

Verfügung steht oder der Weg über den Elektrolytenschlamm (s. unten) zu weit erscheint. Bei Verarbeitung komplexer Blei-Zink-Silber- usw. Erze findet sich das Silber auch bei nassen Prozessen im allgemeinen in dem bleihaltigen Zwischenprodukt, bei dessen Weiterverarbeitung auf trockenem Wege es in der Hauptsache schließlich wieder in das fallende Rohblei geht.

Sehr bleiarmer oder -freie Kupfererze und -produkte mit Silbergehalt verarbeitet man prinzipiell auf Stein bzw. met. Kupfer, bei dessen elektrolytischer Raffination es sich in dem die unlöslichen Bestandteile aufnehmenden Schlamm (Elektrolytenschlamm) wiederfindet; bei Verarbeitung des Kupfers auf Vitriol gewinnt man ebenfalls edelmetallreichen Schlamm; wo Blei zur Verfügung steht, werden diese Schlämme in ein Bleibad eingetränkt, so daß also auch in diesem Falle das Blei schließlich der Träger der Edelmetalle ist. S. auch Verarbeitung der Kupferelektrolytenschlämme S. 111.

Ist der trockene Weg aus irgendeinem Grunde (z. B. zu hohe Transportkosten, Brennstoffmangel) nicht anwendbar, so benutzt man heute grundsätzlich das Verfahren der Cyanlaugung und nur noch für sehr reiche, das Silber als Metall oder Kerat (Chlorid, Bromid, Jodid) enthaltende Erze und für solche, welche einen hohen Goldgehalt besitzen oder in denen schließlich das Gold und Silber in größerer Form als Metall vorkommt, den Amalgamationsprozeß. Sulfide der Unedelmetalle und Antimon- oder Arsenverbindungen enthaltende Erze werden vorher chlorierend geröstet. Die Thiosulfat- und anderen Laugeprozesse kommen daneben weniger oder nicht mehr in Betracht.

I. Trockene Verfahren.

Da auch in den Fällen, wo Kupfer, Speise oder Stein zunächst als Sammler dienen, die Edelmetalle sich schließlich in einem Produkt finden, das mit Hilfe von Blei weiterverarbeitet werden kann, und da ferner der Verarbeitungsgang der edelmetallhaltigen Kupfererze bis zu diesen Produkten im Kapitel „Kupfer“ ausführlich behandelt wird, können wir uns hier auf die Beschreibung der Verfahren beschränken, die zur Überführung der Edelmetalle in ein treibwürdiges Reichblei bzw. zur Gewinnung der Edelmetalle aus diesem führen. Die Trennung von Silber und Gold (bzw. Platin) geschieht dann auf nassem Wege.

Die trockenen Verfahren zerfallen in folgende Prozesse:

A. Herstellung eines edelmetallhaltigen Rohbleies (Verbleien und Eintränkarbeit);

B. Anreicherung des Edelmetallgehaltes des Werkbleies in einem Reichblei (Entsilberung des Werkbleies);

C. Abtreiben des Reichbleies unter Gewinnung von Blicksilber bzw. Feinsilber.

A. HERSTELLUNG EINES EDELMETALLHALTIGEN ROHBLEIES.

Ob verbleiend verschmolzen oder eingetränkt wird, hängt, wie erwähnt, in der Hauptsache vom Gehalt an Edelmetallen ab und ist Kalkulations-, häufig auch Geschmackssache. Arme Erze wird man stets verbleien, reiche Krätzen und Zwischenprodukte werden prinzipiell eingetränkt, da man hierbei die Edelmetalle zum größten Teil in sofort greifbarer Form gewinnt; ein Nachteil ist

dabei allerdings der Umstand, daß man zur Verschlackung der erdigen Bestandteile nur Bleiglätte zur Verfügung hat, da die zur Bildung anderer als Bleischlacken erforderliche Temperatur nicht ausreicht.

1. Verbleiendes Schmelzen.

Es geschieht fast ausschließlich im Schachtofen und unterscheidet sich in nichts von der normalen Bleiarbeit bzw. ist mit dieser identisch (vgl. Kap. „Blei“ Bd. 2). Enthalten die Erze nicht genug oder kein Blei, so wird bleihaltiges Material zugeschlagen. Die Produkte sind neben Schlacke und Rohblei evtl. Stein und Speise, die natürlich einen Teil der Edelmetalle aufnehmen. Ein Vorteil ist die Möglichkeit, die erdigen Bestandteile, z. B. die Gangart, in Form einer armen Schlacke abzusondern.

