

A. Die trockenen Verfahren.

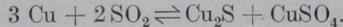
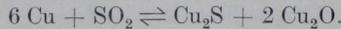
I. Die Herstellung von Roh- oder Schwarzkupfer.

CHEMISCHE GRUNDLAGEN.

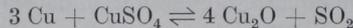
1. Kupfer, Cu.

Schmelzp. 1084° , sinkt beim Erhitzen an der Luft infolge Aufnahme von Cu_2O bis zum Schmelzpunkt des $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ -Eutektikums mit 3,4% Cu_2O , 1062° . Dampfdruck beim Schmelzp. 0,012 mm, erreicht bei 2305° 1 at (Siedepunkt). Spez. Gewicht: 8,933.

Fein verteiltes Cu absorbiert zwischen 500 und 600° begierig SO_2 unter Bildung von Cu_2S , CuSO_4 und Cu_2O :



Diese Gleichungen sind bei höherer Temperatur umkehrbar — vgl. Cu_2S — und verlaufen dann nur noch bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln, z. B. Holzkohle, von links nach rechts. Neben CuSO_4 ist Cu bei den genannten Temperaturen nicht existenzfähig, da das nach der Gleichung



gebildete SO_2 mit überschüssigem Cu sofort nach obiger Gleichung reagiert.

Näheres über Kupferlegierungen und deren Verhalten vgl. S. 297 ff.

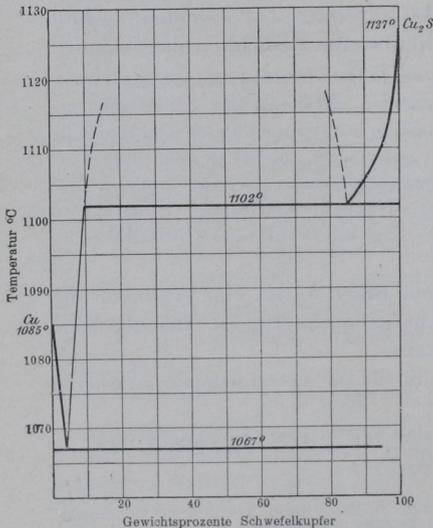


Fig. 74 a. Zustandsschaubild des Systems $\text{Cu-Cu}_2\text{S}$. (Nach Heyn und Bauer und Friedrich und Waehkert.)

mit geringerer Affinität zum S als Cu) stellt einen Gleichgewichtszustand dar, der um so vollkommener von links nach rechts verläuft, je höher die Temperatur ist und je rascher die Trennung von Me und Cu_2S erfolgt.

2. Verbindungen des Kupfers und Schwefels.

Kupfer besitzt unter allen hier in Betracht kommenden Metallen nächst dem Mangan die größte Verwandtschaft zum Schwefel. Neben solchem (in elementarer Form oder als Sulfid an ein anderes Metall gebunden) können daher Cu und dessen Verbindungen bei höherer Temperatur nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße existieren, d. h. es bildet sich beim Erhitzen Cu-haltiger Produkte in Gegenwart S-haltiger stets Cu_2S , z. B. nach der Gleichung:



Hierauf beruht die Möglichkeit, Cu in einem Stein zu konzentrieren (S. 180), sowie der Trennung des Cu von anderen Metallen durch Einführen von Schwefel in das geschmolzene Bad.

Die Reaktion $\text{MeS} + 2 \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Me} + \text{Cu}_2\text{S}$ (Me: ein beliebiges zweiwertiges Metall

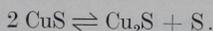
Mit S bildet Cu die Verbindungen CuS und Cu₂S, doch ist das System Cu—S nur bis zum Cu₂S untersucht (vgl. Fig. 74 a).

Demnach besteht bei 3,8% Cu₂S (0,8% S) ein Eutektikum mit einem Schmelzpt. von 1067°; ferner Schichtenbildung im flüssigen Zustand zwischen 9 und 85% Cu₂S (1,8 bis 17,1% S), deren obere Grenze allerdings noch nicht sicher feststeht und auch mit 96 bis 97% Cu₂S (19,3 bis 19,5% S) angegeben wird. Vollständige Mischbarkeit tritt wahrscheinlich erst oberhalb 1500° ein.

2a) Kupfersulfid, CuS.

In der Natur als Covellin oder Kupferindig auftretend, Farbe schwarz bis schwarzblau.

Beginn der Dissoziation bei 450° unter Abgabe von S zu Cu₂S:



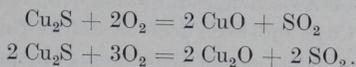
CuS ist daher in Hüttenprodukten, die höherer Temperatur ausgesetzt waren (z. B. im Stein), kaum vorhanden.

Feuchtes, fein verteiltes CuS geht an der Luft leicht in CuSO₄ über.

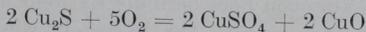
2b) Kupfersulfür, Cu₂S.

In der Natur als Chalkosin, Kupferglanz, auftretend. Infolge der Dissoziation von CuS beim Erhitzen ist es praktisch die einzige Cu-S-Verbindung in Produkten der trockenen Verhüttung. Farbe des natürlich vorkommenden schwärzlich bleigrau, des künstlich erzeugten blauschwarz.

