

Teil selbst als Filter dient. Zwar kann ein großer Teil (90% und darüber) der so erzeugten Flugstaubmenge durch gute Niederschlagseinrichtungen wieder aufgefangen werden, doch ist zu bedenken, daß der gewonnene Staub weiterverarbeitet werden muß und infolge seiner feinkörnigen Beschaffenheit selbst wieder starken Verstäubungsverlusten ausgesetzt ist. Hinzu kommen die Staubmengen, welche in den Arbeitsraum austreten und durch die Kondensations-einrichtungen nicht erfaßt werden können. Dabei spielt naturgemäß der Cu-Gehalt dieses Staubes eine große Rolle, d. h. je reicher z. B. das erzeugte Röstgut ist, um so höher ist der absolute Verstäubungsverlust bei gleicher entweichender Staubmenge; der relative Verlust ist also in diesem Falle unabhängig von dem Cu-Gehalt des Erzes und um so niedriger, je größer die Menge an Zuschlägen ist. Andererseits spielt der Zerkleinerungsgrad und das spezifische Gewicht, vor allem der Zuschläge, eine große Rolle, und gerade die in neuerer Zeit mehr und mehr zur Verarbeitung kommenden Flotationsprodukte bilden aus diesem Grunde eine ständige Quelle der Sorge für den Hüttenmann.

Die Menge des verflüchtigten Kupfers ist in erster Linie von der Menge anderer flüchtiger Beschickungsbestandteile, also z. B. As, Sb, Zn, Pb, Cl, abhängig, während reines Cu, auch im Raffinierofen, nur wenig flüchtig ist; vor allem im Konverter und z. B. bei Verarbeitung von Speise oder Cl-haltigem Zementkupfer können so recht erhebliche Verluste auftreten.

Unter diesen Umständen ist es schwer, Zahlenangaben über Verstäubungs- und Verflüchtigungsverluste zu geben, zumal darüber in der Literatur kaum Angaben zu finden sind. Nach Schiffner (Handb. f. Berg- u. Hüttenl., S. 1246) entstehen beim Rösten 3 bis 8% des Vorlaufs an Staub, von dem jedoch mindestens 90% zurückgewonnen werden können; beim Steinschmelzen bis 4% (enth. 1 bis 2% des Kupfervorlaufens), von denen 70 bis 80% (mit guter Kondensation, die allerdings bei Flammöfen meist fehlt, sicher erheblich mehr) wieder gewinnbar sind; und beim Konverterprozeß rd. 1% Staub mit 40 bis 50% Cu.

Alles in allem sollte es möglich sein, unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln einen 0,5% übersteigenden Verlust durch Verstäubung und Verdampfung zu vermeiden.

B. Die nassen Verfahren.

Sie beruhen, soweit es sich um Erze und arme kupferhaltige Zwischenprodukte handelt, in der Überführung des Kupfers in Lösung und dessen nachfolgender Ausfällung in Form von Metall oder einer das Cu in konzentrierter, leicht gewinnbarer Form enthaltenden Verbindung, während die Gangart entweder abgesetzt werden kann oder auf andere noch darin enthaltene wertvolle Metalle weiterzuverarbeiten ist. Daneben kommt noch die Herstellung von Kupfervitriol aus der Lösung, das ebenfalls ein Handelsprodukt bildet, in Betracht. Während die Anwendung der Laugeverfahren auf Erze und arme Zwischenprodukte mit zunehmender Vervollkommnung der Methoden ständig an Bedeutung zunimmt und die wirtschaftliche Verarbeitung vieler Erzvorkommen

und alter Halden ermöglicht, die früher für unmöglich gehalten wurde, tritt deren Anwendung auf reiche, hauptsächlich metallische Zwischenprodukte der Kupferverhüttung, vor allem seit Einführung der elektrolytischen Raffinationsmethode, fast ganz in den Hintergrund; sie hatte früher als Methode der Trennung von Kupfer und Edelmetallen ihre Existenzberechtigung, ist jedoch heute nur noch auf einige Spezialfälle von untergeordneter Bedeutung beschränkt und verschwindet voraussichtlich mit der Zeit vollkommen; oder sie vermag sich nur noch im Zusammenhang mit der Gewinnung von Kupfervitriol zu halten, z. B. bei Verarbeitung von Spleißkupfer auf solchen und edelmetallhaltigen Schlamm, da hierbei in gewissem Sinne auch eine Bezahlung der zur Lösung des Kupfers erforderlichen großen Säuremenge erfolgt. Natürlich gehört strenggenommen auch die elektrolytische Raffination hierher, da ja hierbei ebenfalls eine Lösung des Kupfers dessen Ausfällung vorausgeht, indessen bestehen doch wieder so große Unterschiede zwischen diesem wichtigsten Raffinationsverfahren und den Methoden der Vitriolgewinnung aus met. Kupfer, daß es wohl berechtigt ist, beide in gesonderten Hauptabschnitten zu behandeln. Als solche kommen demnach in Betracht:

- I. Die Verarbeitung armer Erze und Zwischenprodukte.
- II. Die elektrolytische Kupferraffination.
- III. Die Gewinnung von Kupfervitriol.

I. Die Verarbeitung armer Erze und Zwischenprodukte.

Sie zerfällt sinngemäß wieder in die beiden Unterabschnitte:

- A. Die Herstellung der Kupferlaugen (d. h. die Überführung des Kupfers in Lösung.
- B. Die Ausfällung des Kupfers aus der Lösung.

Beide Arbeiten erfordern eine genaue Kenntnis der dabei vor sich gehenden chemischen Reaktionen, wie ja überhaupt gerade dieser Teil der Metallurgie des Kupfers in der Hauptsache chemisch-technologischen Charakter besitzt und auch bezüglich vieler Methoden und Apparate unmerklich zur eigentlichen chemischen Technologie überführt. Das ist wohl mit ein Grund, weshalb er von den Hüttenleuten der alten Schule zum Teil ganz abgelehnt, zum Teil mit großem Mißtrauen betrachtet wurde und manchmal sogar heute noch wird.

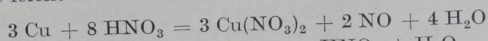
A. Die Herstellung der Kupferlaugen.

DIE CHEMISCHEN GRUNDLAGEN.

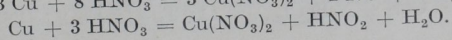
1. Kupfer.

Fast nur in Sauerstoff abgebenden Lösungsmitteln, in anderen in Anwesenheit von solchem löslich; außerdem in Alkalicyaniden:

In Salpetersäure leicht löslich nach der Gleichung:

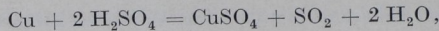


und



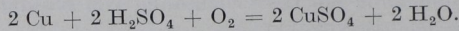
Daneben entsteht, je nach der Konzentration der Säure, N_2O_4 ; infolge der Giftigkeit und schweren Rückgewinnbarkeit der Stickoxyde, die auch beim Ausfällen des Kupfers, vor allem durch Elektrolyse, auftreten, nur sehr selten angewandt.

In konz. Schwefelsäure entsteht wasserlösliches $CuSO_4$:

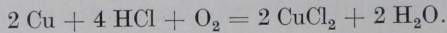


daneben bildet sich ein braunes Gemisch von Cu_2S und CuS .

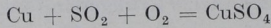
In verdünnter Schwefelsäure nur in Anwesenheit von O_2 löslich:



Gasförmige HCl wirkt in reinem Zustande nur in Gegenwart von O_2 , desgleichen konz. und verd. HCl -Lösung unter Bildung von wasserlöslichem $CuCl_2$:

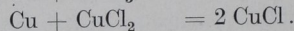
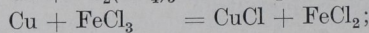
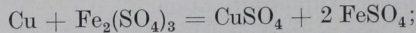


Schwefeldioxyd löst nur in Anwesenheit von O_2 und $CuSO_4$ -Lösung bei 100° nach der Gleichung:



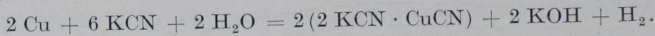
(Möglichkeit der Herstellung von Vitriol ohne H_2SO_4).

$Fe_2(SO_4)_3$ löst in saurer Lösung fein verteiltes Cu ziemlich leicht, desgleichen $FeCl_3$ und $CuCl_2$:



Hieraus erklärt sich die Schädlichkeit des bei der Laugung häufig entstehenden Ferrisulfats bei der elektrolytischen Ausfällung. $CuCl$ ist im Überschuß des Lösungsmittels löslich.

Alkalicyanidlösungen besitzen starkes Lösungsvermögen, wobei, vor allem wenn sie in konzentrierter Form angewandt werden, stürmisch H_2 entweicht; das erzeugte Doppelyanid ist in Wasser löslich:



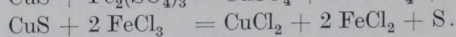
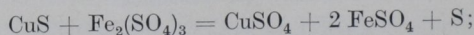
Ammonhydroxyd löst ebenfalls bei Luftzutritt oder in Gegenwart eines Oxydationsmittels, desgleichen Ammoniumcarbonat und -sulfat. Als Oxydationsmittel dient z. B. das durch Einleiten von Luft in Cupro-Ammoniumcarbonat enthaltende Laugen erzeugte Cupri-Ammoniumcarbonat. Beim Erhitzen der Lösungen entweicht NH_3 unter Ausfällung von $Cu(OH)_2$, das leicht weiter in CuO übergeht.

Andere Lösungsmittel kommen hier nicht in Betracht.

2. Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

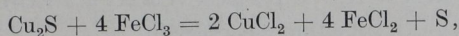
a) CuS , Kupfersulfid (Covellin, Kupferindig). Entsteht bei der Fällung von Kupferlaugen durch H_2S und verwittert noch leichter als andere Sulfide an feuchter Luft, vor allem in warmen Gegenden, zu $CuSO_4$.

In Säuren (außer HNO_3), Alkalihydroxyd und NH_4OH unlöslich. Löslich in Ferrisalz- und Alkalicyanidlösungen (in letzteren langsam unter Bildung von Komplexsalzen):

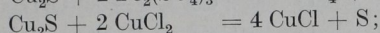
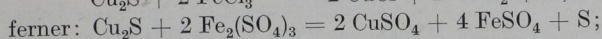
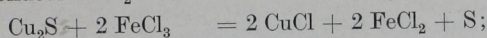


Durch gasförmiges Chlor nur langsam und in der Hitze, jedoch leichter als Cu_2S , angegriffen.

b) Cu_2S , Kupfersulfür (Kupferglanz). In konzentrierten heißen Säuren schwer löslich, in verdünnten sehr wenig, unlöslich in NH_4OH . In Ferri- und Cuprisalzlösungen löslich:



und, da das gebildete CuCl_2 selbst wieder als Lösungsmittel für Cu_2S auftritt:

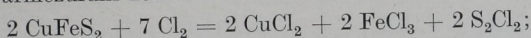


das erzeugte CuCl ist in überschüssiger Chloridlösung löslich. Da $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sich besonders in warmen Gegenden in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit aus Pyrit leicht bildet, spielt die Löslichkeit der Cu-Sulfide in dessen Lösung eine große Rolle (s. Haufenlaugung).

Durch gasförmiges Chlor nur in der Rotglut und auch dann sehr schwer (im Gegensatz zu allen Oxydverbindungen) chloriert.

c) Kupfer-Eisen-Sulfide, CuFeS_2 (Chalkopyrit, Kupferkies) und Cu_3FeS_3 (Bornit, Buntkupferkies). Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, also auch in Ferrisalzlösungen, so gut wie unlöslich, wodurch sie sich wesentlich von den vorigen Sulfiden unterscheiden¹⁾.

Durch gasförmiges Chlor langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Wärmezufuhr zersetzt:



wichtig für Chlorierungsprozesse!

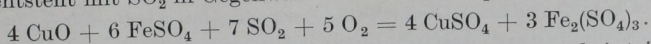
Über das Verhalten der Cu—S- und Cu—Fe—S-Verbindungen bei der sulfatisierenden Röstung s. S. 169 und 170.

3. Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

Sie sind ganz allgemein bedeutend leichter und, wie auch ihre Salze, in den meisten Lösungsmitteln löslich, bilden mit Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur CuCl_2 und Oxychloride.

a) Kupferoxyd, CuO (Tenorit). Schwarzes Pulver, das meist als Röst- und Zersetzungsprodukt anderer Cu-Verbindungen entsteht. Absorbiert be-
 gierig an der Luft Wasser unter Bildung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

In den gebräuchlichen konzentrierten und verdünnten Mineralsäuren, auch in H_2SO_3 und SO_2 , unter Bildung der entsprechenden Cuprisalze leicht löslich, um so schwerer, je höher die Erzeugungstemperatur war. In Gegenwart von FeSO_4 entsteht mit SO_2 in Gegenwart von Luft CuSO_4 und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:

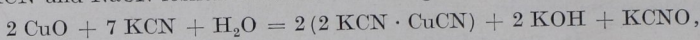


In reinem NH_4OH praktisch unlöslich; die Löslichkeit nimmt bei steigendem Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ unter Bildung komplexer Salze vom Typus $\text{CuCO}_3 \cdot n \text{NH}_3$ zu, mit steigender Erzeugungstemperatur des CuO ab; Maximum der Löslich-

¹⁾ Nach einem Am. Patent von K. R. Pike soll es möglich sein, Chalkopyrit durch Erhitzen mit met. Fe auf 500 bis 800° in sauerstofffreier Atmosphäre in FeS und eine in FeCl_3 -Lösung lösliche Cu-Verbindung überzuführen.

keit: bei 50% gebundenem NH_3 ; beim Kochen fällt CuO aus, NH_3 wird wieder frei. Aus den ammoniakalischen Lösungen wird Cu durch Zn und Co , nicht durch Fe , gefällt (Cu als komplexes Ion vorhanden).

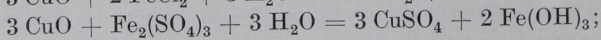
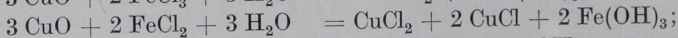
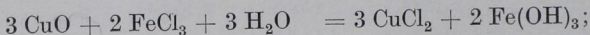
In KCN und NaCN löslich nach der Gleichung:



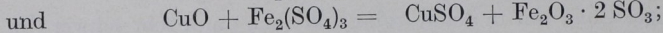
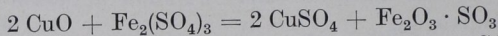
jedoch schwerer als Cu_2O , vor allem, wenn geglüht.

Unlöslich in verdünnten, löslich in heißen konz. Alkalihydroxydlösungen.

Löslich in Ferrisalz- und FeCl_2 -Lösungen:



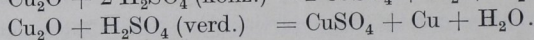
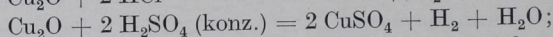
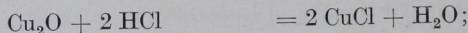
daneben finden noch unvollständige Umsetzungen statt:



die Bildung basischer Salze und des Hydroxydes ist wegen deren kolloidaler Natur unangenehm, weshalb ein Zusatz von H_2SO_4 zu ihrer Auflösung zweckmäßig ist.

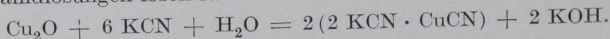
b) Kupferoxydul, Cu_2O (Cuprit, Rotkupfererz). Tritt ebenfalls als Röstprodukt von Kupfererzen auf (s. S. 173).

Im allgemeinen schwerer löslich als CuO , meist zu Cuprosalzen, die sich an der Luft rasch ganz oder zum Teil zu den beständigeren Cuprisalzen oxydieren:

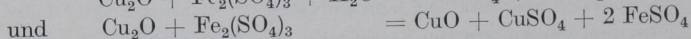
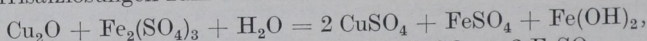


Gegen NH_4OH und ammoniakalische $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösungen verhält es sich ähnlich wie CuO , doch löst es sich leichter als dieses; es bilden sich zunächst Cupro-Ammoniak-Verbindungen, die sich an der Luft rasch weiteroxydieren.

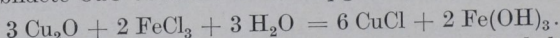
Alkalicyanidlösungen lösen leicht nach der Gleichung:



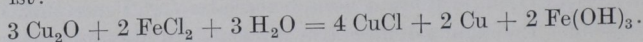
In Ferrisalzlösungen zum Teil löslich:



(in einem Überschuß des Lösungsmittels und in schwefelsaurer Lösung wird das gebildete CuO ebenfalls zu CuSO_4 gelöst).



Mit FeCl_2 bildet sich im Überschuß des Lösungsmittels lösliches CuCl neben met. Cu , weshalb dieses Lösungsmittel bei Anwesenheit von Cu_2O nicht anwendbar ist:



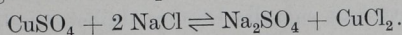
4. Kupfersalze.

Sie sind wasserhaltig meist bunt gefärbt und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast alle leicht löslich.

a) Kupfersulfat, Kupfervitriol, CuSO_4 (s. auch S. 174). Als Anhydrid weiß; kristallisiert normal (Chalkanthit) mit 5 Mol. Kristallwasser, die es bei 200° verliert, von blauer Farbe, wie das natürlich vorkommende basische Salz, Brochantit, $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Das neutrale Salz ist in Wasser leicht löslich, daher und wegen seiner einfachen Darstellung bzw. Überführung des Cu in diese Form ist es das wichtigste Zwischenprodukt für die nassen Methoden der Kupfergewinnung; auch als Handelsprodukt ist es gesucht, vor allem als Mittel zur Schädlingsbekämpfung. Die Wasserlöslichkeit wird durch die Temperatur stark beeinflußt (in 100 Tln. Wasser von 0° lösen sich 14,15 Tle., bei 100° 75,22 Tle.).

Durch Chloride wird das gelöste Sulfat und anscheinend auch das Anhydrid beim Erhitzen weitgehend in CuCl_2 übergeführt, z. B.:



Ammoniumhydroxyd fällt $\text{Cu}(\text{OH})_2$, das sich im Überschuß zu dunkelblauem $\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ löst und aus dem beim Erhitzen CuO ausfällt.

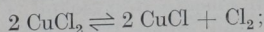
Beim Erwärmen einer mit SO_2 gesättigten Lösung auf 150° unter Druck fällt ein Teil des Cu als kristallines Metall unter Bildung einer äquivalenten Menge H_2SO_4 aus; ähnlich wie SO_2 wirkt CO . Außerdem kann Cu als solches aus der Lösung durch alle elektropositiveren Metalle (Fe, Al, Zn usw.), ferner durch H_2S und Alkalisulfide als CuS , durch Kalkmilch als $\text{Cu}(\text{OH})_2$ usw. ausgefällt werden; dabei entstehen die entsprechenden Metallsulfate bzw. mit H_2S Schwefelsäure; diese wird auch bei der elektrolytischen Fällung mit unlöslichen Anoden erzeugt.

b) Basisches Kupfercarbonat [Malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, und Azurit, $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]. Von grüner bzw. blauer Farbe.

Leicht löslich unter Entweichen von CO_2 in verdünnten Säuren, SO_2 und Alkalibisulfat, unter Bildung von Alkalikarbonat in überschüssigem Alkalihydroxyd (Löslichkeit erhöht durch Zusatz organischer Verbindungen, wie Weinsäure, Glycerin, Zucker usw., welche gebildetes Kupferhydroxyd lösen); teilweise löslich in Na_2CO_3 - und alkalischen Cyanidlösungen, und zwar Malachit leichter als Azurit. In NH_4OH nur in Anwesenheit von Ammonsalzen, z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, löslich; Maximum der Löslichkeit für Malachit bei 30%, für Azurit bei 20% gebundenem NH_3 . Die verschiedenen Reaktionen vgl. CuO .

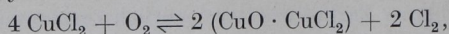
c) Kupferechlorid, CuCl_2 . Das neutrale wasserhaltige Salz, $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ist grün, in wenig Wasser mit dunkelgrüner Farbe sehr leicht löslich, die beim Verdünnen in Hellblau, die Farbe der Cupri-Ionen, übergeht; verliert bei 200° sein Kristallwasser.

Das Anhydrid, CuCl_2 , ist braun, stark hygroskopisch. Es entsteht bei der chlorierenden Röstung (s. S. 359) bzw. bei der Behandlung Cu-haltiger Materialien mit Chlor oder solches abgebenden Stoffen in Abwesenheit von Wasser, auch durch Erhitzen von CuO und CuSO_4 mit Chloriden. Schmelzpt. ca. 500° ; sublimiert von ca. 400° ab unter teilweiser Dissoziation zu CuCl und Cl_2 (von 340° ab, durch Anwesenheit von NaCl verzögert):



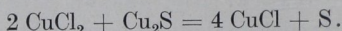
1) Ein neutrales Kupfercarbonat, CuCO_3 , existiert nicht.

beim Erhitzen an der Luft entsteht außerdem, jedoch in geringerem Maße, von ca. 250° ab ein Oxychlorid nach der Gleichung:



das sich weiter in CuO und Cl₂ zersetzt.

Mit Cu₂S reagiert es schon bei schwachem Erwärmen unter Bildung von CuCl, S und unter Umständen S₂Cl₂, z. B.:



Die Wasserlöslichkeit wird in geringerem Maße als die von CuSO₄ von der Temperatur beeinflusst (100 Tle. Wasser lösen bei 0° 70,6 Tle. CuCl₂, bei 31,5° 80,5 Tle.); außerdem ist es in abs. Alkohol und Äther (im Gegensatz zu CuSO₄!) beträchtlich löslich.

Gegen Fällmittel verhält sich die Lösung ähnlich wie CuSO₄; SO₂ fällt bei 80 bis 90° CuCl, das in konz. CuCl₂-Lösung löslich ist. Elektrolyse wegen Chlor-entwicklung unzumutbar.

d) Kupferoxychloride [z. B. Atakmit, CuCl₂ · 3 Cu(OH)₂]. Basische CuCl₂-Salze von wechselnder Zusammensetzung und grüner Farbe, die in allen für CuO in Betracht kommenden Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind; sie bilden sich durch Zersetzung von CuCl₂ und Einwirkung von CuCl₂ auf CuO, vor allem bei der chlorierenden Röstung. Durch Behandeln mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur entsteht CuO und HCl, durch Erhitzen an der Luft CuO und Cl₂.

e) Kupferchlorür, CuCl. Weißes Dissoziations- und Reduktionsprodukt des CuCl₂. Schmelzp. 430°; siedet unverändert bei 1367° (nach einer anderen Angabe bei 1640°), Beginn der Sublimation schon bei 340°. Beim Erhitzen im offenen Tiegel nach dem Schmelzen starke Dampfentwicklung schon weit unterhalb des Siedepunktes (wahrscheinlich unter Zersetzung zu Cl₂ und CuO bzw. Cu); besitzt dabei die charakteristische Eigentümlichkeit, an den Wänden hochzukriechen und das Gefäß (zum Teil auch außen) mit CuO bzw. met. Cu zu bedecken.

In Wasser unlöslich, leicht löslich in heißen verdünnten Säuren, aus denen es bei starker Verdünnung wieder ausfällt; ferner in NH₄OH und vor allem in konzentrierten Metallchloridlösungen (z. B. von NaCl, CuCl₂, FeCl₃, CaCl₂ usw., wahrscheinlich als komplexes Salz), aus denen es beim Verdünnen ebenfalls wieder ausfällt (100 Tle. gesättigte NaCl-Lösung lösen bei 11° 8,9 Tle. CuCl, bei 90° 16,9 Tle.). In feuchtem Zustande geht es unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft sehr leicht in CuCl₂ und grünes Oxychlorid über, ein Vorgang, der auch an der Oberfläche seiner Chloridlösungen stattfindet, die sich daher beim Stehen an der Luft mit einem Häutchen von Oxychlorid überziehen, das weitere Oxydation verhindert.

Gegen Fällmittel verhalten sich die Lösungen ähnlich wie die von CuSO₄; Kalkmilch fällt rotes Cu₂O.

f) Kupfersilicate und -ferrite. Von grüner Farbe. Die natürlich vorkommenden wasserhaltigen Silicate (Chrysokoll, CuSiO₃ · 2 H₂O u. a.) sind in verdünnter HCl, HNO₃ und saurer Ferrisulfatlösung unter Hinterlassung eines Rückstandes von SiO₂ löslich. Nach Erhitzen auf 550 bis 600° lassen sie

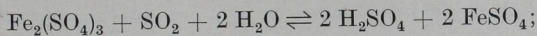
sich durch reduzierende Gase zu Metall reduzieren und werden so auch der Laugung durch ammoniakalische Lösungsmittel zugänglich, die es sonst nicht angreifen. Auch das in der Raffinadschlacke enthaltene Cuprosilicat scheint nach dem Glühen in fein verteiltem Zustande in verdünnter H_2SO_4 (nach einem Patent von Hirsch) löslich zu sein¹⁾; sonst ist über die Löslichkeitsverhältnisse der künstlichen Silicate und Ferrite nur bekannt, daß deren Auftreten wegen ihrer geringen Löslichkeit in H_2SO_4 bei der sulfatisierenden Röstung schädlich ist.

Als Lösungsmittel kommen also in Betracht:

a) Wasser für (neutrale und saure) Sulfate und für CuCl_2 ; es wird meist nicht allein angewandt, da die sulfatisierend gerösteten Erze fast stets noch andere, nicht in Wasser lösliche Cu-Verbindungen enthalten.

b) Verdünnte Säuren, hauptsächlich die billige und aus SO_2 auch in Wechselwirkung mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (s. weiter unten) herstellbare Schwefelsäure, für alle Oxyderze, künstlich erzeugten Oxyde, basischen Sulfate und Chloride sowie für CuCl ; für met. Cu ist die Anwesenheit von Sauerstoff erforderlich. Schädlich wirken dabei lösliche Bestandteile der Gangart, vor allem CaCO_3 , auch FeO , während Fe_2O_3 sich um so weniger löst, je höher die Rösttemperatur war. Bei der elektrolytischen Ausfällung wird Schwefelsäure regeneriert, weshalb die Endlaugen wieder zur Laugung benutzt werden können.

c) Schwefeldioxyd, ebenfalls für oxydische Erze in wässriger Aufschlammung, dort, wo H_2SO_4 teuer ist und Röstgase zur Verfügung stehen. Meist dient es jedoch zur Herstellung von Schwefelsäure, wobei Ferrisulfat als Sauerstoffüberträger dient nach der umkehrbaren Reaktion:



die Menge der erzeugten H_2SO_4 ist von der SO_2 -Konzentration abhängig, so daß man durch deren Änderung das Verhältnis $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ regulieren kann. Maximum der Schwefelsäurebildung bei über 3 Vol. % SO_2 , der Ferrisulfatbildung bei 0,5% SO_2 in dem eingeleiteten O_2 -haltigen Gas. Es ist so möglich, 94 bis 99% der zugeführten SO_2 umzusetzen; als Apparat dient z. B. ein Gefäß mit porösem Boden, durch den die Röstgase in feinsten Verteilung in die Flüssigkeit eingeblasen werden können.

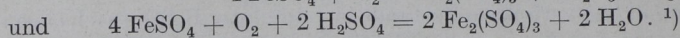
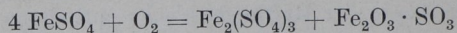
d) Ferrisulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, für met. Cu, Cu—O-Verbindungen, CuS und Cu_2S , nicht aber für Kupferkies und Erze mit carbonathaltiger Gangart, da diese gleichfalls angegriffen wird. Seine Wirksamkeit als Lösungsmittel wird durch Erhitzen gesteigert.

Ferrisulfat ist wasserfrei ein weißes Pulver, das an der Luft Wasser anzieht und sich unter starker Hydrolyse sehr leicht mit brauner Farbe in Wasser löst; beim Kochen einer verdünnten Lösung fallen braune basische Sulfate aus.

Es entsteht aus FeSO_4 , das sich beim Laugen Fe-haltiger Erze mit H_2SO_4 bildet und nach Zementieren CuSO_4 -haltiger Laugen durch Fe stets in den Endlaugen vorhanden ist, in geringem Maße schon durch Oxydation an der

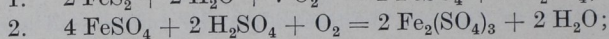
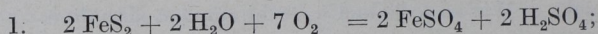
¹⁾ Vielleicht geht durch das Glühen Cu_2O in CuO über.

Luft, ferner durch Einleiten fein verteilter Luft, und zwar je nachdem, ob diese Lösungen neutral oder säuer sind, nach den Gleichungen:



Die Reaktionen werden durch Pyrolusit (MnO_2) als Kontaktsubstanz beschleunigt; auch Erhitzen auf 70 bis 80° ist günstig. Bläst man also in FeSO_4 -haltige Endlaugen Röstgase mit einem Luftüberschuß in feiner Verteilung ein, so entsteht zunächst Ferrisulfat, welches seinerseits zur Bildung von Schwefelsäure führt (s. oben), so daß man auf diese Weise ein sehr wirksames Lösungsmittel für oxydische und sulfidische Kupferverbindungen erhält.

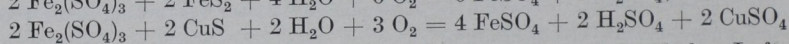
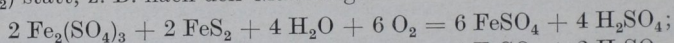
Bildung von Ferrisulfat erfolgt auch bei der Verwitterung von Pyrit in Gegenwart von Wasser in warmen Gegenden:



auf dieser Erscheinung beruht das Verfahren der Haufenlaugung (s. weiter unten).

Ferrisulfat entsteht aus Ferrosulfat bei der Elektrolyse; dabei darf die Konzentration an dem Ferrisalz 0,25% nicht übersteigen, da sonst das niedergeschlagene Kupfer wieder in Lösung geht. Weil ferner bei der Zementation (s. d.) außerdem unnötig viel Eisen durch $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gelöst wird, so ist es notwendig, seine Menge in den zur Fällung gehenden Laugen möglichst niedrig zu halten; man kann dies erreichen durch Ausfällen des Fe oder durch Reduzieren. Das Ausfällen (als Hydroxyd oder basisches Salz) hat den Vorteil, daß dadurch auch ein Teil der übrigen Verunreinigungen der Laugen verschwindet, zumal auch Al und As in der Hauptsache mit niedergeschlagen werden, dagegen den Nachteil der schwierigen Trennung der Lauge von dem meist kolloidalen Niederschlag; es erfolgt nach Neutralisation (Säureverlust!) durch Einrühren von fein gemahlenem Kalkstein (Kreide) oder CuO bzw. totgeröstetem Kupferstein²⁾, wobei auch Ferrosulfat gefällt wird, oder durch Erhitzen unter Druck (als basisches Salz).

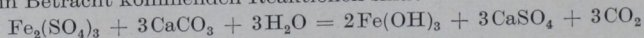
Reduktion findet in Berührung mit met. Cu und Sulfiden (CuS , Cu_2S , FeS_2) statt, z. B. nach den Gleichungen:



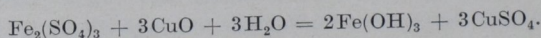
oder durch Einleiten von SO_2 in möglichst hoher Konzentration und ohne Luftüberschuß in die neutrale oder schwach saure Lösung nach der bereits oben für die Gewinnung von H_2SO_4 aus SO_2 angegebenen Gleichung. Diese Methoden haben den großen Vorteil der gleichzeitigen Gewinnung von Schwefelsäure, doch ist es dann notwendig, zur Entfernung der sich bei ständiger Repetition der Endlaugen ansammelnden Verunreinigungen laufend einen Teil davon ab-

¹⁾ Nach den neuesten Untersuchungen wird die Oxydation von FeSO_4 durch die Anwesenheit von Cupriionen begünstigt, die unter intermediärer Bildung von leicht oxydierbaren Cuproionen als Sauerstoffüberträger dienen.

²⁾ Die in Betracht kommenden Reaktionen sind:



und



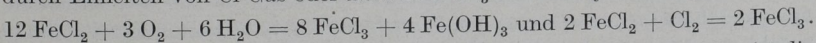
zustoßen. Die praktische Ausführung erfolgt unter Verwendung von mit Pyrit beschickten sog. Kiesfiltern, welche die Lösungen vor der Ausfällung passieren, oder in besonders konstruierten Apparaten („reducer“) von meist geheimgehaltener Bauart, in denen eine innige Durchmischung mit Röstgasen (manchmal unter Druck?) stattfindet.

Hierher gehört z. B. ein Verfahren von Greenawalt; bei diesem wird ständig ein Teil der die Elektrolysenbäder passierenden Laugen abgezweigt und reduziert; die Reduktion erfolgt anfangs, solange der H_2SO_4 -Gehalt noch niedrig ist, in Reducern durch SO_2 oder mit SO_2 gesättigte Holzkohle, zum Schluß infolge der inzwischen stark gestiegenen H_2SO_4 -Konzentration durch CuS . Dieses stammt von der Entkupferung der laufend abgestoßenen Endlauge durch H_2S (durch Behandeln von FeS-haltigem, armem Stein mit H_2SO_4 erzeugt). Das Verfahren ist in der Anlage teuer, soll jedoch ein erheblich erhöhtes Kupferausbringen gewährleisten (s. auch S. 353).

Um während der Elektrolyse an der Anode auftretendes Ferrisulfat unschädlich zu machen, kann man auch mit Diaphragma arbeiten (s. S. 370); es wird so eine direkte Berührung der Kathoden mit der Lösung dieses Salzes vermieden.

e) Eisenchlorid, FeCl_3 . Lösungsmittel für dieselben Cu-Verbindungen wie Ferrisulfat; es hat den Vorteil, daß Cuproverbindungen als das Cu in einwertiger Form enthaltendes CuCl in Lösung gehen und infolgedessen theoretisch nur die Hälfte des elektrischen Stromes bzw. des Fe zur Ausfällung beanspruchen. Indessen benötigt das CuCl eines Zusatzes von NaCl , um die zu seiner Lösung erforderliche Chloridkonzentration zu erzeugen; vor allem ist aber die Bildung von Chlorgas bei der Elektrolyse höchst unangenehm, die zur Verwendung von Diaphragmen zwingt. Die Ausfällung findet daher aus solchen Lösungen am besten durch Fe statt. Ein weiterer Nachteil ist der Cl-Gehalt des erzeugten Zementkupfers, der bei dessen Verschmelzen zu unangenehmen Verflüchtigungsverlusten führt.

Die Erzeugung von Eisenchlorid erfolgt, soweit nicht chlorhaltige Erze verarbeitet werden, durch Behandeln von FeSO_4 -Lösungen mit NaCl ; es entsteht zunächst FeCl_2 , das selbst ein, wenn auch schwächeres Lösungsmittel ist und durch Einleiten von Cl-Gas oder Luft zu FeCl_3 weiter oxydiert wird:



Auf dieselbe Weise wird es aus den Endlaugen regeneriert. Unangenehm ist die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, weshalb meist Einleiten von Cl-Gas vorgezogen wird; dieses ist durch Erhitzen von Eisenvitriol mit Kochsalz oder durch Elektrolyse einer FeCl_2 -Lösung sehr billig herzustellen. Auf 1 kg gelöstes Cu braucht man 0,37 kg frisches Chlor.

f) Von noch geringerer Bedeutung ist Kupferchlorid, CuCl_2 , als Lösungsmittel; Versuche, es zum Laugen von Erzen zu verwenden, sind bis jetzt fehlgeschlagen (s. Höpfner-Prozeß).

g) Von alkalischen Lösungsmitteln kommt nur Ammoniak oder vielmehr eine schwache ammoniakalische Lösung von Ammoniumcarbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, in Betracht. Man benutzt es als Lösungsmittel für Erze, welche Cu als Metall in feiner Verteilung oder in oxydischer Form enthalten, seltener (wegen der geringen Lösungsfähigkeit für bei hoher Temperatur entstandenes

CuO) für geröstete Schwefelerze; vor allem spielt es trotz seiner vielen Nachteile dann eine wichtige Rolle als Lösungsmittel, wenn die Gangart große Mengen in Säuren und Ferrisalzlösungen löslicher Bestandteile (Kalkstein, Dolomit, Al_2O_3) enthält. Etwa vorhandenes CuSO_4 muß vorher durch reduzierende Gase in der Hitze zu met. Cu reduziert werden (um eine Rückbildung zu vermeiden, ist dann Abkühlung auf 200° in reduzierender Atmosphäre nötig!); eine Reduktion ist auch bei geglühtes CuO und bei Cu-Silicat enthaltendem Röstgut angebracht. Der erforderliche Gehalt der Lösung an gebundenem NH_3 richtet sich nach der Zusammensetzung des Erzes, die Gesamtkonzentration beträgt meist nicht über 2%. Bei Anwesenheit von met. Cu ist Anwesenheit von Luft oder eines Sauerstoffüberträgers erforderlich.

Die Arbeit mit ammoniakalischen Lösungsmitteln ist unangenehm, da die Apparatur nie oder nur mit großen Kosten dichtgehalten werden kann und leicht Verstopfungen der Leitungen auftreten (s. S. 346).

Die Herstellung des Lösungsmittels erfolgt am billigsten aus Ammoniakwasser, das an der Luft begierig CO_2 absorbiert. Eine teilweise Regenerierung des allein wertvollen NH_3 -Inhaltes der Laugen erfolgt gleichzeitig mit der Abscheidung des Cu durch Erhitzen: NH_3 destilliert ab und kann wieder in Wasser aufgefangen werden, Cu fällt bis zu 80% als Cu_2O , CuO usw. aus; den Rest gewinnt man durch Behandeln mit einem Alkali- oder Erdalkalicarbonat in der Hitze oder durch Erhitzen im Vakuum.

h) Die Verwendung von Alkalicyaniden, KCN und NaCN ist sehr teuer, da auf 1 Gew.-Tl. Cuprikupfer $3\frac{1}{2}$ Gew.-Tle. KCN kommen, außerdem sind sie nur zum geringsten Teil regenerierbar und äußerst giftig; die Ausfällung des Cu muß elektrolytisch erfolgen, wobei ca. 80% des Lösungsmittels verlorengehen.

Die Verfahren.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß man Erze, welche das Kupfer als Metall oder in oxydischer Form enthalten, ohne weiteres, Schwefelerze nur dann, wenn sie das Kupfer als CuS oder Cu_2S enthalten, direkt laugen kann; für das häufigste Cu—S-Mineral, den Kupferkies (sowie für Bornit), gibt es kein geeignetes Lösungsmittel. Erze, die solchen enthalten, müssen daher einer entsprechenden Vorbehandlung unterworfen werden, durch welche das Cu in leichtlösliche Form übergeführt wird. Mit Rücksicht auf die Billigkeit des Wassers als Lösungsmittel wird man suchen, eine wasserlösliche Verbindung zu erzeugen, also in erster Linie das Sulfat, was ja in mehr oder weniger weitgehendem Maße durch sulfatisierende Röstung zu erreichen ist; daneben kommt noch in einigen Ausnahmefällen die Überführung in Chlorid durch chlorierende Röstung oder anderweitige Behandlung mit Chlor in Betracht. Da sich außer den genannten fast stets noch andere, in Wasser nicht, wohl aber in verdünnten Säuren lösliche Verbindungen bilden, so ist man gezwungen, dem Wasser noch etwas Säure zuzusetzen, will man sich nicht mit einem geringeren Ausbringen begnügen. Da die Schwefelerze häufig mehr oder weniger große Mengen an Edelmetallen enthalten, was bei den Oxydieren seltener der Fall ist, so ist auf deren Gewinnung stets noch besonderes Augenmerk zu richten.

Es ergibt sich hieraus folgendes weitere Einteilungsprinzip der Laugeverfahren:

1. Verarbeitung oxydischer Materialien;
2. Verarbeitung sulfidischer Materialien,
 - a) ohne Vorbehandlung,
 - b) mit Vorbehandlung, durch
 - α) sulfatisierende Röstung,
 - β) chlorierende Röstung.

Als Lösungsmittel wählt man nicht nur das billigste, sondern auch das die größte Ausbeute ergebende. Der Preis für das Lösungsmittel wird stark beeinflußt durch die Möglichkeit, es zu regenerieren, und die auf dieser Arbeit stehenden Kosten.

Der Laugung muß im allgemeinen ein Aufschlußverfahren durch Zerkleinerung vorausgehen; diese soll um so weiter getrieben werden, je ärmer das betreffende Erz ist und je ungleichmäßiger die Kupferminerale darin verteilt sind. Infolge der meist sehr gleichmäßigen Durchdringung der Kupfererze mit Kupferverbindungen kann man sich im allgemeinen auf einen Zerkleinerungsgrad beschränken, der noch die Anwendung der Sickerlaugung gestattet; ja, man wird auch bei verhältnismäßig schlechter Ausbeute es sich sehr überlegen, ob man zu deren Steigerung die erheblichen Mehrkosten der Weiterzerkleinerung und der Schlammlaugung in Kauf nehmen will. Handelt es sich um ein Erz, das einer Vorbehandlung unterworfen wird, so bedingt diese im allgemeinen den Zerkleinerungsgrad, doch vermeidet man auch hierbei eine Zerkleinerung auf Schlammfeine, was bei dem geringen Wert des Kupfers z. B. im Vergleich zu dem der Edelmetalle meist ohne großen Schaden möglich ist. Gänzlich vermeiden kann man oft eine Zerkleinerung bei Anwendung der Haufenlaugung, bei welcher die Zeit keine Rolle spielt; für die sulfatisierende Haufenröstung genügt eine Zerkleinerung auf Faustgröße.

Die Laugeeinrichtungen sind daher fast durchweg sehr einfach und bestehen, soweit nicht in Haufen gelaugt wird, aus großen, manchmal Tausende von Tonnen fassenden Behältern mit durchlässigem Boden (Lattenrost mit Kies- oder Mattenfilter), deren Material sich nach dem Lösungsmittel richtet; ist dieses sauer, so verwendet man Eisenbeton oder Holz mit säurefestem Anstrich (Teer, Goudron usw.) oder Bleiauskleidung (bei stärkerer Schwefelsäure), ist es alkalisch, wählt man meist Schmiedeeisen, das ebenfalls mit einem entsprechenden Anstrich zu versehen ist. Von größter Wichtigkeit für ein gutes Ausbringen ist eine vollkommene Gleichmäßigkeit der Beschickung, weshalb bei Erzen verschiedener Herkunft für gute Mischung zu sorgen ist. Das Lösungsmittel wird durch Pumpen oder Druckfässer hochgedrückt und durch eine geeignete Vorrichtung möglichst gleichmäßig über den Inhalt der Behälter verteilt; in manchen Fällen läßt man es auch einfach an einer oder mehreren Stellen zufließen, bis der Inhalt davon bedeckt ist. Natürlich kann das Lösungsmittel, wo dies zweckmäßig erscheint, auch von unten zutreten und in der Beschickung hochsteigen. Nach Ablauf der besten empirisch ermittelten Laugedauer öffnet man das Ventil des Ablaufrohres und läßt die Lauge, meist nach Passieren weiterer Laugetanks sowie eines Klär- und Absetzbehälters, in die

Fällanlage fließen. Zum Schlusse muß mit Frischwasser ausgewaschen werden; dessen Menge soll nicht größer sein als dem Abgang an Wasser durch Verdunstung, Feuchtigkeitsgehalt der Abgänge und evtl. abgestoßene Endlaugen entspricht, falls nicht die Laugen auf Vitriol oder nach dem Ausfällen des Kupfers auf andere Salze verarbeitet werden. In allen anderen Fällen gehen sie nach dem Regenerieren des Lösungsmittels ganz oder zum Teil in den Betrieb zurück. Eine besondere Laugenreinigung findet meistens nur vor der elektrolitischen Fällung statt. Neuerdings entledigt man sich, wie bereits erwähnt, der sich allmählich ansammelnden Verunreinigungen dadurch, daß man ständig einen Teil der Endlaugen, nachdem sie besonders sorgfältig von ihrem Cu-Inhalt befreit wurden, abstößt.