In sehr seltenen Fällen ist der Silbergehalt des Erzes so hoch, daß es sich lohnt, den teuersten, dafür mit den geringsten Verlusten arbeitenden hüttenmännischen Apparat, den (Graphit- oder Ton-)Tiegel zu benutzen. Das Einschmelzen erfolgt unter Zusatz von Blei; bei Anwesenheit von Sulfiden oder Arseniden wird metallisches Eisen zugefügt, das infolge seiner größeren Affinität zum Schwefel und Arsen gegenüber Blei einen blei- und damit auch verhältnismäßig silberarmen Stein bzw. eine Speise bildet. Weil beide Produkte, vor allem die Speise, nicht sehr angenehm sind, da sie zur Verzettelung eines immerhin nicht unbeträchtlichen Teiles der Edelmetalle führen, sucht man ihre Menge möglichst gering zu halten.

Zur Verschlackung der Gangart setzt man Pottasche oder Glas zu.

Die Weiterverarbeitung der fallenden Produkte.

a) Schlacke (engl. slag).

Mit welchem Silbergehalt (der Goldgehalt ist bei guter Arbeit so gering, daß er keine Rolle spielt) man sie noch absetzen kann, ist eine Frage des Verhältnisses zwischen dem Wert des bei einer Repetition gewinnbaren Metalles und den dabei entstehenden Kosten. Hat man Arbeiten auf Werk- und Reichblei nebeneinander auszuführen, wird man grundsätzlich die bei der Reicharbeit fallende Schlacke der gewöhnlichen Bleiarbeit zusetzen und dafür lieber etwas reiche Schlacke von dieser Arbeit absetzen.

Bei Herstellung sehr reichen Reichbleies (z. B. beim verbleienden Schmelzen des Niederschlages von der Cyanlaugung) wird wohl auch die fallende Schlacke gemahlen, wobei sich darin enthaltene Metallkörner plattdrücken und durch Absieben oder Aufbereitung entfernt werden können.

b) Stein (engl. matte).

Es handelt sich um einen sog. Bleistein, der also nicht unbeträchtliche Mengen Blei, in der Hauptsache wohl als Metall gelöst¹⁾, enthält. Sehr reiche Steine, die das Pb als PbS enthalten, kann man mit metallischem Eisen (am besten bleihaltigem Gußschrott des eigenen Betriebes) im Schachtofen herunter-schmelzen, also eine Art Niederschlagsarbeit ausführen (vgl. diese im Kap. „Blei“ Bd. 2); man erhält ein Rohblei, das die Hauptmenge der Edelmetalle aufgenommen hat, und einen bleiarmer Stein, der auf Anodenkupfer weiter-

¹⁾ Die Frage, in welcher Form das Pb im Bleistein enthalten ist, ob und wann als Metall, als PbS oder beides, ist noch nicht einwandfrei geklärt.

zu verarbeiten ist. Vielleicht etwas rascher kommt man zum Ziele, wenn man sehr reichen Stein in fein gemahlenem Zustande in ein Bleibad eintränkt (vgl. später), was wegen der Unvollständigkeit der Umsetzung mehrere Male hintereinander zu geschehen hat. Derartig reiche Steine kommen jedoch selten vor, die Verfahren werden daher auch selten angewandt.

Ärmere Bleisteine werden nach einem der S. 288 genannten Verfahren weiterbehandelt, am besten wohl verblasen, wobei ein großer Teil des Silbers sich in der Flugstaubkondensation wiederfindet, während das weniger flüchtige Gold mehr im Konverter zurückbleibt.

c) Speise (engl. speiss).

Sie kann nach Abröstung eines Teiles des Arsens zusammen mit bleiischen schwefelhaltigen Zuschlägen, z. B. Bleikammerschlamm, im Schachtofen verschmolzen werden unter Erzeugung eines edelmetallreichen Werkbleies, eines die Hauptmenge des Kupfers aufnehmenden Steines und einer an Nickel und Kobalt angereicherten konzentrierten Speise, die auf diese Metalle weiterzuverarbeiten ist. Dabei geht allerdings ein Teil der Edelmetalle meist verloren bzw. wird, falls man gezwungen ist, diese Speise zu verkaufen, nicht bezahlt. Bildung von Speise ist daher stets mit empfindlichen Edelmetallverlusten verbunden, weshalb schon beim Einkauf der Erze auf die Anwesenheit von As und Ni + Co zu achten ist. (Bei der Kupferarbeit fallende Speise wird wohl auch einer Art Treibprozeß im Flammofen unterworfen, „gespleißt“, wobei die Edelmetalle sich in der Hauptsache in dem schließlich übrigbleibenden unreinen Kupfer vorfinden; vgl. S. 327).

d) Rohblei (engl. lead bullion).