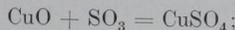
Schmelzpt. 1130 bis 1135°. Spez. Wärme: 0,121; latente Schmelzwärme je kg: ca. 30 Kal. Unter Luftabschluß erhitzt, dissoziiert es erst bei sehr hohen, hier kaum in Betracht kommenden Temperaturen zu Cu und S. An der Luft erhitzt, oxydiert es schon von 250° ab schwach, bei ca. 440° lebhaft, zu CuO (bei ungenügendem Luftzutritt oder oberhalb der Dissoziationstemperatur des CuO — s. d. — zu Cu₂O bzw. einem Gemenge von beiden). Die wichtigsten Oxydationsgleichungen sind demnach:



Neben CuO und Cu₂O entsteht beim Rösten auch CuSO₄, doch ist noch nicht genügend aufgeklärt, ob direkt nach der Gleichung



oder, was wahrscheinlicher ist, durch Einwirkung von intermediär gebildetem SO₃ auf CuO nach der Gleichung

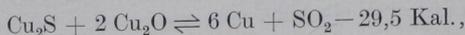


hierauf deutet wenigstens die Begünstigung der Sulfatbildung durch die Anwesenheit von Eisen bzw. des die Bildung von SO₃ stark fördernden Fe₂O₃. (Daneben soll auch durch direkte Einwirkung von SO₂ auf Cu₂S und CuS Sulfat entstehen:

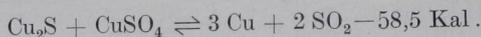


der ganze Röstchemismus ist, soviel auch schon darüber geschrieben wurde, wie man sieht, noch nicht vollkommen aufgeklärt, und es ist auch hier nicht der Ort, auf alle Theorien einzugehen.)

Über das Verhalten gegenüber Chlor und Chlorierungsmitteln vgl. S. 333 u. 360, „Chlorierende Röstung“. Gegenüber Cu-O-Verbindungen wirkt Cu_2S als Reduktionsmittel, z. B. nach der wichtigen „Reaktionsgleichung“



ferner:



Beide Reaktionen sind umkehrbar (vgl. S. 168 unter 1.) und verlaufen erst bei höheren Temperaturen (von ca. 900° ab) von links nach rechts, worauf auch die negative Wärmetönung hindeutet: Gewinnung von met. Kupfer nach der „Röst-Reaktionsmethode“ (S. 266 ff.).

2c) Kupfer-Eisen-Sulfür.

In der Natur hauptsächlich als Chalkopyrit, Kupferkies, CuFeS_2 , vorkommend; wichtigstes Kupfermineral. Früher als isomorphes Gemisch von Cu_2S und Fe_2S_3 oder von CuS und FeS aufgefaßt, neuerdings durch Röntgenuntersuchung als einheitlicher Körper erkannt. Farbe messinggelb, metallglänzend. Spez. Wärme 0,131.

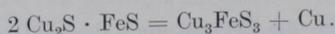
Beim Erhitzen an der Luft findet infolge der Anwesenheit von Eisen sehr leicht und weitgehend Sulfatisierung statt. Beginn der Oxydation: 300° , der Bildung von FeSO_4 : 300° (Maximum: 400°), der Bildung von CuSO_4 : 350° (Maximum: 550°). Durch vorsichtiges Erhitzen auf ca. 550° gelingt es, einen großen Teil des Cu in CuSO_4 überzuführen: „sulfatisierende Röstung“.

Ganz analog verhält sich eine andere natürlich vorkommende Cu-Fe-S-Verbindung, der Bornit oder Buntkupferkies, Cu_3FeS_3 oder Cu_3FeS_4 , der als eine feste Lösung von Cu_2S in CuFeS_2 aufgefaßt wird.

2d) Kupferstein¹⁾.

Eines der wichtigsten Zwischenprodukte der Kupferverhüttung, besteht in reinem Zustande aus Cu_2S und FeS, doch ist der Fe-Gehalt infolge der Dissoziation von FeS häufig höher, als der Berechnung entspricht.

Über das pseudobinäre System Cu_2S —FeS ist schon sehr viel gearbeitet worden, indessen besteht noch keine Übereinstimmung der Befunde. Während neuerdings von amerikanischen Forschern die Existenz einer Verbindung zwischen beiden Komponenten ganz in Abrede gestellt wird, scheint nach, auch neueren, deutschen Untersuchungen die Existenz einer Verbindung, $2 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$ mit 62,7% Cu, 78,4% Cu_2S , sicher zu sein; diese zerfällt allerdings zwischen 548° und 180° in Cu_3FeS_3 (Buntkupferkies) und met. Cu:

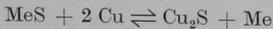


¹⁾ Leider konnten die neuesten Ergebnisse der Untersuchungen von Guertler und Reuleaux (M. u. E. 24, 1927, S. 97 u. 129), weil erst nach erfolgter Drucklegung erschienen, nur noch kurz berücksichtigt werden. Fig. 75 ist dieser Arbeit entnommen.

Im übrigen besteht vollständige Mischbarkeit zwischen FeS und Cu₂S in flüssigem Zustande und ein Eutektikum mit 32,0 bis 32,5% Cu₂S (25,6 bis 26,0% Cu), Schmelzpt. 995°; FeS vermag bis zu 7,5% Cu₂S in festem Zustande zu lösen.

