthaufen, für Kupfererze 32; Kernröstung 40; für Bleierze 443.  
 Röstofen, von Brown 101; Brückner 107; Gerstenhöfer 59; Gibbs und Gelstharpe 318; Fortschaufelungsofen 77; Hasenclever 110; Hasenclever-Helbig 62; Herreshof 74; Hixon 84; Hocking-Oxland 109; Hoffmann 922; Howell 871; Keller-

Gaylord-Cole 86; Malétra 65; Mac Dougall 72; Mac Douglas 112; O'Harra 81; O'Harra-Brown-Allen 83; Ollivier und Perret 63; Parkes 95; Pearce 95; Ropp 91; Spence 71; Stetefeldt 872; Wethly 93; White 109.  
 Röst-Schachtöfen 49.  
 Röstschmelzen (Kupfer) 200.  
 Röststadel 42; Wellner'sche 47; Steyrische 48.  
 Röstung, oxydierende von Bleiglanz 411; Schlackenröstung 442; Sinterröstung 442; Röstung in Haufen 443; in Stadeln 447; Schachtöfen 448; Flammöfen 449; Gefässöfen 443; oxydierende der Kupfererze 28, 172; in Haufen 32, 41; Stadeln 42; Schachtöfen 49; Flammöfen 76; Gefässöfen 110; chlorirende 310; sulfatisirende 310; des Kupfersteins, in Haufen 151; Stadeln 152; Schachtöfen 152; Flammöfen 153; Gefässöfen 154; chlorirende von Silbererzen 866.  
 Röst- und Reactionsarbeit der Bleigewinnung 401; Einfluss fremder Körper 402; in Flammöfen 404; Heerdöfen 428.  
 Röst- und Reductionsarbeit der Bleigewinnung 438; Einfluss fremder Körper 439; Sophien- und Juliushütte 515; Freiberg 517; Mechernich 520; Przibram 522; Denver 522; Spanien 524; Pertusola 525; Port-Adelaide 526; Monteponi (nach Ferraris) 526.  
 Röhkupfer 155.  
 Röhkupferschmelzen 154.  
 Rohstein (Kupferstein) 147, 193.  
 Rome (New-York), Keith-Prozess 975.  
 Ropp, Röstofen 91.  
 Rossie-Heerd 431.  
 Rother Schlackenstein 208.  
 Rothgültigerz, dunkles 617; lichtetes 617.  
 Rothkupfererz 14.  
 Rozan-Apparat 667.  
 Rozan-Prozess 667; St. Louis-les-Marseille 667; Przibram 671.  
 Ruda, Gold-Amalgamation 1031.  
 Rührperiode (Bleigewinnung) 408.  
 Russel-Prozess 950; Marsac Mill 954.  
 Rückstände der Röst- und Reactionsarbeit 553.  
 Rundofen der Niederschlagsarbeit 531.

**S.**

Saiger-Apparate für Zinkschaum 691.  
 Saigerblei 695.  
 Saigerdörner 581, 650.  
 Saiger-Flammöfen 579, 693.  
 Saigerheerd 650.  
 Saigerkessel 691.