Ist Rührlaugung notwendig, so bedient man sich dazu und zur Trennung von Lauge und Rückstand der im Kap. „Gold“ ausführlich beschriebenen Apparatur. Neuerdings findet dann zwecks Vereinfachung der Arbeit und Verbilligung der Einrichtung häufig eine Trennung von Lauge und Rückstand vor der Fällung nicht statt; das erzeugte Zementkupfer wird in diesem Falle durch naßmechanische Aufbereitung oder Flotation vom Rückstand geschieden; um bei der Flotation eine Oxydation von Zementkupfer zu vermeiden, leitet man gleichzeitig mit der Luft ein reduzierendes Gas ein.

Die Rückstände wandern, falls sie nur aus unlöslicher Gangart bestehen, auf die Halde. Enthalten sie noch wertvolle Metalle, was bei komplexen Erzen meist noch der Fall ist (falls sie nicht vor der Kupferlaugung entfernt wurden), sind sie einer (nassen oder trockenen) Weiterbehandlung zu unterwerfen.

Da es sich bei den nassen Prozessen wegen des geringen Gehaltes der Erze fast stets um die Bewältigung sehr großer Mengen handelt, müssen die Werke, wollen sie wirtschaftlich arbeiten, mit allen modernen Einrichtungen für den Massentransport (z. B. Transportbänder, Laufkräne mit Greifern, häufig auch Bagger) versehen sein, die vor allem zum schnellen Beschicken und Entleeren der Behälter und Haufen in Betracht kommen.

Die Einzelheiten der Verfahren richten sich durchaus nach den örtlichen Verhältnissen und sind in kaum zwei Werken gleich; auch werden sie oft geheimgehalten. Es war daher notwendig, sich im allgemeinen auf diese allgemeinen Bemerkungen zu beschränken und im folgenden einige Beispiele ausgeführter Anlagen zu bringen, aus denen man ersieht, wie gearbeitet werden kann. Daß es meist sehr verschiedene Wege gibt, die zum Ziele führen, beweist die übergroße Anzahl neuer und noch täglich auftauchender Vorschläge, von denen jedoch nur die interessantesten und am zweckmäßigsten erscheinenden erwähnt werden sollen. Die vielen Versuche, die noch laufend in fast allen Betrieben ausgeführt werden, welche sich mit nassen Prozessen befassen, beweisen ebenfalls, daß es sich bei diesen, mit wenigen Ausnahmen, um ein neues und sicher noch sehr ausbaufähiges Gebiet handelt.

1. Die Laugung oxydischer Materialien.

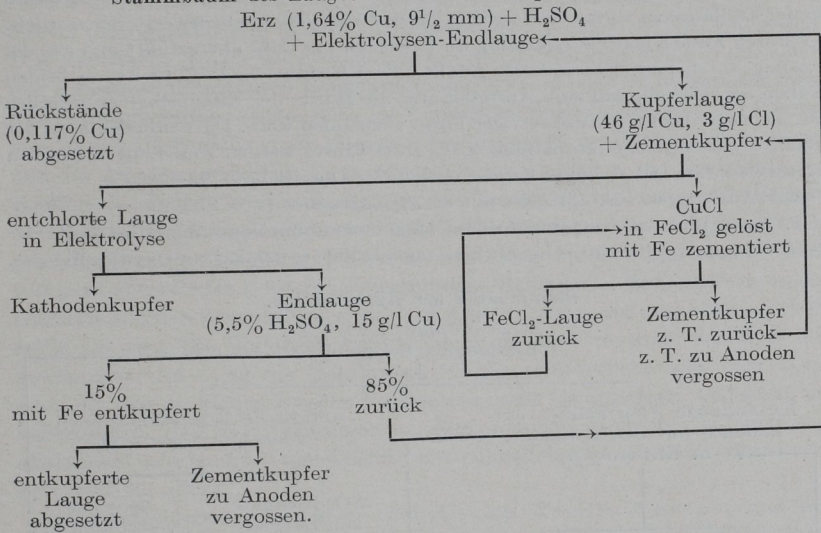
a) Die Gangart ist in verdünnter Schwefelsäure unlöslich.

Wie wir bereits hörten, verwendet man, wo dies irgend möglich ist, verdünnte Schwefelsäure, welche infolge ihrer Billigkeit und leichten Regenerier-

barkeit ein geradezu ideales Lösungsmittel ist. Vor allem dort, wo neben oxydischen auch sulfidische Erze zur Verfügung stehen, kann sie im eigenen Betrieb aus SO_2 hergestellt werden, sei es in besonderen Anlagen oder sei es, daß ihre Bildung unter dem Einfluß von Ferrisulfat während des Laugeprozesses erfolgt. Enthalten die Erze lösliches Eisen oder wird solches bei der Zementation der Laugen eingeführt, so kann daraus entstehendes bzw. erzeugtes Ferrisulfat wesentlich zur Unterstützung des Laugeprozesses beitragen; dies ist vor allem dann der Fall, wenn das Laugegut neben oxydischen Verbindungen noch CuS und Cu_2S in so geringen Mengen enthält, daß man es deshalb noch nicht als Mischertz bezeichnen und als solches behandeln kann.

Beispiele: 1. Die Anlage der Chile Copper Co. zu Chuquicamata in Chile, heute wohl das größte nach nassen Verfahren arbeitende Werk der Erde, verarbeitet

Stammbaum des Laugeverfahrens in Chuquicamata (Chile).



ein oxydisches Erz mit im Durchschnitt 1,64% Cu, das in Form von Brochantit, Chalkanthit, Atakamit und Cuprit vorhanden ist; Gangart: 67,5% SiO_2 , 13,4% Al_2O_3 , Rest NaCl , Fe_2O_3 usw. (Daneben kommen auch Sulfiderze in mit zunehmender Teufe steigender Menge vor.) Gewinnung der Erze im Tagebau, tägliche Förderung: 22000 sh.ts (= rd. 20000t).

Die Oxyderze werden auf 9 1/2 mm zerkleinert und mechanisch direkt 9 Laugebottichen zugeführt; diese messen je 46,00 × 33,60 m und sind 5,50 bis 6,00 m hoch, Inhalt 8300 bis 9275 cbm entsprechend 9000 bis 10000t; sie bestehen aus Eisenbeton mit einer Innenauskleidung aus einem Gemisch von 25 Tln. Asphalt und 75 Tln. Quarz- oder Granitmehl, die eine Erhitzung bis zu 50° aushalten kann. 10 cm über dem Boden befinden sich 2 Lattenroste, deren Zwischenraum mit Kokosfaserstoff ausgefüllt ist.

Dauer der Sickerlaugung 5 1/2 Tage: 1 Tag Füllen, 3 Tage Laugen, 1 Tag Waschen, 8 bis 10 Stunden Austragen der Rückstände durch Greifbagger. Zum Laugen dient entkupfelter Elektrolyt mit 5,5% freier H_2SO_4 , der zuerst in einen Behälter mit

vorgelaugtem, dann in einen solchen mit frischem Erz gepumpt wird. Menge des Washwassers 150 kg/t Erz, wovon 80 kg mit den Rückständen abgehen; Lauge-rückstände mit 0,117% Cu abgesetzt.

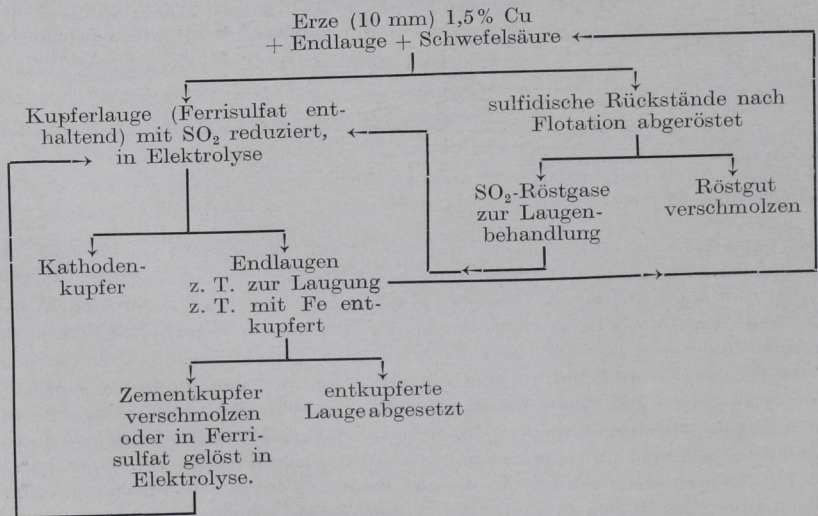
Die Lauge enthält neben 46 g/l Cu 3 g/l Cl_2 , welches in der Elektrolyse schädlich ist und daher vorher entfernt werden muß. Diese Entchlorung erfolgt gleichzeitig mit der Reduktion von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durch Verrühren mit Zementkupfer aus dem eigenen Betrieb, wobei 80% des Cl_2 als unlösliches CuCl ausfallen (Reduktion von CuCl_2 durch Cu; FeCl_2 setzt sich mit CuSO_4 zu CuCl , FeCl_3 und FeSO_4 um); man läßt den CuCl -Niederschlag absitzen, löst ihn in FeCl_2 -Lösung (Endlaugen vom Zementieren) und fällt das Cu durch Eisenschrott. Das erzeugte Zementkupfer wird zum Teil wieder zum Entchloren benutzt, der Rest (entsprechend 80% der ursprünglich an Cl_2 gebundenen Menge) wird auf Anoden vergossen.

Das Ausfällen des Cu aus der entchlorten Lauge erfolgt elektrolytisch mit unlöslichen Anoden, die aus 60% Cu, 25% Si, 8% Fe und 7% Verunreinigungen (Pb, Sn, Mn usw.) bestehen („Chilex“). Um eine Anhäufung von Verunreinigungen in der Endlauge zu vermeiden, werden laufend 15% davon abgezweigt, das restliche Cu durch Zusatz von FeCl_2 -Lösung im Überschuß in CuCl übergeführt und aus der Lösung durch met. Eisenschrott gefällt; die Überführung in CuCl hat in beiden Fällen den Vorteil, daß zum Ausfällen nur die Hälfte der Eisenmenge erforderlich ist, als wenn das Cu in zweiwertiger Form vorhanden wäre. Die restlichen 85% der Elektrolysenendlauge (enthaltend 5,5% freie Säure) werden zum Laugen frischen Gutes benutzt. Das erzeugte Kupfer enthält im Durchschnitt 99,96% Cu.

Das Ausbringen wird für 1924 mit 89,7% angegeben (s. a. S. 372).

2. Zu Ajo in Arizona, einem schon lange bekannten Vorkommen im Besitz der New Cornelia Copper Co., erbeutet man täglich 5000 ts gemischter Oxyd-Sulfiderze.

Stammbaum der Hütte zu Ajo.



Die Verarbeitung erfolgt derart, daß aus den auf 10 mm zerkleinerten Erzen zunächst die Oxydverbindungen herausgelaugt werden; den den sulfidischen Bestandteil enthaltenden Rückstand unterwirft man nach erfolgter Weiterzerkleinerung der Flotation und verarbeitet das Konzentrat auf trockenem Wege weiter.

Die Laugung erfolgt in 12 Behältern von je 5000 sh.t's Inhalt, wobei die Lauge nacheinander neun dieser Behälter passiert und sich so allmählich an Cu anreichert. Auch hier benutzt man Endlaugen von der elektrolytischen Abscheidung des Cu, denen noch besonders H_2SO_4 zugesetzt wird. Sie enthalten $Fe_2(SO_4)_3$ (aus dem Eisengehalt des Erzes rührend), welches die Laugung wirksam unterstützt, vor Eintritt in die Elektrolyse aber reduziert werden muß. Die Reduktion erfolgt hier durch SO_2 , welche die vier Wedgeöfen liefern, in denen die Sulfiderze abgeröstet werden.

Auch hier hält man den Gehalt der Laugen an Verunreinigungen dadurch auf konstanter Höhe, daß man ständig einen Teil davon (nach Ausfällen des noch darin enthaltenen Cu durch met. Fe) abstößt; das so erzeugte Zementkupfer wird verschmolzen oder gelangt nach Auflösung durch Ferrisulfat in die Elektrolyse zurück.

Das Ausbringen an Kupfer wird mit 12 kg/t als gerade noch für ein derartiges Verfahren lohnend bezeichnet (s. a. S. 371).

Bei dem Verfahren der Laugung der Oxyderze mit Schwefelsäure verbleiben etwa vorhandene Edelmetalle unverändert im Rückstand und werden in diesem preisgegeben, will man ihn nicht auf Gold und Silber weiterverarbeiten. Dies verursacht jedoch bei Anwendung der gewöhnlichen Methoden der Gold- und Silbergewinnung durch Laugen mit Alkalicyanid oder Amalgamieren insofern Schwierigkeiten, als der noch im Rückstand verbleibende Rest an Kupfer eine unverhältnismäßig große Menge an Lösungsmittel benötigt und die Laugen und das Amalgam verdirbt. Es wurde daher vorgeschlagen, die Ausfällung des Kupfers durch met. Fe ohne vorhergehende Trennung von Lauge und Gangart vorzunehmen und das gewonnene Gemisch von Zementkupfer und Gangart anschließend an die Ausfällung der naßmechanischen Aufbereitung oder der Flotation zu unterwerfen („leaching-precipitation-flotation“). Man erhält dann ein edelmetallreiches Zementkupfer, das auf Anoden vergossen und elektrolytisch raffiniert wird. Die Verfahren sind nur dann anwendbar, wenn der Wert des gewonnenen Au + Ag die Mehrkosten für die erforderliche sehr feine Ausmahlung und die elektrolytische Raffination mehr als aufwiegt. Außerdem ist anzunehmen, daß das Ausbringen an Edelmetallen durch die Aufbereitung allein nicht sehr hoch ist. Glücklicherweise sind edelmetallreiche Oxyderze verhältnismäßig selten.

Die vorgeschlagenen Verfahren sind das von Neville & Soanes und der Websterprozeß. Bei ersterem wird das Erz vor der Laugung im Pachucatum (s. S. 32) fein gemahlen; die Laugung erfolgt unter Erhitzung auf 70° unter gleichzeitiger Ausfällung des Cu durch met. Eisen. Webster führt die Fällung erst nach beendigter Laugung aus. Die angewandte Apparatur hat viel Ähnlichkeit mit der der Cyanlaugung.

Anstatt Schwefelsäure als solcher kann man nach einem Patent von Guenther und einem ähnlichen Verfahren von Ewans, Schader & Marquis saures Natriumsulfat verwenden, ein unter Umständen sehr billig zur Verfügung stehendes Abfallprodukt der Sprengstoffindustrie, dessen hydrolysierte Lösung man sich als ein Gemenge von Na_2SO_4 und H_2SO_4 (im Verhältnis von ca. 68:28) vorstellen kann und in dem die H_2SO_4 sich so verhält, als ob sie frei vorhanden wäre. Der Gehalt an Na_2SO_4 hat dabei die günstige Wirkung, die Lösung von Fe und Al_2O_3 zu verhindern.

Auch eine direkte Verwendung von SO_2 -Gas ist zeitweilig bei der Gernet Copper Co. versucht worden: Das mit Wasser zu einem Brei angerührte gemahlene

Erz wurde in geschlossenen geneigten Rinnen einem Strom von Röstgas entgegengeführt. Die Ausfällung des als Sulfid in Lösung gegangenen Cu erfolgte durch Kochen, met. Fe, Elektrolyse oder (nach Christensen) durch met. Cu oder Cu_2O (als schwefligsaures Kupferoxyduloxyd). Ein großer Nachteil dieser Methode ist die geringe Löslichkeit des erzeugten CuSO_3 .

Wo Schwefelsäure sehr teuer ist, empfiehlt sich unter Umständen die Anwendung saurer Ferrisalzlösungen allein, die aus Ferrosalzlösungen billig herzustellen sind und daher meistens überhaupt keine Beschaffungskosten verursachen (s. S. 337).

b) Die Gangart ist in verdünnter Schwefelsäure löslich.

1. Stehen gleichzeitig Schwefelerze (vor allem Pyrit) zur Verfügung, so kann man durch sulfatisierendes Rösten (s. d. S. 354) zusammen mit solchen den Cu-Gehalt des oxydischen Materials in wasserlösliche Form überführen, und zwar in sehr weitgehendem Maße, wenn man das Gut vor Einsatz in den Röstofen mit den FeSO_4 -haltigen Endlaugen von der Ausfällung des Cu durch Fe anfeuchtet. Die Laugung erfolgt in diesem Falle mit Wasser allein. Natürlich ist infolge der unvollständigen Überführung des Cu in Sulfat das Ausbringen nicht überwältigend, indessen kann es trotzdem unter Berücksichtigung aller übrigen Umstände befriedigen (z. B. bei der Shannon Copper Co. 72,6 bis 82,2%).

2. Die Ammoniaklaugung. Der Vorschlag, Ammoniak oder ammoniakalische Ammoncarbonatlösungen zur Laugung sehr kalkreicher oxydischer Kupfererze zu verwenden, ist schon in früheren Jahren gemacht worden, doch wurden diesbezügliche Versuche stets wieder aufgegeben, bis es neuerdings gelang, durch Verwendung vollkommen dichter Apparate das zu kostspieligen Verlusten führende und für die Arbeiter äußerst lästige Austreten von NH_3 -Dämpfen zu verhindern; ferner erkannte man, daß die ebenfalls zu großen NH_3 -Verlusten führende Absorption dieses Gases durch die feinsten Beschickungsteilchen sich durch entsprechende Verminderung der NH_3 -Konzentration im Lösungsmittel vermeiden läßt, da sie dieser proportional ist und bei sehr verdünnten Lösungen (von 2% freiem NH_3 an abwärts) und Fehlen von Schlamm vernachlässigt werden kann. Eine reine Apparatefrage ist ferner die Vermeidung der durch vorzeitiges Ausfallen von Kupfer beim Abdestillieren des NH_3 entstehenden Verstopfungen der Rohrleitungen.

Als bestes Laugemittel hat sich eine stark verdünnte Ammoniumcarbonatlösung herausgestellt, die 50 bis 75% freies NH_3 enthält, dessen Menge sich nach der vorliegenden Cu-Verbindung richtet; auch auf Röstgut kann das Verfahren angewandt werden, doch ist die Lösungsfähigkeit für bei hoher Temperatur erzeugtes CuO relativ gering. Bei solchem und das Cu als Silicat enthaltendem Material empfiehlt sich daher eine vorhergehende Reduktion bei 300 bis 400°, wie sie neuerdings in großen Trommelöfen durch Generatorgas nach dem „Metals Production Process“ in Bwana M'Kubwa (Nord-Rhodesien) erfolgt. Günstig (wenn auch nicht erforderlich) soll die Anwendung eines Druckes von 3 bis 4 at bei der Laugung sein; ferner wirkt die Anwesenheit von Sauerstoff im Lösungsmittel auf die Lösung beschleunigend, wobei intermediär gebildetes Cupriammoniumcarbonat als Sauerstoffüberträger wirkt.

Nach einem Patent der Ges. f. Kohletechnik, Dortmund, soll es so auch möglich sein, CuS in Lösung zu bringen.

Beispiele: Die Anlage der Kennecott Copper Co. zu Kennecott, Alaska, verarbeitet monatlich 1800 ts eines Kalkerzes mit 1,1% Cu. Um die Menge der ständig zirkulierenden Flüssigkeit möglichst zu beschränken, erfolgt hier das Auswaschen mit Wasserdampf. Der NH₃-Verbrauch wird mit 0,25 kg/t Erz, das Kupferausbringen mit 82% angegeben. Einzelheiten der Apparatur werden geheimgehalten.

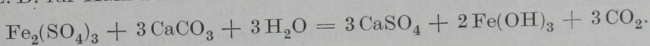
Die von Benedict eingerichtete Anlage der Calumet & Hecla Mg. Co. zu Lake Linden, Mich., verarbeitet monatlich 2000 ts eines nur gediegen Cu enthaltenden Erzes, dessen bei der Aufbereitung fallende Sande 0,4 bis 0,7% Cu enthalten. Um das met. Cu in Lösung zu bringen, wird in den Laugen durch Einblasen von Luft Cupriammoniumcarbonat erzeugt. Sickerlaugung. Ausfällen durch Einleiten von Dampf im Vakuumapparat, wobei NH₃ und CO₂ abdestillieren, NH₃ fast restlos wiedergewonnen wird. Gehalt der Lauge vor der Destillation: 35 g/l Cu, 35 g/l NH₃, 30 g/l CO₂; der regenerierten Lauge (wird noch verdünnt): 150 g/l NH₃, 130 g/l CO₂, kein Cu. Dampfverbrauch ca. 500 kg je cbm behandelte Lösung. Das Kupfer fällt in der Hauptsache als Cu₂O, daneben als CuO, Cu(OH)₂ und basisches CuCO₃ aus, wobei letztere Verbindung wegen starker Neigung zu Krustenbildung sehr unangenehm ist. Das erzeugte Zementkupfer enthält 75,5 bis 82,5% Cu, die Abgänge 0,103 bis 0,187% Cu. Ausbringen an Kupfer (1923) 79,7%.

Ernstliche Störungen kamen nur im Anfang vor, bis sich herausstellte, daß die Filtertücher der Laugebehälter dicht mit CaCO₃ imprägniert waren, das seither mit HCl entfernt wird.

Nach dem Verfahren von Schmidt & Desgraz dient als Lösungsmittel eine Lösung von 1 Tl. Ammoniumcarbonat auf 4 Tle. Wasser unter Zusatz von wenig NH₃. Aus der gesättigten Kupferlösung erhält man durch Eindampfen im Vakuum bei 45° festes Kupferammoniumcarbonat (CuCO₃ · NH₃), das in geschlossener Apparatur bei über 200° durch Wasser-, Generator- oder Leuchtgas zu met. Cu unter Rückgewinnung von (NH₄)₂CO₃ reduziert wird.

3) Schließlich sei hier noch die Behandlung mit SO₂ erwähnt, die versuchsweise bei der Nevada Douglas Copper Co. eingeführt ist (Verfahren von Westby). Die Erze, die neben 4,3% Cu viel säurelösliche Gangart enthalten, werden dort auf 2¹/₂ cm zerkleinert und mit Wasser angerührt in „Absorptionsgefäßen“, deren Konstruktion nicht näher erläutert wird (unter Druck?), mit aus Wedgeöfen stammenden Röstgasen behandelt. Die SO₂-Konzentration soll dabei bezüglich des Ausbringens keine Rolle spielen, wohl aber die Einwirkungsdauer, die wieder von der Korngröße abhängig ist; für Schlamm benötigt man eine solche von 1/2 bis 4 Std., für Grobkorn 10 bis 30 Tage. Das Ausfällen des Cu erfolgt durch met. Eisen, nachdem die Laugen mehrmals repetiert wurden. Das Ausbringen wird mit 98% des in SO₂ löslichen, 84% des gesamten Cu angegeben.

Die von mancher Seite empfohlene Behandlung mit Ferrisalzlösungen erscheint schon aus dem Grunde nicht sehr zweckmäßig, weil diese ein großes Lösungsvermögen z. B. für Kalk besitzen:



Das in großen Mengen erzeugte Hydroxyd ist, da es meist kolloidal ausfällt, eine höchst unangenehme Beigabe; andererseits steht ja durch Oxydation von FeSO₄ erzeugtes Fe₂(SO₄)₃ in fast unbegrenzter Menge zur Verfügung.

2. Die Laugung sulfidischer Materialien.

a) Ohne Vorbehandlung.

Als Lösungsmittel kommen hier nur solche in Betracht, die Sauerstoff abgeben oder übertragen, also in erster Linie Ferri- und Cuprisalzlösungen. Die Erze dürfen nur CuS und Cu_2S , nicht aber Cu-Fe -Doppelsulfide, wie Kupferkies oder Bornit, enthalten, da solche nicht gelöst werden; auf diese, erst durch Thomas (Diss. Aachen) aufgeklärte Tatsache sind viele frühere und vordem unerklärliche Mißerfolge zurückzuführen.

1. Lösungsmittel: Ferrisulfat.

Die direkte Anwendung als Lösungsmittel ist neu; wahrscheinlich war die unangenehme, in neutraler Lösung in Berührung mit Luft entstehende Bildung basischer, wasserunlöslicher, kolloidaler Salze seiner Einführung bisher hinderlich.

Nach einem von van Arsdale bei der Inspiration Consolidated Copper Co. zu Los Angeles eingeführten Verfahren, das auch auf Mischerze anwendbar ist, werden die auf 3 Maschen je lfd. Zoll zerkleinerten Erze (auch Konzentrate) durch eine Ferrisulfat, Kupfersulfat und freie Schwefelsäure enthaltende Lösung im Gegenstrom unter Erwärmung gelaugt; dabei soll der $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Gehalt 0,4 bis 1,0% betragen und 1,5% nicht überschreiten, wahrscheinlich, um einen die Wiederauflösung von Cu bei der Elektrolyse oder zu starken Fe-Verbrauch bei der Zementation bewirkenden Überschuß in der Lauge zu verhindern. Um bei starkem Eisen-gehalt eine Bildung schädlicher Ferrisulfatmengen zu verhindern, verwendet man beim Elektrolysieren Bleianoden, welche FeSO_4 langsamer oxydieren, als die sonst häufig benutzten Graphitanoden. Stromdichte: 75 bis 160 Amp./qm, Temperatur 40 bis 45°.

In größtem Maßstabe dient Ferrisulfat heute noch bei der Haufenlaugung (engl. heap leaching) als Lösungsmittel. Sie beruht auf der Bildung von Ferrisulfat durch Verwitterung des in den Erzen enthaltenen Pyrites, welche durch künstliche Berieselung und Anwesenheit von CuSO_4 (s. Anm. I, S. 338) begünstigt wird. Da die unter der Bezeichnung „Verwitterung“ zusammengefaßten Vorgänge (s. S. 338) bei niedriger Temperatur zum Stillstand kommen oder so langsam verlaufen, daß sie nicht mehr in Betracht kommen, so ist das Verfahren auf heiße Gegenden beschränkt; es wird schon seit langem auf die das Cu als Cu_2S enthaltenden spanischen Pyrite (Rio Tinto, Huelva, Aznalcollar), neuerdings in zunehmendem Maße auf bisher wegen ihres niedrigen Cu-Gehaltes nicht verarbeitungswürdige Erze in Australien (Wallaroo and Moonta) und Arizona (Bisbee) angewandt. Sein Hauptvorteil besteht in den außerordentlich geringen Kosten, welche die Verarbeitung von Erzen noch zulassen, für die wegen ihres niedrigen Cu-Gehaltes andere Methoden zu teuer sind; eine Zerkleinerung ist nach den neuesten Feststellungen dann nicht nötig, wenn auf Zeit keine Rücksicht zu nehmen ist (es können Stücke von bis 30 cm Durchmesser verarbeitet werden); Brennstoff wird nicht gebraucht; die Anwesenheit oxydischer Cu-Verbindungen schadet nichts, da sie ja durch Ferrisulfat ebenfalls gelöst werden. Ein weiterer Vorteil ist die Vermeidung der Verbrennung des nicht verwitterten Schwefels, so daß die entkupferten Rückstände noch auf Schwefel-

säure verarbeitet werden können. Die Nachteile bestehen in der Beschränkung auf warme Gegenden und auf CuS- und Cu₂S-haltige Erze, so daß die Hauptvorkommen an Schwefelerzen, in denen ja das Cu als Kupferkies enthalten ist, dafür nicht in Betracht kommen; ferner in der langen Zeit (bis zu 5 Jahre), die zur Beendigung des Prozesses erforderlich ist, sowie, im Zusammenhang damit, in dem großen Platzbedarf für die Haufen; beides spielt jedoch bei Vorhandensein geeigneter Erze keine bedeutende Rolle, da das Anlagekapital minimal ist und in der Nähe der Bergwerke meist Platz genug zur Verfügung steht, andererseits in den meist vollständig öden und weitab von allem Verkehr liegenden Gegenden, die hier in Betracht kommen, Brennstoff oft nur mit großen Kosten beschafft werden kann. Die durch Versickerung entstehenden oft recht hohen Verluste lassen sich durch geeignete Behandlung des Untergrundes weitgehend vermindern, so daß man ein Ausbringen von bis zu 90% und darüber erzielen kann.

Beispiel: Rio Tinto.

Das das Cu (3%) ausschließlich als Cu₂S enthaltende, im übrigen in der Hauptsache aus Pyrit bestehende Erz wird in Haufen von je 100 000 sh. ts Inhalt, 9 m Höhe, nach Zerkleinerung auf 50 bis 75 mm aufgeschichtet. Als Unterlage wählt man einen schwach geneigten Abhang; er muß vor Beginn der Arbeit, um Versickerungsverluste zu vermeiden, möglichst festgestampft werden und erhält ein System von Längs- und Querkanälen (60 cm tief, 30 bis 40 cm breit), welche das Abfließen der Laugen in einen gemeinsamen Sammelbehälter gestatten. Auch innerhalb des Haufens sind Kanäle zur Zuführung der zur Oxydation erforderlichen Luft vorgesehen. Die Oberfläche des Haufens wird mit Erzklein abgedeckt und erhält ein System von Verteilungsrinnen, das eine gleichmäßige Verteilung des aufgegebenen Wassers ermöglicht.

Der fertige Haufen wird nun laufend mit Wasser, am besten Grubenwasser, und Endlaugen von der Ausfällung des Cu berieselt, und es setzt bald der Verwitterungsprozeß unter erheblicher Temperatursteigerung (bis zu 80 bis 85°) ein. Die günstigste Temperatur liegt bei 38°, da darunter der Prozeß zu langsam verläuft, darüber infolge der Entwicklung von Wasserdampf der Luftzutritt erschwert wird; ein Anbrennen des Haufens ist unter allen Umständen zu vermeiden. Die Regulierung der Temperatur geschieht durch Änderung der Luftzufuhr durch die Luftkanäle. Nach je 1 Jahr werden die Rinne des Berieselungssystems der Oberfläche verlegt, so daß sie in die ursprünglichen Zwischenräume zu liegen kommen und umgekehrt.

Die Hauptmenge des Kupfers wird so in den ersten Monaten gewonnen, der Rest bis auf 0,3% und darunter innerhalb 2 Jahren. Die Laugen bestehen aus einer neutralen Lösung von CuSO₄ und FeSO₄ und werden zum Zwecke der Ausfällung durch lange Rinne geleitet, in denen Barren von Gußeisen liegen; um den Eisenverbrauch zu vermindern, wird etwa noch vorhandenes Ferrisulfat vorher durch Hindurchleiten der Laugen durch Pyritfilter reduziert.

Die Rückstände bestehen aus fast reinem Pyrit mit 49 bis 50% S, zum Teil in elementarer Form; sie werden an Schwefelsäurefabriken verkauft und aus den dort erzeugten „Kiesabbränden“ mit angereichertem Cu-Inhalt gewinnt man schließlich den Rest des Cu durch chlorierende Röstung (s. d. S. 359).

Eine andere hierhergehörige Methode, welche ebenfalls in steigendem Maße unter besonderen Verhältnissen in Aufnahme kommt, ist die Laugung in situ (engl. underground leaching). Sie geht zurück auf die älteste überhaupt

bekannte Gewinnung von Kupfer auf nassem Wege, nämlich aus natürlichen Grubenwässern, aus denen es schon lange durch Eisen gefällt wurde, anfangs, um die Pumpeneinrichtungen usw. vor Zerstörung zu schützen, später auch, um die darin enthaltenen geringen Cu-Mengen zu gewinnen. Dagegen ist die Idee, in alte verfallene, nicht mehr abbauwürdige Grubenbauten Wasser einlaufen zu lassen oder einzupumpen, neu und wurde wohl zuerst in Aznalcollar bei einer der Sevilla Sulphur & Copper Co. gehörigen Grube ausgeführt, später auch in den Vereinigten Staaten (Bingham, Cananea, Kimberley in Arizona u. a.).

Wichtig ist auch hier eine gewisse Mindesttemperatur des verwandten Wassers und die Möglichkeit genügenden Luftzutrittes zu den durchfeuchteten Lagerstätten, weshalb die Anwendung ebenfalls auf warme Gegenden und ferner auf alte Grubenbaue oder stark zerklüftete Erzvorkommen beschränkt ist. Die Vorgänge sind denen der Haufenlaugung gleich; die Vorteile dieser gegenüber bestehen in dem Fortfall der Herstellungskosten für die Haufen und unter Umständen der Pumarbeit für das Wasser, da man in besonders günstig gelagerten Fällen Tagewässer zu einem hoch gelegenen Mundloch einführen und die Laugen durch einen tiefer gelegenen Stollen abführen kann. Ein Nachteil ist die Unmöglichkeit einer Kontrolle oder Beeinflussung des Prozesses außer durch den sehr günstig wirkenden Zusatz an Endlaugen von der Eisenfällung.

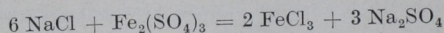
Die Fällung des Kupfers erfolgt auch hier durch met. Eisen, neuerdings unter gleichzeitigem Einblasen von Luft in die Laugen, um eine ständige Lösung des niedergeschlagenen Kupfers zu bewirken.

Beispiele: Bingham (Ohio Copper Co.): Cu-Gehalt des Erzes 21½%; das in die zusammengebrochene Grube eingeführte Wasser fließt nach 48 Stunden durch einen tieferen Stollen mit 0,23% Cu wieder ab. Das durch entzinnte Blechabfälle oder Eisenschwamm ausgefällte Zementkupfer ist sehr rein (90% Cu). Die Endlaugen gehen zum Teil wieder zurück. Erzeugung 1924 ca. 450 sh.ts monatlich.

Cananea (Cananea Copper Co.): Die vor der Fällung 0,365% Cu enthaltende Lauge wird durch Fe auf 0,0045% entarmt; die Endlaugen wandern zum Teil zurück, zum Teil werden sie zur Vermeidung der Anhäufung lästiger Verunreinigungen abgestoßen. Eisenverbrauch: 1,2 kg je kg Cu; das erzeugte Zementkupfer enthält 85% Cu, 5% Fe. Wirkungsgrad, soweit möglich, zu rd. 80% ermittelt. Erzeugung 1925 rd. 900 sh.ts.

2. Lösungsmittel: Eisenchlorid. Hierher gehört der Dötschprozeß, der vor Einführung der Haufenlaugung und vor der Verdrängung durch diese in Rio Tinto angewandt wurde; ob er heute noch irgendwo ausgeführt wird, ist nicht bekannt.

Als Lösungsmittel dient FeCl_3 , das aus Ferrisulfat und Seesalz in Lösung nach der Reaktion



gewonnen wird. Seine Regenerierung erfolgt durch Chlorgas, das mit den FeCl_2 -haltigen Endlaugen von der Ausfällung berieselte, mit Koks ausgesetzte Türme passiert. Erzeugung von Chlor durch Erhitzen eines Gemisches von Eisenvitriol und Kochsalz im Flammofen.

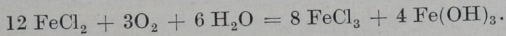
Ausführung der Laugung ebenfalls in mit Luftkanälen versehenen Haufen von $15 \times 15 \times 4$ m; dem Erz wird 1% eines Gemisches von Ferrisulfat und Kochsalz zu gleichen Teilen beigemischt, der fertige Haufen teils mit unveränderten, teils mit regenerierten Endlaugen getränkt.

Die Rückstände waren reicher als die von der Haufenlaugung (0,48% Cu) und wurden ebenfalls auf Schwefelsäure verarbeitet, wobei der noch verbliebene Rest an Cu durch Verflüchtigung verloren ging. Ausbringen nach 4 Monaten 50%, nach 2 Jahren ca. 80%.

Ähnlich ist das bisherige Verfahren der Stadtberger Hütte zu Nd.-Marsberg in Westfalen, das gleichzeitig ein Beispiel für die Verarbeitung eines Misch-erzes bildet. Dieses ist ein Kieselschiefer, in dem das Cu als Buntkupfer, Cu_2S , CuSO_4 und Carbonat auftritt, mit 1,4 bis 1,5% Cu, 25 g/t Ag, 74,3% SiO_2 , 10,9% Al_2O_3 , 2,2% Fe, Rest CaO, S, SO_3 , P_2O_5 , CO_2 usw. Es wurde auf 1,5 bis 2,0 cm zerkleinert und in 2 Stufen gelaugt, wobei man zuerst den oxydischen Teil durch FeCl_2 und HCl, darauf die Sulfide durch FeCl_3 löste.

Erste Laugung: Erfolgte in viereckigen, in die Erde eingegrabenen, außen durch säurefesten Ton abgedichteten Holzbehältern von 100 t Inhalt; 15 cm vom Boden entfernt befand sich ein Filterrost, auf den die Erzschiebt 90 bis 100 cm hoch aufgeschichtet wurde. Lösungsmittel: FeCl_2 -haltige Endlaug von der Eisenfällung mit einem Zusatz von 1,0% des Erzes an HCl und 200 g/l NaCl (zur Lösung des gebildeten AgCl); die unten ablaufende Lauge ging ständig wieder zurück; Laugedauer 3 Tage. Da infolge des ungenügenden Luftzutrittes nur eine sehr geringe Oxydation des FeCl_2 stattfand, lösten sich fast nur die säure- und wasserlöslichen Bestandteile, außerdem das Ag, so daß man eine ein Ag-haltiges Zementkupfer liefernde Lauge erhielt. Ein Auswaschen fand nicht statt.

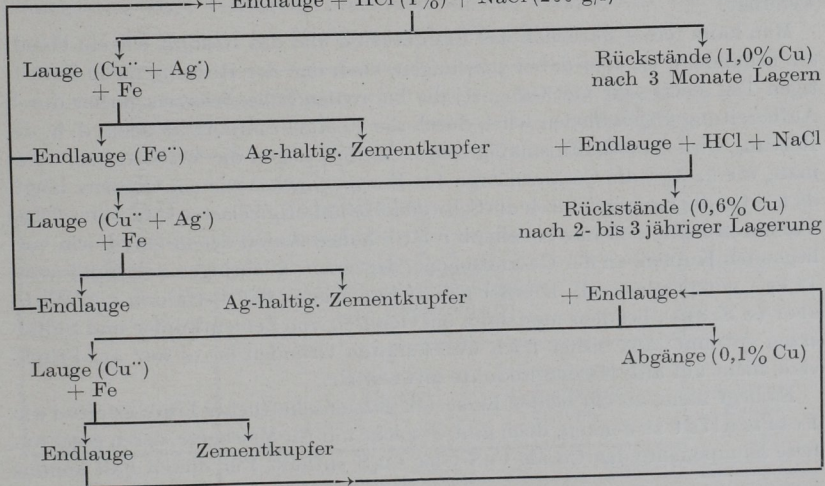
Zweite Laugung: Die Rückstände der 1. Laugung mit noch 1,0% Cu wurden herausgeholt und ungewaschen feucht 3 Monate im Freien gelagert; hierbei fand eine Oxydation des anhaftenden FeCl_2 statt:



Stammbaum des bisherigen Verfahrens der Stadtberger Hütte¹⁾.

Erze mit 1,4 bis 1,5% Cu auf 1,5 bis 2,0 cm zerkleinert

→ + Endlaug + HCl (1%) + NaCl (200 g/l)



¹⁾ Die Angaben verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Direktion dieses Werkes.

Die später zugesetzte HCl löste das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ auf, so daß schließlich alles in FeCl_3 verwandelt wurde, das Cu_2S zu lösen vermag. Die Laugung erfolgte in Behältern derselben Bauart unter Zusatz von Endlaugen, NaCl und HCl. Auch diese Lauge lieferte bei der Behandlung mit Fe ein Ag-haltiges Zementkupfer. Nach dem Auswaschen gelangten die Rückstände, die noch 0,6% Cu enthielten, auf die Halde, wo der Rest des Cu nach 2- bis 3-jähriger Lagerung durch nochmalige Berieselung mit Endlaugen gewonnen wurde; die sich hierbei ergebenden Laugen sammelten sich auf dem säurefesten Boden an und gelangten ebenfalls in die Fällanlage, wo Abscheidung des Cu durch Fe erfolgte. Fe-Verbrauch: 127% des gefällten Cu. Das Verfahren ist infolge Zunahme der Sulfiderze heute wieder aufgegeben.

3. Lösungsmittel Kupferchlorid. Hierher gehört der inzwischen wieder abgeschaffte Hoepfnerprozeß, bei dem Cu_2S -haltige Erze in rotierenden Trommeln mit heißer CuCl_2 -Lösung behandelt wurden; um das gebildete CuCl in Lösung zu halten, wurde NaCl oder CaCl_2 zugesetzt. Das Verfahren sollte den Vorteil bieten, das Cu in einwertiger Form zu lösen, um es daraus nach einem besonders ausgearbeiteten Elektrolysierv erfahren (s. S. 371) mit gegenüber dem zweiwertig gelösten nur halber Strommenge zu gewinnen. Abgesehen von der umständlichen Elektrolyseneinrichtung (mit Diaphragma) konnte der Prozeß sich auch wegen der schlechten Löslichkeit des Cu_2S in CuCl_2 nicht halten.

Die Verarbeitung von Mischerzen.

Sie bietet insofern gewisse Schwierigkeiten, als wohl die Sulfid-, nicht aber die Oxyderze der Aufbereitung zugänglich sind, d. h. bei der Aufbereitung gehen die Oxydverbindungen mit der Gangart. Die Schwierigkeit läßt sich einigermaßen beheben, wenn man der aufgeschlämmten Erztrübe etwas Alkalisulfid zusetzt, wodurch die Oxydteilchen mit einer hauchdünnen Sulfidhaut überzogen werden und sich nun bei der Aufbereitung wie Sulfide verhalten¹⁾; das Verfahren ist jedoch auf Erze, die das Cu als Silicat enthalten, nicht anwendbar.

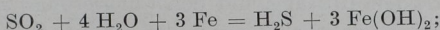
Man kann ferner natürlich das Erz abrösten und das Röstgut wie ein Oxyderz behandeln, ist aber dabei gezwungen, auch den der Röstung nicht bedürftigen Teil sowie sehr viel Gangart, die bei reinen Schwefelerzen vorher durch Aufbereitung abgeschieden wird, durch die Röstöfen mitzuschleppen, d. h. die Röstung wird unverhältnismäßig teuer. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man, wie in Ajo, die Gesamtmenge des Erzes zunächst wie ein Oxyderz laugt, da hierbei die Laugerei durch die Schwefelerze unnötig belastet wird; ein solches Verfahren lohnt sich nur bei einem relativ hohen Anteil des in Oxydform vorliegenden Kupfers an der Gesamtmenge, der einem Ausbringen von mindestens 12 kg/t entsprechen soll. Hierher gehört ferner auch das Verfahren von Webster (s. S. 345), bei dem man dann ein Gemisch von Zementkupfer und Sulfiderzen gewinnt; aus bisher noch unbekanntem Gründen ist es nur auf Frischerze, nicht auf alte Haldenprodukte anwendbar.