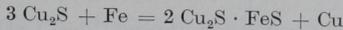
FeS-reiche, Cu-arme Steine besitzen in flüssigem Zustande ein zum Teil sehr hohes Lösungsvermögen für andere Metalle (Fe, Cu, Pb, Edelmetalle usw., Sulfide und Arsenide), das, soweit es sich um die letzteren und Fe handelt, mit steigendem Kupfergehalt sinkt. Armer Stein besitzt daher die Eigenschaft, eiserne Gezähne usw. zu korrodieren, in besonders hohem Maße, und zwar wird Schmiedeeisen stärker angegriffen als Gußeisen. Infolge der Abnahme des Lösungsvermögens für Arsenide mit steigendem Kupfergehalt wird die Abscheidung von Speise durch solchen begünstigt, während gleichzeitig die Menge an Verunreinigungen im Stein geringer wird. Von Oxyden ist nur Fe₃O₄ (angeblich bis zu 10%) löslich.

Steine, die in flüssigem Zustande viel gelöstes Metall (Fe, Pb) enthalten, neigen stark zur Ausscheidung von met. Cu beim Erstarren, das in Gestalt feiner Haare zwischen den Kristalliten herausgepreßt wird („Haarkupfer“, „Mooskupfer“). Diese Erscheinung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Reaktion

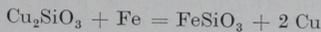


umkehrbar ist und mit sinkender Temperatur in steigendem, dem Massenwirkungsgesetz entsprechendem Maße von rechts nach links verläuft. Hierauf deutet wenigstens die oft auffallende Haarkupferausscheidung in armen, sehr bleireichen Steinen.

Auf wesentlich andere Ursachen ist dagegen die Ausscheidung von häufig ebenfalls als Haar- oder Mooskupfer bezeichnetem met. Kupfer aus sehr reichem Stein zurückzuführen. Diese kann ihre Ursache haben in dem bereits erwähnten Zerfall der Verbindung 2 Cu₂S · FeS oder in einer Wiederausscheidung von gelöstem Cu beim Erstarren des Steines. Auch eine Zerlegung von Cu₂S durch met. Fe nach der Gleichung



liegt im Bereich der Möglichkeit, und schließlich kann Cu aus sehr reichen Spürschlacken durch Fe nach der Gleichung



ausgeschieden werden und zur Bildung von Haarkupfer Veranlassung geben. Man sieht aus dem Gesagten, daß die überwiegende Affinität des Cu zum S gegenüber anderen Metallen nicht immer und unter allen Umständen gilt, ohne deshalb ihre generelle Gültigkeit einzubüßen.

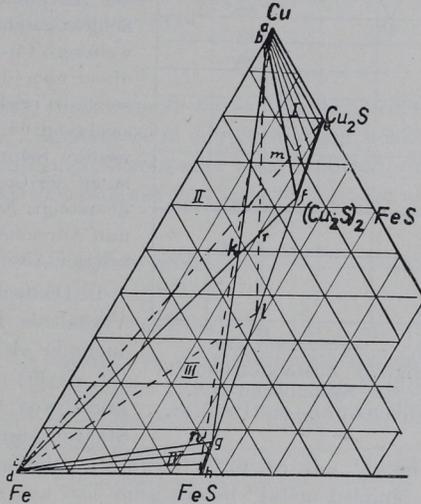


Fig. 75. Erstarrungsdiagramm des Systems Cu-Fe-S.

(Nach Guertler und Reuleaux.)

Hierher gehören auch die Untersuchungen über das System Cu—Fe—S, die allerdings bisher noch ohne Berücksichtigung einer Cu_2S —FeS-Verbindung durchgeführt wurden¹⁾. Trägt man diese in das ternäre Diagramm noch ein, so erhält man die Zustandsfelder Cu—Fe— $2\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}$, Cu— Cu_2S — $2\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}$, Fe— $2\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}$ —FeS und FeS— Cu_2S —S (Fig. 75). Während die Fe—FeS-Schmelzen vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand besitzen (Fig. 76), wird diese bereits durch einen Cu-Zusatz von 3% verhindert: es bildet sich ein S-arter Regulus mit geringem Cu-Gehalt, in der Hauptsache aus Fe bestehend, und darüber eine Schicht geschmolzenen Steines, dessen Cu-Gehalt bei weiterem Cu-Zusatz bis zu 50% steigen kann. Wird dieser über die Linie Fe— $2\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}$ hinaus fortgesetzt, so reichert sich die Metallschicht an Cu an, bis sie davon 94 bis 95% enthält, d. h. es findet keine weitere Schwefelung des zugefügten Cu statt, solange der Cu-Gehalt des Regulus 94 bis 95% nicht übersteigt. Erst bei weiterem Kupferzusatz erfolgt nun Anreicherung des Steines an Cu unter gleichzeitiger Abscheidung von Fe in den Regulus.

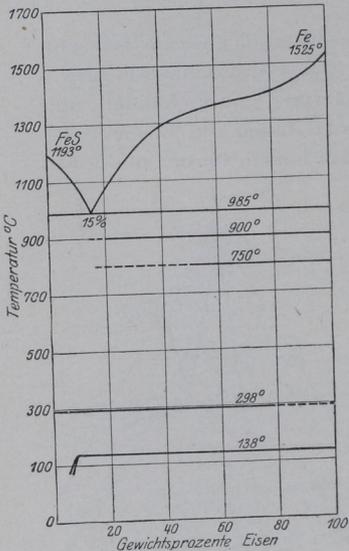


Fig. 76. Zustandsschaubild des Systems Fe—FeS. (Nach Loebe und Becker.)