- Saigerkrätze 650.  
 Saigern 579, 650; des Abstrichs 562; der Frischstücke 650; des Zinkschaums 689; des Bleis 579.  
 Saigeröfen (Blei) 579.  
 Saigerprozess 648; Frischen 649; Saigern 650; Darren 651.  
 Sala, Russel-Prozess 956.  
 Salpeter-Goldscheidung 1130.  
 Salzkupfererz 16.  
 Santa Fé de Bogota, Cementation 1126.  
 Schachtofen, für Bleigewinnung 473; Zugschachtofen 473; Gebläseschachtofen 475; Zustellung 482; älterer Unterharzer Schachtofen 493; neuerer 500; Vogl'scher Schachtofen 494; Stolberger 495; Pilz'scher (Freiberger) 497; Przibramer 499; Amerikanischer 505; für die Niederschlagsarbeit 532; für Kupfergewinnung 119, 163.  
 Schachtofenprozess der Kupfergewinnung 27, 163.  
 Schachtofenröstung, der Bleierze 448; der Kupfererze 49; des Kupfersteins 152.  
 Scheidung von Gold und Silber 1120 (siehe Goldscheidung).  
 Scheidung durch die Quart 1130.  
 Schemnitz, Quickmühle 1026.  
 Schemnitz, Verbleien von Silbererzen 628; Treiben 750.  
 Schlacke, Röst- und Reductionsarbeit (Blei) 468; Niederschlagsarbeit 538, 539; Kupfergewinnung, Deutscher Prozess 118; Englischer Prozess 194; Spuren 159; Röstschmelzen 202; Schwarzkupferschmelzen 157; Gaarmachen 257; Raffiniren 280.  
 Schlackenheerd 553.  
 Schlackenröstung 442.  
 Schlackenstein, rother 208; weisser 208.  
 Schlackenzinnblei 561.  
 Schlicker 557.  
 Schmelzen gerösteter Bleierze in Schachtofen 462; des gerösteten Bleisteins 514; gerösteter Kupfererze 114, 174; von geröstetem Kupferstein auf Rohkupfer 154, 196; von concentrirtem Kupferstein auf Rohkupfer 158, 198.  
 Schnepfer 734.  
 Schottischer Bleiheerd 429.  
 Schrifterz 989.  
 Schwarzkupfer 155; Amalgamation 881; Schmelzen 157.  
 Schwedischer Prozess der Kupfergewinnung 20, 26, 27.  
 Schwefelblei 391.  
 Schwefelgold 985.  
 Schwefelkupfer 11.  
 Schwefelnatrium, Herstellung 938.  
 Schwefelsäure, Goldscheidung 1135.  
 Schwefelsäure-Laugerei für Kupfer 771; für Zinkoxyd 722.  
 Schwefelsilber 607.  
 Seifengold 988.  
 Sélecteur 231.  
 Settler 846.  
 Siemens und Halske, Elektrolytische Kupfergewinnung aus Erzen 342; Verarbeitung von Blei-Zinksulfiden 598.  
 Sierra Buttes Mill, Goldchloration 1055.  
 Sibirischer Glättfrischheerd 558.  
 Silber 605; physikal. Eigenschaften 605; chemische Eigenschaften 606.  
 Silberantimonglanz 617.  
 Silberanreicherung im Werkblei 654.  
 Silbererze 616; chlorirende Röstung 866.  
 Silber-Feinbrennen 762.  
 Silberfällung 935.  
 Silbergewinnung 619; auf trockenem Wege 621, 897; auf nassem Wege 769; auf elektrometallurgischem Wege 972; Amalgamation 783; Schwefelsäurelaugerei 771; aus chlorirend gerösteten Kupfererzen 957; Augustin-Prozess 899; Patera-Prozess 914; Kiss-Prozess 947; Russel-Prozess 950; Claudet-Prozess 957; Ziervogel-Prozess 958.  
 Silberglätte 743.  
 Silberglanz 616.  
 Silberhaltiges Blei, Elektrolyse 975.  
 Silberhornerz 618.  
 Silberlegirungen 612.  
 Silberoxyd 606.  
 Silberoxydul 606.  
 Silber, Sprätzen 768.  
 Silbersulfat 612.  
 Silbersuperoxyd 607.  
 Sinterröstung 442.  
 Skinder-Ofen 143.  
 Sluices 855, 994, 1000.  
 Snailbeach, Mleigewinnung 418.  
 Sophienhütte, Haufenröstung der Bleierze 444; Gewinnung von Zinkvitriol 446; Röst- und Reductionsarbeit 515.  
 Spanien, Röst- und Reductionsarbeit 524.  
 Speise 882.  
 Spence-Röstofen 70.  
 Spleissofen 252.  
 Sprätzen (Silber) 768.  
 Sprödglasserz 617.  
 Sprühen (Kupfer) 251.  
 Spuren 158.  
 Spurstein 159.  
 Spurschlacke 159.  
 Stadel, Wellner'scher 47, Steyrischer 48.  
 Stadelröstung, Bleiglanz 448; Kupfererze 42; Kupferstein 150.  
 St. Andreasberg, Einträken 625; Verbleien 627.  
 Staubröstung 442.