Es liegt nahe, an ein beiden Erzsorten gemeinschaftliches Lösungsmittel wie Ferrisulfat zu denken, doch gibt es solche nur für Mischerze, deren geschwefelte Komponente das Cu als CuS oder Cu_2S enthält. Für diesen Fall kommt

¹⁾ Eine ähnliche Wirkung erzielt man durch Überführung des Cu in Kupferacetylid durch Behandlung mit Acetylen.

außer dem obenerwähnten von van Arsdale (Laugung mit Ferrisulfat) vielleicht das kombinierte Ferrisulfat-Säure-Verfahren von van Barneveld in Betracht, das in fast derselben Ausführung auch von Pechey für australische Verhältnisse vorgeschlagen wird:

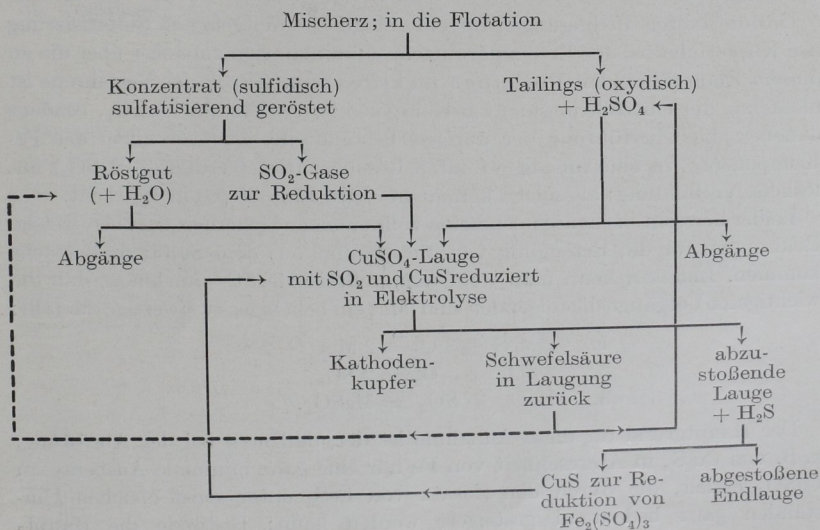
Das feingemahlene Erz wird zur Erzeugung von Ferrisulfat und Schwefelsäure in einer Mischtrommel mit FeSO_4 -haltigen Endlaugen unter Einleiten eines Gemisches von Luft und Röstgas (entsprechend 2% SO_2) behandelt; zur Beschleunigung der Umsetzungen wird auf 50° erhitzt. Direkt anschließend an die Laugung erfolgt ohne Trennung von Lauge und Rückstand Fällung durch Eisen und Aufbereitung des gewonnenen Gemisches von Zementkupfer und Gangart; ein SO_2 -Überschuß in der Trübe ist nur günstig, da er in Berührung mit Fe zur Bildung von H_2S führt nach der Gleichung:



das gebildete H_2S überzieht das Zementkupfer mit einer dünnen Haut von CuS , wodurch dessen Abscheidung durch Flotation begünstigt wird; auch für die elektrolytische Fällung ist, falls eine solche erfolgt, ein Gehalt an SO_2 günstig, das als Depolarisator wirkt und die Bildung von Ferrisulfat während der Elektrolyse verhindert.

Eine andere Methode, die bereits S. 351 beschrieben wurde, ist die der Stadtberger Hütte mit getrennter Laugung des oxydischen und des geschwefelten Bestandteiles hintereinander, wobei besondere Rücksicht auf die Gewinnung des Silbers genommen ist. Schließlich mag hier noch ein speziell für Mischerze ausgearbeitetes Verfahren von Greenawalt Erwähnung finden, da es anscheinend auf großer theoretischer und praktischer Sachkenntnis beruht und sich im Betrieb gut bewährt haben soll. Es ist außerdem, wie aus einer Unzahl von Patenten hervorgeht, sehr variationsfähig und kann sich der jeweiligen Natur des Erzes gut anpassen. Seine Anwendung bietet vor allem dort Vorteile, wo Schwefelsäure teuer ist.

Stammbaum eines Verfahrens von Greenawalt zur Verarbeitung von Mischerzen.



Die Mischerze werden zunächst der Flotation unterworfen und die Sulfide in Form einer relativ geringen Menge reicher Konzentrate von der den oxydischen Teil enthaltenden Gangart (den „tailings“) getrennt. Man röstet sie in Wedgeöfen sehr sorgfältig sulfatisierend und zieht den Cu-Inhalt des Röstgutes mit Wasser (oder verdünnter Schwefelsäure) aus; die CuSO_4 -Lauge wird mit der vom Behandeln der Oxyde gewonnenen vereinigt, durch SO_2 aus den Röstöfen und CuS nach dem oben S. 339 erwähnten Verfahren reduziert und elektrolysiert. Die dabei erzeugte Schwefelsäure dient zum Laugen der oxydischen Tailings (vgl. Stammbaum S. 353).

b) Die Laugung sulfidischer Materialien nach Vorbehandlung.

Zu den Methoden der Vorbehandlung gehört außer der bereits erwähnten sulfatisierenden Röstung und den Chlorierungsmethoden auch das (oxydierende) Totrösten; da hierbei jedoch der gesamte Schwefelinhalt, soweit die erzeugte SO_2 nicht auf die eine oder andere Weise für die Laugung nutzbar gemacht wird, verlorengeht, bzw. es bedeutend einfacher ist, CuSO_4 direkt bei der Röstung und nicht erst auf dem Umweg über H_2SO_4 zu erzeugen, da ferner das beim Totrösten fallende CuO relativ schwer löslich ist, so sieht man heute allgemein von diesem immerhin möglichen Wege ab, der höchstens auf sehr As- und Sb-reiche Erze anzuwenden ist, die kaum mehr die Bezeichnung „Kupfererze“ verdienen.

α) Das sulfatisierende Rösten. Es ist dort anzuwenden, wo direkte Laugung infolge der Anwesenheit von Cu-Fe-Doppelsulfiden nicht möglich ist, ferner, wie bereits erwähnt (S. 346), wenn eine Behandlung des Erzes mit Schwefelsäure oder Ferrisalzen wegen der Anwesenheit löslicher Gangart untunlich erscheint; dieser seltene Sonderfall, in dem die Sulfatisierung ganz besonders sorgfältig vorzunehmen ist und die anschließende Laugung durch Wasser allein zu erfolgen hat, soll im folgenden nicht weiter berücksichtigt werden.

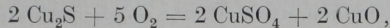
Um die besten Bedingungen für eine möglichst weitgehende Sulfatisierung des Kupferinhaltes der Erze zu ermitteln, muß man sich zunächst über die zu diesem Ende führenden Vorgänge im klaren sein. Zweck des Verfahrens ist nicht nur die Überführung der Cu-Komponente des Erzes in CuSO_4 , sondern daneben die Überführung der übrigen Bestandteile, also vor allem der Fe-Komponente, in eine im angewandten Lösungsmittel (verdünnte H_2SO_4) unlösliche Verbindung; als solche kommt in erster Linie Fe_2O_3 in Betracht.

Leider herrscht bis heute noch keine vollkommene Sicherheit darüber, welche Reaktionen für die Erzeugung von Metallsulfat aus dem Sulfid in Betracht kommen. Indessen kann man wohl mit größtem Rechte annehmen, daß die wichtigsten Vorgänge die folgenden sind (Me: ein beliebiges zweiwertiges Metall):

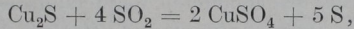
1. $2 \text{MeS} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{MeO} + 2 \text{SO}_2$
2. $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$
3. $\text{MeO} + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{MeSO}_4$.

Der Hauptgrund für diese Annahme ist der, daß man bei der Abröstung, z. B. von Cu_2S , in Abwesenheit von Fe nur eine ganz minimale Ausbeute an CuSO_4 erzielt, die durch den Zusatz von FeS_2 unter sonst gleichen Umständen ganz bedeutend gesteigert werden kann; bestünde die Haupt-

reaktion in der direkten Einwirkung von Sauerstoff auf Cu_2S , etwa nach der Gleichung



oder in der daneben sicher auch stattfindenden Einwirkung von SO_2 auf Cu_2S nach der Gleichung:



so wäre nicht abzusehen, weshalb die Anwesenheit von Fe eine derart wichtige Rolle spielen sollte. Wahrscheinlich wirkt dabei das sich auch schon bei niedrigen Temperaturen in reichlichem Maße bildende und als Sauerstoffüberträger altbekannte Fe_2O_3 oxydierend auf SO_2 ; daneben wohl auch noch aus FeSO_4 direkt abgespaltenes SO_3 , doch nicht ausschlaggebend, da die Sulfatierung des Cu schon unterhalb der Zersetzungstemperatur des FeSO_4 weitgehend erfolgt.

Es sind also drei verschiedene Reaktionen, die nebeneinander und sich teilweise überdeckend nacheinander verlaufen, und es gilt, für jede die besten Bedingungen festzustellen. Für die Ausführung der ersten, welche der oxydierenden Röstung entspricht, wurden bereits S. 181 ff. die Richtlinien festgelegt; da die Oxydation von Kupferkies bei 300° erst schwach beginnt, muß diese Temperatur wesentlich überschritten werden. Für die zweite Reaktion, die Überführung einer möglichst großen Menge von SO_2 in SO_3 mit Fe_2O_3 als Kontaktsubstanz, ist folgendes festzustellen: Die Bildung von Fe_2O_3 ist um so intensiver, je höher (innerhalb der hier in Betracht kommenden Grenzen) die Rösttemperatur ist; das Maximum der Wirksamkeit als Kontaktsubstanz liegt (mit 70%) bei 625° , einer Temperatur, bei der jedoch die bei ca. 500° einsetzende Dissoziation von SO_3 zu SO_2 schon eine nennenswerte Geschwindigkeit besitzt. Sehen wir von dem Wirkungsgrad der Kontaktsubstanz ab, so kann die Umsetzung zwischen SO_2 , O_2 und SO_3 durch die Gleichung

$$c_{\text{SO}_3} = c_{\text{SO}_2} \sqrt{\frac{c_{\text{O}_2}}{K}}$$

veranschaulicht werden, in der die Werte für c jeweils den Konzentrationen der betreffenden Gase entsprechen, K die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation $2 \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ ist, die um so kleiner wird, je niedriger die Temperatur ist; d. h. die erzeugte SO_3 -Menge wird um so größer, je größer die Menge an SO_2 , je niedriger die Temperatur ist. Aus diesem Grunde und da die Abnahme des Wirkungsgrades von Fe_2O_3 mit der Temperatur eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle spielt, ist eine niedrige Temperatur günstiger als eine hohe; außerdem soll die SO_2 -Konzentration möglichst hoch sein, während die Menge an O_2 , die unter der Wurzel erscheint, hier ebenfalls von untergeordneter Bedeutung ist; jedenfalls muß eine unnötige Verdünnung der Röstgase durch die zugeführte Luft vermieden werden. Es sind also hier zwei einander entgegengesetzte Forderungen zu erfüllen: Erzeugung einer möglichst großen Menge an Fe_2O_3 bei hoher Temperatur und Erzeugung eines Maximums an SO_3 bei niedriger Temperatur. Es liegt nahe, beide Reaktionen hintereinander und nicht gleichzeitig nebeneinander vor sich gehen zu lassen (s. Verfahren von

Coolbaugh). Hinzu kommt noch die Forderung einer möglichst langen und innigen Berührung zwischen Fe_2O_3 und den Röstgasen.

Die dritte Reaktion endlich erfordert eine möglichst hohe SO_3 -Konzentration in den Röstgasen, d. h. sie verläuft bei gegebener Temperatur um so vollständiger von links nach rechts, je mehr SO_2 vorher in SO_3 übergegangen ist. Da ferner die Dissoziation des gebildeten Kupfersulfates mit steigender Temperatur von ca. 650° ab rasch zunimmt und offenbar durch die Anwesenheit fremder Substanzen, wie Fe_2O_3 , SiO_2 usw., die Zersetzungstemperatur noch weiter herabgedrückt wird, so ist auch in diesem Falle die Forderung einer möglichst niedrigen Temperatur aufzustellen; daneben soll eine möglichst lange und innige Berührung von CuO und SO_3 stattfinden.

Wenn man ferner noch berücksichtigt, daß, solange noch unzersetzte Kupfersulfide vorhanden sind, diese bei ca. 600° mit Kupferoxyden unter Bildung von met. Cu zu reagieren beginnen, und daß bei derselben Temperatur die Bildung von Ferriten und Silicaten des Kupfers anfängt, daß sowohl diese Verbindungen als auch met. Cu infolge ihrer schlechten Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure zu Verlusten führen, so ergibt sich die Forderung, daß eine Temperatur von 600° nicht überschritten werden soll, wenigstens nicht, solange der Sulfatisierungsprozeß noch nicht beendet ist. Tatsächlich hat sich in der Praxis eine Temperatur von 500 bis 600° als am zweckmäßigsten herausgestellt, während experimentell ermittelt wurde, daß das Optimum der Sulfatisierung zwischen 500 und 550° liegt; die günstigste Temperatur für die sulfatisierende Röstung liegt daher bei ca. 550° .

Weitgehende Zerkleinerung (auf 2 bis 6 mm) und intensive Berührung nicht nur von Erz und Luft, sondern auch von Röstgut und Röstgasen, Innehaltung eines Unterdruckes in mäßiger Höhe, der zwar den Zutritt der erforderlichen Oxydationsluft gestattet, aber einen raschen Abtransport der Röstgase und dessen Verdünnung durch Luftüberschuß vermeidet, und Innehaltung einer Temperatur von ca. 550° bis zur Beendigung der Sulfatisierung sind die wichtigsten Voraussetzungen für rasche und vollständige Überführung der Cu—S-Verbindungen in CuSO_4 .

Bei der genannten Temperatur gelingt es allerdings nicht, alles Fe in unlösliches Fe_2O_3 zu verwandeln, vielmehr enthält bei solcher Temperatur hergestelltes Röstgut stets noch mehr oder weniger große Mengen an unzersetztem FeSO_4 und an FeO ; um daher auch noch diese Verbindungen zu entfernen, empfiehlt es sich, zum Schluß die Temperatur für kurze Zeit vorsichtig zu steigern; es genügt, wenn dies auf etwas über 600° geschieht. Gleichzeitig erreicht man die Umwandlung von etwa noch vorhandenem Cu_2O in das leichter lösliche CuO .

Infolge der Wichtigkeit der Anwesenheit von Fe in genügender Menge empfiehlt es sich, falls von diesem nicht genug vorhanden ist, Pyrit zuzusetzen. Auch ein Befeuchten der Beschickung mit FeSO_4 -haltigen Endlaugen ist infolge des Freiwerdens von SO_3 beim Erhitzen unter Bildung von Fe_2O_3 zweckmäßig, und schließlich kann man sich durch Zugabe von H_2SO_4 zur Erreichung desselben Zweckes (Verbesserung der Röstwirkung) helfen.

Die Ausführung der Röstung kann in denselben Öfen erfolgen wie die oxydierende Röstung (s. S. 189ff.), soweit diese eine genaue Kontrolle der Temperatur und eine Berührung von Röstgut und Röstgasen auf eine längere Strecke gestatten. Neben den, vor allem bei schwefelarmem Material zu empfehlenden, da ein sehr genaues Arbeiten gestattenden Fortschaufelungsöfen mit sehr langem Herd bzw. mehreren Etagen kommen daher mechanische Öfen vom Typus des Herreshoff-, McDougall-, Wedge- oder Drehtrommelofens in Betracht. Um die zum Schluß unerläßliche Temperatursteigerung zu ermöglichen, besitzen sie auch dann eine besondere Feuerung, wenn der S-Gehalt zur Durchführung der eigentlichen Sulfatisierung ausreicht. Auch besondere Konstruktionen kommen vor, welche eine gesonderte Zuführung der vorgewärmten Oxydationsluft zu den einzelnen Etagen und ein getrenntes Abziehen der Röstgase der einzelnen Herde gestatten (z. B. Ofen von MacKay, Fig. 137). Es ist dann möglich, eine Verdünnung der in den oberen Etagen erzeugten SO_3 -reichen Röstgase durch die Gase der unteren, geheizten Herde zu vermeiden.

Diese Bauart vermeidet ferner den zu Überhitzung und Staubbildung führenden freien Fall des Röstgutes sowie ein Aufsteigen der Gase von einer Abteilung zur anderen. Leistung eines Ofens mit 7 Herden von 6,10 m Durchmesser: 45 bis 68 t saures Erz, etwas weniger bei reinem Schwefelerz; ein Erz mit 2% Cu liefert mehr als 90% lösliches Cu, das Röstgut enthält weniger als 0,02% in 2% H_2SO_4 lösliches Fe.

In noch einfacherer Weise erreicht man denselben Zweck dadurch, daß man die Röstgase in derselben Richtung wie das Erz den mechanischen Ofen passieren läßt, wie es neuerdings durch Coolbaugh für Zinkerze vorgeschlagen

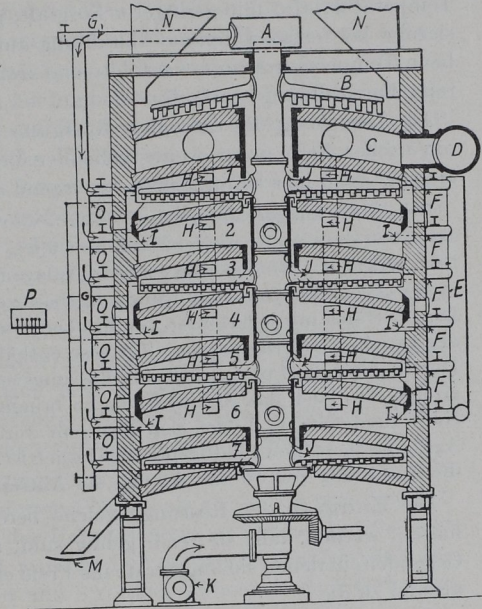


Fig. 137. Mechanischer Sulfatisierofen von MacKay. (Aus Eng. and Mg. Journ. Pr. Jahrg. 123, Bd. 116.) Das durch die Beschickungstrichter N aufgegebene Erz wird zunächst auf der obersten offenen Sohle getrocknet und wandert dann über die Herde 1 bis 7 durch den Ofen, bis es durch die Schurre L auf das Transportband M ausgetragen wird; zur Verhinderung des freien Falles und um einen hydraulischen Abschluß der einzelnen Etagen durch das Röstgut zu schaffen, sind die schrägen Flächen I und J eingebaut. Die Röstluft wird durch den Ventilator K angesaugt, strömt durch die hohle Welle und die Krählarne, wo sie sich vorwärmt, und gelangt schließlich durch A, G und E und durch die regelbaren Öffnungen O und F in den Ofenraum. Die Röstgase entweichen durch die regelbaren Schlitz H in den Sammelraum C und von da durch D in die Schwefelsäurefabrik.

wurde; man erreicht dadurch gleichzeitig die gewünschte lange und innige Berührung der Röstgase mit dem Röstgut, welche bei dem sonst üblichen Gegenstromprinzip nur sehr unvollkommen bewirkt wird. Außerdem kann bei dieser Arbeitsweise in den oberen Etagen rein oxydierend und bei höherer Temperatur, also mit geringerer Sorgfalt, geröstet werden, da ja die Sulfatierung bei fortschreitender Abkühlung auf den unteren Herden automatisch beim Temperaturoptimum erfolgt, und zwar angeblich auch dann, wenn bereits Ferritbildung stattgefunden hat.

Die Laugung des erzeugten Röstgutes erfolgt in derselben Weise wie die oxydischer Erze unter weitestgehender Verwendung der regenerierten Endlaugen. Auch hier benutzt man, wo irgend angängig, die Sickerlaugung.

Beispiel: Laugereianlage der Washoewerke zu Anaconda: Täglicher Durchsatz 2000 sh.ts Sand von der Halde mit 0,6% Cu, 2,0% S, die auf 2 mm abgesiebt bzw. zerkleinert werden. Die gesamte Anlage ist, um die Transporte möglichst einfach zu gestalten, terrassenförmig aufgebaut; auf der obersten Sohle stehen 28 Mc-Dougallöfen mit je 6 Herden von 6 m Durchmesser, Brennstoffverbrauch 2 bis 3% des Durchsatzes. Die mittlere Terrasse enthält die runden Holzbehälter (15,25 m Durchmesser, 3,67 m tief, 670 cbm Fassungsvermögen), in denen die Sickerlaugung erfolgt. Um auch das Ag in Lösung zu bringen, wird hier bei der Laugung etwas NaCl zugesetzt; es bildet sich aus dem durch die Röstung freigewordenen Ag AgCl, das in der NaCl-haltigen Lauge löslich ist. Auf der untersten Sohle findet dann die Ausfällung von Cu und Ag und der Abtransport der Rückstände statt.

Die Endgase der Röstung, welche bereits eine größere Menge SO_3 enthalten, werden, falls sie reich genug sind, auf Schwefelsäure verarbeitet. In Gegenden, in denen sie ungestraft ins Freie entweichen können, wird auch noch ab und zu die

Haufenröstung (sog. künstliche Zementation) ausgeführt, die jedoch fast überall durch die Haufenlaugung verdrängt ist und wohl nur noch dort vorkommt, wo die Außentemperatur für jene nicht ausreicht oder das Cu als Cu—Fe-Sulfid vorliegt, da sie höhere Arbeitskosten als diese erfordert und der überschüssige Schwefel ungenutzt verlorengeht.

In Rio Tinto wurden die Stückerze mit 1,5 bis 2,0% Cu zu runden oder ellip-tischen Haufen von 8 bis 15 m Durchmesser, 3,50 m Höhe, 200 bis 1500 t Inhalt aufgeschichtet, mit vertikalen und horizontalen Luftkanälen versehen und mit wenig Holz entzündet. Die Temperatur wurde durch Regulierung der Luftzufuhr möglichst niedrig gehalten. Brenndauer 2 bis 12 Monate.

Das Laugen erfolgte in gemauerten, innen zementierten Behältern von 30×10 m, 1,50 m hoch, 450 cbm Fassungsvermögen, mit doppeltem, mit Matten belegtem Boden aus Holzbohlen durch Wasser, das 5 bis 6 mal repetiert wurde und jedesmal 8 bis 10 Stunden auf dem Erz stehenblieb. Die erzeugte Lauge enthielt 5 bis 10 g/l Cu, die Rückstände 0,4 bis 0,5% Cu. Sie wurden zu riesigen Haufen von 500 000 t Inhalt aufgestapelt, wobei durch nachfolgende Verwitterung beim Berieseln noch ein geringer Teil des Cu gewonnen werden konnte.

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang ein Versuch, der gegenwärtig bei der Copper Bell-Grube der Shañon Copper Co. zu Gleeson, Arizona, gemacht wird. Dort wurde ein größerer Erzkörper in situ zur Entzündung gebracht und soll nach dem Ausbrennen unter Wasser gesetzt und so gelaugt werden; die Laugen beabsichtigt man, wieder hochzupumpen und über Tage zu zementieren.

β) Das chlorierende Rösten. Die Behandlung mit Chlorierungsmitteln beschränkt sich im wesentlichen auf die sog. chlorierende Röstung, während die Behandlung direkt mit Chlorgas kaum mehr irgendwo angewandt wird; es ist dies in erster Linie wohl darauf zurückzuführen, daß sie infolge der Notwendigkeit, das Chlorgas gesondert herzustellen, sowohl in der Anlage als auch im Betrieb teurer ist, ohne deshalb entsprechend bessere Resultate zu liefern.

Die chlorierende Röstung mit anschließender Laugung ist ein sehr altes Verfahren und wird auch heute noch trotz der mehrfach erwähnten Nachteile, welche die Überführung des Kupfers in eine Chlorverbindung mit sich bringt (Chlorentwicklung bei der Elektrolyse, Kupferverluste bei Verarbeitung des Zementkupfers), dort bevorzugt, wo es sich um die Entfernung von Kupfer aus schwefelarmen Kiesabbränden handelt, welche dann noch weiter auf Eisen verschmolzen werden sollen, in dem ein nennenswerter Cu-Gehalt schädlich ist. Auch auf armen gerösteten silberhaltigen Stein läßt sie sich anwenden, nicht jedoch angeblich auf kalk- oder magnesitreiche Erze wegen des zu hohen Verbrauches an Chlorierungsmittel¹⁾. Ein großer Vorteil des Verfahrens ist die gleichzeitige Gewinnung von Silber, da das gebildete AgCl in den erzeugten Chloridlaugen bzw. in zugesetztem überschüssigem Chlorierungsmittel löslich ist, ein weiterer Vorteil der äußerst geringe Brennstoffverbrauch und die Anwendbarkeit auf sehr S-armes Material.

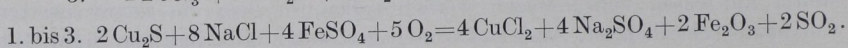
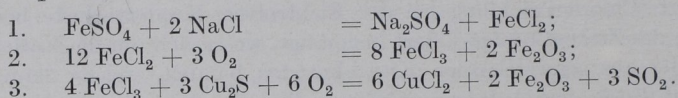
Der Prozeß besteht in der Erhitzung des Gutes zusammen mit einem Alkali- oder Erdalkalichlorid derart, daß dessen Chlorinhalt an das Cu und Ag übergeht, die dadurch in AgCl bzw. in der Hauptsache in wasserlösliche, der Rest in säurelösliche Form übergeführt werden. Der günstigste Kupfergehalt des Ausgangsmaterials liegt zwischen 4 und 8%, doch können auch silberhaltige Abbrände bis herab zu 0,6% Cu gewinnbringend verarbeitet werden.

Die Vorgänge bei der chlorierenden Röstung. Über die Reaktionen der chlorierenden Röstung herrscht noch weniger Klarheit und Übereinstimmung als über die der sulfatisierenden Röstung. Es ist experimentell festgestellt, daß es möglich ist, vollständig eisenfreies Cu₂S durch Erhitzen z. B. mit NaCl zu $\frac{1}{3}$ in wasserlösliches Salz, den Rest in säurelösliche Form (wahrscheinlich Oxychlorid, 3 CuO · CuCl₂) überzuführen, während die Wasserlöslichkeit bei Anwesenheit von geschwefeltem Fe auf nahe an 100% steigen kann. Trotzdem also nachgewiesen ist, daß die Anwesenheit von Fe nicht unbedingte Voraussetzung für das Gelingen des Verfahrens ist, spielt dieses Metall, falls anwesend (und das ist wohl stets der Fall), eine sehr wichtige, wenn nicht die Hauptrolle bei Übertragung des Chlors vom Chlorierungsmittel (im allgemeinen NaCl) auf das Kupfer.

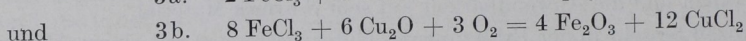
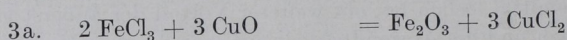
Es liegt nahe, an eine vorausgehende sulfatisierende Röstung zu denken, welche ja, wie wir gesehen haben, durch die Anwesenheit von Fe im allgemeinen erst ermöglicht wird, mit anschließender Umsetzung von CuSO₄ mit NaCl zu Na₂SO₄ und CuCl₂. Indessen könnte man sich dann ja auf die sulfatisierende

¹⁾ Dieser weitverbreiteten und sich in allen Lehrbüchern findenden Ansicht widerspricht jedoch die Tatsache, daß CaCl₂ selbst als Chlorierungsmittel dienen kann; auf die verflüchtigende chlorierende Röstung trifft sie jedenfalls nicht zu (s. S. 365).

Röstung beschränken; außerdem liegt das Temperaturoptimum der chlorierenden Röstung bei ca. 350°, also ungefähr 200° niedriger als bei der sulfatisierenden. Dagegen fällt das Bildungsmaximum von FeSO_4 bei der Röstung von Chalkopyrit ungefähr mit der obengenannten Temperatur zusammen, und es ist daher wohl berechtigt, die Entstehung dieser Verbindung für den Einfluß des Fe verantwortlich zu machen, zumal sie auch unter relativ ungünstigen Verhältnissen (behinderte Luftzufuhr) leicht erfolgt; dasselbe gilt bezüglich der Weiteroxydation von FeCl_2 zu dem als Chlorüberträger bekannten FeCl_3^1); als Hauptreaktionen sind daher die folgenden zu betrachten:



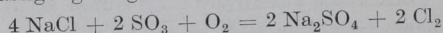
(Der Einfachheit halber ist das Cu als Cu_2S angenommen, was bei der zur Oxydation bzw. Sulfatisierung der Fe-Komponente führenden Temperatur berechtigt ist; daneben finden natürlich, soweit bereits Oxydation von Cu erfolgt ist, die Reaktionen



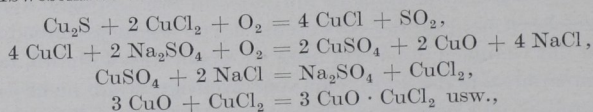
statt.)

Als Endprodukte erhält man also außer CuCl_2 das gesamte beteiligte Fe als schwer lösliches Fe_2O_3 , den an Cu gebundenen Sulfidschwefel als SO_2 und die Base des Chlorierungsmittels als Sulfat, während FeCl_2 und FeCl_3 nur intermediär auftreten.

Daneben läuft jedoch zweifellos noch eine große Anzahl von Nebenreaktionen, die sich mit den genannten ganz oder zum Teil überdecken; so z. B. die eingangs erwähnte Umsetzung von CuSO_4 mit NaCl; ferner die Zerlegung von NaCl durch SO_3 , die unter Vernachlässigung einiger Zwischenreaktionen durch die Gleichung



ausgedrückt werden kann, und schließlich die Hauptreaktionen der chlorierenden Röstung in Abwesenheit von Fe:



auf die hier im einzelnen nicht weiter eingegangen werden kann. Dabei findet zweifellos auch direkte Chlorierung von FeS_2 , FeS , CuFeS_2 und CuO usw. durch das aus der Zersetzung von NaCl und FeCl_3 entstehende Cl_2 statt, während SO_3 durch Oxydation von SO_2 in Berührung mit Fe_2O_3 (und CuO) sowie durch Zersetzung von FeSO_4 entstehen kann. Gewisse Erscheinungen, so z. B. die Tatsache, daß es unter Umständen auch gelingt, mit einer geringeren als der theoretisch erforderlichen NaCl-Menge auszukommen, lassen darauf schließen, daß ein Teil des wasserlöslichen

¹⁾ FeCl_3 , Eisenchlorid, sublimiert von ca. 150° ab; an der Luft erhitzt zerfällt es in Fe_2O_3 und Cl_2 (bzw. bei Anwesenheit von Wasser HCl), Schmelzp. 280 bis 285°; FeCl_2 gibt an der Luft in der Hitze FeCl_3 und Fe_2O_3 [Gleichung (2)].

Cu im Röstgut als Sulfat vorhanden ist. Enthält die Beschickung, wie fast stets, Feuchtigkeit, so entsteht HCl, die ebenfalls chlorierend wirkt, jedoch nur von untergeordneter Bedeutung ist (entgegen früheren Annahmen).

Infolge der bereits bei 340° einsetzenden Dissoziation von CuCl_2 zu CuCl , die jedoch durch einen NaCl-Überschuß verzögert wird, sowie infolge der schon unter 300°, wenn auch sehr schwach, beginnenden Oxydation von CuCl_2 zu Oxychlorid, beides unter Freiwerden von Cl_2 , erhält man im Betrieb nie quantitative Bildung von CuCl_2 , sondern stets ein Gemisch von diesem mit CuCl und Oxychlorid, von denen es um so mehr enthält, je höher die Temperatur war.

Als Bedingungen für die Durchführung des Verfahrens ergeben sich aus der Feststellung der Hauptreaktionen:

Weitgehende Zerkleinerung und innige Mischung der Beschickungsbestandteile, da es sich zum Teil um Reaktionen zwischen festen Körpern handelt, die nur bei weitgehender Berührung in dem erforderlichen Umfang vor sich gehen. Um jedoch die billige Sickerlaugung noch ausführen zu können, erfolgt die Zerkleinerung nicht weiter als auf 2 mm, was sich auch für die Durchführung der Reaktionen noch als ausreichend herausgestellt hat.

Innehaltung einer Temperatur von 350 bis höchstens 400°; in diesem Intervall verlaufen die Reaktionen mit der erforderlichen Geschwindigkeit, während, vor allem bei NaCl-Überschuß, die Bildung von CuCl und Oxychlorid sowie die Verdampfung der Cu—Cl-Verbindungen noch gering ist¹⁾.

Besondere Vorkehrungen zur Erzielung einer innigen Berührung mit Luft, wie bei den übrigen Röstmethoden, sind nicht unbedingt erforderlich; man kann daher auf Krählen verzichten, soweit es nicht zur Fortbewegung des Gutes erforderlich ist.

Der Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials muß mindestens dem theoretischen Verhältnis 3 Mol. S : 2 Mol. Cu entsprechen, praktisch rechnet man mit 1 Gew.-Tl. S auf 1 Gew.-Tl. Cu; jeder Schwefelüberschuß hat unnötig großen Verbrauch an Chlorierungsmittel und zu starke Temperatursteigerung zur Folge, ist also schädlich; außerdem stört abdestillierender S die Reaktionen; unter Umständen muß daher der chlorierenden eine oxydierende Röstung vorausgehen. Andererseits soll der Schwefelgehalt 3,5% nicht unterschreiten, soll es möglich sein, die durch Strahlung entstehenden Wärmeverluste durch die exothermen Reaktionen zu kompensieren und so mit einem Minimum an Brennstoff auszukommen. Ist zu wenig S vorhanden, so muß also solcher in Form von Pyrit zugefügt werden (günstig ist ferner ein Zusatz von FeSO_4); wirksam ist nur der an Cu und Fe gebundene S, nicht z. B. als ZnS vorliegender.

Der Zusatz an Chlorierungsmittel richtet sich in erster Linie nach dem wirksamen Schwefelgehalt der Beschickung, außerdem nach deren Zerkleinerungsgrad und dem Ag-Gehalt, da zur Lösung von AgCl ein Überschuß an Chlorierungsmittel zu geben ist, der zugleich der Bildung von CuCl entgegen-

¹⁾ Bei Anwesenheit von Zn wird meist, um auch dieses, wenigstens zum Teil, in lösliche Form überzuführen, noch höher erhitzt. Infolge der leichten Schmelzbarkeit von CuCl und dessen Doppelsalzen mit NaCl, die zu einer Unterbrechung der Reaktionen führen kann, soll diese Temperaturerhöhung nicht vor Beendigung der Chlorierung des Cu erfolgen.

wirkt und solches ebenfalls löst. Eine feste Vorschrift kann daher nicht gegeben werden; die erforderliche Menge liegt im allgemeinen zwischen 7 und 15% (NaCl) des Erzgewichtes und soll im Interesse einer weitgehenden Verteilung 5% nicht überschreiten; bei Verwendung mechanischer Röstöfen, die ja gleichzeitig als Mischer dienen, ist sie wesentlich geringer als bei Fortschaufelern. Da nicht alles Cu in wasserlösliches Chlorid übergeführt wird, kommt man unter Umständen sogar mit weniger als der theoretischen, dem Verhältnis 1 Mol. Cl_2 :1 Mol. Cu entsprechenden Menge aus.

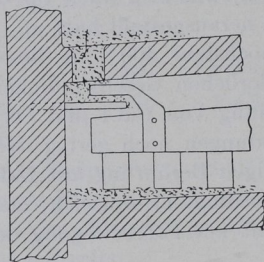
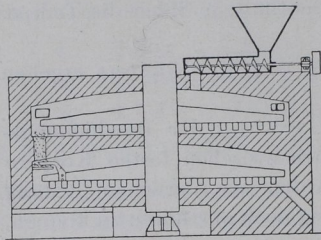


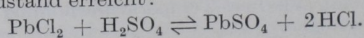
Fig. 138a. Ofen von Ramón und Beskow; schematische Skizze. (Aus Klason, Chloridizing Roasting on the Ramón-Beskow-System, Mining Magazine 1918.) Der freie Fall von einem Herd zum anderen wird durch die in der unteren Abbildung vergrößert dargestellte Einrichtung vermindert, die auch einen gasdichten Abschluß der einzelnen Herde ermöglicht.

Als Chlorierungsmittel dient ganz allgemein Kochsalz, das in unreiner Form billig und nicht so hygroskopisch ist wie z. B. CaCl_2 ; außerdem bildet das aus den Endlaugen gewinnbare Glaubersalz ein gesuchtes Handelsprodukt, während der bei Verwendung von CaCl_2 ausfallende Gips nur sehr geringen Wert besitzt.

Von Verunreinigungen werden As und Sb zum Teil als Chloride verflüchtigt, zum Teil gehen sie in die Laugen; andere, wie Fe und Ni, finden sich ebenfalls schließlich in den Laugen, Fe jedoch nur in sehr geringer Menge, da es fast vollständig in das im Lösungsmittel beinahe unlösliche Fe_2O_3 übergeht. Zn wird zwar zum Teil chloriert (jedoch nur in Anwesenheit anderer Schwermetallsulfide), wirkt aber aus bis jetzt noch unbekannter Ursache der Chlorierung des Cu entgegen und ist daher schädlich. Pb bildet bei genügendem Luftzutritt in der Hauptsache unlösliches PbSO_4 , daneben schwer lösliches PbCl_2 , das sich beim Abkühlen der Lauge wieder ausscheidet und zusammen mit mitgerissenem Sulfat vor der Kupferfällung durch Absitzenlassen entfernt werden muß¹⁾; der so gewonnene Schlamm ist oft goldhaltig. Au geht in der Hauptsache durch Verdampfung als AuCl_3 verloren, während Ag das erst von ca. 1000° ab flüchtige AgCl bildet, das sich in den NaCl-haltigen Chloridlaugen löst.

Als Röstöfen benutzte man früher von Hand bediente Fortschaufler, auch die besonders viel Brennstoff verbrauchenden Muffelöfen wurden angewandt. Heute erfolgt die Chlorierung meistens in mechanischen Röstöfen mit 5 bis 7 Etagen vom Typ des Parkes- oder Wedgeofens. Besonders die Konstruktion von Ramón & Beskow (Fig. 138) hat sich gut bewährt. Der Ofen besitzt eine gut kontrollierbare Gasheizung, welche nur den obersten Herd auf ca. 200

¹⁾ PbCl_2 geht mit H_2SO_4 des Lösungsmittels zum Teil in PbSO_4 über, doch wird bald ein Gleichgewichtszustand erreicht:



bis 250° anheizt; sobald der Prozeß hierdurch eingeleitet ist, verläuft er infolge der vorwiegend exothermen Reaktionen unter Steigerung der Temperatur auf 350 bis 400° (beginnende Rotglut) von selbst weiter, so daß der Brennstoffverbrauch mit ca. 2% des Einsatzes (auf Kohle umgerechnet) außerordentlich gering ist; bei hohem Schwefelgehalt soll der Brennstoffverbrauch nach Angabe der Firma (Ramén's Patenter Ltd., Helsingborg) bis auf 1% sinken. Zufuhr an Oxydationsluft und Abtransport der Röstgase werden durch einen Ventilator geregelt. Eine besondere Kühlung von Welle und Rührarmen ist infolge der niedrigen Temperatur nicht nötig. Der Durchsatz in 24 Std. wird bei 5 Herden von 5,80 m Durchmesser mit 45 bis 55 sh.ts, bei 7 Herden mit

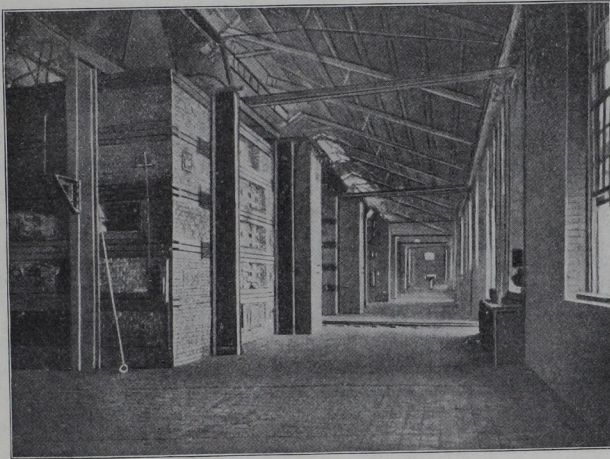


Fig. 138b. Ansicht einer Reihe von Ramén-Beskow-Öfen mit fünf Herden. (Aus einem Prospekt der A. B. Ramén's Patenter, Helsingborg.)

65 bis 80 sh.ts angegeben. Kraftverbrauch eines fünfherdigen Ofens: ca. $1\frac{1}{2}$ bis 2 PS. Ein Mann bedient 2 bis 3 Öfen.

Außer den mechanischen Röstöfen werden auch solche Konstruktionen vorgeschlagen, bei denen sich die (lose oder brikkettierte) Beschickungssäule in einem schachtförmigen Ofen in Ruhe befindet, während die zur Verbrennung des (falls der S-Inhalt nicht ausreicht, zugesetzten) Brennstoffes erforderliche Luft hindurchgepreßt wird. Man kann sich vorstellen, daß hierdurch Reaktionen zwischen festen Körpern, also z. B. zwischen FeSO_4 und NaCl , in vollkommener Weise vor sich gehen können, als wenn ihre Berührung durch das Krählen ständig gestört wird. Allerdings tauscht man dafür den Nachteil eines diskontinuierlichen Betriebes ein.

In Betracht kommen in diesem Zusammenhang die Verblaseöfen von Buddëus und von Holt & Dern. Ersterer benutzt zylinderförmige Sintertöpfe von zirka 2,20 m Durchmesser, 2,00 m Höhe mit Rostboden, die nach Art der Huntington-Heberleinapparate bedient werden und von denen mehrere aufeinander gesetzt werden können; dies geschieht stets so, daß ein frisch gefüllter zwischen einen fertig

verblasenen, noch heißen (unten) und einen bereits abgekühlten (oben) zu stehen kommt. Die am Boden der untersten Abteilung eingeführte Luft erhitzt sich in dieser, so daß sie den Inhalt der mittleren zur Entzündung bringt, und gelangt dann nach deren Passieren mit SO_2 , SO_3 , Cl_2 und HCl beladen in den obersten Behälter, wo die Sulfatisierung und Chlorierung bei niedriger Temperatur beendet wird.

Der Holt-Dernofen entspricht ziemlich genau einem Vorläufer des Sinter- topfes, dem Jobofen: Ein Schacht aus Mauerwerk oder Eisenbeton (z. B. $2,13 \times 2,75$ m Durchmesser, 1,83 m hoch) besitzt unten einen zur Entleerung mechanisch drehbaren Rost von besonderer Konstruktion, ca. 0,75 m darüber eine Füllöffnung. Das Verblasen erfolgt wie in einem Sintertopf nach Entzündung durch heißes Röstgut von der vorigen Charge. Zum Schluß findet teilweise Entleerung und sofort anschließend Neufüllung statt; das Röstgut ist fest und porös und zum Laugen sehr geeignet. Ein solcher Ofen bewältigt 6 Chargen zu je 4,5 sh.ts in 24 Stunden. Natürlich muß die Temperatur durch Regulierung der Wind- und Brennstoffmenge möglichst tief gehalten wird.

Die ein Gemisch von SO_2 , SO_3 , HCl und Cl_2 mit überschüssiger Luft bilden- den Röstgase werden in mit säurefestem Gitterwerk ausgesetzte wasser- berieselte Türme geleitet (12 bis 15 m hoch, ca. $2,50 \times 2,50$ m Querschnitt), welche eine zur Laugung geeignete, stark verdünnte „Turmsäure“ ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$) liefern.

Das Röstgut enthält das Cu in der Hauptsache in wasserlöslicher Form, daneben CuCl und Oxchlorid, das Fe als praktisch unlösliches Fe_2O_3 und außerdem Na_2SO_4 und NaCl (außer den Verunreinigungen). Infolge des hohen Gehaltes an wasserlöslichen Anhydriden ist bei der Laugung darauf zu achten, daß ein Zusammenbacken ungenügend genäßter Partien durch Auskristalli- sieren kristallwasserhaltiger Salze (z. B. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) verhindert wird; dies geschieht durch Zuleiten von Wasser schon beim Austrag aus dem Ofen, manchmal unter Verwendung einer besonderen Mischeinrichtung.

Die Sickerlaugung erfolgt in großen gemauerten oder betonierten Be- hälttern mit Holzaukleidung und säurefester Zwischenlage, die am Boden einen mit Kiesfilter bedeckten Lattenrost besitzen (3,5 bis 4,0 m Seitenlänge oder Durchmesser, 1,2 bis 3,0 m l. Höhe). Sie werden fast vollständig gefüllt und an- schließend so lange Lösungsmittel zugeführt, bis die Oberfläche des Behälter- inhaltes davon bedeckt ist; dabei steigt die Temperatur der Lauge infolge der dem Röstgut noch innewohnenden Wärme auf 50 bis 60°. Eine Laugung durch Wasser und verdünnte Säure gesondert, wobei die erstere ein besonders reines Zementkupfer mit der Hauptmenge des Ag liefert, wird heute wohl nur noch dort angewandt, wo sehr As-reiche Abbrände verarbeitet werden.

Als Lösungsmittel verwendet man Waschwässer einer früheren Laugung, welche durch Turmsäure auf 0,5% (bis 2%) Säuregehalt angesäuert wurden. Das Auswaschen geschieht durch Frischwasser (1 bis 1,2 cbm je t Beschickung), das ständig oben zu- und unten abläuft, so lange, bis der Gehalt der ablaufen- den Flüssigkeit nur noch 1% Cu beträgt.