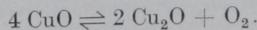
metal“ mit ca. 62% Cu von „withe metal“ mit 72 bis 78% Cu, während „pimpled metal“ bereits zum Teil aus met. Kupfer besteht.

3. Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

3a) Kupferoxyd, CuO .

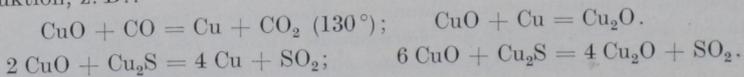
In der Natur als Tenorit vorkommend. Schwarz. Wichtigstes Oxydations- (bzw. Dissoziations-)Produkt der Kupferverbindungen, bildet daher (zusammen mit Cu_2O) das Endprodukt beim Totrösten der meisten Kupfererze. Schmelzpunkt des unzersetzten CuO : 1148° (?).

Beim Erhitzen beginnt CuO schon unterhalb 800° , wenn auch sehr schwach, zu dissoziieren; die Dissoziation ist bei 1050° lebhaft, ohne daß Schmelzung eintritt. Dissoziationsprodukt: Cu_2O :



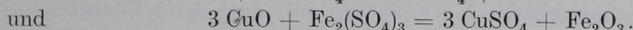
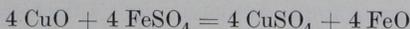
Bei 1105° beträgt der Sauerstoffdruck des CuO 1 at. Das erzeugte CuO — Cu_2O -Gemisch bildet ein Eutektikum mit einem Schmelzpt. von 1080° .

Mit Reduktionsmitteln erfolgt schon bei relativ niedrigen Temperaturen Reduktion, z. B.:



¹⁾ S. Anm. auf S. 170.

Mit SO_3 entsteht bei 600 bis 650° CuSO_4 , mit Chlor CuCl_2 bzw. Oxychlorid, z. B. $3 \text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$. Auch beim Erhitzen mit Eisensulfat entsteht CuSO_4 (von 300° ab, bei 600° lebhaft):

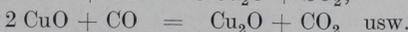


In der Hitze scheint CuO schwach sauren Charakter anzunehmen, wenigstens sind (außer dem in der Natur vorkommenden wasserhaltigen Chrysokoll, $\text{CuSiO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) CuO -Silikate und -Ferrite kaum bekannt.

Ähnlich dem Fe_2O_3 , jedoch bedeutend schwächer, wirkt CuO auf SO_2 katalytisch als Sauerstoffüberträger unter Bildung von SO_3 .

3b) Kupferoxydul, Cu_2O .

In der Natur als Cuprit, Rotkupfererz, vorkommend. Farbe bräunlich koche-nillrot. Schmilzt unzersetzt bei 1235°. Entsteht beim unvollständigen Rösten von Cu - S -Verbindungen bei niedrigen Temperaturen oder beim Erhitzen von met. Cu an der Luft bzw. als Dissoziationsprodukt von CuO (s. d.) oder als dessen Reduktionsprodukt:



Cu_2O bildet mit SiO_2 schon von 600° ab Silicate von charakteristischer ziegel-roter Farbe, deren Sinterung bei ca. 900° beginnt ($2 \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ usw.); auch mit Fe_2O_3 entstehen relativ leicht schmelzende Ferrite. Der Ver-schlackung von CuO muß also eine Reduktion zu Cu_2O vorhergehen.

Die Reduktion von Cu_2O kann natür-lich nur zu met. Kupfer erfolgen. Über die Reaktion mit Cu_2S vgl. dieses.

4. Verbindungen des Kupfers mit Arsen.

In der Natur kommt Kupfer zusammen mit Arsen vor allem in den Fahlerzen ver-schiedener Zusammensetzung vor, doch sind dies wahrscheinlich keine chemi-schen Cu - As -Verbindungen, sondern isomorphe Gemenge von As_2S_3 mit Cu_2S (und anderen Metallsulfiden). Dagegen entstehen beim reduzierenden Verschmelzen arsenhaltiger Kupfer-materialien richtige Kupferarsenide, deren Träger die sog. Speisen sind.

Das binäre System Cu - As (Fig. 77) ist nur bis etwas über 40% As aufgestellt. Es zeigt vollständige Löslichkeit in flüssigem Zustande, während in festem Zu-stande nur enge Gebiete von Mischkristallen (0 bis 4% und 28,2 bis 29,6% As) festzustellen sind. Mit einiger Sicherheit kann man die Existenz wenigstens einer Verbindung behaupten (Cu_3As , Schmelz-p. 830°), die mit Cu ein

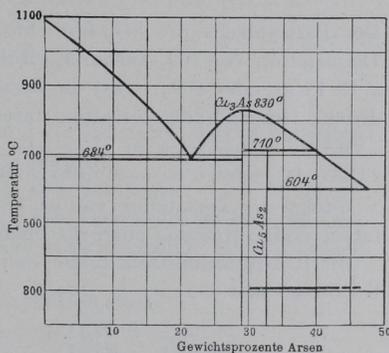


Fig. 77. Zustandsschaubild des Systems As-Cu . (Nach Friedrich.)