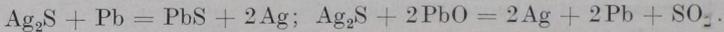
Wie bereits erwähnt, unterscheidet man zwischen gewöhnlichem Werkblei und Reichblei. Dieses wandert direkt in die Treibarbeit, man erzeugt also daraus zunächst nicht Weichblei, sondern der Bleiinhalt wird in Glätte übergeführt, dient also nur als Träger für die Edelmetalle. Aus dem Werkblei dagegen werden die Edelmetalle zunächst entfernt, es wird „entsilbert“ und liefert dann ein verkaufsfähiges „Weichblei“. Auf diesen Unterschied ist vor allem bei der Entscheidung über den Weg der Weiterverarbeitung des Rohbleies zu achten unter Berücksichtigung aller im einen und anderen Falle entstehenden Kosten, Metall- und Zinsverluste. Im allgemeinen wird man die Grenze bei ca. 1% Ag bzw. einem gleichwertigen Goldgehalt ziehen, doch kann sie auch noch tiefer liegen, falls die Möglichkeit nicht besteht, das Reichblei durch Verdünnen mit edelmetallarmem Werkblei in ein solches mit mittlerem Edelmetallgehalt überzuführen, was häufig vorgezogen wird. Von größter Bedeutung ist hierbei aber auch der Gehalt an Wismut. Dieses Metall ist bekanntlich eine sehr gefürchtete Verunreinigung des Weichbleies; im allgemeinen ist ein solches mit einem höheren Gehalt als 0,01% Bi nicht verkäuflich, ob mit oder ohne Recht, mag dahingestellt sein. Eine Trennungsmöglichkeit von Blei und Wismut liegt, abgesehen von dem sehr kostspieligen und umständlichen Pattinsonverfahren und dem der elektrolytischen Bleiraffination nach Betts, nur im Treibprozeß (hierbei oxydiert sich zunächst das Blei allein, und erst gegen Schluß findet unter all-

mählicher Anreicherung der Glätte an Bi dessen Oxydation statt; d. h. es erfolgt eine Konzentration dieses Metalles in der zuletzt fallenden Glätte, aus der es gewonnen werden kann). Aus dem angeführten Grunde, d. h. um eine Verseuchung des Weichbleies mit Wismut zu vermeiden, ist alles Bi-haltige Material allen den Arbeiten ängstlich fernzuhalten, die auf die Gewinnung von Weichblei hinauslaufen; man muß solches daher prinzipiell einer Arbeit zuführen, die ein treibewürdiges Reichblei liefert und häufig ist so der Bi-Gehalt maßgebend für die Entscheidung, ob ein Rohblei als Reich- oder als Werkblei anzusprechen ist.

Über die Verarbeitung des Reichbleies vgl. „Treibarbeit“ S. 98, über die des Werkbleies s. Bd. 2 und weiter unten „Entsilberung des Werkbleies“.

2. Eintränkarbeit.

Sie beruht neben der starken Aufnahmefähigkeit von Blei für Edelmetalle auf der Fähigkeit des Bleies und der Glätte, Silberverbindungen zu zerlegen:



Außerdem wird Ag_2S bereits bei relativ niedriger Temperatur dissoziiert in Schwefel, der verbrennt und als SO_2 entweicht, und Silber, das so frei wird und in das Bad übergeht. Schließlich vermag das Blei auch aus Ag-Cu-Legierungen das Silber an sich zu ziehen. (DaAgCl mit Pb das schon bei 954° siedende PbCl_2 bildet, ist dessen Eintränkung mit Bleiverlusten verknüpft und daher nicht zu empfehlen.)

Zur praktischen Ausführung benutzt man meist einen deutschen Treibofen (vgl. später C, Treibarbeit), in dem das direkt anschließende Abtreiben des erzeugten Reichbleies stattfindet. Doch kann man natürlich auch, falls es zweckmäßiger erscheint, die Eintränkarbeit im Bleiraffinierofen ausführen und das an Edelmetall angereicherte Blei nach einem der unter B) genannten Verfahren entsilbern. Notwendig ist vor allem eine vorhergehende feine Vermahlung des einzutränkenden Gutes, falls es nicht, wie Elektrolysenschlamm, bereits pulverförmig ist oder aus einer Metallegierung besteht. Beim Vermahlen werden größere Metallkörner plattgedrückt und können durch Absieben von dem ärmeren Feinen getrennt werden. Wenn die erdigen Bestandteile bei der im Ofen herrschenden Temperatur (die zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten nicht übermäßig gesteigert werden soll) nicht schmelzen, muß gemahlene Glätte zugesetzt werden, die ja ein starkes Verschlackungsvermögen für SiO_2 und Al_2O_3 besitzt. Schließlich ist alles zu vermeiden, was zu Verstäubungsverlusten des eingeführten reichen Materials führt. Beim Eintränken von Legierungen der Edelmetalle mit anderen Metallen, die ebenfalls vom Bade aufgenommen werden, soll der (Ag- + Au-) Gehalt des Bades unter dem der Legierungen liegen.