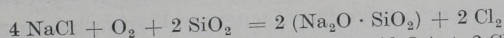
Die Ausfällung aus den im Durchschnitt 2 bis 3% Cu enthaltenden Laugen erfolgt durchweg durch met. Fe, in manchen Betrieben nach gesonderter Aus- fällung des Ag durch met. Cu oder NaJ (als AgJ, das durch Na_2S in Ag_2S über- geführt wird unter Regenerierung des NaJ — Claudet-Henderson-Prozeß);

meist erspart man sich jedoch heute nach Einführung der Elektroraffination diese Mühe und erzeugt ein Ag-haltiges Zementkupfer. Aus den Endlaugen kann durch Ausfrierenlassen ein sehr reines, in der Glasfabrikation gebrauchtes Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) gewonnen werden, das vor Versand calciniert wird, um Frachtkosten zu sparen. Die Waschwässer gehen in die Laugung zurück.

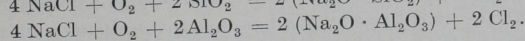
Die Laugerückstände enthalten noch 0,05 bis 0,1% Cu und gelangen entweder als sog. „Purple ore“ oder „blue billy“, ein geschätztes Ausgangsmaterial für die Eisengewinnung, direkt in den Handel, oder sie werden an Ort und Stelle für die Verschmelzung im Hochofen in Stückform gebracht. Dies geschieht durch Agglomerieren auf Dwight-Lloyd-Apparaten (s. S. 209ff.) nach etwas Brennstoffzusatz oder durch Brikettieren. Die Briketts müssen zu ihrer Verfestigung noch einem Sinterverfahren unterworfen werden, wozu man nach dem Verfahren von Groendal Kanalöfen mit kontinuierlichem Betrieb benutzt, in denen sie auf ca. 1450° erhitzt werden; das fertige Produkt besteht in der Hauptsache aus Fe_3O_4 und ist porös, dabei aber sehr fest.

Die chlorierende Röstung mit anschließender Verflüchtigung (engl. chloridizing volatilisation). Anstatt die erzeugten Chloride am Schluß auszulaugen, kann man sie auch durch Steigerung der Temperatur verflüchtigen und so eine gute Trennung von der Gangart und den nichtflüchtigen Bestandteilen erzielen. Man hat bei diesem neuerdings eingeführten Verfahren den großen Vorteil, auf die ganze Laugerei verzichten zu können, soweit es sich nicht um die Verarbeitung der aufgefundenen Chloride handelt, deren Menge im Vergleich zu der des gesamten Erzes natürlich ganz unbedeutend ist. Es werden diesem Verfahren daher auch arme Oxyderze (vor allem Ag-haltige) unterworfen, nachdem man erkannt hat, daß die Anwesenheit von Schwefel für die chlorierende Röstung nicht unbedingt erforderlich ist.

Die Möglichkeit der chlorierenden Röstung ohne Schwefel beruht auf der Tatsache, daß die Chlorierungsmittel durch gewisse Beschickungsbestandteile, z. B. freie SiO_2 oder Al_2O_3 , die nach Bedarf auch zugesetzt werden können, unter Freiwerden von Chlor in der Hitze zerlegt werden:



und



Bei Anwesenheit von Al_2O_3 entsteht dabei stets noch eine gewisse Menge des bei 183° siedenden und daher sehr leicht flüchtigen AlCl_3 . Das erzeugte Chlor vereinigt sich bei der hohen Temperatur, die zur Durchführung dieser Reaktionen erforderlich ist (über 750°), mit dem Cu-Inhalt der Erze in der Hauptsache zu CuCl , das bei weiterer Temperatursteigerung verdampft und in Berührung mit HCl -Dämpfen nach der Abkühlung zum Teil in CuCl_2 übergeht. Die Kondensation der Dämpfe erfolgt in elektrischen Gasreinigungsanlagen, die allein hierfür in Betracht kommen.

Als Apparate für die Chlorierung und anschließende Verflüchtigung benutzt man in den Vereinigten Staaten den Holt-Dern- oder den Trommelofen.

Die Verarbeitung der aufgefundenen Chloride auf Kupfer kann auf nassem Wege erfolgen oder durch Verschmelzen mit Kalk und Koks; die hierbei gewonnene noch Cu-haltige Schlacke kann infolge ihres CaCl_2 -Gehaltes wieder als Chlorierungsmittel benutzt werden.

B. Die Ausfällung des Kupfers aus den Lösungen.

Es würde zu weit führen und den Umfang der Aufgaben dieses Buches überschreiten, wenn hier die Theorien der Vorgänge bei der Ausfällung besprochen werden sollten. Es mag daher genügen, sich an die Tatsachen zu halten, die ja zum Teil bereits im Zusammenhang mit den Verfahren zur Herstellung der Lösungen mitgeteilt wurden.

Die Ausfällung des Kupfers kann dieses in metallischer Form liefern oder als chemische Verbindung, aus der es ohne große Mühe in Metall übergeführt werden kann. Für die Wahl der Fällmethode ist vor allem die Frage maßgebend, ob und in welchem Umfange dabei das Lösungsmittel regeneriert bzw. aus den entkupferten Laugen wieder gewonnen werden kann, d. h. die Natur des Lösungsmittels ist in erster Linie ausschlaggebend. Daneben spielen, wenn man die Wahl zwischen mehreren Fällmethoden hat, natürlich örtliche Verhältnisse eine große Rolle. So wird man z. B. für Sulfatlaugen dann den elektrischen Strom benutzen, wenn solcher billig zur Verfügung steht, dagegen met. Eisen dort, wo solches als Schrott oder Roheisen zu niedrigem Preise angeschafft werden kann oder reine Eisenerze zur Herstellung von Eisenschwamm in der Nähe vorkommen. Dabei ist oft eine sehr genaue Kalkulation erforderlich, bei der die Kosten für Laugenreinigung und Weiterverarbeitung von Zementkupfer usw. berücksichtigt werden müssen.

Prinzipiell wird man Sulfatlaugen elektrolytisch oder durch Eisen fällen (durch Schwefelwasserstoff nur, wenn sehr arm), Chloridlaugen durch Eisen und Ammoniaklaugen durch Erhitzen.

1. Gewinnung des Kupfers als Metall.

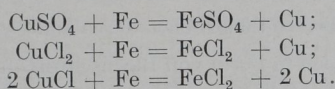
Abgesehen von der Möglichkeit, aus einer Sulfatlösung das Kupfer durch Einleiten von SO_2 in der Hitze und unter Druck auszufällen, wobei jedoch nur ein Teil gewonnen wird, verwendet man den elektrischen Strom oder die Ausfällung durch ein elektropositiveres Metall; von allen hierfür zur Verfügung stehenden Metallen ist das Eisen weitaus das billigste und auch deshalb am geeignetsten, weil, wie wir bereits früher gesehen haben, die dabei in die Endlaugen übergehenden Eisenmengen in Ferriverbindungen übergeführt werden können, die selbst wieder als Lösungsmittel dienen; dies führt zwar zu keiner Ersparnis an Eisen, wohl aber zu einer Nutzbarmachung der gebundenen Schwefelsäure. Außerdem ermöglicht der Eisengehalt der Laugen die direkte Überführung von SO_2 aus Röstgasen in Schwefelsäure.

a) Die Fällung durch Eisen.

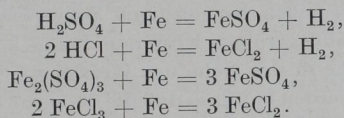
Es ist dies das älteste Verfahren, das ursprünglich auf der Beobachtung beruht, daß Eisenteile der Pumpen, des Grubenausbaues usw., die mit kupferhaltigen Grubenwässern in Berührung kamen, unter Abscheidung von Kupfer in Lösung gingen. Auch heute noch wird es allgemein angewandt, so vor allem in brennstoffarmen Gegenden, in denen auch keine Wasserkräfte zur billigen Stromerzeugung zur Verfügung stehen, ferner zur Ausfällung aus Chloridlaugen, in erster Linie also aus den bei der chlorierenden Röstung gewonnenen Lösungen, so daß man wohl sagen kann, daß die Hauptmenge des auf nassem Wege erzeugten Kupfers auf diese Weise gewonnen wird.

Die Vorzüge des Verfahrens beruhen, abgesehen von der Gewinnung des Kupfers als Metall, auf dem meist niedrigen Preis für das Fällmittel und der großen Einfachheit der Einrichtung und des Betriebes; auch der Umstand, daß eine besondere Vorbehandlung der Laugen, z. B. zur Reduktion von Ferrisalzen, nicht unbedingt erforderlich ist, ist unter Umständen günstig, ferner die Möglichkeit einer Ausnutzung des SO_3 -Gehaltes der Laugen, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, und die öfters erwähnte Verwertungsmöglichkeit von SO_2 zur direkten Laugung. Ein Nachteil ist allerdings, vor allem gegenüber der elektrolytischen Fällung, die Neutralisierung noch freier Schwefelsäure in den Laugen auf Kosten von Eisen, ferner der unter Umständen sehr hohe Eisenverbrauch und, falls die Laugen sehr unrein, die Erzeugung eines sehr unreinen Zementkupfers, dessen Raffination dann erhebliche Kosten verursacht.

Die Fällung beruht auf den bekannten Reaktionen:



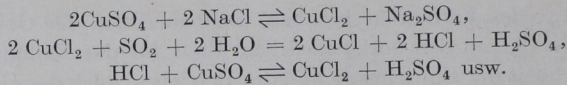
Bei Anwesenheit freier Säure oder von Ferrisalzen treten ferner noch folgende, zu einer Erhöhung des Eisenverbrauches führenden Reaktionen auf:



Außerdem zersetzt sich FeSO_4 bei längerer Einwirkung von atmosphärischer Luft zu basischem Sulfat und H_2SO_4 , was ebenfalls erhöhten Eisenverbrauch zur Folge hat. Außer Kupfer werden noch andere Metalle gefällt, die elektro-negativer sind als Eisen, so z. B. (als AgCl gelöstes) Silber und Arsen, das zum Teil eine sehr unangenehme Verunreinigung des Zementsilbers bildet; seine Ausfällung erfolgt in um so stärkerem Maße, je Cu-ärmer die Laugen sind, also in der Hauptsache gegen Ende des Prozesses.

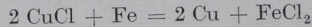
Der Verbrauch an Eisen ist aus den angeführten Gründen und infolge häufig in den Laugen enthaltener Verunreinigungen bedeutend höher, als der theoretischen Menge (0,878 kg Fe : 1,000 kg Cu) entspricht; er beträgt im Durchschnitt 150% des ausgefallten Cu und kann bei sehr unreinen Laugen auf 200 bis 300% steigen. Er ist (*ceteris paribus*) um so niedriger, je leichter löslich das benutzte Eisen ist, d. h. eine je größere Oberfläche es bietet (Verwendung von Eisenschwamm!). Liegt das Kupfer in der Cuproform vor, so ist der theoretische Eisenverbrauch nur halb so groß (rd. 44%), kann aber praktisch auch dann auf über 120% steigen. Um ihn zu vermindern, bedient man sich zur vorhergehenden Reduktion von Ferrisulfat häufig eines Kiesfilters (s. S. 339). Ein geringer Gehalt (0,1 bis 0,2%) an freier Säure ist unschädlich und sogar zur Beschleunigung des Prozesses sehr erwünscht.

Um den Eisenverbrauch möglichst gering zu gestalten, kann man auch nach dem Verfahren von Hunt & Douglas das CuSO_4 durch Behandeln mit einem Chlorid und Einleiten von SO_2 in die neutrale Lösung bei 80 bis 90° in CuCl überführen:

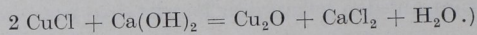


Gleichzeitig wird hierbei ein Teil des an Cu gebundenen SO_3 regeneriert und die eingeleitete SO_2 in H_2SO_4 übergeführt, so daß man die Endlaugen wieder zum Lösen frischen Materials benutzen kann.

CuCl ist bei richtiger Bemessung der Zusätze in den Endlaugen unlöslich, setzt sich nach dem Abkühlen rasch ab und wird in noch feuchtem Zustande mit met. Fe in Berührung gebracht. Dabei findet die Umsetzung



rasch und vollständig statt, das entstandene FeCl_2 kann wieder zur Chlorierung von CuSO_4 dienen. (Bei Behandlung von CuCl mit Kalkmilch in der Hitze erhält man Cu_2O :



Das Verfahren ist anscheinend inzwischen durch andere verdrängt worden.

Man verwendet das Eisen in Form von Blechsrott (neuerdings werden vielfach entzinnte Weißblechabfälle genommen), ferner Gußeisenbarren, die wenig Platz beanspruchen, aber langsam wirken, und als Eisenschwamm, einem das Fe in fein verteilter Form enthaltenden Reduktionsprodukt von Fe—O-Verbindungen; dieser bietet neben der günstigen Fällwirkung den großen Vorteil, daß er mit verhältnismäßig geringen Kosten und ohne kostspielige Einrichtung dort, wo reine Eisenerze in der Nähe des Werkes zur Verfügung stehen, aus solchen selbst erzeugt werden kann, so daß die oft recht erheblichen Transportkosten für anderes Eisenmaterial gespart werden¹⁾. Um eine unnötige Verunreinigung des Zementkupfers durch unlösliche Gangart zu vermeiden, ist nur ein außerordentlich reines Eisenerz als Ausgangsmaterial brauchbar.

Auch Eisenpulver, das am raschesten wirkt, kann natürlich verwandt werden, doch ist es zu teuer. Schmiedeeisen liefert ein lockeres, grobkörniges Zementkupfer; graues Gußeisen wirkt rascher als weißes und gibt einen pulverförmigen Niederschlag, dieses einen solchen in zusammenhängender Form.

Ein Zusatz von Koks soll infolge Bildung eines Lokalelementes in Berührung mit Eisen dessen Verbrauch vermindern, die Bildung basischer Salze verhindern und die Ausfällung beschleunigen. Bringt man eine Kupferplatte in leitende Berührung mit dem zur Fällung benutzten Eisen, so entsteht ebenfalls ein Lokalelement mit einer Potentialdifferenz von theoretisch 0,81 Volt und das Cu scheidet sich nicht mehr auf dem Fe, sondern in Form eines dichten Überzuges auf dem Kupfer ab. Die Lösung soll dabei auf 30° angewärmt und schwach sauer sein.

Bei Ausführung der Fällung ist es wichtig, die Oberfläche des Eisens ständig sauber zu halten bzw. die Laugen stets mit frischer Eisenoberfläche in Berührung zu bringen, d. h. das niedergeschlagene Kupfer soll ständig von dem Eisen getrennt werden; unbedingte Voraussetzung ist dies allerdings bei der meist porösen Beschaffenheit des Zementkupfers nicht, in dessen kann dadurch die Fällung stark beschleunigt werden. (So gelang es z. B. durch Einführung

¹⁾ Die rationelle Erzeugung von Eisenschwamm ist anscheinend jetzt nach langen Bemühungen des Bureau of Mines in den Vereinigten Staaten gelungen; sie ist bei manchen Werken die Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit nasser Prozesse.

einer entsprechenden Einrichtung bei der Witkowitz Bergbau- u. Eisenhütten-Gew. die Fälldauer von 16 auf $\frac{1}{2}$ Std. zu ermäßigen.) Man erreicht den gewünschten Zweck durch Einbau eines Rührwerkes in die Fällbehälter oder dadurch, daß man das Eisen in automatisch bewegten Körben oder Wiegen aus Kupfer oder Holz einführt; auch rotierende, säurefest (z. B. mit Hartgummi) ausgekleidete Eisentrommeln haben sich vorzüglich bewährt. Bei Verwendung von Gerinnen zum Ausfällen besorgt die Bewegung der hindurchströmenden Laugen die selbsttätige Trennung von Eisen und Niederschlag.

Die Fällkästen bestehen im allgemeinen aus Holz oder zementiertem Mauerwerk mit säurefestem Anstrich von rechteckigem oder kreisrundem Querschnitt, 1 bis 2 m tief; die Lauge zirkuliert häufig durch mehrere solcher hintereinander angeordneter Kästen, außerdem kann die Ausfällung durch Erhitzen mittels Wasserdampfes beschleunigt werden. Gerinne verwendet man hauptsächlich für die Laugen der Haufenlaugung; sie sind schwach geneigt (0,4 bis 2%) und bestehen aus imprägniertem Holz oder Mauerwerk mit säurefester Verkleidung (z. B. Rio Tinto: 98 m lang, 1,70 m breit, 0,70 m tief); zur Ausfällung dient hier Gußeisen in Barrenform, das aufgestapelt den Boden bedeckt.

Die Entkupferung wird, falls die Lauge nicht zurückgeht, so weit getrieben, daß ein hineingehaltenes blankes Eisenblech keinen Kupferniederschlag mehr zeigt; wandert die Lauge in den Betrieb zurück, so ist nicht nur eine Entfernung des Kupfers bis auf 20 bis 50 g/cbm ausreichend, sondern ein Cu-Gehalt der Laugen wirkt, wie wir gesehen haben, bei der Oxydation von FeSO_4 nur günstig. Wo ein Teil der Endlaugen zur Niedrighaltung der Verunreinigungen laufend abgestoßen wird, muß er noch besondere Entkupferungsbäder passieren, wo dann häufig nicht mit Eisen, sondern durch das für stark verdünnte Lösungen besonders geeignete H_2S gefällt wird.

Das erzeugte Zementkupfer kann ganz außerordentlich verschieden zusammengesetzt sein, der Cu-Gehalt zwischen 20 und 96% und darüber schwanken. An Verunreinigungen enthält es neben mitgerissenen, vor allem tonigen Erzteilchen Reste des zur Fällung benutzten Eisens und dessen gesamte Verunreinigungen, besonders Graphit bei Verwendung von Gußeisen, Gangart des Ausgangsmaterials zur Herstellung von Eisenschwamm; ferner basische Eisen-salze, As und andere Elemente, die gegenüber Fe elektronegativer sind. Außerdem haften ihm meist noch Laugenreste an, was vor allem bei ungenügend gewaschenem Zementkupfer von der chlorierenden Röstung zu sehr unangenehmen Verflüchtigungsverlusten bei der Raffination führt. Größere Mengen von Verunreinigungen, die ein niedriges spezifisches Gewicht besitzen (Ton, Gangart), kann man vor der Weiterverarbeitung durch einen Schlammprozeß weitgehend entfernen. Im übrigen richtet sich jene in erster Linie nach dem Arsengehalt.

So unterscheidet man z. B. in Rio Tinto 3 Sorten:

- | | | | |
|-------------------------|---------|-----------|------------|
| 1. Sorte mit mindestens | 94% Cu, | höchstens | 0,3 % As; |
| 2. „ „ „ | 92% Cu, | „ | 0,75% As; |
| 3. „ „ „ | | | bis 5% As. |

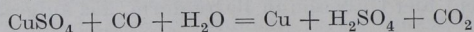
Während die ersten beiden Sorten auf Raffinad verschiedener Qualität im Flammofen verschmolzen werden können, muß die dritte zum Zwecke der Abscheidung

des As in einer Speise im Schachtofen auf Stein verarbeitet werden, was natürlich einen erheblich höheren Kostenaufwand zur Folge hat.

Meist wird das oberflächlich getrocknete Zementkupfer zur Vermeidung von Verstäubungsverlusten in Ziegelform gepreßt und so an Kupferhütten verkauft. Über seine Verarbeitung im Raffinierofen s. S. 312.

Über die Regenerierung der Endlaugen, insbesondere die Überführung der als FeSO_4 darin gebundenen H_2SO_4 in freie Säure unter Verwendung von intermediär gebildetem Ferrisulfat durch Einblasen eines Gemisches von SO_2 und Luft, wurde bereits an anderer Stelle (s. S. 337) ausführlich gesprochen.

Neuerdings hört man da und dort in der Literatur, daß das alte Problem der Fällung mit Sägemehl nunmehr gelöst sei. Nach einem von Bardt ausgearbeiteten Verfahren soll in Copiapo (Chile) eine Anlage zur Verarbeitung von 600 sh.ts/Tag Kupfererz nach dieser Methode arbeiten. Das Kupfer fällt bei Behandlung der Laugen mit Sägemehl, Hobelspänen und anderen Holzabfällen bei 140° und etwa 4 at Druck in met. Form aus. Ob dabei gewisse Polysaccharide, die im Holz enthalten sind, eine Rolle spielen, oder ob sich, wie von anderer Seite vermutet wird, CO bildet, das nach der Gleichung



wirkt, ist anscheinend noch nicht aufgeklärt.

b) Die elektrolytische Ausfällung (von Dr. H. Wohlwill).

Die Gründe dafür, daß das heute in ständig wachsendem Umfange ausgeführte Verfahren nicht eher zu allgemeinerer Anwendung gelangte, liegen nicht in Unkenntnis der Vorgänge; denn die theoretischen Grundlagen waren mit der Einführung der elektrolytischen Raffination gegeben, und es sei in diesem Zusammenhang daher auf diesen Abschnitt (S. 374ff) hingewiesen. Der Durchführung stellten sich jedoch eine Reihe von technischen und wirtschaftlichen Schwierigkeiten in den Weg.

Fast alle durch Erzlaugung gewonnenen Lösungen enthalten Eisen, und zwar teils als Oxydul-, teils als Oxydsalz; ersteres wird durch die Vorgänge an der Anode ebenfalls in Oxydsalz verwandelt. Da, wie wir bereits früher gehört haben, Eisenoxydsalze met. Kupfer auflösen und außerdem durch deren Reduktion an der Kathode elektrische Energie verbraucht und dadurch die Stromausbeute vermindert wird, so gilt es, die Lösungen dieser Salze nach Möglichkeit von der Kathode fernzuhalten. Man hat versucht, dies durch Anwendung von Diaphragmen zu erreichen, ohne jedoch erhebliche Erfolge damit zu erzielen. Dagegen hat der andere Weg, Behandlung der Lösungen mit Reduktionsmitteln, wie SO_2 in schwefelsaurer Lösung oder Kupfer in Chloridlösungen, in der Praxis vielfach Anwendung gefunden.

Eine weitere Schwierigkeit bestand in der Wahl des geeigneten Anodenmaterials. In Chloridlösung sind Graphitanoden — speziell aus Achesongraphit — frühzeitig mit gutem Erfolg angewandt worden. Schwieriger war das Problem in schwefelsaurer Lösung, in der Graphitanoden einem schnellen Verbrauch unterliegen, während die vielfach genannten Hartbleianoden mit 3% Sb nur in chlorfreier Lösung hinreichende Haltbarkeit besitzen. Mit sehr großen Schwierigkeiten hatte daher lange Zeit die Chile Copper Co. in ihrer Laugerei- und Elektrolysenanlage in Chuquicamata, Chile, zu kämpfen. Blei

und Hartblei waren infolge eines gewissen Chlorgehaltes der Laugen unanwendbar. Man versuchte dann der Reihe nach Magnetitelektroden in Form von Hohlprismen, die man anfänglich aus Deutschland bezog, später selbst fabrizierte, und hochsiliciumhaltigen Eisenguß, den man aber ebenso wie die ersteren wegen allzu großen Verbrauches durch Bruch wieder aufgab. Heute werden in Chuquicamata mit relativ gutem Erfolg „Chillex“-Anoden aus Siliciumkupfer mit 60% Cu, 25% Si, 8% Fe und 7% Verunreinigungen, Pb, Sn, Mn usw., angewandt (s. auch S. 344).

Wirtschaftlich liegt das Hauptproblem in dem Kraftverbrauch, der recht erheblich ist. Er beträgt mindestens 2000 bis 2200 kW-Std. je metr. Tonne erzeugtes Kupfer. Das Verfahren ist also im allgemeinen nur anwendbar, wo billige Kraft zur Verfügung steht. In einzelnen Fällen hat man versucht, durch Einführung eines Reduktionsmittels, wie SO_2 , das depolarisierend auf die Anode wirkt, den Kraftverbrauch zu vermindern.

Den erwähnten Gesichtspunkten sind die folgenden typischen Beispiele elektrolytischer Fällungsverfahren entsprungen. Zunächst sei der beiden ältesten hierhergehörigen Verfahren gedacht, des Siemens & Halske-Verfahrens und des Höpfnerverfahrens. Das erstere bestand in einer Laugung mit Eisenoxysulfat und Elektrolysierung unter Anwendung eines Leinwanddiaphragmas und horizontal angeordneter Kohleanoden in Gestalt eines Kohlenstabgitters. Die bei der Laugung gewonnene eisenoxysulfat-haltige Cu-Lösung wurde dem Kathodenraum zugeführt, gab hier ihr Kupfer ab und gelangte dann in den Anodenraum, wo das Eisenoxysulfat wieder zu Oxydsalz oxydiert und so für die Zwecke der Laugung regeneriert wurde.

Ähnlich arbeitete das Höpfnerverfahren (s. S. 352), das an Stelle des Eisenoxysulfats Kupferchloridlösung verwandte, welche bei der Laugung zu Kupferchlorür reduziert und elektrolytisch regeneriert wurde.

Beide Verfahren arbeiten mit relativ geringem Kraftverbrauch auf Grund der depolarisierenden Wirkung von Ferro- resp. Curposalz, sind jedoch nie in größerem Maßstab zur Anwendung gekommen.

Auch das Laszczynskiverfahren, das eine Bildung von Eisenoxysalz an der Anode durch Umhüllung derselben mit einem enganliegenden Baumwollgewebe zu verhindern suchte, hat keine größere Bedeutung erlangt, obwohl sich das Prinzip scheinbar in mehreren größeren Versuchsanlagen bewährt hat. Für den Großbetrieb scheinen sich Diaphragmen, seien sie auch noch so primitiv und einfach, nirgends bewährt zu haben.

Als Beispiele wirklicher Großbetriebe sei auf zwei Anlagen etwas näher eingegangen.

1. In der Anlage der New Cornelia Copper Co. in Ajo (Ariz.) (s. a. S. 345) werden die von der Laugung ihrer armen (1,5% Cu haltenden) Mischerze stammenden Laugen elektrolysiert. Die zur Elektrolyse gehenden Laugen enthalten 3,3% Cu, 1,8% freie H_2SO_4 , 1,9% Ferrosulfat, 0,2% Ferrisulfat, 2,4% Al. Sie werden, ehe sie in die Elektrolyse gelangen, in Türmen durch SO_2 -Gas reduziert. Die Anoden bestehen aus 3 mm starken Platten aus Hartblei mit $3\frac{1}{2}\%$ Sb. 85 Anoden ($1,016 \times 1,295$ m) hängen in einem Bad von 9 m Länge, 1,4 m Breite und 1,3 m Tiefe. Als Kathoden dienen Kupferbleche.

Stromstärke 15000 Amp., Stromdichte 86 Amp./qm.
Der Elektrolyt verläßt das Bad mit 2,8% Cu, 2,8% freier Schwefelsäure, 1,3% Ferrosulfat, 0,8% Ferrisalz, 2,4% Al. Es findet also bei jedem Durchfluß des

Elektrolyten durch die Bäder und zurück zur Laugerei nur eine verhältnismäßig geringfügige Entkupferung statt. Offenbar will man damit verhindern, daß der Gehalt an Ferrisalz zu weit ansteigt und die Ausbeute verschlechtert. Die praktisch erzielte Ausbeute soll ca. 85% betragen.

Die Tagesleistung der Anlage im beschriebenen Umfang entspricht ca. 50 t Kupfer. Das erzeugte Elektrolytkupfer soll 99,15 bis 99,85% Cu enthalten. As- und Sb-Gehalt sind gering, jedoch enthält das Kupfer stets etwas Chlor.

2. Anders liegen die Verhältnisse in der Elektrolyse der Chile Copper Co. in Chuquicamata (s. a. S. 343).

Die zur Elektrolysierung gelangende Lösung enthält hier 5% Cu, 2,5 bis 3% freie Schwefelsäure und stets geringe Mengen Chlor und Nitrat. Von der Laugerei kommen die Laugen mit ursprünglich höherem Chlorgehalt, der aber durch Behandlung mit Zementkupfer soweit wie möglich reduziert wird. Dabei geht vorhandenes CuCl_2 in CuCl über, das in FeCl_2 -haltigen Endlaugen gelöst wird und in Berührung mit Fe met. Kupfer bildet. Die entchlorte Lauge wird unter Verwendung von Siliciumkupferanoden (s. oben) elektrolysiert mit einer Stromdichte von 122 Amp./qm.

Es stehen 894 Bäder von je 5,6 m Länge, 1,1 m Breite und 1,75 m Tiefe zur Verfügung. Noch ist das Werk in ständigem Ausbau begriffen.

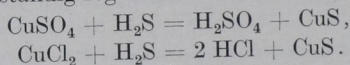
In jedem Bad hängen 44 Anoden und 45 Kathoden von je $0,91 \times 1,02$ m. Die Stromstärke wird also ca. 10000 Amp., die Leistung ca. 220t Kupfer am Tag, die Ausbeute soll ca. 90% betragen. Entkupfert wird bis etwa 1,5% Cu. Das erzielte Kupfer ist bestem Elektrolytkupfer gleichwertig und wird direkt auf Wirebars verarbeitet.

2. Die Ausfällung des Kupfers in nichtmetallischer Form.

Die in Betracht kommenden Verfahren werden, abgesehen von der Ausfällung des Kupfers aus ammoniakalischen Lösungen, nur in Ausnahmefällen oder in sehr beschränktem Umfange angewandt.

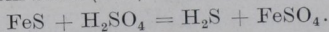
a) Die Fällung als CuS .

Die Methode ist der laboratoriumsmäßigen Ausfällung von Kupfer durch Schwefelwasserstoff (H_2S) nachgebildet und schon sehr alt, indessen umständlich und vor allem mit dem Nachteil behaftet, daß das Endprodukt noch einer mehr oder weniger kostspieligen Weiterverarbeitung unterzogen werden muß. Es besitzt andererseits den Vorteil, daß nicht nur Kupfer, sondern auch Silber und Gold quantitativ ausgefällt werden, und daß der Gehalt der Lösungen an gebundener Säure vollständig regeneriert wird:



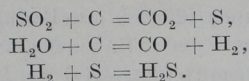
Man verwendet das Verfahren daher zur Entkupferung sehr armer Laugen, bei denen sich die Verwendung von Eisen nicht mehr lohnt (da dessen Verbrauch durch Nebenreaktionen unverhältnismäßig hoch ist), oder solcher Laugen, die wegen ihres Gehaltes an Verunreinigungen abgestoßen werden müssen.

Die Herstellung des zur Fällung benutzten H_2S erfolgt am häufigsten durch Behandeln von sehr armem Stein (FeS) mit verdünnter Schwefelsäure:



Die Apparatur entspricht in ihren Grundlinien den in Laboratorien angewandten Einrichtungen. Eine andere, allerdings noch wenig vervollkommnete Methode be-

steht im Hindurchleiten eines Gemisches von SO_2 (Röstgas) und Wasserdampf durch glühenden Koks oder glühende Holzkohle; es bilden sich Schwefel und Wasserstoff, die sich in statu nascendi vereinigen:



Auch durch Überleiten von Generatorgas über Pyrit in Rotglut erhält man durch Einwirkung von H_2 und Kohlenwasserstoffen auf die Schwefeldämpfe H_2S .

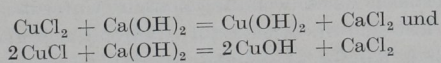
Voraussetzung für die störungslose Durchführung des Verfahrens ist, daß die zu fällende Lauge schwach sauer ist oder einen Überschuß an Cl_2 oder Ferrisalz enthält, die beim Einleiten von H_2S Säure ergeben. Ein aus neutraler oder alkalischer Lösung erzeugter Niederschlag ist schwer filtrierbar und durch andere Sulfide verunreinigt; je höher der Säuregehalt, um so höher allerdings der H_2S -Verbrauch.

Zur Ausführung der Fällung benutzt man einen „Fällturm“, in dem die fein verteilten Laugen dem von unten zugeführten Gas entgegenrieseln. Der das Kupfer und die Edelmetalle neben Schwefel enthaltende Schlamm läuft mit der Endlauge unten ab, passiert einige Klärbehälter, wo er sich innerhalb 4 bis 8 Stunden absetzt (ein Dorreindicker, s. S. 31, ließe sich natürlich auch verwenden) und gelangt schließlich in eine Filterpresse. Er wird nach dem Trocknen entweder in primitiver Weise an der Luft abgebrannt und der Rückstand auf Vitriol verarbeitet, oder man gibt ihn der Konverterbeschickung bei, oder er dient, wie wir z. B. beim Greenawaltprozeß gesehen haben, zum Reduzieren von Laugen, die Ferrisalze enthalten.

Beispiel: Behandlung von Grubenwässern in Schmöllnitz (Ungarn) mit nur 100 bis 150 g/cbm Cu. Abgesehen von dem unverhältnismäßig hohen Eisenverbrauch war das früher erzeugte Zementkupfer infolge starker Ockerausscheidung unverkäuflich. Erzeugung von H_2S aus SO_2 (einem Kiesbrenner entstammend) und H_2O -Dampf. Entkupferung bis auf 0,2 bis 0,5% der ursprünglich vorhandenen Menge. Der an der Luft abgebrannte Schlamm enthält 55% CuSO_4 , 30% CuO , 2% CuS , 1% Al_2O_3 , 1% Fe_2O_3 . Ausbeute: mindestens 90%.

b) Die Fällung in oxydischer Form.

1. Durch Kalkmilch. Wird heute wohl kaum mehr angewandt und ist wegen der Bildung von nur wenig löslichem Gips auf CuSO_4 -haltige Laugen nicht anwendbar, kommt daher nur für Chloridlösungen in Betracht; die Fällung ergibt nach den Gleichungen



einen sehr voluminösen, schwer filtrierbaren Niederschlag und CaCl_2 , das allerdings als Chlorierungsmittel wieder verwandt werden kann (einziger Vorteil!).

2. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels. Hierher gehört die Ausfällung des Kupfers aus ammoniakalischen Lösungen von der Ammoniumcarbonatlaugung. Die dort erzeugten Laugen enthalten das Cu als Cupri- oder Cuproammoniumcarbonat, in denen die Cu—O-Komponente nur schwach gebunden ist und sich bei Erhitzen der Lösung unter Entweichen von NH_3 (neben CO_2) als blaues $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bzw. gelbes CuOH abscheidet, die beide sehr rasch in schwarzes CuO übergehen. Man erreicht also gleichzeitig mit der Ausfällung

des Kupfers eine Wiedergewinnung des Ammoniaks, das in Wasser aufgefangen und mit Kohlensäure behandelt oder bei längerem Stehen an der Luft wieder das ursprüngliche Lösungsmittel ergibt. Das erzeugte Kupferoxyd kann nach dem Abfiltrieren und Trocknen für sich mit Reduktionskohle im Flammofen auf met. Kupfer verschmolzen oder z. B. bei Beginn des Raffinationsprozesses als willkommenes Oxydationsmittel zugesetzt werden.

II. Die elektrolytische Kupferraffination.

(Von Dr. H. Wohlwill.)

Die aus dem Flammofen gegossenen Anoden wandern in die Kupferelektrolyse, deren Endzweck einerseits die Erzeugung reinsten Kupfers ist, wie es namentlich in der Elektrotechnik verlangt wird, andererseits die Gewinnung der in den meisten Kupfersorten enthaltenen, mehr oder weniger erheblichen Mengen an Edelmetall. Dieser Prozeß, der vor gerade 50 Jahren fast gleichzeitig mit der Einführung der Dynamomaschine in die Praxis als erster elektrochemischer Prozeß in Deutschland in industriellem Maßstab zur Einführung gelangte und im Laufe dieser Periode der unentbehrliche Abschluß des Verhüttungsganges für fast alle in der Welt vorkommenden Kupfererze geworden ist, erscheint uns heute als das denkbar einfachste Verfahren in der gesamten Hüttenkunde. Und doch beruht er auf einem in der gesamten Chemie und Hüttenkunde, d. h. in der Chemie aller Temperaturgebiete, einzigartigen Vorgang, der darin besteht, daß durch Aufwendung von Energie bestimmter Form in zugemessener Menge aus einem Rohmetall, das noch geringfügige Beimengungen zahlreicher Fremdmetalle enthält, die letzteren praktisch quantitativ ausgeschieden und das Hauptmetall in reinsten Form gewonnen wird. So verwickelt eine solche Aufgabe dem nicht mit dem Rüstzeug elektrochemischer Methoden ausgestatteten Chemiker vorkommen mußte, so einfach erscheint uns die Lösung, die sich der heutigen Technik in dem Weg der elektrolytischen Scheidung bietet. Das im Flammofen erzeugte Rohkupfer, das 98 bis 99% Cu, daneben aber wechselnde Mengen sämtlicher Schwermetalle enthalten kann (und meistens enthält), also Zn, Fe, Ni, Pb, As, Sb, Sn, Bi, Au, Ag, Pt, dient als Anode in einem elektrolytischen Bade, dessen Elektrolyt aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfervitriollösung besteht, während als Kathode reinstes Kupferblech zur Anwendung kommt. Unter der Einwirkung des elektrischen Stroms löst sich die Anode auf, während sich gleichzeitig an der Kathode ausschließlich Kupfer abscheidet, so daß das erzeugte Elektrolytkupfer frei oder fast frei ist von sämtlichen Begleitmetallen des Rohkupfers. Ihrem Verhalten nach lassen sich die letzteren in 4 Gruppen teilen:

1. Solche Metalle, die anodisch vollständig unangegriffen und deshalb im Rückstand (Anodenschlamm) bleiben, wie alle Edelmetalle, Au, Ag, Pt und Pt-Metalle.

2. Solche Metalle, die zwar angegriffen werden, aber ausschließlich oder vorwiegend unlösliche Verbindungen mit den Bestandteilen des Elektrolyten bilden, wie Pb, Sb, Sn, Bi, die als Sulfate oder Oxyde im Anodenschlamm zurückbleiben.

3. Solche Metalle, die zum Teil in Form unlöslicher Verbindungen im Anodenschlamm zurückbleiben, zum Teil aber gelöst werden, ohne sich mit dem Kupfer abzuscheiden, wie vor allem Arsen und Ni.

4. Solche Metalle, die praktisch vollständig gelöst, aber nicht kathodisch niedergeschlagen werden, wie Zn, Fe.

THEORETISCHES.

Betrachtet man die in Frage stehenden Metalle in der oben angegebenen Reihenfolge der verschiedenen Gruppen, so fällt zunächst die angenäherte Übereinstimmung mit der Reihenfolge auf, in der diese Metalle in der sog. Spannungsreihe der Metalle stehen. Ziffernmäßig findet diese Reihenfolge ihren Ausdruck in der Folge der Potentialsprünge dieser Metalle gegenüber ihren Lösungen.

Auf das Potential einer Wasserstoffelektrode in einer Lösung von $1/1$ n H_2 -Konzentration = 0 bezogen, betragen diese Potentialsprünge für

$Zn/1/1$ n $ZnSO_4$:	— 0,801	Volt
$Fe/1/2$ n $FeSO_4$:	— 0,66	„
$Ni/1/1$ n $NiSO_4$:	— 0,45	„
$Pb/1/1$ n $Pb(NO_3)_2$:	— 0,162	„
$H_2/1/1$ n H_2SO_4 :	± 0	„
$As/AsCl_3$:	+ 0,29	„
$Bi/Bi_2(SO_4)_3$:	+ 0,35	„
$Sb/SbCl_3$:	+ 0,47	„
$Cu/1/1$ n $CuSO_4$:	+ 0,308	„
$Ag/1/1$ n $AgNO_3$:	+ 0,771	„

In dieser Zusammenstellung bezeichnet das Vorzeichen den Ladungszustand des Metalles gegenüber der Lösung, die ihrerseits demgemäß die entgegengesetzte Ladung annimmt.

Wie man sieht, stehen die unedlen Metalle, die mit dem Kupfer in Lösung gehen, sich aber nicht abscheiden, am negativen Ende der Reihe. Sie erfordern zu ihrer Abscheidung eine hohe elektromotorische Kraft (EMK), vor allem im Vergleich zum Kupfer. Am anderen Ende stehen dagegen die edlen Metalle, die im Vergleich zum Kupfer eine größere EMK erfordern, um in Lösung gebracht zu werden. Von diesen an den beiden Enden der Potentialreihe stehenden Metallen gehen daher auch unter den praktisch vorliegenden Verhältnissen kaum mehr als Spuren in das Elektrolytkupfer, und zwar nur als mechanische Einschlüsse von Lauge oder Anodenschlamm, nicht aber als elektrolytischer Niederschlag.

Für die in der Mitte der Reihe stehenden Metalle, namentlich As, Sb und Bi, sind die Potentialmessungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da die Ionenkonzentrationen in den untersuchten Lösungen unbekannt sind. Jedenfalls stehen sie aber ihrem elektromotorischen Verhalten nach dem Kupfer nahe. Dieses sind daher diejenigen Metalle, deren Trennung von Kupfer auf dem Wege der Elektrolyse die Einhaltung bestimmter Bedingungen voraussetzt.

Der technische Verlauf des Prozesses

wird also bestimmt durch alle diejenigen Faktoren, die das Potential von Anode und Kathode beeinflussen, und es ergibt sich die Aufgabe, die Bedingungen der Arbeit so zu wählen, daß ein hinreichender Abstand des Anodenpotentials von dem der edlen Metalle und des Kathodenpotentials von dem der weniger edlen Metalle aufrechterhalten wird.

Allgemeines.

Die Frage, unter welchen Bedingungen am günstigsten gearbeitet wird, läßt sich jedoch nicht nur vom wissenschaftlich-technischen Gesichtspunkt aus beantworten. Mindestens ebenso wichtig ist vielmehr die Frage nach den wirtschaftlich günstigsten Bedingungen. Die Wirtschaftlichkeit des Prozesses wird bedingt in erster Linie durch Kraftverbrauch, Löhne, Zinsen,

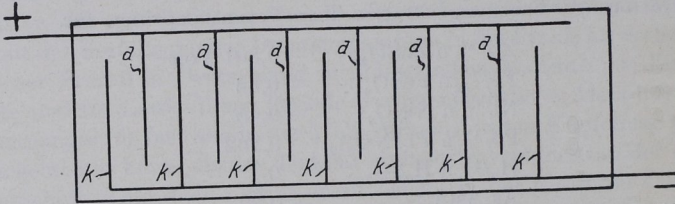


Fig. 139. Schema des Multiple-Systems. *a, a, a* ... Anoden; *k, k, k* ... Kathoden.

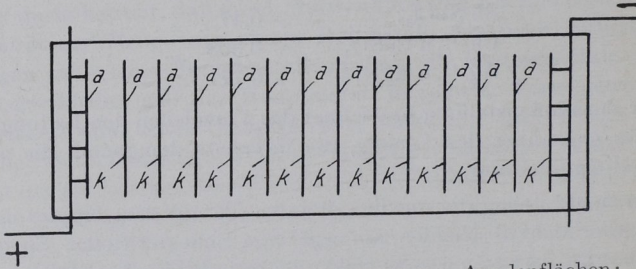


Fig. 140. Schema des Seriensystems. *a, a, a* ... Anodenflächen; *k, k, k* ... Kathodenflächen.

also Zeitaufwand, und Anlagekosten, also Raumbedarf. Da diese Hauptbestandteile der Kosten zumeist durch die gleichen Faktoren beeinflusst werden wie der technische Erfolg, so lassen sich beide Fragen nur im Zusammenhang behandeln und beantworten.

Vorausgeschickt sei ein Hinweis darauf, daß in der Praxis zwei verschiedene Systeme der Elektrolyse in Anwendung stehen: das sog. Multiplesystem und das Seriensystem.

Multiplesystem (Fig. 139). Das Kennzeichen des Multiplesystems, des älteren und auch heute noch ganz überwiegend in Anwendung stehenden Systems, besteht darin, daß zwischen je 2 Anoden *a* immer ein Kathodenblech *k* hängt, und daß alle in einem Bade hängenden Anoden ebenso wie alle in dem Bade hängenden Kathoden unter sich parallel geschaltet sind.

Seriensystem (Fig. 140). Demgegenüber hängen beim Seriensystem in jedem Bad nur Platten einer Sorte, d. h. Rohkupferplatten, die auf einer Seite als Anode, auf der anderen als Kathode wirken. Die Platten eines Bades sind also alle hintereinander geschaltet.