Eutektikum mit 21,5% As, Schmelzpt. 684°, bildet. Weniger sicher erscheint die Existenz einer anderen Verbindung, Cu_5As_2 , die beim Abkühlen aus As-reicherer Schmelze bei 710° entsteht.

Aus allen Cu—As-Legierungen mit Ausnahme der Cu-reichen Mischkristalle wird Arsen sehr leicht abgegeben und entweicht auch nach deren Erstarren bis herab zu einer Temperatur von ca. 300° als weißes As_2O_3 .

Mit As_2O_3 , also auch beim Abrösten von Speise, entsteht Kupferarsenat, das beim Behandeln mit Reduktionsmitteln, z. B. auch Schwefel, wieder in das Arsenid übergeht.

Ganz ähnlich wie die Arsenide verhalten sich die Antimonide des Kupfers. Das Zustandsschaubild Cu—Sb s. Fig. 123, S. 301.

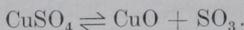
5. Kupfersalze.

5a) Kupfersulfat, CuSO_4 .

In der Natur als blaues, basisches, wasserhaltiges Salz, Brochantit, $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$, vorkommend. Auch das normale kristallisierte Sulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, ist blau; Anhydrid (z. B. als Röstprodukt) weiß.

Infolge seiner starken Löslichkeit in Wasser ist CuSO_4 das wichtigste Zwischenprodukt für nasse Methoden der Kupfergewinnung und ist daher dort nochmals näher zu behandeln. Es entsteht durch „sulfatisierende“ Röstung (bei einer Temperatur von 550—600°) von Cu—S-Verbindungen (vgl. Cu_2S) oder durch Behandeln von Cu—O-Verbindungen mit Schwefelsäure.

Beim Erhitzen beginnt reines CuSO_4 zwischen 650 und 685° zu dissoziieren nach der Gleichung:

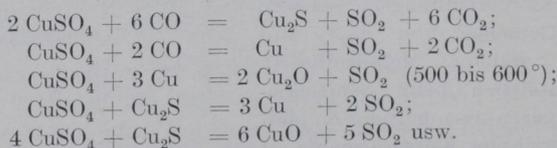


Der Partialdruck des SO_3 erreicht bei 825° 1 at. Daneben entsteht infolge Dissoziation von SO_3 auch SO_2 . Durch die Anwesenheit fremder Substanzen, z. B. Fe_2O_3 oder SiO_2 , wird die Zersetzungstemperatur anscheinend herabgedrückt, bzw. es findet Zerlegung unter Bildung von Ferriten und Silicaten statt.

Ob die Dissoziation in einer oder in zwei Stufen über das basische Sulfat $2 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ erfolgt, ist noch nicht vollkommen sichergestellt.

Infolge der Zersetzung von ca. 650° ab soll diese Temperatur bei der sulfatisierenden Röstung möglichst nicht überschritten werden.

Mit Reduktionsmitteln bildet sich in der Hitze neben SO_2 teils Cu_2S , teils Cu_2O oder met. Cu:



5b) Kupfercarbonat, CuCO_3 .

In der Natur kommen zwei basische wasserhaltige Carbonate vor: grüner Malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, und blauer Azurit, Kupferlasur, $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Beide verlieren schon bei mäßigem Erhitzen (auf 220°) Kohlensäure und Wasser unter Bildung von CuO. Andere Carbonate spielen hüttentechnisch keine Rolle.

5c) Kupfersilicate, -ferrite.

Außer dem in der Natur vorkommenden grünen, wasserhaltigen Silicat des CuO (Chrysokoll, $\text{CuSiO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) kennt man in Zwischenprodukten praktisch nur Cuprosilicate und -ferrite, deren Reduktion anscheinend keine Schwierigkeiten macht. (Dagegen ist ihre Bildung bei der sulfatisierenden Röstung zum Zwecke der nachfolgenden Laugung wegen ihrer Unlöslichkeit in verdünnten Lösungsmitteln sehr unangenehm.) Sie besitzen niedrige Bildungstemperatur (min. 600°) und verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt (min. 900°).

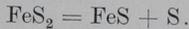
Farbe: ziegelrot (sehr charakteristisch).

Außer den angeführten Kupferverbindungen spielen noch einige Substanzen eine wichtige Rolle, die als Begleitminerale und Gangart in den Kupfererzen vorhanden sind. Soweit es sich um Verbindungen von Metallen handelt, die in diesem Buche behandelt werden, sei auf die diese Metalle behandelnden Kapitel verwiesen. Von besonderer Wichtigkeit, weil in Kupfererzen fast stets vorhanden, sind die

6. Verbindungen des Eisens.

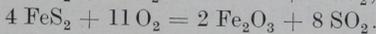
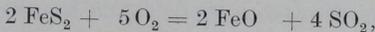
6a) Eisenbisulfid, FeS_2 .

In der Natur als Pyrit oder Markasit, Eisenkies, vorkommend. Farbe messinggelb, metallglänzend. Beginnt schon bei 300° zu dissoziieren:



In indifferenten Atmosphäre ist es so möglich, schon bei 700 bis 800° alles FeS_2 in FeS und elementaren Schwefel überzuführen.