Die Arbeit erfolgt so, daß man zunächst eine Portion Blei (möglichst Reichblei) auf dem Herd einschmilzt bzw. ein Bleibad durch Einschmelzen eines Gemisches von reicher oder Bi-haltiger Glätte mit Reduktionskohle erzeugt und nach dem Entfernen der Schlicker bei geschlossenem Schieber (zur Vermeidung von Verstäubungsverlusten) die einzutränkenden Produkte in kleinen Portionen und in dünner Schicht mit der Schaufel über das Bad

verteilt. Es bildet sich eine Schlacke, die neben den erdigen Bestandteilen noch alle in Oxydform vorhandenen Verunreinigungen sowie PbO aufnimmt und flüssig über die Brust abgezogen wird, natürlich so, daß metallisches (edelmetallreiches) Blei möglichst nicht mitgerissen wird. Nach dem Abziehen dieser Schlacke, die man zum Unterschied von den Abstrichen der Bleiraffination „Abzüge“ (engl. sharp slags) nennt, wird eine zweite Portion aufgegeben usf.; und zwar gibt man die ärmsten Krätzen usw. zuerst, die reichsten zuletzt bzw. erst dann auf, wenn bereits eine weitere Anreicherung der Edelmetalle durch das nun anschließende normale Treiben (s. d.) stattgefunden hat. Reiche Legierungen werden ganz zum Schluß eingetragen.

Die Abzüge¹⁾ sind natürlich sehr reich, und ihre Verarbeitung verursacht häufig Kopfzerbrechen. Für gewöhnlich wird man sie zusammen mit edelmetallreichen, Bi-haltigen Glätten, Herd und Ofenbruch von der Treibarbeit und anderen reichen Materialien im Schachtofen auf Reichblei verschmelzen, in dessen ist der Gehalt an anderen Unedelmetallen außer Blei häufig so hoch, daß man andere Methoden ausarbeiten muß.

Beispiel der Verarbeitung von Schlämmen der elektrolytischen Kupferraffination:

Zusammensetzung: 5 (bis 25)% Ag, 500 (bis 1000)g/t Au, 14,5% Cu, 11,0% Pb, 0,4% Bi, 10,3% Sb, 4,9% As, 1,0% Sn, 0,7% Zn, 1,0% Fe, 4,4% Ni, 18,5% SO₃.

Einsatz: auf 8t Schlamm 5t Werk- oder Reichblei bzw. eine entsprechende Menge Ag- und Bi-reicher Glätte, die zunächst mit 3½ bis 4% Kohle reduziert wurde. Darauf wurde der oberflächlich getrocknete Schlamm eingetränkt.

Zusammensetzung der fallenden Abzüge: 0,59% Ag, 110g/t Au, 3,70% Cu, 50,0% Pb, 0,3% Bi, 6,6% Sb, 5,4% Sn, 1,3% Ni.

Nach dem Seigern mit geringem Kohlezusatz enthielt dieser Abzug noch 1060g/t Ag, 20g/t Au, 1,7% Cu, 30,0% Pb, Sp.Bi, 8,0% Sb, 13,0% Sn, 1,6% Ni, während die Hauptmenge der Edelmetalle in das Seigerblei ging, das der Treibarbeit zugeführt wurde. Wegen des hohen Sn-Gehaltes mußte dieser Abzug einer besonderen Arbeit auf zinnhaltiges Werkblei zugeführt werden.

B. DIE ENTSILBERUNG DES WERKBLEIES.

Während früher alles edelmetallhaltige Blei zur Gewinnung von Ag + Au abgetrieben werden mußte unter gleichzeitigem Verzicht auf direkte Gewinnung von Weichblei, ist man seit ca. 100 Jahren in der Lage, diese Edelmetalle in einer geringen Menge Reichblei anzureichern und den Rest des Bleies direkt auf verkaufsfähiges Weichblei zu verarbeiten. Von den hierfür in Betracht kommenden Verfahren besitzt das von Pattinson ausgearbeitete und nach ihm benannte heute nur noch sehr lokale Bedeutung, während prinzipiell der sog. Parkes- oder Zinkentsilberungsprozeß angewendet wird.

1. Das Zinkentsilberungsverfahren nach Parkes.

(Bereits 1842 von Karsten vorgeschlagen, 1850 durch Parkes in die Praxis eingeführt.)

¹⁾ Natürlich gibt es noch andere Bezeichnungen für dieses Produkt, wie ja überhaupt jede deutsche Hütte ihre besonderen Namen für Zwischenprodukte besitzt.