Wenn auch die Richtung, in der die wesentlichen Faktoren den Verlauf und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses beeinflussen, naturgemäß für beide Abarten die gleiche ist, sollen sich doch die folgenden Überlegungen zunächst nur auf das an erster Stelle genannte Multiplesystem erstrecken, das wir als das Normalsystem bezeichnen möchten.

1. Das Multiplesystem.

Arbeitsbedingungen. Die technischen Bedingungen des Prozesses lassen sich ableiten aus den Gesetzmäßigkeiten, die Nernst für die an der Berührungsstelle eines Metalles mit seiner Lösung auftretenden elektromotorischen Kräfte aufgefunden und durch die Formel $E = RT \ln \frac{P}{p}$ ausgedrückt hat; in ihr bedeutet: E den Potentialsprung Lösung/Metall; R die Gas-konstante; T die absolute Temperatur; \ln den natürlichen Logarithmus; P den sog. Lösungsdruck, eine spezifische Konstante des Metalles; p den der Konzentration proportionalen osmotischen Druck der Ionen des Metalles in der Lösung. Für Lösungen gleicher Ionenkonzentration geben also die Werte von E , die Potentialwerte, ein relatives Maß für die Größe von P . Aus der aufgestellten Potentialreihe¹⁾ (S. 375) ergibt sich also, daß beispielsweise für Kupfer P sehr klein sein muß, da E einen erheblichen negativen Wert hat, während für Zink sich ein großer Wert für P ergibt. Ferner ergibt sich, daß das Potential des Kupfers gegen seine Sulfatlösung vor allem abhängig ist von der Konzentration der Cu-Ionen in der die Elektrode bespülenden Lösungsschicht.

Stromdichte. Unter der Einwirkung eines elektrischen Stroms, den man durch eine CuSO_4 -Lösung unter Verwendung einer Kupferanode und Kupferkathode schickt, wird in der die Anode bespülenden Grenzschicht des Elektrolyten eine Anreicherung an Cu^{++} -Ionen eintreten, ebenso in der kathodischen Grenzschicht eine Verarmung. Diese Konzentrationsverschiebungen werden je nach den herrschenden Bedingungen durch Diffusion mehr oder weniger, aber niemals vollkommen ausgeglichen werden. Dadurch verschiebt sich offenbar das Potential der Anode nach der positiven Seite, d. h. das anodische Potential wird edler, entsprechend wird das kathodische Potential unedler gegenüber dem Ruhepotential des Kupfers gegen seine Sulfatlösung. Es ist einleuchtend, daß diese Veränderungen im Potential um so stärker in die Erscheinung treten werden, je mehr Strom auf die Flächeneinheit der Elektroden fällt, d. h. je höher die Stromdichte ist. Je höher die Stromdichte ist, um so mehr nähert sich also das Anodenpotential demjenigen der in der Potentialreihe auf der positiven Seite des Kupfers stehenden Metalle, also z. B. des Silbers, das Kathodenpotential demjenigen der auf der negativen Seite des Kupfers stehenden Metalle, also z. B. des Arsens.

¹⁾ In der allerdings, um den Ladungszustand des Metalles zu kennzeichnen, die Vorzeichen umgekehrt sind.

Die auf diese Weise entstehenden Potentialdifferenzen sind praktisch nicht sehr groß. Immerhin ergibt sich, daß der Zweck der Elektrolyse, die Trennung des Kupfers von seinen Begleitmetallen, um so sicherer erreicht wird, je geringer die Stromdichte ist.

Zugleich ergibt sich, daß mit steigender Stromdichte sich zwischen Anode und Kathode eine zunehmende Potentialdifferenz herausbildet. Würde eine solche Polarisationsspannung nicht auftreten, so würde sich die an der Anode zu leistende Arbeit der Auflösung des Kupfers und die an der Kathode gewonnene Arbeit der Abscheidung von Kupfer aufheben. Unter den dargestellten Verhältnissen kann dieser Ausgleich nicht vollständig sein, es resultiert vielmehr ein Arbeitsaufwand von der Größe $(\varepsilon_a + \varepsilon_k)J$, wenn ε_a und ε_k die anodische respektive kathodische Polarisationsspannung darstellen, J die Stromstärke. Der Betrag dieses Arbeitsaufwands ist im allgemeinen gering, kann aber größere Werte annehmen, wenn Bedingungen vorliegen, die den Ausgleich der an den Elektroden auftretenden Konzentrationsverschiebungen behindern (z. B. starke Verunreinigung der Anode, Bildung stärkerer Schlamm-schichten auf der Anode).

Die Gesamtspannung E eines Bades setzt sich nun zusammen aus der Polarisationsspannung ε und dem Spannungsverlust auf dem Stromweg von Anode zu Kathode JW , wobei W den Widerstand der zwischen Anode und Kathode liegenden Flüssigkeitsschicht bedeutet. Bei gegebener Zusammensetzung, also auch spezifischer Leitfähigkeit der Lösung, und gegebener Entfernung der Elektroden, also Länge des Stromwegs, ist die Größe W nur abhängig von dem Querschnitt, d. h. von der Fläche der Elektroden, mit der sie sich in umgekehrter Proportion verändert. Das heißt: der durch den

Ohmschen Spannungsverlust bedingte Kraftverbrauch ist $= c \cdot \frac{J}{q} = c \cdot D$,

wenn D die Stromdichte bezeichnet. Er wächst also ebenso wie die Polarisationsspannung mit der Stromdichte. Der Kraftverbrauch wird also von der Stromdichte in derselben Richtung beeinflußt wie der technische Erfolg.

Es wirken aber andere, wirtschaftliche Momente in entgegengesetzter Richtung. Je höher die Stromdichte ist, um so schneller wird der Prozeß verlaufen, um so kürzere Zeit wird das Kupfer im elektrolytischen Bade hängen, um so geringer wird der Vorrat an Kupfer sein, der dauernd in der Anlage zu halten ist, um so geringer wird der Zinsaufwand sein. Wenn beispielsweise 1 t Kupfer im Werte von 1400 M. 1 Monat zinslos im Bade hängt, so bedeutet das bei 6proz. Verzinsung einen Aufwand von 7 M. monatlich. Bei doppelter Stromdichte würde das Kupfer nur $\frac{1}{2}$ Monat im Bade hängen und der Zinsaufwand die Hälfte betragen. Bei den praktisch angewandten Stromdichten von 150 bis 250 Amp. je qm bewegt sich der Zinsverlust innerhalb der angeführten Grenzen. Innerhalb dieser Grenzen wird die Auswahl der Stromdichte wesentlich von dem Reinheitsgrad der Anoden und von den Kosten der Kraft abhängen.

Nicht außer acht zu lassen sind bei der Festlegung der Stromdichte die Anlagekosten. Es liegt auf der Hand, daß mit der Stromdichte im umgekehrten Verhältnis bei gleicher Größe des Einzelbades die Anzahl der hinter-

einander zu schaltenden Bäder und damit die Grundfläche und Kosten der Anlage sich verändern. Auch dieser Umstand hat dazu beigetragen, daß man im Laufe der Zeit von den kleinen Stromdichten, mit denen die ersten europäischen Anlagen arbeiteten (50 Amp./qm) auf die jetzigen Durchschnittswerte von 150 bis 250 Amp./qm in die Höhe gegangen ist.

Elektrolyt. Die vorausgehenden Ausführungen ergaben, daß der Einfluß der Stromdichte auf den technischen Verlauf und den wirtschaftlichen Effekt des Prozesses zu einem erheblichen Teil begründet sind in deren Einfluß auf die von den Konzentrationen der Lösung in den Grenzschichten abhängigen Elektrodenpotentiale und auf die Größe des von dem Widerstand der Laugensäule zwischen den Elektroden abhängigen Spannungsverlusten JW . Es müssen deshalb von gleichartigem Einfluß alle diejenigen Bedingungen sein, die außer der Stromdichte diese Größen beeinflussen. Vor allem wird natürlich die an den Elektroden auftretende Potentialverschiebung um so weniger gefährlich für den technischen Verlauf des Prozesses sein, je höher von vornherein die Gesamtkonzentration des Elektrolyten an CuSO_4 ist. Selbst in reinen Elektrolyten besteht bei den praktisch angewandten Stromdichten eine Gefahr der Mitabscheidung von Wasserstoff, sofern der Elektrolyt nicht mindestens 15 g Cu im Liter enthält. Durch die Gegenwart von Arsen in der Lauge wird die gefährliche Konzentrationsgrenze nach oben verschoben, so daß man in der Praxis nicht gut unter 25 g, im Durchschnitt mit 25 bis 35 g Cu, entsprechend 100 bis 140 g Kupfervitriol, im Liter arbeitet. Außer dem Gehalt der Lösung sind natürlich alle Umstände von Einfluß auf die Konzentrationsverschiebungen in den Grenzschichten, die die Diffusion beeinflussen. Günstig wirkt also eine Bewegung der Lauge. In den ältesten Anlagen wurde diese wünschenswerte Bewegung durch Einblasen von Luft bewirkt. In modernen Anlagen läßt man die Lauge durch die Bäder zirkulieren, und zwar mit einer Geschwindigkeit entsprechend einer Erneuerung des Badinhaltes innerhalb 2 bis 6 Stunden.

Ferner erhöht sich die Diffusion und verringern sich infolgedessen die Konzentrationsverschiebungen in den Grenzschichten mit der Temperatur. Man arbeitet daher heute in der Praxis durchweg mit einer Temperatur des Elektrolyten von 50 bis 55° C. Höhere Temperaturen verbieten sich mit Rücksicht auf die erheblichen Heizungskosten.

Konzentration und Temperatur der Laugen sind aber nicht nur von Einfluß auf den technischen Verlauf, sie beeinflussen auch den Widerstand des Elektrolyten, und zwar in gleicher Richtung. Der Einfluß der CuSO_4 -Konzentration ist nicht sehr erheblich. Dagegen ist der Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten bedeutend. Er beträgt 0,7 bis 0,8% je °C. Noch stärker wird das Leitvermögen des Elektrolyten beeinflusst durch einen Zusatz von freier H_2SO_4 . Jedoch liegt in einer Steigerung des H_2SO_4 -Gehaltes über 130 g im Liter kein großer Vorteil mehr wegen der gegenseitigen Beeinflussung der Dissoziation der H_2SO_4 und der anderen in der Lösung enthaltenen Sulfate. Auch wächst mit steigendem H_2SO_4 -Gehalt der Säureverbrauch infolge chemischer Auflösung von Kupfer. Man arbeitet daher

meist mit Gehalten von 100 bis 130 g freier H_2SO_4 im Liter, in einzelnen Anlagen allerdings auch mit 160 bis 170 g.

Als Grundbedingungen für die der heutigen Praxis entsprechende Durchführung des Verfahrens sind also zu betrachten:

Stromdichte: 150 bis 250 Amp./qm;

Elektrolyt: Cu 25 bis 35 g im Liter, H_2SO_4 100 bis 130 g im Liter,

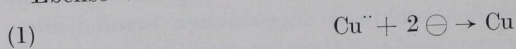
Temperatur 50 bis 55° C;

Zirkulation: Erneuerung des Badinhaltes in 2 bis 6 Stunden.

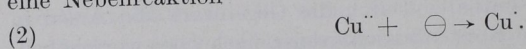
Unter den in bezug auf Stromdichte und Laugenbeschaffenheit dargelegten Bedingungen verläuft der elektrolytische Raffinationsprozeß qualitativ entsprechend der Theorie, quantitativ jedoch mit gewissen Abweichungen von der Theorie infolge von unvermeidlichen Nebenreaktionen.

Anormales Verhalten von Anode und Kathode. An der Anode zunächst geht stets ein Teil des Kupfers in Form einwertiger Cu' -Ionen in Lösung entsprechend einer Nebenreaktion, die sich in die Form kleiden läßt: $\text{Cu} + \oplus \rightarrow \text{Cu}'$.

Ebenso verläuft an der Kathode neben der Hauptreaktion



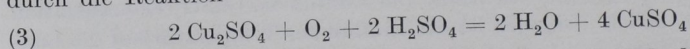
eine Nebenreaktion



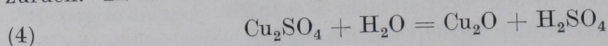
Sowohl an der Anode als auch an der Kathode entstehen also Cu' -Ionen, es bildet sich ein Cuprosalz. Die Gleichgewichtsformel für den umkehrbaren Vorgang $\text{Cu}'' + \text{Cu} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}'$ lautet:

$$\frac{c^2_{\text{Cu}'}}{c_{\text{Cu}''}} = K,$$

wobei die Gleichgewichtskonstante K eine sehr kleine Größe ist. Erhebliche Mengen Cu' -Ionen würden sich also in Gegenwart von Cu'' -Ionen nicht bilden können, wenn sie nicht durch irgendwelche Reaktionen immer wieder zerstört würden. An der Kathode werden sie bei den in der Praxis angewandten Stromdichten in der Hauptsache durch den Vorgang $\text{Cu}' + \ominus = \text{Cu}$ beseitigt, der zusammen mit dem Vorgang (2) denselben elektrischen Effekt hervorbringt wie der Vorgang $\text{Cu}'' + 2 \ominus = \text{Cu}$. An der Kathode erfolgt also unter den praktisch vorliegenden Verhältnissen annähernd quantitative, dem Faradayschen Gesetz entsprechende Abscheidung des Kupfers. Nur bei abnorm niedrigen Stromdichten wird ein Teil der gebildeten Cuproionen durch die Reaktion



zerstört. Es bleibt in diesem Fall also die Menge des kathodischen Niederschlags hinter der nach dem Faradayschen Gesetz zu erreichenden Menge zurück. In neutraler Lösung wird durch die Reaktion

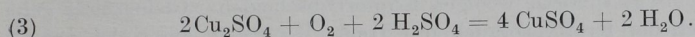


Kupferoxydul gebildet. Tatsächlich ist in neutraler Lösung eine nicht unerhebliche Abscheidung von Cu_2O auf der Kathode beobachtet, die das

Kupfer brüchig und unbrauchbar macht. Auch aus diesem Grunde schon ist ein Zusatz von Säure unentbehrlich.

Während sich diese Vorgänge an der Kathode unter den Bedingungen der technischen Elektrolyse kaum bemerkbar machen, spielen sie an der Anode infolge der in ihrer Nähe herrschenden größeren Cu^{++} -Konzentration eine größere Rolle. Sie bedingen einen nicht unerheblichen Mehrverlust der Anode gegenüber dem kathodischen Niederschlag (und der nach dem Faradayschen Gesetz für die Überführung von Cu in Cu^{++} -Ionen verlangten Menge). Das gebildete Cu_2SO_4 unterliegt jedoch zwei Reaktionen, die es alsbald nach seiner Bildung wieder zum Verschwinden bringen. Die eine Reaktion $\text{Cu}_2\text{SO}_4 = \text{Cu} + \text{CuSO}_4$, führt zur Abscheidung von Kupfer, das als fein verteilter Staub in den Anodenschlamm fällt. Die Menge des in solcher Weise in den Anodenschlamm eingehenden Kupfers ist jedoch gering und beträgt kaum mehr als 0,1–0,2% des aufgelösten Anodengewichts; sie wächst mit fallender Stromdichte und mit steigender Temperatur.

Veränderung der Laugenzusammensetzung. Von erheblicher Bedeutung ist die andere Reaktion:



Sie führt zu einer Anreicherung des Elektrolyten mit CuSO_4 und einem Verbrauch an H_2SO_4 . Letztere muß laufend ersetzt, der Überschuß an CuSO_4 laufend entfernt werden. Diese Korrektur der Laugenzusammensetzung stellt einen regelmäßig neben der Hauptarbeit herlaufenden Nebenbetrieb dar. Sein Umfang regelt sich jedoch meist weniger nach dem Cu-Gehalt als nach dem Grad der Verunreinigung des Elektrolyten.

Ausbeute. Das Faradaysche Gesetz besagt, daß ein elektrischer Strom von gegebener Stärke aus den Lösungen der verschiedensten Salze an der Kathode die Metalle im Gewichtsverhältnis ihrer Äquivalentgewichte ausscheidet, d. h. ein Grammäquivalent eines beliebigen Metalls erfordert zu seiner elektrolytischen Ausscheidung die gleiche Strommenge von 96 540 Coulomb.

Daraus ergibt sich — um in praktischen Einheiten zu reden —, daß 1 Amp.-Stunde 1,18 g Cu ausscheidet und an der Anode auflöst. Die praktischen Ergebnisse bleiben hinter diesem Wert stets zurück. Begründet ist diese Abweichung in den unvermeidlichen Kurzschlüssen. Sie entstehen zum Teil dadurch, daß Anoden und Kathoden nicht vollkommen parallel hängen. Dort, wo ihr Abstand geringer ist, tritt vermehrter Stromübergang auf; die Folge ist ein stärkeres Bewachsen der Kathode an dieser Stelle, wodurch der Abstand weiter verringert wird, bis schließlich Berührung, also Kurzschluß, eintritt, d. h. es geht nunmehr ein Teil des Stromes statt auf dem Weg durch den Elektrolyten auf dem Wege kleineren Widerstandes über die metallische Verbindung von Anode zu Kathode, natürlich ohne elektrochemische Arbeit zu leisten.

Solche Kurzschlüsse treten natürlich um so leichter auf, je geringer der Abstand zwischen Anode und Kathode ist. Im Laufe der Zeit ist man mit diesem Abstand mit Rücksicht auf den Kraftverbrauch immer weiter zurückgegangen. Während man in den ältesten Anlagen mit Abständen von 8 cm

(von Mitte Anode zu Mitte Kathode gerechnet) arbeitete, beträgt dieser Abstand heute unter normalen Verhältnissen nur 4,5 bis 5,5 cm, ohne daß bei Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln Kurzschlüsse über das unvermeidliche Maß hinaus aufzutreten brauchen.

Derartige durch kathodische Auswüchse hervorgerufene Kurzschlüsse können allerdings auch bei vollkommen ordnungsmäßig und parallel hängenden Elektroden auftreten. Sie treten sogar gelegentlich mit fast epidemischem Charakter gleichzeitig in einer größeren Zahl von Bädern auf und sind dann sicherlich auf kleine, von der Anode stammende, mit dem Auge nicht wahrnehmbare Metallteilchen oder treibende Teilchen von Anodenschlamm zurückzuführen, die sich auf der Kathode absetzen und auf Grund ihres von der umgebenden Kathode abweichenden elektrischen Verhaltens zu einer Kupferabscheidung an diesen Stellen führen. Ob es bestimmte Bestandteile der Anode oder des Anodenschlammes sind und welche, ist bestimmt noch von keiner Seite erwiesen.

Die Folge derartiger Kurzschlüsse ist natürlich ein Fallen der Stromausbeute. In einem Bade, das mit Kurzschluß behaftet ist, wird 1 Amp.-Std. nicht mehr 1,18 g, sondern weniger Kupfer abscheiden. Gleichzeitig geht natürlich auch der Kraftverbrauch pro Tonne Kupfer in die Höhe, jedoch niemals im gleichen Verhältnis, denn der Kurzschluß wirkt in dem Bade wie eine Verminderung der Stromdichte. Infolgedessen geht die Spannung des Bades zurück, ohne daß allerdings ein vollkommener Ausgleich für den Ausbeuteverlust erzielt wird. Zugleich treten aber auch die ungünstigen Folgen einer Stromdichteverminderung ein. Die Leistung des Bades und der gesamten Anlage geht entsprechend dem Ausbeuteverlust zurück, das Kupfer hängt länger im Bade, der Zinsverlust wächst.

Kolloidzusätze. Ferner ist nach dem, was über die Entstehung der Kurzschlüsse gesagt wurde, verständlich, daß vollkommen klare Laugen Vorbedingung für ein gleichmäßiges Wachstum der Kathode und hohe Ausbeuten sind. In dieser Richtung wirken sehr günstig gewisse Zusätze von Kolloidstoffen, insbesondere Gelatine. Derartige Zusätze wirken ähnlich wie bei der Elektrolyse von Blei in kieselflußsaurer Lösung, für die sie von Betts zuerst in Vorschlag gebracht wurden. Hier haben sie die Wirkung, daß das Blei, das ohne die Zusätze nur in Form loser Kristalle gewonnen wird, in kohärenter Form zur Abscheidung kommt. Beim Kupfer haben sie die doppelte Wirkung einer Klärung der Lauge und einer wesentlichen Verfeinerung der Kristallstruktur des abgeschiedenen Kupfers. Die Kathoden erhalten eine bedeutend glattere Oberfläche, an der sich etwa treibende Teilchen des Anodenschlammes weniger leicht absetzen. Kleine Auswüchse, die sich trotzdem gelegentlich bilden, pflegen nicht zu langen Kristallgebilden anzuwachsen, runden sich vielmehr nach ihrer Entstehung sehr schnell ab, ohne stärker anzusetzen als die benachbarte Kathodenfläche. Auch Laugeneinschlüsse, durch die die Kathoden verunreinigt werden, treten in viel geringerem Maße auf, wenn dafür gesorgt wird, daß die Kathode frei von groben Auswüchsen bleibt.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln gelingt es, Stromausbeuten von 90% und mehr im Betriebe aufrechtzuerhalten.

Betrieb.

Unter Berücksichtigung aller im vorausgegangenen dargelegten und begründeten Bedingungen gestaltet sich der Betrieb einer Kupferelektrolyse in folgender Weise:

Aus dem Raffinierofen werden die Anoden in einer Stärke gegossen, die der gewählten Stromdichte und Arbeitsdauer entspricht. Letztere liegt in den Grenzen zwischen 20 und 26 Tagen. Sie werden sodann in der für ein Bad erforderlichen Anzahl (20 bis 35) in dem für die Badbehängung gewünschten Abstand (9 bis 11 cm) geordnet in einen Wagen gehängt, der sie in den Bäderaum befördert.

Hier werden sie von einem Kran vermittels eines Gehänges mit in entsprechendem Abstand angebrachten Haken aufgenommen und in ein Bad gehängt, das entweder bereits mit Elektrolyt gefüllt ist oder nach fertiger Behängung gefüllt wird. Das Behängen der Bäder erfolgt meist gruppenweise, so daß der Strom erst eingeschaltet wird, wenn eine ganze Gruppe von Bädern behängt ist.

Sind die Anoden eingehängt, so folgt die Behängung mit Kathodenunterlagen. Die Herstellung dieser Unterlagen, die eine der regelmäßigen Hauptarbeiten eines nach dem Multiplesystem arbeitenden Elektrolysenbetriebes darstellt, erfolgt in einer besonderen Gruppe von Bädern in folgender Weise:

Herstellung der Unterlagen. Diese Bäder, die im übrigen von derselben oder annähernd derselben Größe sind wie die Hauptbäder, werden mit normalen Anoden und Kathodenblechen beschickt, von denen sich der Kupferniederschlag leicht abstreifen läßt. Damit das beiderseits wachsende Kupfer am Rand der Platte nicht zusammenwächst, ist der Rand mit einem isolierenden Überzug versehen. Als Material für diese Kathoden, die sog. Mutterbleche, dienen in den ältesten Anlagen Bleiblech. Heute benutzt man allgemein Kupferbleche, die man, um ein Festhaften des Niederschlags zu verhindern, mit einer dünnen Fettschicht bestreicht. Bei geeigneter Stromdichte von etwa 200 Amp./qm ist der Niederschlag auf diesen Blechen innerhalb 24 Stunden so stark geworden, daß man ihn als zusammenhängende Schicht von hinreichender Dicke abziehen kann. Aus einem Teil dieser Bleche werden Streifen geschnitten, die, zu Ohren gebogen und in einfacher Weise an den Blechen befestigt, zu deren Aufhängung an den Kathodenträgern dienen. In dieser Form werden sie als Unterlagen in die Hauptbäder gehängt. Die Zahl der erforderlichen Mutterblechbäder im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bäder ergibt sich aus dem Verhältnis der Wachstumsdauer. Sollen die Kathoden in den Hauptbädern beispielsweise 12 Tage hängen, so ist, da jedes zweiseitig arbeitende Mutterblech zwei Unterlagen gibt, für je 24 Hauptbäder ein Mutterblechbad erforderlich, vorausgesetzt, daß die Unterlagen nach 24stündigem Wachstum abgezogen werden können. Mit Rücksicht auf die Herstellung der Aufhängungsöhren ist die so errechnete Zahl von Mutterblechbädern um $\frac{1}{6}$ zu erhöhen.

Die in solcher Weise hergestellten und geradegerichteten Unterlagen werden gleichfalls in Badladungen mittels Krans in die Bäder gehängt. Darauf zu achten ist, daß die Bleche sich nicht verbiegen und genau in der Mitte zwischen den Anoden hängen.

Überwachung des Betriebes. Während des Stromdurchgangs besteht die Hauptarbeit in einer sorgfältigen Überwachung der Bäder in bezug auf die Spannung.

Wie bereits dargelegt wurde, ist die Badspannung und der von ihr abhängige Kraftverbrauch von entscheidendem Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Sorgfältigste Bedienung vorausgesetzt, ist die Badspannung durch Stromdichte, Elektrodenabstand und Laugenzusammensetzung bestimmt. Sie soll beispielsweise bei einer Stromdichte von 160 Amp. einem normalen Säuregehalt des Elektrolyten von 130 g/l und einem Abstand von Anodenmitte zu Anodenmitte (bei 3 cm Anodenstärke) von 11 cm nicht mehr als 0,3 Volt betragen¹⁾. Bei 90% Stromausbeute würde diese Spannung einem Kraftverbrauch von ca. 280 kW-Std. je Tonne Kupfer entsprechen.

Der angegebene Spannungswert soll auch die unvermeidlichen Verluste an Spannung durch Kontaktwiderstände (zwischen Anode und Schiene, Kathode und Kathodenträger, Kathodenträger und Schiene) einschließen. Addicks, der dieser Frage eine eingehende Untersuchung gewidmet hat, bewertet den normalen Verlust durch Kontaktwiderstände mit 14% der Badspannung, durch Leitungswiderstände mit 16%.

Aufgabe der Betriebsüberwachung ist es also, für Aufrechterhaltung einwandfreier Kontakte durch regelmäßige Spannungskontrolle zu sorgen. Bei zu hohen Spannungen ist das Bad auf Kontaktfehler zu prüfen, schlechte Kontakte sind zu reinigen. Zu niedrige Spannung, die ebenso häufig ist, deutet auf Kurzschlüsse, auf deren gefährliche Beeinträchtigung der Stromausbeute bereits hingewiesen wurde. In einem solchen Bade sind die einzelnen Platten zu untersuchen. Kurzschluß macht sich durch Erhitzung des betreffenden Kathodenträgers oder durch den mit Hilfe eines Millivoltmeters feststellbaren erhöhten Stromdurchgang bemerkbar. Die Untersuchung der Platte ergibt, ob nichtparalleles Hängen der Platten oder Auswüchse den Kurzschluß verursacht haben. In beiden Fällen ist der Kurzschluß leicht zu beseitigen. Jedoch bildet stets diese Überwachung der Bäder und sorgfältige Beseitigung der bestehenden Fehler einen Hauptteil der Bedienungsarbeit in einer Elektrolysenanlage.

Beträgt die Norm für die Arbeitsdauer einer Anodenbehängung 20 bis 26 Tage, so entspricht diese Norm einem Wachstum der Kathoden von halber Dauer. Die Struktur des elektrolytischen Niederschlags ist naturgemäß weniger dicht als diejenige der gegossenen Anode. Würde man also die Kathoden erst nach Aufarbeitung der Anoden herausnehmen, so würde gegen Schluß der Arbeit der Abstand der Elektroden so klein werden, daß erhebliche Ausbeuteverluste entstehen müßten. Man pflegt deshalb allgemein bereits nach Ablauf der Hälfte der Periode, also nach 10 bis 13 Tagen, die Kathoden herauszunehmen und durch neue Unterlagen zu ersetzen. Die herausgenommenen Kathoden werden gewaschen und gehen zum Lager resp. Versand oder zum Wirebarofen.

¹⁾ Amerikanische Anlagen, die mit 9 statt 11 cm Abstand arbeiten, arbeiten mit entsprechend geringerem Kraftverbrauch, doch empfiehlt sich kleinerer Abstand nicht, wo man mit unreinen Anoden zu rechnen hat.

Nach Ablauf der 2. Halperiode werden nach den Kathoden auch die Anodenreste ausgenommen, die wie die Kathoden gewaschen und durch Abbürsten von anhaftendem Anodenschlamm befreit und dann zum Einschmelzen dem Raffinierofen zugeführt werden. Bei gut und gleichmäßig gegossenen Anoden beträgt der Resteentfall 15 bis 20% des Anodengewichts.

Sind die Elektroden entfernt, so wird auch die Lauge durch die Heber seitlich und unterhalb der Bäder aufgehängte Rinnen abgezogen und den Laugensammelbehältern zugeführt. In eine zweite, in der Mitte unter den Bädern montierte Rinne werden die Anodenschlämme, die sich am Boden des Bades angesammelt haben, durch eine dort befindliche Öffnung entleert. Nach vollständiger Säuberung des Bades wird die Bodenöffnung durch einen Gummistöpsel verschlossen, so daß die Lauge wieder eingefüllt und das Bad frisch behängt werden kann. Die Zusammenfassung der Bäder zu Gruppen wird stets so gewählt, daß die gesamten Operationen des Entleerens und Behängens einer Gruppe keinesfalls länger als 24 Stunden dauern, weil der Produktionsausfall andernfalls zu erheblich würde. Je kleiner die Gruppen, um so geringer ist der Zeitaufwand für die Erneuerung einer Gruppe und der dadurch bedingte Produktionsausfall.

Laugenerneuerung. Neben allen diesen Operationen her läuft die ständige Arbeit der Laugenkontrolle und Laugenerneuerung. Zur Laugenkontrolle und Laugenwartung gehört vor allem die laufende Beobachtung und Regulierung von Temperatur und Umlaufmenge, also die Bedienung der Heizventile und Pumpen. Zur Laugenförderung dienen Zentrifugalpumpen aus Hartblei oder eiserne Pumpen, mit Blei oder Hartgummi ausgekleidet. Auch Mammutpumpen (air-lifts) stehen stellenweise in Anwendung. Die Zirkulationsmenge variiert in den verschiedenen Werken, wie schon an anderer Stelle erwähnt wurde. Sie hängt u. a. von dem Elektrodenabstand ab. Je geringer dieser ist, um so eher werden infolge zu starker Zirkulation aufgewirbelte oder leicht schwimmende Anodenschlammbestandteile die Kathode verunreinigen.

Durch regelmäßige analytische Kontrolle ist der Kupfer- und Säuregehalt des Elektrolyten zu überwachen. Hat man es mit sehr reinem Ausgangsmaterial und infolgedessen reinem Elektrolyten zu tun, so reguliert man den Kupfer- und Säuregehalt am einfachsten dadurch, daß man einzelne Bäder statt mit Kupferanoden mit unlöslichen Hartbleianoden versieht. Die durch solche Bäder zirkulierende Lauge gibt einen Teil ihres Kupfergehaltes ab, während an der Hartbleianode eine äquivalente Menge Säure wieder gebildet wird. Im allgemeinen genügt auf je 80 bis 100 Bäder ein Bad mit unlöslichen Anoden. Um das lästige Verspritzen der sauren Lauge aus diesen Bädern zu verhindern, deckt man sie mit Öl ab.

Hat man es mit unreinen Laugen zu tun, so muß man andere Wege der Laugenerneuerung einschlagen. Die Hauptverunreinigung bildet in den meisten Anlagen das Arsen, in einigen Werken auch das Nickel. Letzteres beeinträchtigt die Leitfähigkeit des Elektrolyten erheblich, 10 g Ni im Liter beispielsweise schon um etwa 6%. Auch wird durch Nickelsulfat die Löslichkeit des Kupfersulfats verringert. Für die Qualität des Kathodenkupfers

wird allgemein das Arsen für gefährlicher gehalten, doch kann man sicher im Arsengehalt weitergehen, als meist angenommen wird.

Es ist nachgewiesen, daß sich selbst aus Lösungen mit 17 g/l As noch einwandfreie Kathoden gewinnen lassen, wenn die Anoden nicht mehr als einige Zehntel Prozent Arsen enthalten. Verunreinigung der Kathoden durch Arsen läßt sich stets auf Schlammeinflüsse zurückführen. Trotzdem ist man natürlich, unabhängig davon, welchen Grenzgehalt an Arsen man einhalten will, von irgendeinem Zeitpunkt ab gezwungen, der Lauge so viel Arsen zu entziehen, wie man ihr mit den Anoden zuführt. Auf je 1000 t Anoden mit 0,5% Arsen, also 5 t Arsen, die fast vollständig in Form von Arsensäure in den Elektrolyten übergehen, müssen dem Laugensystem je nach dessen Arsengehalt, 500 cbm à 10 g/l oder 333 cbm à 15 g/l As, entzogen werden. Gleichzeitig entzieht man dem Laugensystem ein entsprechendes Quantum Kupfer und Säure. Die Menge des ersteren wird in der Regel nicht über den Betrag hinausgehen, der ohnehin zum Ausgleich der Kupferzunahme des Elektrolyten entfernt werden muß. In Ausnahmefällen wird man zuviel entferntes Kupfer durch Zugabe von Kupfervitriol ersetzen müssen. Die den Bädern entzogene Säure muß stets ersetzt werden, und zwar je nach Wahl des Laugenverarbeitungssystems in Form von frischer oder regenerierter Säure.

Frische Säure ist zuzugeben, wenn die Verarbeitung der abgestoßenen Laugen durch Neutralisation mit Kupferoxyd (in Form von geröstetem Zementkupfer) oder mit Cu-Granalien unter Luftzufuhr und Verarbeitung der neutralisierten Lauge auf Kupfervitriol erfolgt ist (s. S. 398).

An vielen Stellen erfolgt jedoch die Aufarbeitung der Laugen auf elektrolytischem Wege. Das Verfahren besteht darin, daß die zu entfernende Lauge in besonderen außerhalb der Hauptanlage aufgestellten Bädern mit unlöslichen (Hartblei-) Anoden elektrolysiert wird. Zweckmäßig läßt man die Lauge durch drei terrassenförmig aufgestellte Bäder hintereinander fließen. Bei richtiger Wahl der Durchflußgeschwindigkeit gelingt es, im ersten Bade einen erheblichen Teil des Kupfers noch mit leidlicher Stromausbeute in Form brauchbarer Kathoden zu gewinnen. Im zweiten Bade sinkt die Stromausbeute schon auf 50%, und man bekommt nur noch unreine Kathoden, die als Rückfälle in den Anodenofen zurückgehen müssen. Im letzten Bade erhält man einen kupfer- und arsenreichen Schlamm, der auf Arsenik verarbeitet werden kann. Die resultierende Lösung mit dem vollen Säuregehalt kann als Elektrolyt wieder Verwendung finden. Man kann sie aber, um auch sonstige Verunreinigungen, wie Eisen und Nickel, zu entfernen, auch noch weiter konzentrieren bis zu einer Stärke, bei der diese Metalle als Sulfate ausfallen. Ferner kann man die beiden Methoden der Aufarbeitung durch Kristallisation und Elektrolyse kombinieren, indem man zunächst auf Kupfervitriol kristallisiert, dann die stark sauren Mutterlaugen elektrolytisch von Arsen befreit und die von Arsen befreite Lauge dem Elektrolyten wieder zufügt.

Anodenschlamm. Zusammensetzung und Menge des Anodenschlammes variieren naturgemäß stark je nach der Zusammensetzung des Ausgangs-

materials. Da von dem Kupfer unter normaler Bedingung nicht mehr als etwa 0,1% in den Schlamm übergeht, so ergibt sich die Menge des Schlammes im wesentlichen aus dem Gehalt der Anoden an Edelmetall und denjenigen Metallen, die, wie das Blei, vollständig oder, wie Sb, Sn und Bi, zum größeren Teil in den Schlamm eingehen. Arsen, von dem nur etwa 10% in den Schlamm gehen, und Ni, das auch nur zum kleinen Teil als NiO zurückbleibt, beeinflussen die Menge nicht wesentlich. Da Blei als Sulfat, Sb, Sn und Bi als Oxyde oder basische Sulfate ausfallen, enthält der Schlamm meist nicht mehr als 60 bis 70% Metall. Ein Anodenmaterial, das 0,3% Silber und 0,3% Pb + Sb + Sn enthält, wird also etwa 0,8 bis 1% Schlamm ergeben. Die Zusammensetzung der Anodenschlämme eines deutschen Werkes schwankte im Laufe eines Jahres in folgenden Grenzen:

Ag	16 bis 26%
Au	400 „ 1300 g/t
Cu	9 „ 16%
Pb	3,5 „ 23,75%
Ni	0,5 „ 4,2%
Sn	1,0 „ 6,2%
Sb	4,2 „ 16,2%
As	1,3 „ 6,4%

Die Verarbeitung erfolgt in folgender Weise: Die aus den Bädern herausgespülten Schlämme werden durch ein Sieb von den groben Kupferrückständen, in einem Sammelgefäß von überstehendem Elektrolyten befreit und nunmehr direkt in einer Holzfilterpresse abgepreßt und nach oberflächlichem Trocknen im Treibherd in Blei eingetränkt (s. S. 76). Vielfach ist es jedoch üblich, die Schlämme zuvor von dem Hauptteil ihres Kupfergehaltes durch Auslaugung mit verdünnter H_2SO_4 zu befreien. Zu diesem Zweck müssen sie entweder zuvor geröstet werden, oder es wird zwecks Oxydation des Kupfers der Schwefelsäure etwas Salpeter zugesetzt. Die vorherige Entfernung des Kupfers ist empfehlenswert, weil dadurch beim Treibprozeß der Entfall an kupferreichen Zwischenprodukten verringert wird, aus denen das Kupfer nur auf dem Wege eines komplizierten Verhüttungsprozesses wieder zu gewinnen ist.

In Amerika ist es vielfach üblich, die entkupferten Schlämme, anstatt sie einzutränken, direkt in einem Flammofen auf Guldischsilber zu verschmelzen (s. S. 111).

Anlagen. Form und Größe der Anlagen haben im Laufe der Jahrzehnte eine sehr erhebliche Entwicklung erfahren und vielfachste Wandlung durchgemacht. Während eine Jahresproduktion von 2000 t Kupfer in den ältesten europäischen Anlagen bereits als sehr respektabel angesehen wurde, liegt heute die Jahresleistung der führenden amerikanischen Anlagen zwischen 100 000 und 300 000 t, und auch in Deutschland gibt es schon ein Werk mit 50 000 t Jahresleistung. In dieser Steigerung der Leistung liegt auch in der Hauptsache die Änderung in der äußeren Form begründet. Während die ältesten Anlagen durchweg noch mit Handbetrieb arbeiteten, so daß die Größe der Anoden und Bäder sich wesentlich danach richtete, welche Gewichte noch

von Hand gehoben und in welchen Dimensionen die Bäder noch von Hand zu bedienen waren, spielen heute, wo jeder Transport maschinell bewirkt wird, diese Fragen keine Rolle mehr. Maßgebend für die Größenbemessung der Badeinheit ist heute die erreichbare Leistung der Dynamomaschine. Da es heute keine Schwierigkeiten mehr macht, Dynamos mit einer Stromleistung von 10 000 Amp. herzustellen, arbeiten die großen Werke der U.S.A. zumeist mit Stromstärken dieser Größenordnung. Ein Bad, das dieser Stromleistung entspricht, leistet also pro Tag schon etwa 250 kg, im Monat $7\frac{1}{2}$ t. Die Größe der Einheit wird aber immer in einem gewissen Verhältnis zur Gesamtleistung stehen, da, je größer die Einheit, um so größer auch der Ausfall an Produktion im Verhältnis zur Gesamtproduktion ist, sobald ein Bad oder eine Gruppe von Bädern zwecks neuer Behängung ausgeschaltet werden muß.

Einen Eindruck von der Mannigfaltigkeit der Größenverhältnisse gewinnt man aus der Zusammenstellung von Kapazität und Stromstärke in den größten Werken der Vereinigten Staaten.

	Jahres- produktion t	Stromstärke Amp.
Baltimore Copper Co.	325 000 ¹⁾	500 (Serienystem)
Nichols Copper Co.	225 000	500 (Serienystem)
Raritan Copper Works	215 000	7000
American Smelting and Refining Co., Perth Amboy	110 000	ca. 9000
U. St. Metals Ref. Co., Chrome	165 000	10000
Anaconda Copper & Mining Co.	100 000	5000
Tacoma Smelting Co.	90 000	2000, 5000 u. 6000

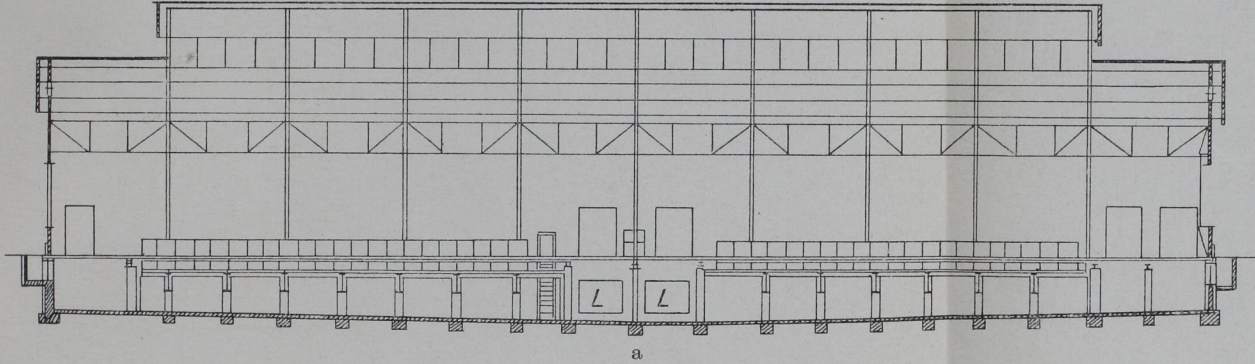
Keine der gewählten Typen und Größen verdient vor der anderen einen grundsätzlichen Vorzug. Die Verschiedenheit erklärt sich vielmehr zumeist aus dem verschiedenen Alter und aus der Entwicklung des Werkes.

Ebenso wie in den Größenverhältnissen findet man auch in der Gesamtdisposition, insbesondere der Bäderanordnung, die mannigfachsten Variationen.

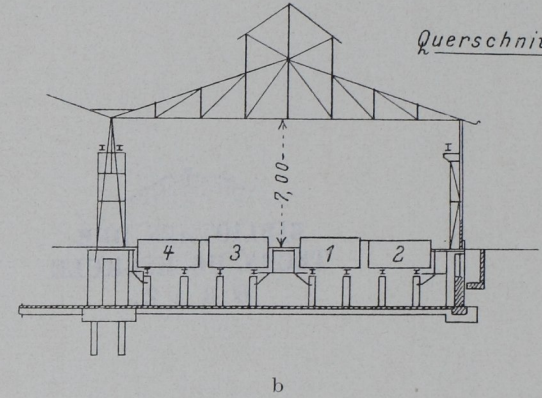
In den ältesten Anlagen hatte die Badanlage das Aussehen, wie durch Fig. 141 dargestellt. Wenn man bedenkt, daß die in der Figur schematisch angedeuteten Stromschienen einen Strom von 5000 Amp. führen sollen, so kann man sich eine Vorstellung machen von den für diese Schienen erforderlichen Kupfermengen. Wesentlich günstiger stellt sich schon das Badschema gemäß Fig. 142 dar. Nach diesem Schema sind jeweils 2 Bäder mit ihren Längsseiten aneinanderstehend angeordnet, so daß die mittlere Schiene als Stromzuleitung zugleich für die Anode des einen und die Kathode des anderen Bades dient. Sie braucht auch nicht die volle, auf 5000 Amp. berechnete Stärke zu haben, da ja jeder Teil der Schiene nur den Teil des Stromes aufzunehmen hat, der von einer Kathode des einen Bades der benachbarten Anode des anderen Bades zufließt. Ein ähnliches System steht in der Great Falls Refinery der Anaconda Copper Mining Co. in Anwendung. Im Verfolg dieser Idee ist man zu einer Anordnung gekommen, die durch das Schema

¹⁾ Die Baltimore Copper Co. verfügt über ein Multiple- und Serienystem.