An der Luft erhitzt beginnt Oxydation bei 250° zu FeO und Fe_2O_3 :



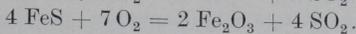
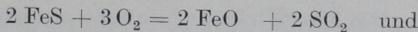
6b) Eisensulfid, Schwefeleisen, FeS.

In der Natur als Magnetkies, Pyrrhotin, vorkommend. Farbe natürlich: gelblich, metallglänzend; künstlich erzeugt: schwarz.

Neben Cu_2S wichtigster Bestandteil des Steines!

Schmelzp. 1170 bis 1171° . Spez. Wärme: $0,136$. Dissoziiert bei höheren Temperaturen (Beginn 1220 bis 1250°), das gebildete Fe löst sich in überschüssigem FeS (vgl. Fig. 76, S. 172).

An der Luft erhitzt findet von 250° an Oxydation statt:



FeO entsteht mehr bei niedrigen, Fe_2O_3 bei höheren Temperaturen. Gleichzeitig setzt Bildung von FeSO_4 ein, wohl in der Hauptsache infolge Einwirkung von SO_3 (aus SO_2 in Berührung mit Fe_2O_3 entstanden) auf FeO, aber auch durch Reaktion von SO_2 mit FeS nach der Gleichung:



Bei Anwesenheit von SiO_2 entstehen nur FeO bzw. FeO-Silicate, falls deren Bildungstemperatur erreicht wird.

6c) Eisensulfat, Eisenvitriol, FeSO_4 .

Wasserhaltig: grünes Salz, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; wasserfrei: weiß. Entsteht ungefähr gleichzeitig mit dem Beginn der Abröstung von FeS . Beginn der Dissoziation zwischen 400 und 500°, SO_3 -Druck erreicht 1 at bei ca. 665°. Ähnlich wie bei der Zersetzung des CuSO_4 erscheint es noch zweifelhaft, ob dabei zunächst basisches Sulfat entsteht, das erst bei weiterer Erhitzung unter weiterer SO_3 -Abgabe in FeO bzw. Fe_2O_3 übergeht, oder ob dieser Vorgang in einer Stufe erfolgt. Neben SO_3 entsteht dabei SO_2 infolge Dissoziation von SO_3 oberhalb 500°, vielleicht auch nach der Gleichung:



Infolge der niedrigen Zersetzungstemperatur unter Abgabe von SO_3 ist FeSO_4 ein wichtiges Sulfatisierungsmittel für Cu und andere Metalle (z. B. Ag). Außerdem vermag es mit deren Oxyden direkt zu reagieren (vgl. 3a, S. 173).

Neben dem Sulfat des zweiwertigen Eisens entsteht, wenn auch in untergeordnetem Maße, bei der Röstung braunes Ferrisulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Es spielt bei den nassen Verfahren eine bedeutende Rolle infolge seines Lösungsvermögens für met. Cu und Cu_2S .

Beide Salze sind leicht in Wasser löslich, doch tritt, vor allem bei Ferrisulfat, bald Hydrolyse unter Abscheidung unlöslicher basischer Salze ein.

6d) Eisenoxyd, Fe_2O_3 .

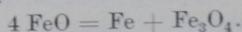
In der Natur als Hämatit, roter Glaskopf usw. vorkommend, auch wasserhaltig bzw. als Hydroxyd (Roteisenstein). Farbe braunrot. Schmelzp. 1565°. Verhalten in der Hitze ähnlich dem des CuO : Dissoziiert zum Teil in FeO und O_2 ; bildet mit FeO ein Ferroferrit, Fe_3O_4 (in der Natur als Magnetit vorkommend), mit dem Schmelzp. 1527°.

Fe_2O_3 ist das wichtigste Oxydationsprodukt eisenhaltiger Materialien; es wirkt besonders infolge seiner Fähigkeit, SO_2 als Kontaksubstanz zu SO_3 zu oxydieren, stark sulfatisierend und, da SO_3 selbst ein wichtiger Sauerstoffüberträger ist, auch stark oxydierend auf andere Sulfide; d. h. es befördert die Röstwirkung in außerordentlichem Maße und wirkt so günstig. Das Maximum der Wirksamkeit als Katalysator (ca. 70%) liegt bei 625°; eine Beimengung von CuO oder CuSO_4 vermindert diese Wirkung.

Wirkt in der Hitze als ziemlich starke Säure und bildet daher keine Silicate (wohl ist es in solchen zum Teil löslich!); dafür vermag es mit Basen Verbindungen einzugehen, die „Ferrite“. In den hier in Betracht kommenden Systemen kommen zum Teil recht niedrige Schmelzpunkte vor, so in dem mit PbO ein solcher von 950°, mit ZnO von 730 bis 750° usw.

6e) Eisenoxydul, FeO .