Stefanshütte, Amalgamation von Schwarzkupfer 881; von Speise 882.  
 Steindurchstechen, Oberharz 539.  
 Stephanit 617.  
 Steitz, Wassermantel für Treiböfen 757.  
 Stetefeldt, Trockenofen 863; Röstofen 872.  
 Stevenot, Amalgamator 1037.  
 Stevenson, Pfanne 841.  
 St. Francisco, Goldscheidung nach Mason 1132; Gutzkow-Verfahren 1155.  
 Stiperstones, Bleigewinnung 416.  
 St. Louis-les-Marseille, Rozan-Prozess 667.  
 Stöckelröstung 304.  
 Sulfatation des Schwefelkupfers, Verwitterung 299; Rösten 301; Rösten und Verwitterung 301; Behandeln mit Ferrisulfat 305; Rösten mit Eisensulfat 303; Behandeln mit Eisennitrat 305.  
 Sulman-Teed-Prozess 1118.  
 Suluöfen 132.  
 Sutter Creek, Rösten von Golderzen 1046.  
 Sydney, Miller-Prozess 1127.  
 Sylvanit 989.

**T.**

Tailings 854.  
 Tajowa, Augustin-Prozess 900, 910.  
 Tarnowitzer Prozess 419.  
 Tatham-Ofen 702.  
 Tellurgolderze 989; Zugutemachung 1081.  
 Testasche 769.  
 Testring 753.  
 Tetraëdrit 17, 617.  
 Thies-Prozess 1057.  
 Thenot, Amalgamator 1037.  
 Thiosulfatlaugerei 914.  
 Tichenor, Amalgamator 1037.  
 Tile copper 211.  
 Tina 787, 890.  
 Tina-Amalgamation 787, 888.  
 Tintin-Prozess 786.  
 Torta 809; chemische Vorgänge in derselben 816; Verwaschen derselben 822.  
 Transvaal, Cyanid-Prozess 1087.  
 Transvaal Pochwerks- und Kupferplatten-Amalgamation 1023.  
 Treadwell Mill (Alaska), Goldgewinnung 1023; Röstung der Golderze 1046.  
 Treiben 729; Verhalten der fremden Elemente 730; ohne Nachsetzen 747; mit Nachsetzen 750.  
 Treibheerd 731; amerikanischer 753.  
 Treibhut 734.  
 Treibmergel 732.  
 Treibofen, deutscher 732; englischer 751; amerikanischer 753.  
 Triturieren 812.  
 Trockenofen 863; rotirender Cylinder 863; Stetefeldt-Trockenofen 863.

Troglaugerei 928.  
 Tulloch, Aufbevorrichtung 835.

**U.**

Ueberpoltes Kupfer 270.  
 Undercurrent 1001.  
 Ungarischer Röstflamofen 910.  
 Unterharzer Bleierzschmelzofen, älterer 493; neuerer 500.  
 Unterschwefligsaures Silber 612.  
 Ural, Kupfergewinnung 244.

**V.**

Verblasearbeit (Kupfer) 266.  
 Verblasen (Kupfer-Raffinieren) 266.  
 Verbleien von Erzen mit hohem Silbergehalt 624; mit mittlerem Silbergehalt 625; mit geringem Silbergehalt 630; von Steinen 636; Speisen 647; Legierungen 648.  
 Vereinigter Aufbereitungs- und Amalgamations-Prozess (Silber) 858.  
 Vereinigte Röst-, Reductions- und Niederschlagsarbeit 45.  
 Vereinigter Zink- und Pattinson-Prozess 723.  
 Vereinigung der Niederschlagsarbeit mit dem Schmelzen oxydischer Bleierze 545; Colorado, Tasmania, Spanien 546.  
 Verschmelzen gerösteter Bleierze (in Schachtöfen) 462; gerösteten Bleisteins 540; gerösteter Kupfererze in Schachtöfen 114; in Flammöfen 175.  
 Vertreiben 729.  
 Verwitternlassen von geschwefelten Kupfererzen 299.  
 Vogl, Schachtöfen 493.  
 Vulkoy, Goldgewinnung 1025.