Längenschnitt.



Querschnitt.



Grundriss.

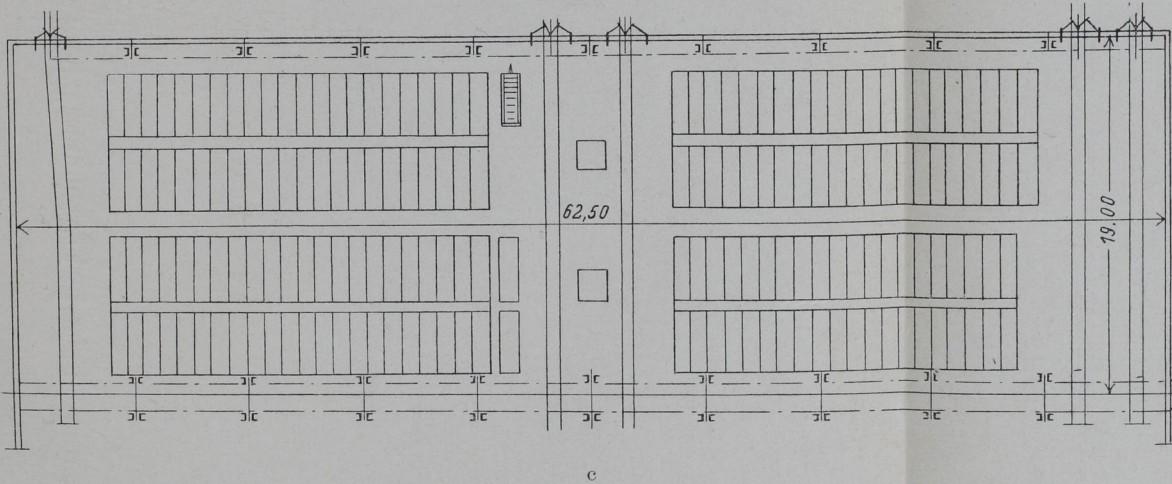


Fig. 143a—c. Grundriß-, Längs- und Querschnittsskizze einer Bäderhalle der Norddeutschen Affinerie A.-G., Hamburg (Multiple-System). Beschreibung im Text.

der Fig. 143 c (Tafel XIII) dargestellt ist. Hier ist eine Reihe von Bädern so angeordnet, daß die zu ihr gehörigen Bäder sämtlich mit ihren Längsseiten aneinanderstoßen, so daß nur die beiden Endbäder mit Zuleitungsschienen von dem vollen, auf 5000 Amp. berechneten Querschnitt von 25, zum Teil 50 qcm versehen sind, während die Zwischenschienen aus Dreikantschienen von 18 mm Seitenlänge bestehen. Diesem sehr erheblichen Vorteil gegenüber, der zur Annahme des nach seinem Erfinder als Walkersystem bezeichneten Systems durch die überragende Zahl der Elektrolytwerke geführt hat, besitzt

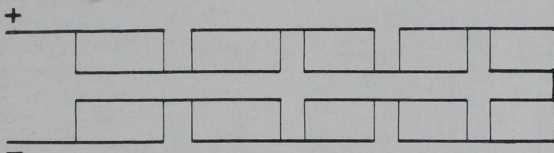


Fig. 141. Schaltschema für die Bäder einer nach dem Multiple-System arbeitenden Anlage, ältere Ausführung; stark ausgezogen: Leitungsschienen.

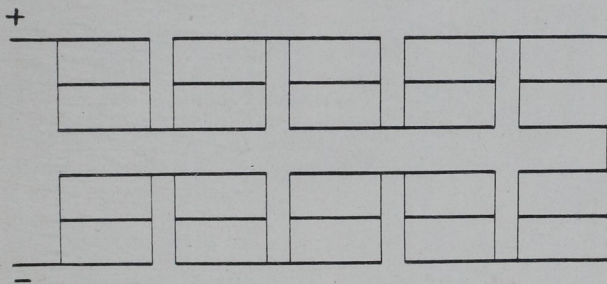


Fig. 142. Badschema einer nach dem Multiple-System arbeitenden Anlage, neuere Ausführung; stark ausgezogen: Leitungsschienen.

es nur einige wenige Nachteile. Die Wartung der Bäder, d. h. die Kontrolle auf Kurzschlüsse und ihre Beseitigung kann nicht mehr wie bei den alten Systemen vom Bedienungsgang aus erfolgen, sondern die Bedienungsleute müssen die Bäder von oben begehen. Ferner ist es bei dieser Anordnung nicht mehr möglich, wie es bei den älteren Systemen der Fall war, einzelne Bäder durch Kurzschlußbügel auszuschalten. Es müssen vielmehr ganze Gruppen von Bädern gleichzeitig behängt, gleichzeitig eingeschaltet und gleichzeitig ausgeschaltet werden. Die Zahl der zu einer Gruppe zu vereinigenden Bäder ist so zu wählen, daß sie in angemessenem Verhältnis zur Gesamtzahl der Bäder steht, d. h. so, daß nicht zu gleicher Zeit ein zu großer Anteil der Gesamtanlage mit der Produktion ausfällt.

Beispiel. Das in den Fig. 143 a—c (Tafel XIII) wiedergegebene Bild entspricht der Anordnung, wie sie bei der Norddeutschen Affinerie in Hamburg in Anwendung steht. Die Gesamtanlage setzt sich aus 8 Hallen zusammen, von denen 7 dem Schema der Fig. 143 c entsprechen, während eine die halbe Größe hat. Die Gesamtkapazität der Anlage beträgt 50 000 t im Jahr. Der dargestellte Teil der Anlage besteht, wie aus Fig. 143 c ersichtlich, aus 160 Bädern, deren lichte Maße

3,20 × 0,80 × 1,30 m betragen. Die Bäder sind mit 3 mm Weichblei¹⁾ ausgekleidet. Konstruktion und Behängung der Bäder ist aus Fig. 145 zu ersehen. In jedem Bad hängen 24 Anoden 65 × 87 cm, ca. 3 cm stark, und 25 Kathoden 71 × 88 cm, an

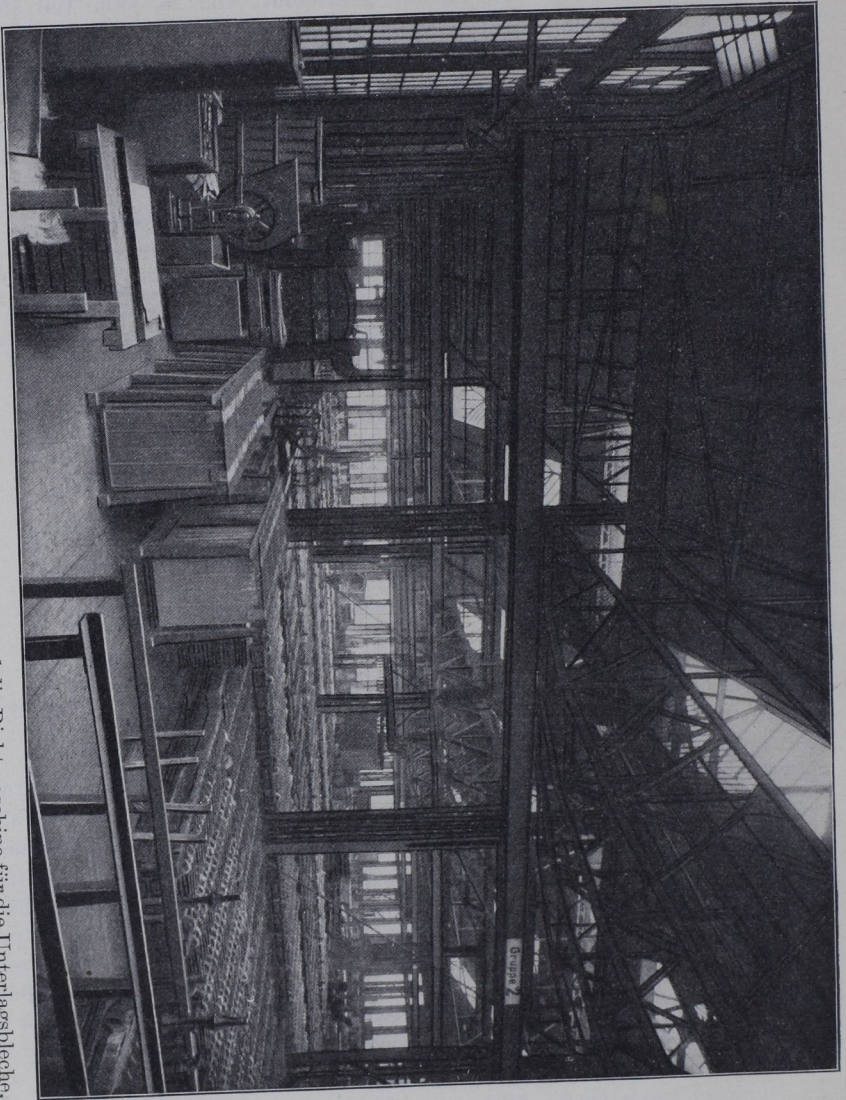


Fig. 144. Blick in dieselbe Anlage wie Fig. 143. Im Vordergrund die Richtmaschine für die Unterlagsbleche, von denen eine größere Anzahl auf den baureifartigen Gestellen hängt. Rechts mehr im Hintergrund ein Satz Unterlagsbleche am Kran hängend, zum Einsetzen bereit.

Hohlträgern aus Kupfer aufgehängt. Mit Rücksicht auf die sehr verschiedene Herkunft und Beschaffenheit der Anoden (es werden Anoden mit durchschnittlich

¹⁾ In neuerer Zeit wird, ebenso wie in amerikanischen Anlagen, ein Blei mit 3 bis 6% Antimon zur Auskleidung verwandt.

98 bis 98,5% Cu verarbeitet) ist der Abstand reichlich gewählt. Er beträgt von Anodenmitte zu Anodenmitte 11 cm (s. a. Fig. 144).

Die Stromstärke beträgt 5000 Amp., die anodische Stromdichte also maximal 185 Amp./qm.

Die Laugenzirkulation wird durch Zentrifugalpumpen mit verbleitem Gehäuse und hartgummiüberzogenem Flügelrad bewirkt. Der Laugeninhalt eines Bades erneuert sich in 2 bis 3 Stunden.

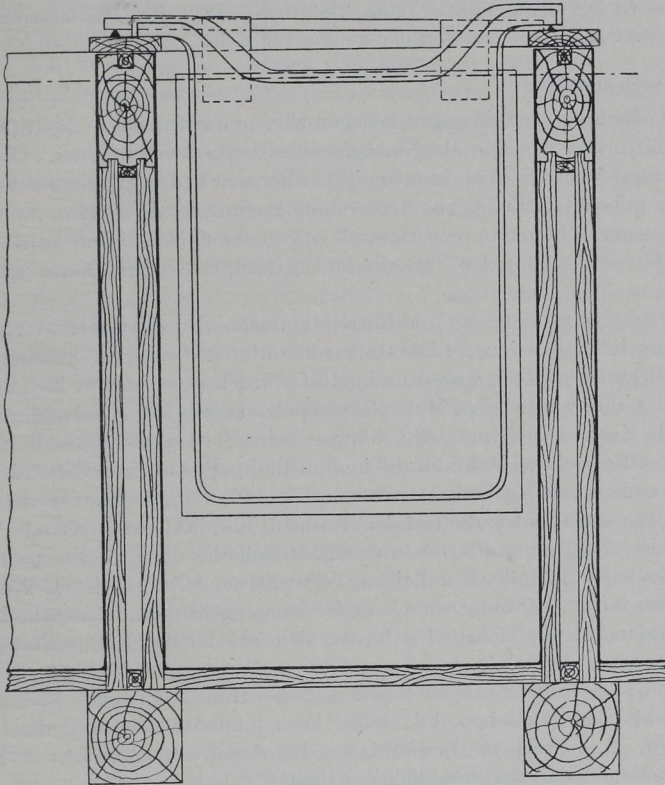


Fig. 145. Schnitt durch ein mit Anode und Unterlagsblech (Kathode) behängtes Bad. Das rechte Ohr der Anode ruht auf der dreieckigen Stromzuführungsschiene auf, das linke auf der (isolierenden) Holzverkleidung des Bades. Der die Kathode tragende Kupferstab steht dagegen links in leitender Verbindung mit der zur Stromzuführung für die Anoden des daneben befindlichen Bades dienenden dreieckigen Kupferschiene. Badauskleidung: 3 mm Hartblei mit 6% Sb.

Das Laugenreservoir *L* (Fig. 143a) im Keller ist mit Heizschlangen aus Hartblei versehen, die mit Zwischendampf von einer Kolbenmaschine und Abhitzedampf von den Raffineröfen gespeist werden. Die Lauge wird durch eine Pumpe und 2 Druckleitungen den Bädern zugeführt; der Zufluß zu den einzelnen Bädern erfolgt durch je ein Steinzeugrohr, mit Hahn regulierbar. Von den Bädern der Reihen 1 und 3

fließt sie den tieferstehenden Bädern der Reihen 2 und 4 durch Steinzeugrinnen zu, von diesen zurück zum Laugenreservoir.

Die Temperatur der Lauge wird auf durchschnittlich 50°C gehalten, Zufluß etwa 53° , Abfluß 47° .

Eine Gruppe von 2 Reihen à 20 = 40 Bädern bildet eine Stromgruppe, die als Ganzes ein- und ausgeschaltet wird. 2 Stromgruppen bilden eine Laugengruppe. Die Arbeitsdauer der Anoden beträgt 26 Tage, Kathodenwechsel nach 13 Tagen.

Die Stromversorgung erfolgt zum Teil durch direkt mit Kolbenmaschine gekuppelte Gleichstromdynamos, zum Teil durch Drehstrom-Gleichstrom-Motorgeneratoren. Maximale Maschinenspannung 150 Volt.

2. Das Seriensystem.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich nur auf das sog. Multiplesystem der Elektrolyse, das wir als Normalsystem betrachten können. Die zweite Ausführungsform, die in einigen wenigen, aber sehr bedeutenden amerikanischen Anlagen mit vollem Erfolg zur Anwendung kommt, ist das Seriensystem. Sein Erfolg ist um so höher zu bewerten, als es von einer Idee ausgeht, die zunächst im Widerspruch zu jeder Theorie und jeder praktischen Norm zu stehen schien.

Diese Idee trägt in den an und für sich einfachen Prozeß der elektrolytischen Trennung Komplikationen hinein, die nur unter Aufwendung hervorragender Ingenieurkunst zu lösen waren und gelöst wurden. Sie besteht im folgenden:

Anstatt, daß wie bei dem Multiplesystem, zwischen je 2 Anoden ein Kupferblech als Kathode gehängt wird, hängen beim Seriensystem nur Platten aus dem zu raffinierenden Rohmaterial in dem Bade, die auf einer Seite als Anode, auf der anderen als Kathode arbeiten (s. Fig. 140). Abgesehen von den beiden Endplatten eines Bades, die mit der Stromzu- und -ableitung verbunden sind, bilden also alle übrigen Platten nur sog. Mittelleiter ohne direkte Verbindung mit irgendeiner metallischen Leitung. Der Strom tritt bei der 1. Platte ein, von dieser unter Auflösung von Cu in die Lauge, geht dann unter Abscheidung von Kupfer auf die nächste Platte, die sich auf der entgegengesetzten Seite auflöst, usw.

Die Vorteile des Systems liegen auf der Hand. 1. Jedes Bad hat nur 2 Kontaktstellen (zwischen der ersten bzw. letzten Platte und den Stromleitungen). 2. Erhebliche Ersparnis an Kupferleitungsmaterial. 3. Fortfall der Unterlagen und der erheblichen Arbeit für ihre Herstellung.

Demgegenüber sind die sehr großen Nachteile nicht zu verkennen, die in folgendem liegen:

1. Der Strom, der sich stets den Weg des kleinsten Ohmschen Widerstandes und geringster elektromotorischer Gegenkraft sucht, geht zu einem erheblichen Teil, ohne chemische Arbeit zu leisten, um die Platten herum, die naturgemäß nicht dicht an die Badwände anschließen. Die Ausbeute muß erheblich unter 100% liegen.

2. Die Rohkupferplatten müssen bis auf den letzten Rest aufgelöst werden, ohne daß bereits abgeschiedenes Elektrolytkupfer wieder aufgelöst wird, oder es müssen zum Schluß der Arbeit die Reste des Rohkupfers von dem elektrolytischen Niederschlag mechanisch getrennt werden.

Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Wahl des Materials für die Bäder. Eine Bleiauskleidung ist natürlich nicht verwendbar, da der Strom auf kürzestem Wege durch die Bleiwand von einem Ende des Bades zum anderen fließen würde. Es galt also, ein nichtleitendes und säurefestes Material für die Bäder zu finden.

Die erste Schwierigkeit ist theoretisch begründet und läßt sich nicht beseitigen. In dem Werk der Nichols Copper Co., wo das System zu großer technischer Vollendung gebracht wurde, erzielt man Stromausbeuten von 65 bis 70%. Dagegen sind aber so erhebliche Vorteile erzielt worden, daß das Verfahren im ganzen mindestens so wirtschaftlich arbeitet wie das Multiplesystem in den bestorganisierten Werken. Ein solches Resultat setzte vor allem die Lösung der beiden anderen angedeuteten Schwierigkeiten voraus. Die saubere Trennung des erzeugten Niederschlags von den Resten des Anodenkupfers bedingt eine ganz besondere Sorgfalt in der Herstellung der Anoden. Sie müssen eine vollkommen homogene Oberfläche, dichtes Gefüge und vollkommen gleichmäßige Stärke haben. In Baltimore, wo das ursprünglich von Hayden erfundene System in Anwendung steht, erreicht man dies, indem man das Anodenmaterial zu Platten von der gewünschten Dimension und Qualität auswalzt. Dieses Verfahren setzt gute Walzbarkeit voraus und ist daher beschränkt auf ein Material von großer Reinheit, das vor allem frei ist von allen die Walzbarkeit ungünstig beeinflussenden Verunreinigungen. Bei der Nichols Copper Co. hat man das gleiche Resultat erzielt durch sorgfältiges Raffinieren. Das Anodenkupfer wird dort genau so sorgfältig raffiniert und gepolt, wie das für die Herstellung von Wirebars bestimmte Elektrolytkupfer. Das Kupfer wird von Hand mit großen, 90 lb. = ca. 40 kg fassenden Löffeln in die auf einem rotierenden Tisch montierten Formen gegossen. Nach diesem Verfahren sollen sich Anoden in der gewünschten Qualität aus einem Material herstellen lassen, das der geringsten Qualität entspricht, wie sie unter normalen Umständen auch in den anderen nach dem Multiplesystem arbeitenden amerikanischen Werken zur Verfügung steht. Um die Loslösung der Reste von dem Kathodenkupfer zu erleichtern, werden die Anoden auf der einen Seite mit einer harzhaltigen Seife bestrichen.

Als Material für die Bäder wurde früher Holz verwandt, das mit einem Asphaltkitt gedichtet und gegen Säureangriff und Stromübergang geschützt wurde. Heute geht die Nichols Copper Co. zu Betonbädern über, die gleichfalls als Säureschutz einen Asphaltkittüberzug erhalten. Während die Holzbäder nur eine durchschnittliche Lebensdauer von 7 Jahren hatten, haben sich an Betonbädern im Laufe von Jahren noch keine Schäden gezeigt, so daß — sorgfältige Behandlung vorausgesetzt — praktisch mit unbegrenzter Haltbarkeit gerechnet werden kann.

Die Arbeit spielt sich nun wie folgt ab: Die Anoden werden in einem Format von $1,35 \times 0,30$ m und 0,9 cm stark gegossen und an der Luft gekühlt. Sodann wird für die Zwecke der Aufhängung in den Bädern in die angegossenen Ohren ein Loch gestanzt und ein Seite mit Seifenemulsion bespritzt. Die so vorbereiteten Anoden hängt man in Gestelle, die 17 Reihen à 5 Anoden aufnehmen. Mittels Krans werden nacheinander sechs solcher Ladungen in ein

leeres Bad gehängt, die einzelnen Platten sorgfältig ausgerichtet, sodann die Lauge eingefüllt.

Die Bäder sind 4,80 m lang, 1,65 m breit und 1,56 m tief. Der Abstand wird in gewissen Grenzen nach der Qualität der Anoden variiert. Genaue Angaben sind hierüber in der Literatur nicht gemacht. Aus der angegebenen Zahl der Platten (102 bis 125) würde sich ein Abstand von 3,8 bis 4,7 cm ergeben. Es ist aber anzunehmen, daß der tatsächliche Abstand wesentlich geringer ist.

Nachdem die Anoden bis auf 8% aufgezehrt sind, werden die Platten wiederum mittels Krans aus dem Bade gehoben, gewaschen, in fahrbare Gestelle gehängt und in Zugladungen mit Akkumulatorlokomotiven zum Abstreifraum gefahren. Hier zieht man die Anodenreste von den Kathoden ab, und zwar von Hand. Die fertigen Kathoden werden, soweit sie nicht als solche zum Versand kommen, nach dem auf gleichem Niveau mit dem Abstreifraum gelegenen Chargierraum für die Wirebaröfen befördert, von dem aus sie dem tiefer stehenden Ofen durch Schurre zugeführt werden.

Stromdichte. Die angewandte Stromdichte ist ungefähr die gleiche wie beim Multiplesystem. Auch sie wird in gewissem Umfange variiert. Im Durchschnitt beträgt sie etwa 18 Amp. je sq.ft. = ca. 200 Amp./qm.

Elektrolyt. Der Elektrolyt ist grundsätzlich der gleiche wie beim Multiplesystem. Kupfergehalt 26 bis 28 g im Liter, H_2SO_4 160 bis 175 g im Liter. Temperatur 47 bis 52° C. Die Zirkulation ist auffallend gering. Sie beträgt nur ca. 15 l per Minute, entsprechend einer Erneuerung des Badinhalts in 14 bis 15 Stunden.

Auf einen möglichst geregelten Zusatz von Kolloiden, Gelatine und Öl wird großer Wert gelegt, scheinbar noch mehr als in dem normalen System, weil jede Unebenheit der Kathode in Anbetracht der geringen Abstände und der nachteiligen Folgen einer ungleichmäßigen Auflösung der Anoden sich viel ungünstiger auswirkt als beim Multiplesystem. Auch ist es der N.C.C. erst dadurch möglich geworden, auch unreines Anodenmaterial zu verarbeiten. Ferner wird auf Aufrechterhaltung eines gewissen Chlorgehalts (3 bis 6 g im Kubikmeter) Wert gelegt.

Stromstärken. In dem Serienbad repräsentiert jede Reihe quasi ein Bad. Die Badoberfläche beträgt also, entsprechend den Dimensionen der Platte: $5 \times 1,35 \times 0,3 = 2$ qm. Eine Stromdichte von 200 Amp. entspricht dann einer Stromstärke von 400 Amp. Die tatsächliche Stromstärke wird mit 500 Amp. angegeben. Dabei ist zu beachten, daß, wenn mit 500 Amp. gearbeitet wird, unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Stromverluste die tatsächliche Stromdichte nur 65 bis 70% = 325 bis 350 Amp. auf 2 qm oder 162,5 bis 175 Amp./qm beträgt.

Badspannung. Die Badspannung, d. h. die zwischen zwei benachbarten Platten bestehende Spannung, läßt sich nur angenähert aus den Angaben in der Literatur über Kraftverbrauch und über die Zahl der zu einer Stromgruppe bei gegebener Maschinenspannung zusammengefaßten Bäder errechnen. Aus beiden Angaben ergibt sich die Spannung eines Plattenpaares zu etwa

0,11 Volt, für ein Bad von 100 Reihen also zu 11 Volt, bei 120 Platten zu 13,4 Volt.

Kraftverbrauch. Die Leistung wird mit durchschnittlich 341 lb = 180 kg je kW-Tag angegeben, entsprechend einem Verbrauch von 133 kW-Std. je Tonne, also sehr viel geringer als für das Multiplesystem. Dieser Erfolg ist vor allem dem Fehlen aller Verluste in Kontakten, der erheblichen Reduzierung der Leitungsverluste und dem sehr viel geringeren Plattenabstand zuzuschreiben. Nicht zu vernachlässigen ist dabei auch der relativ hohe Säuregehalt des Elektrolyten von 170 g im Liter, der bei Nichols angewandt wird. Auch dies ist bis zu einem gewissen Grade als spezifischer Vorzug des Seriensystems zu werten, das auf Grund der geringeren Abstände mit wesentlich kleineren Laugenmengen im Verhältnis zu dem Kupfergewicht der Bäder arbeitet. Mit diesem Verhältnis sinkt aber auch der Säureverbrauch.

Anordnung der Bäder. Ein Stromkreis besteht aus einer Gruppe von 34 Bädern, die von einer Maschine von 1000 Amp. und 225/240 Volt gespeist werden. Die Bäder sind in zwei parallel geschalteten Reihen zu je 17 Bäder angeordnet. Durch jede Reihe fließt also ein Strom von 500 Amp. Pro Bad stehen 13 bis 14 Volt, an der Schalttafel gemessen, zur Verfügung. In einer solchen Bädergruppe können (bei 70proz. Ausbeute und 120 Platten je Bad) täglich 20 t produziert werden.

Eine derartige Gruppe von 17 Bädern, die eine Grundfläche von ca. 135 qm beanspruchen, ergibt also eine Leistung in gleicher Höhe wie die in Fig. 143c dargestellte Anlage, deren 160 Bäder einen Raum von 410 qm beanspruchen. Die Ersparnis an Platz springt in die Augen, auch wenn man berücksichtigt, daß die nach dem Multiplesystem arbeitenden amerikanischen Anlagen auf Grund der Anwendung größerer Badeinheiten und kleinerer Abstände mit geringerem Flächenraum auskommen und daß das Seriensystem noch besonderen Raum für das Abstreifen der Reste von den Kathoden benötigt.

Fassen wir die Unterschiede der beiden Systeme nochmals zusammen, so ergeben sich als Vorteile für das Seriensystem:

1. Erheblich verringerter Kraftverbrauch trotz geringerer Stromausbeute. Der Vorteil beruht vor allem auf dem Fortfall der Kontaktverluste und Verringerung der Leitungsverluste. Der verminderte Abstand, der gleichfalls erheblich zur Verringerung des Badwiderstandes beiträgt, ist erkaufte durch größere und daher sicher auch Kosten verursachende Sorgfalt in der Herstellung der Anoden. Unter gleichen Bedingungen würde wahrscheinlich auch das Multiplesystem kleinere Abstände vertragen, wenn auch, mit Rücksicht auf die Unterlagen, nicht in demselben Maße.

2. Erhebliche Ersparnis an Anlagekosten, sowohl in der Bäderanlage als in der Kraftanlage.

3. Fortfall der Arbeit für die Herstellung der Unterlagen. Auch durch die Notwendigkeit des Abstreifens der Reste von den fertigen Kathoden kann dieser Vorteil nicht ausgeglichen werden.

Diesen Vorteilen stehen ohne Zweifel einige Nachteile gegenüber. Es ist gar keine Frage, daß sich Anoden von so tadelloser Qualität, wie sie das Seriensystem verlangt, nicht aus jedem Kupfermaterial herstellen lassen, wie

es namentlich in Hütten vorkommt, die keine große einheitliche Alimentation haben, sondern Material jeder Herkunft übernehmen müssen. Es mag sein, daß die Nichols Copper Co. im Durchschnitt die gleiche Qualität von Anoden verarbeitet wie die übrigen Werke der Vereinigten Staaten. In europäischen Anlagen muß man aber damit rechnen, daß erhebliche Mengen von sehr unreinem Kupfer vorlaufen, dessen Raffination im Ofen mehr kostet als die Raffination in der Elektrolyse. Sicher ist ferner — und das wird auch von den Verfechtern des Seriensystems zugegeben —, daß infolge der kleinen Abstände die Silberverluste in der Kathode größer werden. Sie betragen nach Morris bei der Nichols Copper Co. im Durchschnitt 2,3 bis 2,4%, beim Multiplesystem sicher nicht mehr als 0,75%. Bei einem Silbergehalt der Anode von 1 kg/t und einem Silberpreis von 90 M. pro Kilogramm bedeutet diese Differenz einen Geldwert von 1,44 M. je Tonne, bei 2 kg/t 2,88 M. je Tonne, bei 3 kg/t 4,32 M. Bei höheren Silbergehalten kann also der Silberverlust allein die Kraftersparnis ausgleichen.

III. Die Gewinnung von Kupfervitriol.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Kupfervitriol dienen zum Teil Endlaugen von der elektrolytischen Raffination, die wegen ihres Gehaltes an allmählich darin angesammelten Verunreinigungen aus dem Betrieb entfernt werden mußten; früher verwendete man ferner Laugen von der Behandlung edelmetallreichen gerösteten Kupfersteins mit Schwefelsäure, und auch heute werden noch große Mengen edelmetallreichen unreinen Kupfers (z. B. vom Spleißen der Speise) gelaugt und der Kupferinhalt der Laugen auf Vitriol verarbeitet.

Der Vorteil der Gewinnung des Kupfers in Form eines verkaufsfähigen Vitriols beruht in erster Linie auf dem höheren Preis, den das darin enthaltene Kupfer meist gegenüber dem als Handelskupfer gewonnenen erzielt; allerdings ist der Vitriolpreis starken Schwankungen unterworfen, da es sich hier um einen Saisonartikel handelt, dessen Nachfrage (er wird hauptsächlich in Weinbau treibenden Ländern zur Bekämpfung des Erregers der Traubenkrankheit, *Oidium Tuckeri*, verwendet) sehr schwankt. Außerdem sind die Anlagen, vor allem zum Reinigen der Laugen, unter Umständen sehr umfangreich, und zwar um so umfangreicher, je höher der Gehalt an Verunreinigungen ist, so daß man es sich bei sehr unreinen Elektrolysen-Endlaugen genau überlegen muß, ob es nicht lohnender ist, diese einfach mit Eisenschrott auszufällen und die entkupferten Laugen mitsamt den darin enthaltenen Verunreinigungen abzustößen. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß dann auch der gesamte Gehalt an (gebundener und freier) Schwefelsäure verlorengeht, während er im Vitriol, in der Hauptsache wenigstens, gewonnen und bezahlt wird; ferner, daß der Eisenverbrauch wegen des Gehaltes an freier Säure sehr hoch ist und das erzeugte Zementkupfer infolge des Mitausfallens von Arsen und anderen Verunreinigungen sehr unrein; an vielen Orten ist schließlich das Abstoßen derartiger unreiner Laugen in die Flußläufe mit Rücksicht auf die Fischwirtschaft streng verboten und neue Konzessionen werden nur unter sehr strengen Bedingungen in dieser Richtung erteilt.

a) Die Auflösung des Kupfers.

Da met. Kupfer sich nur in Gegenwart von Sauerstoff in verdünnter Schwefelsäure löst und da die Lösung um so rascher und vollkommener erfolgt, je größer die Oberfläche ist, so muß das Kupfer vorher granuliert werden; man erreicht damit die Überführung in eine Form, welche ein Maximum an Oberfläche besitzt und der Luft und dem Lösungsmittel leichten Zutritt zu jener gewährt.

Das Granulieren erfolgt nach Entfernung der meisten Verunreinigungen am besten nach dem bereits oben (S. 313) geschilderten Haeg Verfahren; ent-

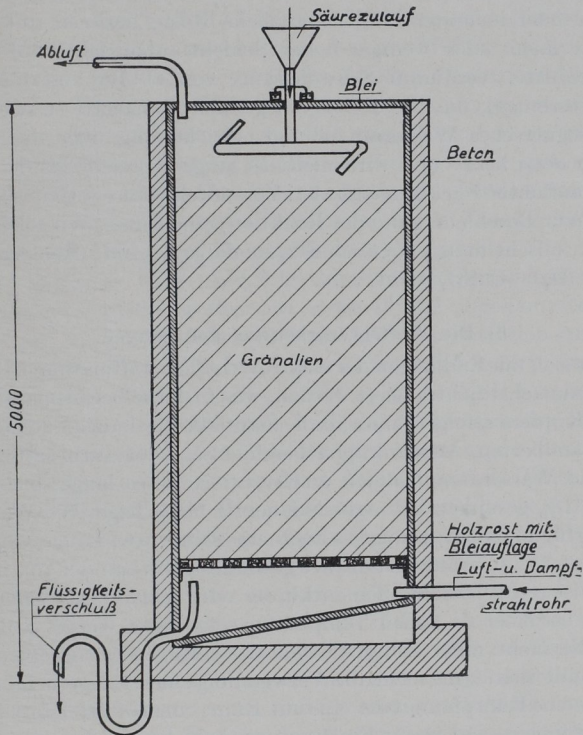


Fig. 146. Schema eines Löseturms für Kupfervitriolherstellung. — Nach Agde & Barkholt in M. u. E. 24 (27), S. 49.

hält das Metallbad keinen oder nicht genügend Schwefel, so setzt man solchen in Form von Spurstein zu und bläst in das eine Granulierrinne mit kräftigem Wasserstrahl passierende Kupfer Luft ein; auf die Verwendung grünen Holzes zur Verteilung des Strahles kann dann verzichtet werden. Das Abfließen muß dabei natürlich sehr vorsichtig und in dünnem Strahl erfolgen, um Explosionen zu vermeiden; am besten arbeitet man mit Überlauf, d. h. mit offener Brust (s. d. S. 318). Weniger zweckmäßig ist das Ausschöpfen mit Löffeln; es wird meist nur noch dann ausgeführt, wenn es sich um das Granulieren eines geringen Teiles des Ofeninhaltes, z. B. zur Erzeugung der für das Neutralisieren der

Elektrolysenendlaugen erforderlichen geringen Menge an Granalien, handelt, während der im Ofen verbliebene Rest fertig raffiniert wird. Natürlich kann man auch schwefelfreies Kupfer granulieren; man erhält dann kleine massive Körner, die dem Durchgang des Lösungsmittels und der Luft im Laugeturm bedeutend größeren Widerstand bieten und bei der Laugung eine Schicht von wesentlich geringerer Höhe bilden dürfen als die hasel- bis walnußgroßen, hohlen und leichten Kugeln des Haage verfahrens.

Die Lösung der Kupfergranalien erfolgt heute meist in Türmen aus Beton oder Holz mit Bleiauskleidung oder aus säurefesten Steinen, die in ihrem Innern einen oder mehrere leicht zugängliche Roste besitzen, auf welche das Laugegut in mehr oder weniger hoher Schicht aufgepackt wird (Fig. 146). Das Lösungsmittel (verdünnte Schwefelsäure von 30° Bé) und dünne Vitriollösung (Mutterlauge), die bei dieser Gelegenheit konzentriert wird, rieselt, durch ein Segnersches Wasserrad od. dgl. gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, von oben herab und wird meist so lange repetiert, bis der Gehalt an freier Säure auf unter 1% abgesättigt ist. Von unten wird ein Gemisch von Luft und Dampf (zur Beschleunigung der Reaktion) eingeleitet. Wo solche zur Verfügung steht, mischt man wohl auch SO₂ zu, die ja bei 100° nach der Gleichung $\text{Cu} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{CuSO}_4$ wirkt.

b) Die Weiterverarbeitung der Laugen.

Handelt es sich um Endlaugen der elektrolytischen Raffination, so muß deren Säuregehalt zunächst neutralisiert werden, was in denselben Apparaten wie die Lösung des Kupfers erfolgen kann; d. h. man läßt die Laugen zunächst durch einen mit granuliertem Anodenkupfer beschickten Laugeturm unter Einleiten von Luft und Wasserdampf laufen und repetiert sie so lange, bis der Säuregehalt unter 1% gesunken ist; Arbeitsdauer: 4 bis 7 Tage. Wo Wasserdampf nicht zur Verfügung steht, genügt es auch, die Säure bzw. Lauge vor Passieren der Türme auf 75° zu erhitzen. Anstatt granulierten Kupfers kann man ferner zum Neutralisieren geröstetes Zementkupfer oder gemahlene Spurstein verwenden, der bei einer so hohen Temperatur totgeröstet wurde, daß eine Auflösung von Fe nicht mehr erfolgt; wegen der geringen Korngröße dieser Produkte empfiehlt sich dann nicht die Verwendung eines Laugeturmes, sondern man benutzt eine Rührpfanne oder eine mit Rühr- oder Schütteleinrichtung versehene Laugerinne, zumal ja ein Einleiten von Luft hier nicht erforderlich ist. Will man in solchen Apparaten Kupfergranalien verarbeiten, so empfiehlt sich deren vorhergehende Oxydation durch Rösten z. B. in einem Fortschaufungssofen.

Alle unter den obwaltenden Umständen unlöslichen Bestandteile des Kupfers bzw. Steines, in erster Linie also die Edelmetalle, ferner die Hauptmenge des Sb und Bi und ein Teil des As (wahrscheinlich in Form unlöslicher Arseniate) sowie praktisch alles Pb, Se, Te, Fe und Ni und an Cu gebundener S sammeln sich am Boden des Löseapparates und in dahinter angeordneten Klärkästen in Gestalt eines Schlammes an; er wird von Zeit zu Zeit herausgeholt, durch Schlämmen von Resten ungelösten Kupfers befreit, getrocknet und auf die darin enthaltenen wertvollen Metalle weiterverarbeitet. Dies geschieht bei den Rückständen der Kupferlaugung analog der Verarbeitung der

Elektrolysenschlämme (Eintränken oder Verschmelzen für sich), unter Umständen, d. h. wenn sehr silberreich, können sie auch als Ausgangsmaterial für die Höllensteinfabrikation dienen. Spursteinrückstände wandern meist in den Kupferverhüttungsprozeß zurück.

Die Laugen passieren zur Abscheidung der letzten Schlammreste eine Filterpresse und dienen nun als Ausgangsprodukt für die eigentliche Vitriolgewinnung. Sie enthalten alle löslichen Bestandteile des Kupfers bzw. Steines, so außer Cu das gesamte Zn als Sulfat, außerdem die Hauptmenge des As (als H_3AsO_4) und geringe Mengen Sb, Pb, Fe, Co und Ni. Da man nur aus Laugen mit höchstens 6% $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ durch Abkühlungskristallisation technisch reinen Vitriol erhält, ist es zweckmäßig, vor der Weiterverarbeitung höhere Eisengehalte abzuschneiden; dies geschieht durch weitgehendes Neutralisieren mittels CuO (als totgerösteter Stein oder geröstete Kupfergranalien) unter Einleiten von Luft. (Die Verwendung von Kalk zum Neutralisieren empfiehlt sich wegen der Sättigung der Laugen mit Gips nicht, da dieser später stört.) Das Eisen fällt zusammen mit der Hauptmenge des As als basisches Ferrisulfat bzw. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus. Geringere Eisengehalte läßt man in der Lösung und verhindert ihr vorzeitiges Ausfallen durch einen geringen Säuregehalt.

Die Erzeugung des Vitriols erfolgt durch fraktioniertes Auskristallisieren aus den (falls erforderlich) vorher auf 35 bis 42° Bé eingedampften Laugen¹⁾ (die bei 40° Bé = spez. Gewicht 1,375 erreichte Konzentration entspricht der einer bei 70 bis 80° gesättigten Kupfervitriollösung [$45 - 50\% \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + 1\% \text{H}_2\text{SO}_4 = 630 - 700 \text{ g/l CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + 15 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$], so daß also beim Abkühlen das von den noch in Lösung befindlichen Salzen am schwersten lösliche $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zuerst ausfällt). Das Eindampfen nimmt man in flachen, offenen, mit Blei ausgekleideten Pfannen vor durch Erhitzen mittels Heizschlangen aus Blei, in denen Dampf zirkuliert. Hierauf gelangt die heiße Lauge in die Kristallisiergefäße, die dicht unter ihnen aufgestellt sind, um eine Abkühlung während des Transportes zu vermeiden. Es sind dies meist mit 6 bis 8 mm Bleiblech ausgeschlagene hölzerne, seltener in Beton oder Mauerwerk mit säurefestem Anstrich ausgeführte runde oder viereckige Gefäße, in welche an darübergelegten Holzlatten oder Kupferstäben befestigte Streifen aus Bleiblech hängen. Je langsamer die Abkühlung vor sich geht und je neutraler die Lösung ist, um so größer, dunkler und reiner sind die erzeugten Vitriolkristalle; infolgedessen erhält man die beste Ware an den Bleistreifen, während sich an den der Abkühlung stärker ausgesetzten Seitenwänden etwas kleinere Kristalle bilden; die am (hohlgelegerten) Boden ausgeschiedenen „Bodenkristalle“, welche noch durch solche, die sich an der Oberfläche bilden und dann herabsinken, vermehrt werden, sind am unreinsten, da sie noch feinste, in den Laugen suspendierte Schlammteilchen aufnehmen. Im Interesse einer langsamen Abkühlung soll während des Auskristallisierens jede Laugenzirkulation vermieden werden; aus demselben Grunde ist natürlich jede Beschleunigung der Abkühlung durch Einbau von Kühlrohren oder Rühren schädlich, da man dann kleine, unscheinbare Kristalle erhält, die, auch wenn sie chemisch einwandfrei sind, trotzdem

¹⁾ Je weniger stark eingedampft wird, um so reiner ist das Produkt, um so geringer aber auch die Kristallausbeute.

geringeren Handelswert besitzen. Abkühlungsdauer: 8 bis 12 Tage. Sind die Laugen noch zu sauer, so erhält man stark hygroskopische Kristalle, die ebenfalls niedriger bezahlt werden.

Fand eine Reinigung der vom Schlamm befreiten Laugen vorher nicht statt, so kann man die ausgeschiedenen Kristalle, soweit sie unrein sind, durch Umkristallisieren von As und Sb befreien. Diesem Prozeß müssen alle Bodenkristalle unterworfen werden, während die an den Wänden abgeschiedenen, wenn rein, meist direkt verkauft werden können. Die Umkristallisation besteht in einem Wiederauflösen in reinem Wasser und nochmaligem Abkühlen der filtrierten und entsprechend konzentrierten Laugen unter denselben Verhältnissen (es ist so möglich, z. B. den Gehalt an As und Sb in Bodenkristallen von 0,434 bzw. 0,113% auf 0,076 bzw. 0,013% herabzudrücken unter gleichzeitiger Erzeugung neuer Bodenkristalle mit 0,117% As, 0,014% Sb).

Die erzeugte Handelsware wird mit hölzernen oder kupfernen Werkzeugen¹⁾ von den Bleistreifen und Wänden entfernt, auf Sieben mit eigener Mutterlauge oder kaltem Wasser gewaschen, in Zentrifugen getrocknet und abgeseibt; das feine Unterkorn geht entweder zum Umkristallisieren zurück oder es wird (manchmal zusammen mit den von den Seitenwänden abgekratzten Kristallen) als zweite Sorte verkauft. Die Verpackung erfolgt in Holzfässern. Ein zu scharfes Trocknen, etwa durch heiße Luft, ist zu vermeiden, da dadurch Kristallwasser ausgetrieben wird und das Produkt eine weiße Oberfläche erhält, die ebenfalls den Wert vermindert; außerdem findet dadurch eine Anreicherung an Cu statt, was einen Verlust für den Verkäufer bedeutet, da Vitriol nach Gewicht und nicht nach dem Cu-Gehalt gehandelt wird, soweit der garantierte Mindest-Gehalt von 98% $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ eingehalten ist. Besonders große, ausgesuchte Kristalle, sog. „Augensteine“, die einen Überpreis erzielen, werden wohl auch noch gesondert verkauft. Ihre Erzeugung kann durch besondere, geheimgehaltene Verfahren begünstigt werden. Ein guter Vitriol enthält mindestens 99% Kupfersulfat.