In der Natur wasserfrei als brauner Glaskopf, das Hydroxyd als Brauneisenstein, Raseneisenerz usw. vorkommend. Schmelzp. 1380°. Oxydiert, an der Luft erhitzt, zu Fe_2O_3 , bei Luftabschluß findet bei sehr hoher Temperatur Dissoziation zu Fe und Fe_3O_4 statt:

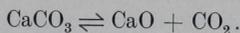


Infolge der leichten Oxydierbarkeit tritt FeO als Bestandteil der Röstprodukte stark in den Hintergrund. Dagegen ist es einer der wichtigsten Schlackenbildner, da es mit SiO₂ relativ leichtschmelzige Silicate (bzw. Eutektika) zu bilden vermag (FeO · SiO₂, Schmelzp. 1110°; 2 FeO · SiO₂, Schmelzp. 1270°), deren Bildungstemperaturen noch tiefer liegen. Findet die Erzeugung von FeO daher bei diesen Temperaturen statt, so oxydiert es nicht weiter, sondern geht sogleich mit SiO₂ eine Verbindung ein. Andernfalls muß man zum Zwecke der Verschlackung bereits gebildetes Fe₂O₃ (oder Fe₃O₄) reduzieren, was durch die gebräuchlichen Reduktionsmittel, CO, Sulfide, aber auch met. Fe, leicht erfolgt. Durch CaO wird FeO aus der Verbindung mit SiO₂ verdrängt (Bildung einer Eisensau aus kalkreicher Schlacke), andererseits vermag FeO ZnO aus der Schlacke zu verdrängen.

7. Andere wichtige Bestandteile der Gangart.

7a) Calciumcarbonat, CaCO₃.

In der Natur als Kalkspat vorkommend. Farbe weiß. Dissoziiert bei ca. 910°:



7b) Ätzkalk, CaO.

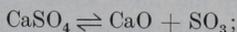
Dissoziationsprodukt des CaCO₃, Schmelzp. 2572°. Besitzt große Verwandtschaft zu SO₃, mit dem es CaSO₄ bildet, und verhindert daher die Bildung von Sulfaten anderer Metalle beim Rösten, vermag außerdem bereits gebildete Sulfate wieder zu zerlegen.

CaO ist einer der wichtigsten Schlackenbildner; die Silicate sind schwerer schmelzbar als solche von FeO, doch leichter als die des MgO oder ZnO. Mit Fe₂O₃ entstehen bereits von 600° ab Ferrite, doch scheint deren Bildung durch freie SiO₂ verhindert zu werden. Infolge des verhältnismäßig hohen Schmelzpunktes besonders der basischen CaO-Verbindungen dient CaO (bzw. CaCO₃) als häufiger Zusatz bei der Röstung zur Vermeidung des Zusammensinterns des Röstproduktes.

7c) Calciumsulfat, CaSO₄.

In der Natur als wasserhaltiger Gips, CaSO₄ · 2 H₂O, oder als wasserfreier Anhydrit vorkommend. Farbe weiß.

Schmelzp. 1450°. Dissoziiert von 800° ab schwach nach der Gleichung:



der SO₃-Druck erreicht bei 1375° 1 at. Wird durch SiO₂ bei über 1000°, durch Fe₂O₃ bei 1100° zerlegt unter Bildung von Silicat bzw. Ferrit und SO₃. Bei Anwesenheit von Metallsulfiden findet Zerlegung durch SiO₂ schon bei Temperaturen unterhalb 800° statt:



Hierdurch und zum Teil auch durch die oxydierende Wirkung des bei der Zersetzung durch SiO₂ allein frei werdenden SO₃ erklärt sich zur Genüge die die Röstung befördernde Wirkung eines Kalkzusatzes bei der Sinterröstung (s. S. 207).

In stark reduzierender Atmosphäre erfolgt von ca. 500° ab Reduktion von CaSO_4 zu dem hygroskopischen CaS , welches jedoch in der Hauptsache seinen Schwefelgehalt an Cu abgibt. CaS -haltige Produkte (Stein, Schlacke) zerfallen an der Luft sehr rasch zu feinem Pulver, kommen jedoch bei der Verhüttung des Kupfers aus dem angegebenen Grunde kaum vor. Oberhalb 900° bildet sich neben CaS CaO , und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist.

7d) Magnesiumverbindungen.

Sie sind ganz analog den Calciumverbindungen zusammengesetzt und kommen auch häufig (z. B. Dolomit) mit diesen zusammen vor. Auch ihre Eigenschaften unterscheiden sich nur wenig voneinander; doch sind die Mg -Verbindungen fast durchweg schwerer schmelzbar, so vor allem die Silicate, weshalb man sie als Schlackenbildner fürchtet.

Dissoziationstemperatur des MgCO_3 570 bis 600° (für natürliches MgCO_3 wird 481 bis 484° angegeben); des Dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) 730° ; des MgSO_4 1150° ; Schmelzp. des MgO 2800° ; des MgSO_4 1155° .

7e) Tonerde, Al_2O_3

In der Natur meist als Feldspat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$ (Ca , Mg , Fe , K_2 , Na_2) O oder in Form anderer Silicate, wie des Andalusit oder Sillimanit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, und deren wasserhaltiger Zersetzungsprodukte, des Tones ($2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), vorkommend. Abgesehen von der Vertreibung des Wassers bleiben diese Verbindungen beim Rösten vollkommen unverändert.

Schmelzp. des Al_2O_3 2020° .