**W.**

Waleser Ofen 177.  
 Waleser Prozess (Kupfer) 204.  
 Walker Giessapparat 275.  
 Wallaroo, Kupfergewinnung 213.  
 Walther Kroneck-Hütte, Bleigewinnung 424.  
 Walz-Raffinad 269.  
 Waschgold 988.  
 Washoe-District 829.  
 Washoe-Prozess 827.  
 Wassermantel 124, 137, 140, 757; von Steitz 757; Water-jacket, Bleiofen 486; Kupferofen 124, 137, 140.  
 Weissbleierz 397.  
 Weisser Extrastein 208.  
 Weisser Schlackenstein 208.  
 Weisser Stein 206.

Weiss-Tellur 989.  
 Wellner'scher Stadel 47.  
 Werkblei, Oberharz 537; Gewinnung aus Erzen 622; Hüttenerzeugnissen 636; Steinen 636; Speisen 647.  
 Werkblei-Entsilberung durch Zink 672; Oberharz 686; Friedrichshütte 684; Freiberg 688; Vereinigte Staaten 689; Port Pirie 702; Ueberführung des Silbers in eine Zink-Silber-Legirung 697; Entsilberung mit aluminiumhaltigem Zink 724.  
 Wethey, Röstofen 93.  
 Wheeler-Pfanne 838.  
 White Metal 206.  
 White, Röstofen 109.  
 Wiege 992.  
 Windöfen 766.  
 Woodworth Sluices (Nevada) 855.

**X.**

Xeres-Lanteira, Converter-Prozess 241.

**Y.**

Yukonbezirk 989.

**Z.**

Zähpolen (Kupfer) 268.  
 Zalathna, Verbleiung von Silbererzen 632; von Steinen 642.  
 Ziegelkupfer 211.  
 Ziervogel-Process 958; Mansfeld 960; Argo 965.

Zink, Ausfällen von Gold 1103.  
 Zink-Entsilberung 672; Verhalten fremder Elemente 674; Zerlegung des silberhaltigen Bleis in silberarmes Blei und in ein Legirungsgemisch von Blei, Zink und Silber 675; Oberharz 686; Friedrichshütte 684; Freiberg 688; Vereinigte Staaten 689; Port Pirie 702; Zinkentsilberung mit aluminiumhaltigem Zink 724.  
 Zinkoxyd, Auslaugen durch Ammoniumcarbonat 714; durch Schwefelsäure 722.  
 Zinkprozess 672; Herstellung einer Zink-Silber-Legirung 724.  
 Zinkschaum 687; Saigern 689; Verwandlung in silberreiches Blei 697; Abdestilliren des Zinks 698; Verschmelzen mit eisenhaltigen Schlacken 709; Abtreiben des Zinks 709; Schmelzen mit Chloriden der Alkalien 710; Oxydation des Zinks durch Wasserdampf und Auslaugen des Zinkoxyds 710; Zersetzung durch Wasserdampf 710.  
 Zink-Silber-Legirung 724; Herstellung aus Werkblei 724; Elektrolyse 976.  
 Zinkstuhl 494.  
 Zinnblei 561.  
 Zinnfrischblei 562.  
 Zinnpuder 561.  
 Zugschachtöfen für Bleigewinnung 473; atmosphärische Oefen 474; Herberz-Ofen 475.  
 Zustellung der Schachtöfen, Bleierzschmelzen 482; Kupfererzschmelzen 122.