Die Mutterlaugen (mit 20 bis 25% $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + 1,2$ bis 1,5% $\text{H}_2\text{SO}_4 = 230$ bis 300 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + 15$ bis 20 g/l H_2SO_4) werden aus den Kristallisiergefäßen abgehebert und je nach der Menge und Art der darin enthaltenen Verunreinigungen verschieden weiterbehandelt. Ist deren Menge gering, so kann man die Laugen beim Auflösen des Kupfers wieder mit aufgeben und so oder durch Eindampfen konzentrieren; es kristallisiert dann eine meist geringere Vitriolsorte aus. Man kann sie ferner einem nochmaligen Reinigungsprozeß unterwerfen, wobei die Möglichkeit der Gewinnung reinen Vitriols besteht. Ist ihr Nickelgehalt hoch, so erhält man schließlich einen Mischvitriol, aus dem das Ni z. B. durch NH_3 ausgefällt und der Niederschlag für sich weiter auf NiO verarbeitet werden kann. Gerade die Verarbeitung solcher Vitriolgemische, die außerdem stets noch Eisensulfat und oft Zinksulfat enthalten, ist häufig besonders schwierig und wird von den Werken als Geheimnis gehütet. Ob und wie weit sie sich lohnt, ist Kalkulationssache. Handelt es sich hierbei um eine Kristallisation, bei der ein Verkaufsprodukt nicht erzielt

¹⁾ Selbstverständlich müssen alle mit den kupferhaltigen Laugen in Berührung kommenden Werkzeuge aus Holz oder Kupfer bestehen.

werden soll, so benutzt man mit Vorteil Einrichtungen, welche die Ausscheidung der Kristalle auf Kosten ihrer Größe beschleunigen, also Rührapparate, „Kristallisierwiegen“ usw., meist noch mit besonderer Heizung.

Ist die Menge der Verunreinigungen in den Mutterlaugen so stark angewachsen, daß deren Weiterverarbeitung nicht mehr lohnt, so stößt man sie ab, nicht ohne vorher die letzten Kupfermengen durch Zementieren mit Eisen herausgeholt zu haben. Man benutzt dazu mit Blei ausgekleidete Behälter, die mit dem zum Ausfällen dienenden Eisen (meist Blechschrott aus dem eigenen Betrieb) gefüllt und durch eingeleiteten Wasserdampf geheizt werden. Der Eisenverbrauch ist naturgemäß sehr hoch (bis 200% des ausgefallenen Kupfers), das Zementkupfer sehr unrein (z. B. 70% Cu, 5% Fe, 10% As).

6. Literatur über Kupfergewinnung.

a) Allgemeine Kupfergewinnung (Gesamtgebiet).

E. Guenther in Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chemie Bd. 7. Berlin und Wien 1919, Urban & Schwarzenberg. — Der Artikel gibt einen vorzüglichen Überblick über das Gesamtgebiet.

W. Borchers, Metallhüttenbetriebe Bd. 1, Kupfer. Halle 1915, W. Knapp.

H. O. Hofman-Hayward, The Metallurgy of Copper. New York 1924, McGraw-Hill Book Co. — Das neueste Werk, vor allem über die gegenwärtigen amerikanischen Verhüttungsmethoden.

M. Altmayer-Guillet, Metallurgie du Cuivre. Paris 1925, J. B. Baillièrre et Fils.

T. T. Read, Recent Copper Smelting. San Francisco 1914, Mining & Scientific Press. — Zusammenstellung einzelner bis 1913 erschienener Artikel über Kupfergewinnung mit vielen Spezialangaben von lokaler Bedeutung.

b) Trockene Prozesse.

E. D. Peters, Modern Copper Smelting. New York, Hill Publishing Co.

E. D. Peters, Practice of Copper Smelting. New York 1911, McGraw-Hill Book Co.

E. D. Peters, Principles of Copper Smelting. New York 1907, Hill Publishing Co. — Alle drei Bücher von Peters sind die Standardwerke des modernen Kupferhüttenmannes, soweit es sich um trockene Verfahren handelt, für den Anfänger wie den Betriebsmann eine Fundgrube des Wissens.

c) Nasse Prozesse.

W. E. Greenawalt, The Hydrometallurgy of Copper. New York 1912, McGraw-Hill Book Co. — Hauptwerk über nasse Prozesse mit vielen wertvollen Angaben über deren chemische Grundlagen; eine Neuauflage mit Berücksichtigung der neuesten Prozesse dringend erwünscht.

M. Eissler, The Hydrometallurgy of Copper. London 1902, Grosby, Lockwood and Son. — Klassisch, jedoch veraltet.

d) Kupferelektrolyse.

L. Addicks, Copper Refining. New York 1921, McGraw-Hill Book Co. — Das neueste amerikanische Werk über dieses Gebiet.

Anhang.

Amerikanische Maße und Gewichte.

(Anlage I.)

1. Gewichte zum Wägen der Erze („avoir du poids“):

1 long ton = 20 cwt. = 2240 lbs.	= 1016,0475 kg (engl.)
1 short ton (sh. t) = 2000 lbs.	= 907,1853 kg
1 pound (lb.) = 16 ozs.	= 453,59 g
1 hundred weight (cwt.) = 112 lbs.	= 50,802 kg (engl.)
1 „ „ = 100 lbs.	= 45,359 kg
1 quarter = 28 lbs.	= 12,701 kg (engl.)
1 „ = 25 lbs.	= 11,340 kg
1 ounce (oz.)	= 28,35 g
1 dram	= 1,77 g
1 unit of ore = 1% = 20 resp. 22,4 lbs.	

2. Gewichte für Gehaltsangaben („troy“):

1 pound (lb.) = 12 ozs.	= 373,24 g
1 ounce (oz.) = 20 dwts.	= 31,10 g
1 penny weight (dwt.)	= 1,55 g
1 grain	= 64,80 g
1 assay ton (a. t.)	= 29,2 g
1 oz./sh.t.	= 0,00343% = 34,3 g/t
292 × n ozs./sh.t.	= n%
1 dwt./sh.t.	= 1,53 g/t
1 lb./sh.t.	= 0,5 kg/t
1 \$/sh.t.	= 1,715 g/t
1 d./oz.	= 2,68 RM/kg
1 RM/kg	= 0,373 d./oz.

3. Längenmaße:

1 line	= 0,25 cm
1 inch = 10 lines	= 2,54 cm
1 hand	= 0,102 m
1 foot = 12 inches	= 0,305 m
1 yard = 3 foot	= 0,914 m
1 fathom = 2 yards	= 1,829 m
1 rod	= 5,029 m
1 furlong	= 201,164 m
1 mile	= 1609,315 m
1 league	= 4827,945 m

4. Flächenmaße:

1 sq. inch	=	6,45 qcm
1 sq. foot	=	0,0929 qm
1 sq. yard	=	0,8361 qm
1 acre	=	40,4671 ar
1 sq. mile	=	258,989 ha

5. Körpermaße:

1 cubic inch	=	16,3862 ccm
1 cubic foot	=	0,0283 cbm
1 cubic yard	=	0,7645 cbm
1 round ton	=	1,1326 cbm
1 shipping ton	=	1,1892 cbm
1 cord	=	3,6244 ccm
1 United States standard Gallon = 231 cub. inch	=	3785,3 ccm = 3,785 l

6. Andere Maße:

1 lb./sq. inch = 51,7 mm HgS. ¹⁾	=	70,31 cm WS. ²⁾ /qcm = 0,0703 kg/qcm
1 oz./sq. inch = 3,23 „ „	=	4,39 „ „
24 ozs./sq. inch = 100 cm WS. ²⁾ /qcm		
1 lb./cub. foot	=	16 kg/cbm
1 B.T.U./lb.	=	0,555 WE/kg
1 Amp./sq. foot	=	10,764 Amp./qm.
1 H.P. (horse power)	=	1,014 PS.

Beispiele von Beschickungsberechnungen für die reduzierende Steinarbeit im Schachtofen.

(Anlage II, zu S. 235.)

Das zur Verfügung stehende **Erzgemisch** habe folgende Zusammensetzung: **9,0% Cu; 20,5% S; 30,5% SiO₂; 24,5% Fe; 2,5% CaO; 2,0% Al₂O₃; 1,5% Zn.**

Der zu erzeugende **Stein** soll enthalten: **42,0% Cu, 29,0% Fe, 28,5% S.**

Als **Zuschläge** stehen zur Verfügung:

Konverterschlacke mit **2,0% Cu; 36,0% SiO₂; 42,0% Fe; 4,0% CaO; 3,0% Al₂O₃; 1,5% Zn.**

Kalkstein mit **52,0% CaO; 6,0% SiO₂.**

1. Die zu erzeugende Schlacke soll **42% SiO₂, 34,8% FeO (= 27,0% Fe), 12,0% CaO** enthalten.

1000 kg Erz enthalten 90 kg Cu, denen im Stein $\frac{90,0 \cdot 29,0}{42,0} = 62,1$ kg Fe

entsprechen; diese Menge geht für die Schlackenbildung verloren, 1000 kg Erz enthalten daher nur noch $245,0 - 62,1 = 182,9$ kg Fe, die für die Schlacke zur Verfügung stehen.

¹⁾ HgS. = Quecksilbersäule; 1 mm HgS. = 1,316 cm Wassersäule.

²⁾ WS. = Wassersäule; 100 cm WS. = 1/10 at.

Auf 305 kg SiO_2 im Erz sollen zur Erzeugung von Schlacke der gewünschten Zusammensetzung kommen: $\frac{305,0 \cdot 27,0}{42,0} = 196,1$ kg Fe, $\frac{305,0 \cdot 12,0}{42,0} = 87,1$ kg CaO; es fehlen daher und sind in Gestalt von Zuschlägen zuzufügen: $196,1 - 182,9 = 13,2$ kg Fe und $87,1 - 25,0 = 62,1$ kg CaO.

In 1000 kg der Konverterschlacke (als Eisenzuschlag) entsprechen 20 kg Cu $\frac{20,0 \cdot 29,0}{42,0} = 13,8$ kg Fe, die in den Stein gehen, und 360,0 kg SiO_2 entsprechen $\frac{360,0 \cdot 27,0}{42,0} = 231,4$ kg Fe, die in der gewünschten Schlacke bereits

durch SiO_2 gebunden sind; es sind also für die Verschlackung von SiO_2 im Erz nur noch $420,0 - (13,8 + 231,4) = 174,8$ kg Fe verfügbar. Den 13,2 kg Fe, die wir noch für 1000 kg Erz benötigen, entsprechen also $\frac{13,2 \cdot 1000}{174,8} = 75,5$ kg

Konverterschlacke, die wir zur Sicherheit und um dem geringen SiO_2 -Gehalt des Kalksteines Rechnung zu tragen, auf 80 kg erhöhen. Durch diese Menge erhöht sich der SiO_2 -Gehalt der Beschickung um 28,8 auf 333,8 kg, die insgesamt $\frac{333,8 \cdot 12,0}{42,0} = 95,4$ kg CaO erfordern; auf dieses Gewicht erhöht sich

also die oben zu 87,1 kg ermittelte Menge an fehlendem CaO; da die Konverterschlacke aber selbst CaO enthält, so ermäßigt sich der genannte CaO-Bedarf, außer um den CaO-Gehalt des Erzes von 25,0 kg, auch noch um 3,2 kg auf 67,2 kg.

In 1000 kg Kalkstein entsprechen 60 kg SiO_2 $\frac{60,0 \cdot 12,0}{42,0} = 17,1$ kg CaO, es sind also $520,0 - 17,1 = 502,9$ kg für die Schlackenbildung frei; den benötigten 67,2 kg CaO entsprechen daher $\frac{67,2 \cdot 1000}{502,9} = 133,6$, rund 134 kg Kalkstein.

Wir erhalten dann folgende Beschickung:

	Cu	SiO_2	Fe	CaO	Al_2O_3	Zn
auf 1000 kg Erz mit	90,0	305,0	245,0	25,0	20,0	15,0 kg
80 „ Konvertersch.	1,6	28,8	33,6	3,2	2,4	1,2 „
134 „ Kalkstein	—	8,0	—	69,7	—	— „
Sa. 1214 kg mit	91,6	341,8	278,6	97,9	22,4	16,2 kg
erg. Stein 218 kg mit	91,6	—	63,2	—	—	— „
Schlacke 809 „ „	—	341,8	215,4	97,9	22,4	16,2 „
entspricht %	—	42,2	26,6	12,1	2,8	2,0
			= 34,3% FeO			= 2,5% ZnO

Die Menge der erzeugten Schlacke ergibt sich aus dem Verhältnis $\text{SiO}_2 + \text{FeO} + \text{CaO}$ zu 100 in der Schlacke von der gewünschten Zusammensetzung im Vergleich zu den entsprechenden Mengen in der Beschickung. Die gefundenen Werte stimmen wegen des bei Berechnung des Eisenzuschlages nicht berücksichtigten SiO_2 -Gehaltes des Kalkes nicht ganz genau mit den gewünschten überein, indessen spielen derartig geringe Abweichungen keine Rolle und lassen sich

leicht durch eine geringe Erhöhung des Eisenzuschlages korrigieren. — Den Cu-Gehalt der Schlacke kann man bei solchen Berechnungen im allgemeinen vernachlässigen.

Eine wesentlich genauere Berechnungsmethode, die jedoch schon bei nur 3 Beschickungsbestandteilen für den praktischen Gebrauch viel zu umständlich ist, beruht auf der Aufstellung von Gleichungen für X , die erforderliche Menge an Konverterschlacke, und Y , die erforderliche Menge an Kalk: Die in Gestalt von 1000 kg Erz, X kg Konverterschlacke und Y kg Kalkstein eingeführten Mengen an Fe und CaO müssen gleich sein der gewünschten Menge an Fe bzw. CaO zuzüglich dem durch die gleichzeitig eingeführte SiO_2 bedingten Mehrbedarf. Man erhält dann die beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} 182,9 + 0,1748 X &= 196,1 + \frac{27}{42} 0,06 Y \\ 25,0 + 0,04 X + 0,5029 Y &= 87,1 + \frac{12}{42} 0,36 X . \end{aligned}$$

Man erhält dann für $X = 105,7$ und für $Y = 136,7$, d. h. infolge des geringen Gehaltes der Konverterschlacke an wirksamem Fe muß man über 25 kg mehr davon nehmen, um eine um 0,5% FeO reichere Schlacke zu erzielen.

Wie man sieht, spielt der als richtig angenommene Schwefelgehalt des Röstgutes keine Rolle; will man die Zuschlagsmengen nicht auf 1 t Erz, sondern auf 1 t Röstgut berechnen, so muß man zunächst deren Gewichtsverhältnis ermitteln; beträgt z. B. das Ausbringen an Röstgut 90% des Erzvorlaufs, so erhöht sich die Menge an Konverterschlacke auf $\frac{80 \cdot 100}{90} = 89$ kg und an Kalkstein auf $\frac{134 \cdot 100}{90} = 149$ kg bezogen auf 1 t Röstgut. (Wenn bei der Röstung bereits Zuschläge gegeben werden, so empfiehlt es sich, an Stelle der Zusammensetzung des Erzgemisches die des gesamten Vorlaufens bei der Röstung einzusetzen.)

In dem angeführten Beispiel ergibt sich z. B. folgender Satz:

1000 kg Röstgut	
89 „ Konverterschlacke	
149 „ Kalkstein	
200 „ eigene reiche Schlacke = 20% des Röstgutes	
1438 kg	
15% = 216 „ Koks.	

Zur Berechnung der Silicierungsstufe benutzt man ein für allemal die Zahlen, welche angeben, wieviel Prozent Sauerstoff in SiO_2 , FeO, CaO usw. vorhanden sind; diese sind für SiO_2 : 53,0%, für FeO: 22,2%, CaO: 28,6%, ZnO: 24,5%.

42,2% SiO_2 in der Schlacke enthalten dann	22,37% O_2	
34,3% FeO „ „ „ „	7,61% O_2	
12,1% CaO „ „ „ „	3,46% O_2	
2,5% ZnO „ „ „ „	0,61% O_2	
Verhältnis der Sauerstoffgehalte:	22,37	11,68,

d. h. die erzeugte Schlacke ist nahezu ein Bisilicat.

Soll untersucht werden, ob die beim Verblasen des erzeugten Steines fallende Menge an Konverterschlacke ausreicht, um den Bedarf an solcher zu decken, so geht man von der Überlegung aus, daß die darin enthaltene Eisenmenge ziemlich restlos in die Schlacke mit 42,0% Fe übergeht. Aus dem Verhältnis Fe im Stein:Fe in der Schlacke = 63,2:33,6 sieht man zunächst ohne weiteres, daß ein erheblicher Überschuß an Konverterschlacke verbleiben muß; dessen Menge ist theoretisch $\frac{(63,2 - 33,6)100}{42,0} = 70,5$ kg je 1000 kg Erz, d. i. 7% des Erzgemisches.

2. Will man die Gesamtproduktion an Konverterschlacke als Eisenzuschlag verarbeiten, so ist zu berücksichtigen, daß sich infolge der Erhöhung des Cu-Gehaltes des Satzes durch die größere Menge an Konverterschlacke die Steinmenge und dadurch wiederum die Produktion an Konverterschlacke erhöht. Man muß diese also zunächst berechnen:

Gesamtproduktion an Konverterschlacke = X kg (auf 1000 kg Erz) mit 2% Cu, 42% Fe. Die erzeugte Steinmenge enthält dann $\frac{(0,02 X + 90) 29}{42}$ kg Fe,

und diese Menge muß gleich sein 0,42 X kg Fe, dem Gehalt der Konverterschlacke. Die Ausrechnung ergibt: $X = \text{rd. } 153$ kg. Die Berechnung der Beschickung ist nun sehr einfach, da man nicht nur mit 1000 kg Erz, sondern außerdem mit 153 kg Konverterschlacke als Ausgangsmaterial zu rechnen hat; das Gemisch enthält dann:

	Cu	SiO ₂	Fe	CaO	Al ₂ O ₃	Zn
1000 kg Erz	90,0	305,0	245,0	25,0	20,0	15,0 kg
153 „ Konverterschl.	3,1	55,1	64,3	6,1	4,6	2,3 „
1153 kg ges.	93,1	360,1	309,3	31,1	24,6	17,3 kg = 21,6 kg ZnO

und es ist nur noch zu untersuchen, wieviel Kalk notwendig ist, um eine brauchbare Schlacke zu erzielen. Das ursprüngliche Mengenverhältnis der Schlackenbildner kann allerdings nicht mehr beibehalten werden, da ja jetzt das Verhältnis Fe:SiO₂ anders festgelegt ist. Angenommen, es soll ein Sesquisilicat erschmolzen werden, so gestaltet sich die Berechnung folgendermaßen:

93,1 kg Cu binden im Stein 64,3 kg Fe; Rest: 245,0 kg Fe = 316,0 kg FeO.
360,1 kg SiO₂ enthalten $360,1 \cdot 0,53 = 190,85$ kg O₂.

Da das Verhältnis des an SiO₂ gebundenen O₂ laut Definition des Begriffes „Sesquisilicat“ zu dem an Basen gebundenen = 3:2 sein soll, so benötigen wir, um der Forderung Genüge zu tun, $190,85 \cdot \frac{2}{3} = 127,23$ kg an Basen gebundenen O₂.

316,0 kg FeO enthalten $316,0 \cdot 0,222$ kg O₂ = 70,15 kg
31,1 „ CaO „ $31,1 \cdot 0,286$ „ O₂ = 8,89 „
21,6 „ ZnO „ $21,6 \cdot 0,245$ „ O₂ = 5,29 „
Sa. 84,33 kg

Es fehlen also noch $127,23 - 84,33 = 42,90$ kg O₂ in Gestalt von Kalk, entsprechend $\frac{42,90}{0,286} = 150,0$ kg CaO.

Bei einem SiO₂-Gehalt des Kalkes von 6,0% und einem CaO-Gehalt von 52,0% berechnet sich der zur Verfügung stehende „freie“ CaO-Gehalt in diesem Falle zu $52,0 - \frac{2/3 \cdot 6,0 \cdot 0,53}{0,286} = 44,6\%$. Die noch zuzusetzende Kalkmenge ist dann $\frac{150,0}{0,446} = 336$ kg und der Satz hat folgende Zusammensetzung:

	Cu	SiO ₂	Fe	CaO	Al ₂ O ₃	ZnO
1000 kg Erz +						
153 „ Konvertersch. l.	93,1	360,1	309,3	31,1	24,6	21,6 kg
336 „ Kalkstein . . .	—	20,2	—	174,7	—	— „
Sa. 1489 kg mit	93,1	380,3	309,3	205,8	24,6	21,6 kg
ergibt 222 kg Stein mit . . .	93,1	—	64,3	—	—	— „
1016 „ Schlacke mit . . .	—	380,3	245,0	205,8	24,6	21,6 „
			= 316,0 FeO			

Die Nachprüfung der Silicierungsstufe ergibt:

$$\begin{aligned}
 380,3 \cdot 0,53 &= 201,6 \text{ kg O}_2 \text{ als SiO}_2 \\
 316,0 \cdot 0,222 &= 70,2 \text{ kg O}_2 \text{ als FeO} \\
 205,8 \cdot 0,286 &= 58,9 \text{ „ O}_2 \text{ „ CaO} \\
 21,6 \cdot 0,245 &= 5,3 \text{ „ O}_2 \text{ „ ZnO} \\
 201,6 \text{ kg O}_2 \text{ als SiO}_2 : 134,4 \text{ kg O}_2 \text{ in Basen} &= 1,5 : 1,0.
 \end{aligned}$$

Die erzeugte Schlacke hat folgende Zusammensetzung:

$$37,0\% \text{ SiO}_2, 30,8\% \text{ FeO}, 20,0\% \text{ CaO}, 2,4\% \text{ Al}_2\text{O}_3, 2,1\% \text{ ZnO}.$$

Der CaO-Gehalt erreicht ungefähr die zulässige obere Grenze und läßt eine sehr Cu-arme Schlacke erwarten. Nehmen wir wieder an, daß 1000 kg Erz 900 kg Röstgut ergeben, so erhalten wir, auf 1000 kg Röstgut umgerechnet, folgenden Satz:

$$\begin{aligned}
 &1000 \text{ kg Röstgut} \\
 &170 \text{ „ Konverterschlacke} \\
 &373 \text{ „ Kalkstein} \\
 &200 \text{ „ eigene reiche Schlacke} \\
 16\% &= 280 \text{ „ Koks.}
 \end{aligned}$$

Man sieht, daß die Forderung der Erzeugung eines Sesquisilicates zu einer im Vergleich zu 1. sehr teuren Beschickung führt.

3. Die unter den obwaltenden Umständen billigste und zweckmäßigste Beschickung ist anscheinend eine solche, die den gesamten Entfall an Konverterschlacke verarbeitet und außerdem ein Minimum an Kalk benötigt, d. h. eine Bisilicatschlacke liefert. Auch diese ist rasch berechnet: Wie wir gesehen haben, enthalten 360,1 kg SiO₂ 190,85 kg O₂, die in dem Erz-Konverterschlacke-Gemisch vorhandenen Basen zusammen 84,33 kg. Um der Forderung Genüge zu tun, sollten sie enthalten $\frac{190,85}{2} = 95,5$ kg; es fehlen

also noch 10,7 kg O₂ in Form von Kalk = $\frac{10,7}{0,286} = 37,4$ kg CaO. Setzt man in dem zur Verfügung stehenden Kalkstein die SiO₂ als an CaO als Bisilicat gebunden ein, so erhält man $52,0 - \frac{1/2 \cdot 6 \cdot 0,53}{0,286} = 46,4\%$ „freies“ CaO, und die erforderliche Kalksteinmenge ist 80,5, rd. 81 kg.

Man kommt dann schließlich zu folgendem Satz:

1000 kg Röstgut
170 „ Konverterschlacke
90 „ Kalkstein
200 „ eigene reiche Schlacke
15% = 220 „ Koks.

Die erzeugte Schlacke enthält rechnermäßig:

39,5% SiO₂, 34,2% FeO, 7,9% CaO, 2,7% Al₂O₃, 2,3% ZnO.

Setzen wir den Koks mit 15 M. je Tonne und den Kalkstein mit 6 M. ein, so lassen sich die Kosten für diese Materialien bei den verschiedenen Sätzen je Tonne Erz + Konverterschlacke folgendermaßen ermitteln:

Setzen wir im 1. Satz für 1000 kg Erz die entsprechende Menge an Röstgut, so heißt dieser:

900 kg Röstgut
80 „ Konverterschlacke
134 „ Kalkstein
180 „ eigene Schlacke (= 20% des Röstgutes)
15% = 194 „ Koks

0,134 t Kalkstein zu je 6,00 M. = 0,804 M.

0,194 t Koks „ „ 15,00 M. = 2,910 M.

Auf 1080 kg Erz + Konverterschlacke 3,714 M., d. i. je t 3,44 M.

In derselben Weise ergibt sich für den 2. Satz 5,01 M.

und für den 3. Satz 2,98 M.

Das Bild ändert sich total, wenn man den Wert des verlorengehenden Cu-Gehaltes der Schlacke einsetzt; nimmt man an, daß die Schlacke des 1. Satzes mit 0,35% Cu, die des 2. Satzes mit 0,2 und die des 3. Satzes mit 0,45% Cu abgesetzt wird, so ergibt sich bei einem Kupferpreis von 2 M. je Kilogramm folgendes Bild (die Schlackenmengen sind je Tonne Erz + Konverterschlacke umgerechnet):

	Cu-Verlust	Gesamtkosten
1. Satz 749 kg Schlacke mit 0,35% Cu = 2,621 kg = 5,24 M.		8,68 M.
2. „ 890 „ „ „ 0,20% Cu = 1,780 „ = 3,56 M.		8,57 M.
3. „ 800 „ „ „ 0,45% Cu = 3,600 „ = 7,20 M.		10,18 M.

Man sieht, daß der erhöhte Kupferverlust die Ersparnisse des 3. Satzes vollkommen illusorisch machen kann. Soll er mit den beiden anderen Sätzen konkurrieren können, so darf der Cu-Gehalt der Schlacke nach der Gleichung

$$800 \frac{X}{100} 2 = 8,57 - 2,98; X = 0,35\% \text{ nicht überschreiten.}$$

Bei anderen Preisen für Kalkstein, Koks und Kupfer ergeben sich natürlich unter Umständen vollständig andere Vergleichswerte; so läßt sich leicht be-

rechnen, daß bei einem Sinken des Kupferpreises auf 1,55 M. der 3. Satz auch bei dem angenommenen hohen Cu-Verlust am günstigsten ist. Im Zweifelsfalle wird man den Satz wählen, bei dem die geringste Materialmenge zu transportieren ist.

4. Die sich in Beispiel 2 ergebende Schlacke mit 37,0% SiO_2 , 30,8% FeO , 20,0% CaO , 2,4% Al_2O_3 , 2,1% ZnO habe sich als zu kalkreich herausgestellt. Es soll durch Abziehen von Kalk der CaO -Gehalt auf 12% herabgesetzt werden.

Anstatt einen ganz neuen Ansatz zu machen, der häufig infolge der zugesetzten Menge an Material unbekannter Zusammensetzung nicht möglich ist, kann man bei der Korrektur des Satzes auch von der bekannten Zusammensetzung der Schlacke ausgehen. Notwendig ist dazu die Kenntnis des Verhältnisses Schlackenmenge : Durchsatz, die sich stets einigermaßen genau ermitteln läßt.

Angenommen, der Satz von Beispiel 2 ergebe eine Schlackenmenge von 1140 kg, dann enthält diese Menge folgende Gewichte an Schlackenbildnern:

	SiO_2	FeO	CaO	Al_2O_3	ZnO
1140 kg Schlacke	421,8	351,1	228,0	27,4	23,9 kg

Nehmen wir an, die abzuziehende Kalkmenge sei X kg, so enthält diese an schlackenbildenden Bestandteilen 6,0% SiO_2 + 52,0% CaO , entsprechend $0,58 X$ kg, und nach Abzug dieser Menge ergeben sich $1140 - 0,58 X$ kg Schlacke mit 12,0% CaO , d. h. mit $(1140 - 0,58 X) 0,12$ kg CaO ; diese Menge kann gleichgesetzt werden der ursprünglichen CaO -Menge von 228,0 kg abzüglich des CaO -Gehalts der abgezogenen X kg Kalk:

$$(1140 - 0,58 X) 0,12 = 228,0 - 0,52 X$$

$$X = \text{rd. } 202 \text{ kg}$$

	SiO_2	FeO	CaO	Al_2O_3	ZnO
202 kg Kalkstein	12,1	—	105,0	—	— kg
= rd. 117 „ Schlacke . . .					
Rest: 1023 „ Schlacke mit	409,7	351,1	123,0	27,4	23,9 „

Zusammensetzung der neuen Schlacke:

40,0% SiO_2 , 34,3% FeO , 12,0% CaO , 2,7% Al_2O_3 , 2,3% ZnO .

Die Berechnung ergibt, daß die neue Schlacke ein 1,83-Silicat ist. Der neue Satz hat dann folgende Zusammensetzung:

1000 kg Röstgut
 170 „ Konverterschlacke
 171 „ Kalkstein
 200 „ eigene reiche Schlacke
 14% = 216 „ Koks.

Gegenüber den Sätzen 1 bis 3 ist dieser jedenfalls leichtschmelziger, daher der geringere Kokssatz.

Wärmebilanz einer Kupferbessemerie.

(Anlage III, zu S. 268.)

Verarbeitet werde ein Stein mit

45,00% Cu,
27,74% Fe,
27,26% S.

1000 kg Stein enthalten

$$\begin{array}{r} 450,0 \text{ kg Cu} + 114,0 \text{ kg S} = 564,0 \text{ kg Cu}_2\text{S} \\ 277,4 \text{ ,, Fe} + 158,6 \text{ ,, S} = 436,0 \text{ ,, FeS} \\ \hline 272,6 \text{ kg S.} \end{array}$$

Die erzeugte Schlacke enthalte

40,0% SiO₂,
60,0% FeO.

(Der Cu-Gehalt der Schlacke sowie der an Fe₃O₄ usw. werden im Interesse einer vereinfachten Rechnung vernachlässigt.)

I. Periode: FeS wird oxydiert, FeO verschlackt.

$$88 \text{ g FeS} + 48 \text{ g O}_2 = 72 \text{ g FeO} + 64 \text{ g SO}_2 + 111,0 \text{ cal.}$$

436 kg FeS entwickeln demnach $\frac{436 \cdot 111,0}{0,088} = 549,955 \text{ Cal}$

88 g FeS liefern 72 g FeO, 436 kg FeS also $\frac{436 \cdot 72}{88} = 356,7 \text{ kg FeO}$

auf 72 g FeO kommen 48 g SiO₂, auf 356,7 kg FeO also $\frac{237,8 \text{ ,, SiO}_2}{1000 \text{ kg Stein liefern Schlacke: } 594,5 \text{ kg.}$

(Im Interesse einer Vereinfachung der Berechnung wird die Bildungswärme der erzeugten Schlacke vernachlässigt.)

Der ermittelten frei werdenden Wärmemenge ist gegenüberzustellen die zum Erhitzen der Endprodukte auf 1200° erforderliche Wärmemenge sowie deren Schmelzwärme. Dabei kommen folgende Werte in Betracht:

	spez. Wärme	Schmelzwärme je kg
Cu ₂ S	0,121	30 Cal
Schlacke	0,1691	50 ,,
N ₂	0,2438	
SO ₂	0,1544	

436 kg FeS entsprechen $\frac{436 \cdot 48}{88} = 237,8 \text{ kg O}_2$ bzw. 796,1 kg N₂.

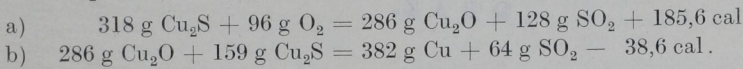
158,6 kg S verbrennen mit 158,6 kg O₂ zu 317,2 kg SO₂.

Man verbraucht also zum Erhitzen von

Cu ₂ S: 564 (0,121 · 1200 + 30)	= 98813 Cal
Schlacke: 594,5 (0,169 · 1200 + 50)	= 150290 „
N ₂ : 796,1 (0,2438 · 1200)	= 232907 „
SO ₂ : 317,2 (0,1544 · 1200)	= 58771 „
Insgesamt abgehende Wärmemenge	540781 Cal
Insgesamt erzeugte Wärmemenge	549955 „
Wärmeüberschuß	9174 Cal
Wird der Stein geschmolzen eingeführt, so kommt noch hinzu eine Wärmemenge von rd.	158000 „
Ges. Wärmeüberschuß	167174 Cal.

(Aus der spez. Wärme des FeS, 0,136, berechnet sich die des Steines zu 0,128; die Schmelzwärme des Steines wurde ebenfalls zu 30 Cal/kg, seine Temperatur zu 1000° angenommen.)

2. Periode: Cu₂S wird zu $\frac{2}{3}$ oxydiert, Cu₂O reagiert mit dem restlichen Drittel Cu₂S unter Bildung von Cu und SO₂.



Von den erzeugten 564 kg Spurstein werden also 376 kg oxydiert, und das erzeugte Cu₂S reagiert mit den restlichen 188 kg; dabei werden folgende Wärmemengen erzeugt bzw. verbraucht:

$$\begin{aligned} \text{a) } & \frac{376 \cdot 185,6}{0,318} = + 219451 \text{ Cal} \\ \text{b) } & \frac{188 \cdot 38,6}{0,159} = - \frac{45640 \text{ „}}{173811 \text{ Cal}} \end{aligned}$$

Hinzu kommt noch der Wärmehalt des Cu₂S von der vorigen Periode mit
 + 98813 Cal
 Gesamte Wärmemenge: + 272624 Cal.

In Abgang sind wieder die Wärmehalte der erzeugten Produkte zu setzen; dabei wird die spez. Wärme des Cu zu 0,140 und die latente Schmelzwärme je Kilogramm zu 43 Cal angenommen.

376 kg Cu₂S verbrennen mit 113,5 kg O₂, entsprechend 380 kg N₂; die gesamte an Cu gebundene Schwefelmenge (114 kg) bildet mit 114 kg Sauerstoff 228 kg SO₂, die abgehenden Wärmemengen berechnen sich dann für:

450 kg Cu zu 450 (0,140 · 1200 + 43)	= 94950 Cal
380 „ N ₂ zu 380 · 0,2438 · 1200	= 111173 „
228 „ SO ₂ zu 228 · 0,1544 · 1200	= 42244 „
Insgesamt abgeführte Wärmemenge	248367 Cal
Erzeugte Wärmemenge	+ 272624 „
Wärmeüberschuß der 2. Periode	24257 Cal
Wärmeüberschuß der 1. Periode	167174 „
Gesamter Wärmeüberschuß	191431 Cal.

Bei einem Einsatz von 1000 kg geschmolzenen Spursteines von 1000° beträgt der Wärmeüberschuß, wie sich leicht berechnen läßt, nur 18808 Cal, also weniger als $\frac{1}{10}$ gegenüber dem beim Verblasen von Stein mit 45% Cu erzielten. Sieht man von der in Gestalt von flüssigem Stein zugeführten Wärmemenge ab, so ergibt sich für 45 proz. Stein ein Wärmeüberschuß von 33431 Cal, für reinen Spurstein ein Wärmedefizit von 132192 Cal, d. h. die Verbrennung des FeS muß den durch die Reaktion zwischen Cu_2S und Cu_2O entstehenden Wärmeausfall decken. Dabei wurde von allen Strahlungsverlusten abgesehen.



**BIBLIOTHEK DER
TECHN. HOCHSCHULE
G R A Z.**

Sachregister.

- Abgaseverwertung (Flammofen) 242, 252; (Raffinierofen) 308.
Abkühlung, Rolle beim Kupfergießen 317.
Ablaufrinne (Schachtofen) 229.
Abplätzen des Kupfers 321, 326.
Abröstung s. Röstung.
Abröstungsgrad, Berechnung 185.
Absitzenlassen s. Aussüßen 34.
Abstechen des Flammofens 256.
Abtreiben des Reichbleies s. Treibe-
prozesse.
Abzapfverfahren (Dampfpatinsonieren)
97.
Abzüge vom Treiben 100.
Abzugshaube für Bessemergase 271.
Acheson-Graphit für Anoden 370.
Achtelgesetz von Tammann 133.
Affination 133ff.
—, Stammbaum 137.
Agglomerat vom Sinterrösten 206.
Agglomerieren (s. auch Sinterröstung)
209.
Agua Calientes (Konverter) 269.
Ajo, New Cornelia Copper Co. 344, 371.
Alkalicyanide 7, 21, 26, 69, 123, 340.
all cyaniding-process 27.
Allen-Röstofen 194.
Allgemeine Deutsche Gold- und Silber-
scheideanstalt, Pforzheim (Dietzel-
Verfahren) 146.
Allis Chalmers Co. (Mc Dougall-
Ofen) 197, 198.
all sliming-process 27, 33.
Altkupfer, Umschmelzen 310.
Amalgamation nach chlorierender Rö-
stung 122.
—, europäische 122.
—, von Golderzen 12, 59.
—, Literatur 62.
—, Platten- 12ff.
—, Quecksilberverbrauch 18.
—, Quecksilberverlust 18.
—, mit Reagentien 115.
—, von Silbererzen 112ff.
—, theoretische Grundlagen 12ff.
Amalgamatoren 53.
Amalgambrennen = -destillation
19, 20.
—-fänger 17.
—-faß 122.
—-filter 18.
—-pfanne 116.
Amalgampresse 19.
—-reinigung 18.
Amerikanische Maße und Gewichte 4,
402.
Amerikanka 153.
Ammoniak, $\text{NH}_4(\text{OH})$, als Lösungs-
mittel 339, 346.
—-laugung 346.
—-wasser 340.
Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 339,
346.
Anaconda Copper Mg. Co., Montana,
Flammofen 248, 249, 250.
—, Konverter 269, 273.
—, teilweises Pyritschmelzen 262ff.
—, Schachtofen 262, 263.
Anhängen eines Schachtofens 236.
Anhydrit 177.
Anoden für Kupferfällung 370.
— für Kupferraffination 383, 393.
—-formen 323.
—-gießen s. Gießen.
—-kupfer 295, 310, 314, 323, 383, 393.
—-reste 309, 385, 393.
—-schlämme von Kupferelektrolyse s.
Elektrolysen Schlämme.
Ansätze (Flammofen) 254; (Konverter)
279; (Raffinierofen) 305; (Schacht-
ofen) 218, 257, 291.
Antimon im Kupfer 299, 314, 323, 324.
— beim Treiben 98.
— bei der Zinkentsilberung 80.
Antimonfahlerz s. Fahlerze.
Antimoniate 218, 298, 300.
Antimonide 217.
Antimonpentoxyd, Sb_2O_5 300.
Antimontrioxyd, Sb_2O_3 300.
Antimonsilberblende, Ag_3SbS_3 66.
Anyox, Konverterauskleidung 278.
Arbeiterschutz beim Treiben 109.
Arbeitsdauer (Kupferelektrolyse) 383.
—-türen (Raffinierofen) 307.
d'Arcet 133.
Argall-Ofen 204.
Argentit, Ag_2S 66.
Argo-Prozeß 286.
Argo-Smelter (Flammofen) 249.
Armtreiben 103.
Arrastra 51.
van Arsdale, Verfahren 348, 353.
Arsen im Kupfer 301, 314, 323, 324.
— in Kupferelektrolyse 323, 385, 386.

- Arsen beim Treiben 98.
 — bei der Zinkentsilberung 80.
 Arsenfahlerz s. Fahlerze.
 Arseniate 218, 298, 301.
 Arsenide 217.
 Arsenige Säure = Arsenitrioxyd.
 Arsenpentoxyd = Arsensäure, As_2O_5 174.
 Arsenilberblende, Ag_3AsS_3 66.
 Arsenitrioxyd, As_2O_3 174, 301.
 Atakamit, $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ 164, 336.
 Atkins-Shriver-Filterpresse 36.
 Ätzkalk s. Calciumoxyd.
 Aufbereitungsverfahren der Goldgewinnung 49.
 Auflösung von Kupfer (Vitriolgewinnung) 397 ff.
 — von Platin 155, 156.
 Augensteine (Kupfervitriol) 400.
 Augustin-Prozeß 130.
 Ausbessern von Flammöfen 255.
 Ausblasen von Schachtöfen 237.
 Ausdehnungsfugen (Flammöfen) 251.
 Ausfällen von Arsen 338, 399.
 — von Eisen 338, 399.
 — von Gold aus Chloridlösung 55.
 — — — aus Cyanlösung 39.
 — — —, elektrolytisch 43.
 — — — mit Zink 40 ff.
 — — —, andere Verfahren 44.
 — von Kupfer 364, 366.
 — — — durch Abdestillieren des Lösemittels 373.
 — — — durch CaO 373.
 — — — als CuS 372.
 — — —, elektrolytisch 370 ff.
 — — — durch Fe 366, 400.
 — — — durch H_2S 372.
 — — — als Metall 366 ff.
 — — — in oxydischer Form 373.
 — — — durch Sägemehl 370.
 — von Platin 157.
 — von Silber aus Cyanlösung 126.
 — — — aus Thiosulfatlösung 129.
 — — — beim Ziervogelprozeß 132.
 Aushebeverfahren (Handpattinsonieren) 97.
 Auskleidung von Konvertoren 275.
 — von Kupfergießformen 316.
 Ausssüßen (Absitzenlassen) 34.
 Austin-Verfahren (Reduktion von MnO_2) 24.
 Aznalcollar (Haufenlaugung) 348; (Laugung in situ) 350.
 Azurit s. Kupferlasur.
- Bäder für Kupferelektrolyse** 390, 391, 393.
 Bäderanordnung bei der Kupferelektrolyse 388 ff., 395.
 Badspannung bei der Goldfällung 44.
 — bei der Raffination von Kupfer 377, 384, 394.
 — — — — Silber 140, 142, 143.
- Baggaley-Konverter 275.
 Baggern des Goldes 51.
 — des Platins 151, 152.
 Balbach-Prozeß 92.
 Balbach-Thum-System 143.
 Bandapparat (Gießmaschine) 319; (Silberelektrolyse nach Möbius) 144; (Sinterapparat nach Dwight-Lloyd) 209 ff.
 Barba, Alonzo 116.
 Bardt, Ausfällen von Kupfer 370.
 van Barneveld-Verfahren 353.
 barrel-converter 268.
 batea 49.
 Baumaterial, Flammöfen 250, 251.
 —, Raffinieröfen 306, 307.
 —, Schachtöfen 227 ff.
 Becket, Verfahren der Goldfällung 44.
 Benedick, Ammoniaklaugung 347.
 Berdan-Pfanne 53.
 Berggold 4.
 Beschieken eines Flammofens 254.
 — eines Raffinierofens 310, 311.
 — eines Schachtofens 232.
 Beschiekungsberechnung (Schachtöfen) 235, 403.
 —-betten 232.
 —-einrichtungen (Raffinieröfen) 310, 311.
 —-kran 311.
 —-öffnungen, Flammöfen 251.
 —, Raffinieröfen 307.
 Bessemerbirnen 266, 268, 294.
 —, Ansätze 279, 294.
 —, Auskleidung 275.
 —, —, basische 277.
 —, —, saure 277.
 —, Düsen 267, 270.
 —, Größe 268.
 —, Leistung 268.
 —, liegende 268, 273.
 —, stehende 268, 272.
 —, Wandstärke 278.
 Bessemerprozeß 265, 267.
 —, Abgase 279.
 —, Abzugshaube 271.
 —, Beschickung 270.
 —, Betrieb 279 ff.
 —, Blasedauer 283.
 —, Daten 269 ff.
 —, Flammenfärbung 282.
 —, Flugstaub 279.
 —, Gase 271.
 —, Gebläse 272.
 — für Messing 294.
 —, Metallverluste 283.
 —, Produkte 278 ff.
 —, für Schwarzkupfer 309.
 —, Vorgänge 267.
 —, Wärmebilanz 268, 410 ff.
 —, Windmenge 271.
 —, Windpressung 271.
 —, Zuschläge 280.