Beim Verschmelzen geht Tonerdesilicat wohl in der Hauptsache als Mullit ($3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$) in die Schlacke; es wird dabei also meist SiO_2 frei. Freies Al_2O_3 kann entweder als schwache Säure oder als schwache Base auftreten; als Base wird es durch stärkere Basen (CaO , FeO usw.) verdrängt und wirkt dann einem Überschuß von diesen gegenüber als Säure unter Bildung eines Aluminates; als Säure wird es durch stärkere Säuren (SiO_2 , Fe_2O_3) verdrängt und wirkt einem Überschuß von diesen gegenüber dann als Base. Eine Regel hierfür konnte jedoch bis jetzt nicht aufgestellt werden. Infolge des hohen Schmelzpunktes der in Betracht kommenden Verbindungen kann es in größerer Menge, vor allem bei Anwesenheit von ZnO , gefährlich werden. In normal zusammengesetzten Kupferschlacken spielt es kaum eine Rolle und ist daher im allgemeinen zu vernachlässigen. Vielleicht wird die durch andere Basen und Säuren verdrängte Al_2O_3 von den so gebildeten Schlacken gelöst, verhält sich also chemisch indifferent.

7f) Kieselsäure, SiO_2 .

In der Natur als Quarz in freiem Zustande oder gebunden als Silicat vorkommend.

Schmelzp. 1710° . Bleibt beim Erhitzen chemisch vollkommen unverändert. In freiem Zustande weitaus wichtigster Schlackenbildner, in der Hitze die stärkste, uns zur Verfügung stehende Säure, vermag daher alle anderen hier in Betracht kommenden Säuren (SO_3 , Fe_2O_3) aus ihren Verbindungen zu verdrängen unter gleichzeitiger Bildung von Silicaten mit den freigemachten Basen.

Die Silicatschlacken sind im allgemeinen komplexe Lösungen und Gemenge von verschiedenen Silicaten, von Verbindungen solcher untereinander und von überschüssiger SiO_2 , Al_2O_3 usw. mit im allgemeinen um so niedrigerem Schmelzpunkt, je mehr Komponenten sie enthalten; daneben wird der Schmelzpunkt durch die Silizierungsstufe und die darin enthaltenen Basen bestimmt.

Bei rascher Abkühlung bilden sie sog. Gläser, d. h. sie zeigen infolge starker Unterkühlungserscheinungen keinen wohldefinierten Erstarrungspunkt und sind dann stets durchscheinend, in dünner Schicht auch wohl durchsichtig. Bei sehr langsamer Abkühlung „versteinen“ sie, d. h. es scheiden sich aus den instabilen unterkühlten Lösungen die einzelnen Komponenten in stabiler, kristalliner Form aus, das Glas geht in eine basaltartige Masse von bedeutender Zähigkeit und Bruchfestigkeit über.

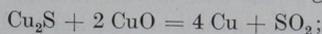
Die die Kupferschlacken bildenden Bestandteile sind in der Hauptsache FeO- und CaO-Silicate, und zwar je nach der bei ihrer Bildung herrschenden Temperatur und dem Verhältnis Basen zu SiO_2 als Singulo- oder Bisilicate. Daneben spielen auch noch andere Basen, wie ZnO, MgO, MnO, Al_2O_3 usw. eine unter Umständen nicht unerhebliche Rolle. Man nimmt heute an, daß die alkalischen Erden, CaO und MgO, bei den normalen Ofentemperaturen stets Bisilicate, die Schwermetallbasen, soweit überhaupt Silicate entstehen, in Schlacken von mittlerer Azidität Singulosilicate bilden. Infolge der Mannigfaltigkeit der schlackenbildenden Bestandteile und der Fähigkeit der Silicate, Doppel- und Mehrfachsilicate zu bilden, ist es sehr schwierig, wohldefinierte Verbindungen festzustellen; trotzdem sind wahrscheinlich nur solche¹⁾ vorhanden, und die vielen Silizierungsstufen, mit denen man früher rechnete, existieren nicht.

Näheres über die Rolle der einzelnen Schlackenbestandteile und deren Einfluß auf die Eigenschaften der Schlacke bei der Kupferverhüttung vgl. Abs. „Schachtofenbetrieb“.

Die spez. Wärme der Schlacken kann mit ungefähr 0,17, die latente Schmelzwärme mit ca. 50 Kal./kg angenommen werden.

Die Arbeitsmethoden.

Wie wir bereits oben (S. 166) hörten, ist der trockene Weg grundsätzlich auf Aufbereitungsprodukte und reiche Erze anzuwenden. Er bezweckt die Herstellung eines Schwarzkupfers, das möglichst den gesamten Kupfer- und Edelmetallinhalt des Erzes enthält, während die Gangart (zu der hier auch die Eisenverbindungen gehören) in Gestalt einer möglichst kupferarmen Schlacke abzuschneiden ist. Der nächstliegende Weg wäre ein Totrösten des Erzes mit anschließendem reduzierendem Verschmelzen der gebildeten Kupfer-Sauerstoffverbindungen, also die Anwendung der „Röstreduktionsarbeit“; daneben käme noch die „Röstreaktionsarbeit“ in Betracht, d. h. ein teilweises Abrösten mit anschließendem Verschmelzen des Röstgutes, wobei als Reduktionsmittel für die Kupfer-Sauerstoff-Verbindungen der Schwefelgehalt noch vorhandener Schwefelverbindungen wirkt, z. B. nach der Gleichung:



natürlich ließe sich derselbe Zweck durch Verschmelzen von totgeröstetem, also praktisch schwefelfreiem, Erz mit Roherz erreichen.

¹⁾ bzw. deren Eutektika.