- best selected copper 286.
 Betty-Prozeß der Goldfällung 42.
 Bingham (Laugung in situ) 350.
 Bisalz, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 128.
 Bisbee (Hautenlaugung) 348.
 blanket-concentrator 49.
 Blasenkupfer 278, 286, 302.
 Bleichlorid, PbCl_2 118, 368.
 — glätte s. Glätte.
 — heber 83.
 — Kupfer 288, **297, 324**.
 — Kupfererze, Verarbeitung 288.
 — Kupfer-Zinkerze 290.
 — leder 103.
 — Natriumthiosulfat 128.
 — oxyd, PbO 218.
 — pumpe (Rösingsche) 83, 84.
 — Silber 109.
 — silicate 219.
 — stein 219, 288.
 — sulfat, PbSO_4 118.
 — Zink 78.
 — Zink-Silber 78, 79.
 Blicksilber 99.
 —, granulieren 105.
 blister copper s. Blasenkupfer.
 Blister-Prozeß 284.
 Blöckchenkupfer 325.
 blue billy 365.
 blue metal 172.
 Bodenkryrstalle (Kupfervitriol) 399.
 Bodenkupfer 286.
 Bornit s. Buntkupferkies.
 Boss-Pfanne 53.
 — Prozeß 117.
 Boston & Montana Copper Co., Great Falls (Konverter) 269.
 Bottoms-Prozeß 286.
 Bournonit, CuPbSbS_3 164.
 Braten des Kupfers, Bratperiode 302, **312, 313**.
 Brauneisenstein s. Eisenoxydul.
 Braunkohlensche (Kupfergießen) 316.
 Braunstein 24.
 Brennstoffverbrauch, Flammofen 253.
 —, Raffinierofen 308.
 —, Schachtofen 233, 259, 261.
 Britton-Pfanne 53.
 Brochantit, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 164, 174.
 Bromocyanidprozeß 34.
 Bromsilber, AgBr 66.
 Bronzeabfälle, Verarbeitung 294.
 Brown-Röstofen 194.
 Bruchgefüge des Kupfers (beim Raffinieren) 313.
 Brückner-Ofen 204.
 Brust, offene (Raffinierofen) 318, 319.
 —, — (Treibofen) 101.
 Bryan-Mühle 52.
 Buddëus-Verfahren der chlorierenden Röstung 363, 364.
 Buntkupferkies, Cu_5FeS_4 164, 170, 340.
 Buronka 153.
 Burt-Druckfilter 37, 39.
 Butara 153.
 Butters-Vakuumfilter 36, 37.
 Bwana M'Kubwa (Metals Production-Process) 346.
 Calaveras Copper Co., Copperopolis, Cal.; Dwight-Lloyd-Apparat 213.
 —, Schachtofen 233.
 Calciumarseniat 301.
 — carbonat, CaCO_3 , s. auch Kalkstein 177.
 — oxyd, CaO 177, 221.
 — zum Ausfällen von Cu 373.
 — sulfat, CaSO_4 177, 207.
 — sulfid, CaS 178.
 — thiosulfat, $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 129.
 Caldron-Prozeß 116.
 Calumet & Hecla Mg. Co., Lake Linden 347.
 Cananea Copper Co.; Laugung in situ 350.
 — —, Schachtofen 263.
 — —, Vorherd 240.
 Caron-Verfahren 24.
 Carson & Charles (Flammofenbeschickung) 255.
 Carteret, U. St. Metals Refining Co.; Flammofen 248.
 — — — —, Raffinierofen 309.
 Cazo-Prozeß 116.
 Cerro de Pasco; Flammofen 249.
 Chalkopyrit s. Kupferkies.
 Chalkosin s. Kupferglanz.
 Chargierkran (Kupferraffinier-O.) 311.
 — schaufel 311.
 Chile Copper Co., Chuquicamata **343, 370, 372**.
 Chilenische Mühle 52.
 Chiles-Anoden 344, 371.
 Chlorationstrommel 54.
 Chlorationsverfahren (Gold) 53.
 Chlorgasraffination (Gold) 60.
 Chloride der Schwermetalle s. die einzelnen Basen.
 —, Verarbeitung 365.
 Chlorierende Röstung von Kupfererzen mit anschließender Laugung 359ff.
 — —, Arbeitsbedingungen 361.
 — —, Brennstoffverbrauch 363.
 — —, Chlorierungsmittel 361.
 — —, Laugung 364.
 — —, Öfen 362.
 — —, Röstgase 364.
 — —, Schwefelgehalt 361.
 — —, Verunreinigungen 362.
 — —, Vorgänge 359.
 — —, verflüchtigende 365.
 — von Silbererzen 117ff.
 — —, Chlorierungsmittel 118.
 — —, Öfen 120.
 — —, Schwefelgehalt 119.
 — —, Silberverluste 121.
 — —, verflüchtigende 132.

- Chlorsilber, AgCl 66, 70, 125, 138.
 Christensen-Verfahren 346.
 Chrome, U. St. Metals Refining Co.;
 Raffinierofen 309.
 Chrysokoll s. Kieselkupfer.
 Chuquicamata, Chile Copper Co. **343**,
 370, 372.
 Claudet-Henderson-Prozeß 364.
 Converter s. Bessemerbirne.
 Coolbaugh-Verfahren 356, 357.
 Copiapo, Chile; Bardt-Prozeß 370.
 —, Kröhnke-Prozeß 116.
 Copper Cliff; Flammofen 249.
 — Hill, Tenn.; Schachtofen 263.
 — Queen, Bisbee; Konverter 269.
 Covellin s. Kupferindig.
 Crowe-Verfahren 42.
 Cupriammoniumcarbonat, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{NH}_3$
 346, 347.
 Cuprit s. Rotkupfererz.
 Cupro-Nickel-Antimoniat, $6\text{Cu}_2\text{O} \cdot 8\text{NiO}$
 $\cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_5$ 298, 300.
 Cupro-Nickel-Arseniat 298, 301.
 Cyankalium, KCN, s. Alkalicyanide.
 Cyanlaugung des Goldes 20ff.
 — — —, Ausführung 29.
 — — —, Arbeitsbedingungen 25.
 — — —, continuous treatment 34.
 — — —, Cyanidverbrauch 26.
 — — —, Cyanidverluste 25.
 — — —, Cyanidwiedergewinnung 41.
 — — —, kontinuierliche 33.
 — — —, Laugenherstellung 26.
 — — —, Löslichkeitsverhältnisse 22,
 23.
 — — —, theoretische Grundlagen 21ff.
 — des Silbers 123ff.
 — — —, Cyanidverbrauch 126.
 — — —, Stammbaum 127.
 Cyannatrium, NaCN, s. Alkalicyanide.
 Dampfkesselheizung mit Abgasen 252,
 308.
 Dampf-Pattinsonieren 97.
 decantation-process 34.
 Destillieren des Reichschaumes 92.
 Deutsche Arbeit der Kupfergewinnung
 287ff.
 Deutscher Schachtofenprozeß 215ff.
 Deutscher Treibofen 100.
 Diaphragma für elektrolytische Kupfer-
 fällung 371.
 Dichtpolen 296, 302, 304, **313**.
 Diehl-Prozeß 34.
 Dietzel-Verfahren 145.
 Direkte Methode der Röstreaktions-
 arbeit 285.
 Diskrasit, Ag_2Sb 66.
 Dissoziationszone (Pyritschmelzen) 258.
 Dötsch-Prozeß 350.
 Dolomit, $n\text{CaCO}_3 \cdot m\text{MgCO}_3$ 178.
 Dorr-Eindicker 31.
 — -Rührer 33.
 double treatment 31.
 doubling (beim Bessemern) 280.
 Drahtbarren 310, 314, **326**.
 Drehtrommelöfen 121, 191, **204**.
 Druckfilter 37ff.
 Duplexofen (Edwards) 201.
 Dürreze 124.
 Düsen von Bessemerbirnen 267, 270.
 — von Raffinieröfen 307.
 — von Schachttöfen 230.
 Düsenöffnungen, Düsenstöcke s. Düsen.
 Dwight-Lloyd-Sinterapparat, gerad-
 linige Ausführung 209ff.
 — v. Schlippenbach-Apparat 213ff.
 Edelmetalle bei der Kupferraffination
 294, 297.
 Edelmetallabfälle 10, 73ff., 134, 145,
 159.
 Edelmetallgewinnung s. Gold, Silber,
 Platin.
 — aus oxydischen Kupfererzen 345.
 Edelmetallrechnung (Treiben) 110.
 Edwards-Röstofen 200, 201, 202.
 Eindampfen von Kupfervitriollösung
 399.
 Eindicker 31.
 Einschmelzperiode (Kupferraffinieren)
 304, 312.
 Eintränkarbeit 76.
 Eisen, met. 218, 244.
 — zum Ausfällen des Kupfers 366.
 — im Kupfer 297, 324.
 —-bisulfid s. Eisenkies.
 —-chlorid, FeCl_3 339, 350, 360.
 —-chlorür, FeCl_2 360.
 —-kies, FeS_2 175.
 —-oxyd, Fe_2O_3 **176**, 217, 244.
 —-oxydul, FeO **176**, 218, 221, 244.
 —-oxyduloxyd, Fe_3O_4 176, 217.
 —-sau 245.
 —-schwamm zur Kupferfällung 368.
 —-Schwefel 172.
 —-silicate 219.
 —-sulfat, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 176.
 —-sulfid, FeS 175, 244.
 —-vitriol s. Eisensulfat.
 —-zuschlag (Schachtofen) 235.
 Elektrisches Kupfererzschmelzen 263ff.
 Elektrodenabstand (Kupferelektrolyse)
 381, 382, 394.
 Elektrodenverbrauch (Kupfererz-
 schmelzen) 265.
 Elektrolysenschlämme (Kupfer-) 295,
 385, 386.
 —, Verarbeitung 76, 111.
 Elektrolyt, Goldraffination 58.
 —, Kupferraffination 379, **380, 394**.
 —, Silberaffination 140, 142.
 Elektrolytkupfer 324, 374.
 —, Umschmelzen 310.
 Elektrolytische Goldfällung 43ff.
 — Goldraffination 56ff.

- Elektrolytische Kupferfällung 370ff.
 — Kupferraffination s. Raffination von Kupfer.
 — Silberscheidung 139ff. (Anoden 140; Elektrolyt 140, 142; Kraftverbrauch 142; praktische Ausführung 141; Stromdichte 142; Stromspannung 142; Vorgänge 140).
 Elektroofen für Kupfererze 263.
 El Paso; Flammofen 250.
 Embolit, Ag(Cl, Br) 66.
 Endlaugen der elektrolytischen Kupferraffination 398.
 — der Gold- und Silberscheidung 138.
 — der Kupferfällung durch Eisen 369, 370.
 Englische Flammofenarbeit d. Kupfergewinnung 265, 284.
 Englischer Treibofen 106.
 Entchlörung von Kupferlaugen (Chuquicamata) 344.
 Entsilberung von Werkblei 77ff.
 Entsilberungskessel 80, 81, 83.
 Entzündungstemperatur von Schwefelerzen 182.
 E-Reste = Anodenreste von Kupferelektrolyse 309, 385, 393.
 Erzröstgesellschaft, Röstofen 199, 201.
 Essenquerschnitt (Flammofen) 246.
 Europäische Amalgamation 122.
 Ewans, Schader & Marquis, Verfahren 345.
 Extralösung 130.
 Faber du Faure-Ofen 92.
 Fahlerze 66, 124, 164, 173.
 Fairly & Denny-Verfahren 24.
 Fälln s. Ausfällen.
 Fällkästen für Edelmetalle 42.
 — für Kupfer 369.
 Fällturm 373.
 Faradaysches Gesetz 381.
 Fässeramalgamation 122.
 Feinbrennen von Silber 103, 109.
 Feinbrennofen 109.
 Feinkiesbrenner 193.
 Feinsilber 103.
 Ferrisalze s. Eisenchlorid und Ferrisulfat.
 Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$ 176, 337, 347, 348, 352.
 Ferrite 176.
 Fertigmachen des Kupfers 314, 315.
 Feuerbrücke (Kupferflammofen) 251.
 — (Kupferraffinierofen) 306.
 Feuerung (Kupferflammofen) 252.
 — (Kupferraffinierofen) 308.
 Filter von Burt 37, 39.
 — von Butters 36, 37.
 — von Kelly 39.
 — von Moore 37.
 — von Oliver 37, 38.
 — von Sweetland 39.
 Filterpressen 35.
 — von Atkins-Shriver 36.
 — von Merrill 36.
 Filtrieren 35.
 Flammenfärbung beim Bessemern von Kupferstein 282.
 Flammofen s. Kupferflammofen und Spurofen.
 Flugstäube 223, 242, 256, 279.
 —, pyrophore 293.
 Flutgold 14.
 Formen für Kupfer 316, 317.
 — — —, Aufstellung 320.
 — für Platin 158.
 Fortschauflungsöfen mit Handbedienung 119, 120, 191.
 —, mechanische 193ff.
 Francke-Tina-Prozeß 123.
 free milling ores 113.
 Freiburger Hüttenwerke (s. auch Muldenhütten); Spurofen 284.
 — —, Zinkentsilberung 85, 87.
 Freigold 4.
 Fuchsquerschnitt (Flammofen) 146, 252.
 Gardiner, Verfahren 22.
 Garkupfer 313.
 Garmachen des Kupfers 312.
 Garr-gun 280, 281.
 Gasabzug von Bessemern 271.
 — von Schachtöfen 227.
 — von Treiböfen 109.
 Gaseinschlüsse im Kupfer 315, 316.
 Gasfeuerung 253, 308.
 Gebläse 232, 272, 308.
 Gebläseluft s. Wind.
 Geflüder 51, 153.
 Gerinne zur Kupferfällung 369.
 Gernet Copper Co. 345.
 Gerstenhöfer-Ofen 204.
 Ges. für Kohletechnik, Verfahren 347.
 Gewölbe (Flammofen) 251.
 — (Raffinierofen) 306.
 Gicht (Schachtöfen) 227.
 Gichtgase 224, 260.
 Gießen von Kupfer 316, 318.
 Gießformen für Kupfer 316.
 — für Platin 158.
 — kübel s. -pfanne.
 — löffel 317, 318.
 — maschine für Konverterschlacke 281, 282.
 — maschine für Kupfer 283, 317, 318.
 — pfanne 282, 283, 317, 318.
 — temperatur (Kupfer) 317.
 — tisch 321.
 Glaserz, Ag_2S 66.
 Glaskopf, brauner, s. Eisenoxydul.
 —, roter, s. Eisenoxyd.
 Glätte, arme 104.
 —, reiche 104.

- Glätte,, Verkaufs- 104.
 —, Wismut- 104.
 Glättgasse 101, 108.
 Glätthaken 101.
 Glaubersalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 365.
 Glühspan, CuO 321, 326.
 Gold, Ausgangsmaterialien für die Gewinnung 3.
 —, Chloration 53ff.
 —, Cyanlaugung 20ff.
 —, Eigenschaften 5.
 —, Elektrolyse 56.
 —, Fundstätten 1.
 —, Gehalte der Erze usw. 3, 4.
 —, Gewinnungsmethoden 9ff.
 —, —, Übersichtsplan 47.
 —, —, Stammbaum 48.
 —, Lagerstätten 4.
 —, Literatur 61, 62.
 —, im Meerwasser 2.
 —, Produktion 2, 3.
 —, Raffination 56ff.
 —, Sammler 6, 9.
 —, Verbindungen 8.
 —, vererztes 4.
 —, in der Zinkentsilberung 80.
 —-amalgam 5.
 —-amalgamverarbeitung 18.
 —-amalgamation 12ff.
 —-baggern 51.
 —-Blei 6.
 —-chloride 8, 128.
 —-cyanide 9.
 —-erze 5ff.
 —-fällung 39ff.
 —-Kupfer 7.
 —-laugung 20ff.
 —-legierungen 5ff.
 —-minerale 4.
 —-niederschlag, Behandlung 44.
 —-Quecksilber 5, 6.
 —-selenide 8.
 —-schaum 85, 95.
 —-scheidung 133, 139.
 —-Silber 6.
 —-sulfide 9, 55.
 —-telluride 8.
 —-thiosulfat, $\text{Au}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 128.
 —-Zink 7.
 Graphitanoden zur Kupferfällung 370.
 Granulieren von Kupfer 313, 397.
 — von Schlacke 222.
 — von Silber 105.
 Great Falls-Konverter 272, 273.
 Greenawalt-Verfahren 339, 353.
 Groendal-Brikettierverfahren 365.
 Grusonwerk, Magdeburg-Buckau; Konverter 269, 273, 275.
 Günther, Verfahren 345.
 Gußeisen für Kupferfällung 368.
 — für Kupfergießformen 316.
 Gutrösten (Ziervogel-Prozeß) 132.
 Haarkupfer 171.
 Haage-Prozeß 313, 397.
 Haftintensität 140.
 Halbpbyritisches Schmelzen 260ff.
 Hämatit s. Eisenoxyd.
 Hammergarmachen des Kupfers 314.
 Hammerschlag, Kupfer- 326.
 Handelskupfer 310, 324.
 Hand-Fortschaulungsöfen 119, 120, 190, 191.
 Hand-Pattinson-Verfahren 97.
 Hardinge-Mühle 28, 29.
 Hartbleianoden zur Kupferfällung 370.
 Hasenklever & Helbig-Röstofen 204.
 Hassescher Rührer 85.
 Haufenamalgamation, mexikanische 115.
 Haufenlaugung 348.
 Haufenröstung, oxydierende 186.
 —, sulfatisierende 358.
 Hayden, Kupferelektrolyse 393.
 heap chlorination 122.
 Heberlein, Ferdinand 201, 205.
 Heizung von Flammöfen 252.
 — von Raffinieröfen 308.
 Herd von Flammöfen 248.
 — von Raffinieröfen 306.
 — von Treiböfen 102, 105, 108.
 Herreshoff-Röstofen 198, 199.
 —-Schachtöfen 233.
 —-Vorherd 239.
 Hettstedt; Augustinprozeß 130.
 —, Kupferreduktionsofen 287.
 —, Parkes-Ofen 198.
 —, Raffinieren von Kupfer 315.
 —, Spurofen 284.
 —, Ziervogel-Prozeß 130.
 Hixon-Röstofen 194.
 Hoboken (Usine de Désargentation); Bleisteinverarbeitung 289.
 Höllenstein 139.
 Holt-Dern-Ofen 363, 364, 365.
 Holzkohle zur Goldfällung 44.
 Höpfner-Prozeß 352, 371.
 Horn-Pfanne 116.
 horse shoe-Ofen 194.
 Howard-Presse 89, 90.
 —-Rührer 85, 86.
 Howell & White, Trommelöfen 121, 204.
 Huelva (Haufenlaugung) 234.
 Hufeisenöfen 194.
 Humboldt, Köln-Kalk; Konverter 269, 274, 275.
 —, Röstofen 199, 200.
 Huntington-Heberlein-Röstofen 201—204.
 — — -Sinterröstung 205.
 Huntington-Mühle 52.
 Hüttenkupfer, Qualitäten 324.
 Hydraulischer Abbau von Gold 50.
 — von Platin 151—153.
 „hypo“ (Na-Thiosulfat) 128.

- Ingots (Blöckchenkupfer) 325.
 Inspiration Consolidated Copper Co.,
 Los Angeles (Verfahren von van
 Arsdale) 348.
 Job-Sinterrösten 205, 364.
 Jodsilber, AgJ 66.
 Iridiumgewinnung s. Platin.
- Kalkmilch** zum Ausfällen von Kupfer
 373.
Kalkstein bei Laugeprozessen 337, 340,
 346.
 — im Schachtofen 234.
 — bei Sinterröstung 207.
 Karabasch; Konverter 269.
 Karsten 77.
 Kathoden (Kupferelektrolyse) 383.
 Keller-Gaylord-Cole-Röstofen 193.
 Kelly-Druckfilter 39.
 Kennecott Copper Co. (NH₃-Laugung)
 347.
 Kerate 66, 113, 115.
 Kernröstung 185.
 Kesselamalgamation, heiße 116.
 Kiesabbrände, chlorierende Röstung
 359ff.
 — von Haufenlaugung 349.
 Kiesbrenner 188.
 Kieselsäure, SiO₂ 178, 221.
 Kiesfilter 339, 367.
 Kiln 188, 189, 284.
 Kippofen (Reichschaumdestillation) 92,
 93. (Kupferraffinieren) 308.
 Kiss-Prozeß 129.
 Klassierung von Golderzen 27, 29.
 Knaggen der Anodenformen 323.
 Knochenasche beim Kupfergießen 316.
 — beim Treiben 105.
 Knudsen-Prozeß 283.
 Kobalt, met. 218.
 — im Kupfer 298.
 Kohle, aktive, zur Goldfällung 44.
 Kohlenstaubfeuerung von Flammöfen
 252.
 — von Raffineröfen 308.
 — von Schachtofen 234.
 Kohlenwasserstoffe zum Polen 315.
 Kokillen 325.
 Koks im Schachtofen, Menge 233, 262,
 291.
 —, Stückgröße 234.
 —, Verhalten 217, 259.
 —, Zusatz beim Kupferfällen mit Fe
 368.
 Kolloidzusätze bei Kupferelektrolyse
 382.
 — bei Silberelektrolyse 144.
 Kontinuierliche Rührlaugung 33.
 Konverter s. Bessemerbirne.
 Konverterschlacke 278, 281.
 Konzentrate (goldhaltig) 27, 29.
 Konzentrationsarbeit des Röstreaktions-
 verfahrens 284.
- Konzentrationsgrad des Steines 225.
 Konzentrationsstein 172.
 Krählöfen 189, 191, 193.
 Kröhnke-Prozeß 116.
 Krupp s. Grusonwerk.
 Krystallisiergefäße (Kupfervitriol) 399.
 Krystallisierwiegen 400.
 Kugelkonverter 275.
 Kugelmühlen 29.
 Kugelschluß (Konverterdüse) 270.
 Kühlkasten (Schachtofen) 228.
 Kühlwasser (Schachtofen) 228.
 Kupelwieser 268.
 Kupfer 161ff.
 —, Eigenschaften 168, 331.
 —, Einfluß von Verunreinigungen auf
 Eigenschaften 296, 297ff.
 —, gediegen 164, 292, 340.
 —, Gewinnungsmethoden, Allgemeines
 165.
 —, —, nasse Verfahren 165, 330ff.
 —, —, trockene Verfahren 179ff.
 —, Literatur 401.
 —, Produktion 163.
 —, Raffination s. Raffination von Kup-
 fer.
 —, Verhalten im Schachtofen 218.
 —, — beim Treiben 98.
 —, — bei Entsilberung 80, 96.
 —, Vorkommen 162.
 —-acetylid 352.
 —-Antimon 174, 299, 301.
 —-Arsen 173, 301.
 —-aschen 294.
 —-Blei 297.
 —-Bleierz 288.
 —-carbonat 174, 335, 340.
 —-chlorid, CuCl₂ 114, 335, 339, 352.
 —-chlorür, CuCl 114, 336.
 —-Eisen 297.
 —-Eisen-Schwefel 170, 171, 333.
 —-Eisensulfide 170, 333.
 —-elektrolyses. Raffination von Kupfer.
 —-elektrolysenschlämme s. E.
 —-erze 163, 167.
 —, —, Gehalte 165.
 —, —, Verarbeitung; gediegenes Cu
 enthaltende Erze 292.
 —, —, Oxyderze 290, 340, 342.
 —, —, Sulfiderze 179, 340, 348.
 —-fahlerze s. Fahlerze.
 —-ferrite 175, 336.
 —-flammpfen 241ff.
 —, —, Abwärmeverwertung 242, 252.
 —, —, allgemeine Anordnung 256.
 —, —, Arbeitsweise 254ff.
 —, —, Ausbesserung 255.
 —, —, Baumaterial 250, 251.
 —, —, Beschickung 254.
 —, —, Betrieb 254ff.
 —, —, Brennstoffe 252.
 —, —, Daten 249.
 —, —, Entleerung 252.

- Kupferflammpfen, Feuerung 252.
 — —, Fuchs 246.
 — —, Flugstaubentwicklung 242.
 — —, Flugstaubkondensation 256.
 — —, Gase 242, 252.
 — —, Größenentwicklung 248.
 — —, Herd 246, 248, 250.
 — —, Konstruktion 245, 248.
 — —, Prozeß 241 ff.
 — —, Rostabmessungen 246.
 — —, Vergleich mit Schachtofen 241.
 — —, Vorgänge 242 ff.
 — —, Wärmeabgabe 246.
 — —, Wärmeausnutzung 242, 246, 252
 — —, Wärmeverluste 247.
 —-gießformen 316, 317.
 —-glanz, Cu_2S 164, 169, 333, 340, 348.
 —-Gold 7, 295.
 —-Hammerschlag 326.
 —-indig, CuS 164, 169, 332, 340, 348.
 —-kies, CuFeS_2 164, 170, 333, 340.
 —-Kobalt 298.
 —-lasur, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 164, 174, 335, 340.
 —-laugung s. Laugung von Kupfer-
 erzen.
 —-legierungen 297 ff.
 —-mineralien 164.
 —-Natrium-Thiosulfat 128, 130.
 —-Nickel 297.
 —-oxychlorid 336.
 —-oxyd, CuO 172, 217, 244, 333, 340.
 —-oxydul, Cu_2O 173, 244, 295, 302, 334.
 —-Phosphor 315.
 —-platten, amalgamierte 16.
 —-raffination s. Raffination von Kupfer.
 —-salze 174, 334.
 —-Sauerstoff 172, 302, 315, 333.
 —-schachtofen s. Schachtofen.
 —-schlacken 179, 219, 245, 256, 259, 291, 292, 326.
 — —, Kupfergehalt 220, 222, 291, 328.
 — —, Verwertung 222.
 —-schlamm (s. auch E.-Schlamm) 398.
 —-schlicker 288.
 —-Schwefel 168, 296, 302, 332.
 —-schweflige Säure 296, 302.
 —-Silber 68, 295, 297.
 —-Silicate 175, 219, 336, 340, 352.
 —-speise 173, 223, 245, 288, 291, 327.
 —-stein 170, 181, 219, 244, 259, 265.
 —-sulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 174, 335, 396.
 —-sulfit 346.
 —-sulfid, CuS 169, 332, 340.
 —-sulfür, Cu_2S 169, 333, 340.
 —-verluste 328 ff.
 —-vitriol s. Kupfersulfat.
 — —, Handelsware 400.
 — —, Herstellung 396, 399.
 —-Wismut 294, 299.
 —-Zink 298.
 Kupfer-Zinkerze 290.
 —-Zinn 299, 300.
 Kupolofen 280, 292, 310.
 Kurzschlüsse bei Kupferelektrolyse 381, 382.
 Quarzchana, Kaukasus; Konverter 269.
 Laszczynski-Verfahren 371.
 Laszlo-Amalgamator 52, 53.
 Laugebehälter 30, 341.
 Laugenerneuerung (Kupferelektrolyse) 385.
 —-konzentration (Kupferelektrolyse) 379.
 —-reinigung (Kupfervitriol) 398 ff.
 —-zirkulation (Kupferelektrolyse) 380.
 —-rinnen 398.
 —-rückstände 342, 365.
 —-verfahren, Gold 20 ff., 53.
 — — —, Literatur 62.
 — — —, Kupfer 340 ff.
 — — —, Literatur 401.
 — — —, Platin 154.
 — — —, Literatur 160.
 — — —, Silber 112, 123 ff.
 — — —, Literatur 147.
 Laugung von Gold- (und Silber-) erzen
 vgl. Cyanlaugung.
 — von Kupfererzen; kalkhaltigen 346.
 — — —, Mischerzen 352.
 — — —, oxydischen 342.
 — — —, sulfidischen 348, 354.
 —, Ammoniaklaugung 346.
 —, Haufenlaugung 348.
 — in situ 349.
 —, Laugeeinrichtungen 341.
 —, Lösungsmittel 337, 341.
 —, Zerkleinerung 341.
 leaching-precipitation-flotation 345.
 Löffel zum Kupfergießen s. Gießlöffel.
 Löffelprobe (Kupferraffinieren) 313 ff.
 long tom 49.
 Lösen von metallischem Kupfer 397.
 — — — Platin 155, 156.
 Löseturm (Kupfervitriol) 397.
 Löslichkeit in KCN 22, 23.
 Lösungsdruck der Metalle 377.
 Lösungsmittel für Kupfererze 337, 341.
 Lunker beim Kupfergießen 316.
 Literatur, allgemeine VII, VIII.
 — zur Goldgewinnung 61, 62.
 — zur Kupfergewinnung 401.
 — zur Platingewinnung 160.
 — zur Silbergewinnung 147.
 Luze- & Rozan-Verfahren 97.
 Mac Arthur-Forrest-Prozeß 20.
 Mac Dougall-Röstofen 197, 198.
 Mac Kay-Röstofen 357.
 Mac Namara-Mill, Tonopah, Nev.;
 Silber-Cyanlaugung 127.
 Magistral 144.

- Magma Copper Co., Superior, Arizona;
 Herreshoff-Ofen 199.
 Magnesia usta = MgO, Verwendung
 beim Gießen von Kupfer 316.
 Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$ 178.
 — -oxyd, MgO 178, 222, 316.
 — -sulfat, $MgSO_4$ 178.
 Magnetit s. Eisenoxyduloxyd.
 — -anoden zur Kupferfällung 371.
 Magnetkies, FeS 175.
 Malachit, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 164, 174,
 335.
 Malétra-Ofen 192, 193.
 Manganoxyd 222.
 — -silicid zum Polen 315.
 — -superoxyd 24.
 Manhès-Konverter 268, 269.
 Mansfeld A.-G.; Kiln 189.
 —, Schachtofen (Krughütte) 233.
 — s. auch Hettstedt.
 Markasit, FeS_2 (s. auch Eisenkies) 175.
 Maschmeyer-Kirmse, Kippofen zum
 Kupferraffinieren 308.
 Mathewson 248, 262.
 matte s. Kupferstein.
 Médina, Bartholomé de 112.
 Mehretagen-Röstöfen 195ff.
 Merrill-Filterpresse 36.
 — -Zinkfällung 43.
 Merton-Röstöfen 120, 121, 200.
 Messingabfälle, Verblasen 294.
 — -aschen, Verarbeitung 293.
 Metallverluste, Kupfer 328.
 —, Silber 110, 396.
 Metals Production-Process 346.
 Mexikanische Haufenamalgamation 115.
 Miami, Intern. Smelting Co.; Flamm-
 ofen 243.
 Miargyrit, $AgSbS_2$ 66.
 Miller-Prozeß der Goldraffination 60.
 „mineral“ 293.
 Mischerze, Kupfer- Blei- usw. 287ff.
 —, oxydisch-sulfidische 352.
 Möbius-Bandapparat 144.
 — -Verfahren 140, 142.
 Moore-Vakuumfilter 37.
 Mooskupfer 171.
 Morgan-Ofen 94.
 Motila 153.
 Muldenhütten s. Freiburger Hütten-
 werke.
 Mullit, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 178.
 Multiplesystem der elektr. Kupfer-
 raffination 376, 377.
 Mutterbleche (Kupferlektrolyse) 383.
 Mutterlaugen von Affination 136, 137.
 — von Kupfervitriolgewinnung 400.
 — von Platingewinnung 158.
 Nasse Verfahren der Goldgewinnung
 20ff.
 — — der Kupfergewinnung 330ff.
 — — der Silbergewinnung 123ff.
 Natriumarseniat, $Na_2O \cdot As_2O_5$ 301.
 — -sulfat, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 365.
 — -sulfat, saures, $NaHSO_4 \cdot H_2O$ 345.
 — -thiosulfat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 128.
 Nebenreaktionen bei der Kupferlektro-
 lyse 380.
 Nevada Cons. Copper Co.; Flammofen
 249.
 — Douglas Copper Co.; Verfahren von
 Westby 347.
 Neville & Soanes, Verfahren 345.
 New Cornelia Copper Co., Ajo 344,
 371.
 Nichols Copper Co., Baltimore; Kupfer-
 elektrolyse 393.
 Nickel, met. 218.
 — im Kupfer 297, 324.
 — in Kupferlektrolyse 385.
 Nieder-Marsberg, Stadtberger Hütte
 351.
 Norddeutsche Affinerie, Hamburg;
 Dwight-Lloyd-Apparat 214.
 — —, Kupferlektrolyse 389ff.
 — —, Schachtofen 233.
 — —, Silberscheidung 142ff.
 Normenblatt für Handelskupfer 324.
 North Star Mines Co., Grass Valley,
 Calif.; Goldgewinnung 48.
 Notstich (Schachtofen) 230.
 Ofenbruch vom Raffinierofen 327.
 — -galmei 218.
 — -sauen 224.
 Offene Brust vom Raffinierofen 318,
 319.
 — — vom Treibofen 101.
 O'Harra-Röstöfen 194.
 Ohio Copper Co., Bingham; Laugung
 in situ 350.
 Oker, Kommunion-Hüttenamt; Schacht-
 ofen 233.
 Ölfuehrung von Flammöfen 253.
 — von Raffinieröfen 308.
 Oliver-Vakuumfilter 37, 38.
 Olivier-Perret 193.
 Ondra-concentrator 49.
 Opificius, Verfahren 134.
 Orford-Schachtofen 233.
 — -Vorherd 241.
 Osmiridium 156.
 Ottawa, kanad. Münze; Silberscheidung
 144.
 Oxland & Hocking-Trommelofen 204.
 Oxydationsperiode beim Kupferraffi-
 nieren 304.
 — beim Röstschmelzen 285.
 Oxydationszone beim Pyritschmelzen
 258.
 Oxyde, Verhalten im Flammofen 243.
 —, Verhalten im Schachtofen 217.
 Oxydieren des Kupfers 312ff.
 Oxydische Kupfererze 290, 340, 342.
 — Kupferzwischenprodukte 292.

- Pachuka-Tank bzw. -Turm 32.
 Pagamentationsverfahren 134.
 Parkes-Ofen 132, 198.
 — -Verfahren 77ff.
 Parraltank 32.
 Parrot Silver & Copper Co.; Konverter 269, 271.
 Patera-Prozeß 128.
 Patioprozeß 115.
 Pattinson-Verfahren 96.
 Pearce-Prozeß 286.
 Pechey-Verfahren 353.
 Peirce-Smith-Konverter 275, 277.
 Perth Amboy, Am. Smeltg. & Refining Co.; Raffinierofen 309.
 — —, Raritan Copper Works; Raffinierofen 309.
 Peters 246, 261.
 Pfannenamalgamation des Goldes 53.
 — des Silbers 123.
 Philadelphia, Münze; Silberscheidung 144.
 Phosphorkupfer 315.
 Pike, Laugeverfahren 333.
 pimpled metal 172, 286.
 Pierce-Röstofen 194.
 Platin, Baggern 151, 152.
 —, Eigenschaften 150.
 —, Erze 151.
 —, Gewinnung 151.
 —, Stammbaum 155.
 —, Lagerstätten 149.
 —, Literatur 160.
 —, Raffinieren und Umschmelzen 158, 159.
 —, Schmelzen 157.
 — in der Zinkentsilberung 80.
 — arsenid, $PtAs_2$ 149, 150.
 — Quecksilber 150.
 — sand 151, 154.
 — schlamm, schwarzer 158.
 — schwamm 150, 157.
 — verbindungen 150.
 Plattenamalgamation des Goldes 12ff.
 Plattner-Verfahren 53.
 Pochwerk 14, 15.
 Pochwerksamalgamation 12.
 Polarisationsspannung (Kupferelektrolyse) 378.
 Polen (s. auch Dicht-, Zählpolen) 296.
 Polhölzer 313, 314.
 Polybasit (Ag, Cu)₉(Sb, As)S₆ 66.
 Port Pirie; Seigeröfen 91.
 Poussée-Verfahren 134.
 Probierblei, Herstellung 87.
 Proustite, Ag_3AsS_3 66.
 purple ore 365.
 Pyrargyrit, Ag_3SbS_3 66.
 Pyrit s. Eisenkies.
 Pyritschmelzen 256ff.
 —, teilweises 260ff.
 Pyrophore Flugstäube 293.
 Pyrrhotin s. Magnetkies.
- Quartation 135.
 Quarz s. Kieselsäure.
 Quecksilber, Destillation 19, 20.
 — -verbrauch, -verlust 18.
 — -reinigung 20.
 Quickmühlen 53.
- Rchette-Ofen 227.
 Raffinadkupfer 310, 324.
 Raffinatschlacke vom Kupferraffinieren 292, 326.
 Raffination von Gold 56.
 — von Kupfer 294ff.
 — — — durch Elektrolyse 295, 374.
 — — —, Multiplesystem 377ff.
 — — —, Seriensystem 392ff.
 — — —, Silberverluste 396.
 — — — im Schmelzfluß 295ff.
 — — —, Beschießen 310.
 — — —, Betrieb 309.
 — — —, Chargendauer 321.
 — — —, Dichtpolen 313.
 — — —, Einschmelzen 312.
 — — —, Gießen 316.
 — — —, Oxydieren 312.
 — — —, Verunreinigungen 296ff., 303, 304.
 — — —, Zählpolen 314.
 Raffinieröfen 304ff.
 —, allgemeine Anordnung 322.
 —, Daten 309.
 —, kippbare 307.
 Ramen & Beskow-Ofen 362, 363.
 Raseneisenerz s. Eisenoxydul.
 Reaktionsperiode beim Kupferbesse-
 mern 282.
 — beim Röstschmelzen 285.
 reducer 339.
 Reduktion von Ferrisulfat 338.
 Reduktionszone im Schachtofen 216.
 Reduzierende Schachtofenarbeit (Kupfer) 215ff.
 Reese River-Prozeß 123.
 Regenerieren der Endlaugen von der Edelmetallfällung 41.
 — von der Kupferfällung mit Fe 370.
 Reichblei von Reichschaumdestillation 89, 94.
 — vom Schachtofen 72.
 —, Verarbeitung 75.
 Reichschaum 85.
 Reichschaumseigern 88.
 Reichtreiben 103.
 Reinigung des Goldamalgams 18.
 — des Quecksilbers 20.
 Reinplatin, Gewinnung 154.
 Rio Tinto; Dötsch-Prozeß 350.
 — —, Haufenlaugung 349.
 — —, Zementkupfergewinnung 369.
 Rohblei 72ff.
 Roherzverblasen 280.
 —, Knudsen-Prozeß 283.
 Rohsilber 99, 123, 126.

- Rohgare des Kupfers 313.
 Rohgold 19, 44ff.
 Rohkupfer s. Schwarzkupfer.
 Rohstein 172.
 Rohrmühlen 28.
 v. d. Ropp-Röstofen 194, 195.
 Rösingsche Bleipumpe 84.
 Rössler-Verfahren 109.
 Röstapparate für Kupfererze 186ff.
 Röstarbeit (Kupfer), oxydierende 181ff.
 Rösten, chlorierendes, s. chlorierende Röstung.
 —, oxydierendes 181ff.
 —, —, von Feinerz 189ff.
 —, —, Forderungen 183.
 —, —, von Stein 181, 284.
 —, —, von Stückerz 184, 186.
 —, —, Vorgänge 181.
 —, sulfatisierendes 354ff.
 Rostfläche (Flammofen) 246.
 Röstgase der chlorierenden Röstung 364.
 — der oxydierenden Röstung 183, 186.
 — der Sinterröstung 212.
 — der sulfatisierenden Röstung 358.
 Rösthaufen 186.
 Röstöfen für Kupfererze 187, 357.
 — — —, Baumaterial 196.
 — — —, mechanische 193ff.
 — für Silbererze 120ff.
 — für Sinterröstung 205, 209ff.
 Röstreaktionsverfahren 265, 266ff.
 — im engeren Sinne 284, 285.
 Röstreduktionsverfahren 265, 287.
 Röstschachtöfen 187, 189, 202.
 Röstschaukel 191.
 Röstschmelzen 285.
 Röststadel 187.
 Rostsiebe (Sinterapparate) 213.
 Roteisenstein s. Eisenoxyd.
 Rotgültigerz, dunkles, Ag_3SbS_3 66.
 —, lichtetes, Ag_3AsS_3 66.
 Rotkupfererz, CuO 164, 173, 334.
 Rückfälle von der Sinterröstung 213.
 Rückstände von der Kupfererzlaugung 342.
 — von der Reichschaumdestillation 92, 95.
 Rührapparate für Zinkentsilberung 85.
 Rührlaugung 32, 342.
 Rundofen (Huntington-Heberlein) 201, 202, 203.
 Russell-Prozeß 129.
 Sägemehl zur Kupferfällung 370.
 Salpetersäurescheidung 137.
 Sandbetten 291.
 Sande (goldhaltige) 26.
 —, Laugung 29, 30.
 Sauerstoff im Kupfer 302, 304.
 Saugfilter s. Vakuumfilter.
 Saxoniablei 96.
 Seigerkessel 90, 91.
 Seigern des Reichschaumes 88ff.
 Seigerofen 91.
 Seigerzone (Pyritschmelzen) 258.
 sélecteur (Kugelkonverter) 275.
 Selen-Gold 8.
 Selen im Kupfer 302, 324.
 Seriensystem der Kupferelektrolyse 377, 392.
 settler s. Vorherd.
 Sevilla Sulphur & Copper Co., Aznalcollar; Laugung in situ 350.
 Sichertrog 49.
 Sickerlaugung 30, 341.
 Siebrost (Sinterapparate) 213.
 Siemens (Flammofenbeschildung) 255.
 Siemens & Halske-Verfahren der Goldfällung 43.
 — — — der Kupferfällung 371.
 Silber, Ausgangsmaterialien 65.
 —, Cyanlaugung 123ff.
 —, —, Stammbaum 127.
 —, met. (s. auch gediegen) 66.
 —, gediegen 66, 113, 115, 124, 128.
 —, Gewinnung 71ff.
 — in Kiesabbränden 130.
 —, Literatur 147.
 —, Lösungsmittel 69.
 —, nasse Prozesse 123ff.
 —, Produktion 64, 65.
 —, trockene Prozesse 73ff.
 —, Verbreitung 62.
 —-amalgam 67, 123.
 —-amalgamation 112ff.
 —-Antimon 67.
 —-Arsen 69.
 —-Blei 68.
 —-Blei-Zink 78, 79.
 —-chlorid, AgCl 66, 70, 125, 138.
 —-cyanide 71.
 —-elektrolyse 139ff.
 —-erze 65.
 —-feinbrennen 103, 109.
 —-glanz, Ag_2S 66, 69, 113, 124, 125, 128, 217.
 —-Gold 69.
 —-Gold-Scheidung 133, 139.
 —-hornerz s. -chlorid.
 —-Kupfer 68, 297.
 —-legierungen 67ff.
 —-mineralien 66.
 —-nitrat, AgNO_3 139.
 —-Quecksilber 67.
 —-scheidung, elektrolytisch 139ff.
 —-scheidung, naß (Affination) 133ff.
 —-Schwefel s. -sulfid.
 —-sulfantimoniat (s. auch -sulfosalze) 70.
 —-sulfarseniat (s. auch -sulfosalze) 70.
 —-sulfat 70, 109, 131, 132, 134.
 —-sulfosalze 70, 113, 124, 128.
 —-sulfid, Ag_2S 69, 113, 124, 125, 128, 217.
 —-verbindungen 69ff.

- Silber-Wismut 68.
 — -Zink 67, 68.
 — -Zinn 67.
 Silicate 178, 219.
 Silicatschlacken 179, 221.
 Silicium zur Goldfällung 44.
 — zum Reduzieren 315.
 Siliciumdioxid s. Kieselsäure.
 Sillimanit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 178.
 Sinterapparate 191, 205, 209ff.
 Sinteröstung 191, 205ff.
 Søderberg-Elektrode 265.
 Spannung bei Elektrolyse s. Badspannung.
 — beim elektrischen Kupfererzschmelzen 265.
 Spannungsreihe der Metalle 375.
 — — — in KCN-Lösung 9.
 Speise von Kupferarbeit s. Kupferspeise.
 — von Verarbeitung von Blei-Kupfererzen 288.
 — vom verbleienden Verschmelzen von Silbererzen 75.
 Spence-Röstofen 193.
 Sperrylit, PtAs_2 149, 150.
 Speißen von Kupferspeise 327.
 Spratzen des Platins 157.
 — des Silbers 67.
 Spurofen 284.
 Spurofenzustellung 225.
 Spurstein 172, 280, 284.
 Sta. Barbara Mining Co.; chlorierende Röstung von Silbererzen 119, 120.
 Sta. Maria del Oro; Schachtofen 263.
 Stadel-Röstung 187.
 Stadtberger Hütte, Verfahren 351, 353.
 Stalman-Konverter 275.
 Stanok 153.
 Ste. Claire Deville & Debray, Raffinieren von Platin 158, 159.
 — — — — —, Schmelzen von Platin 157.
 Steigender Guß beim Kupfergießen 317.
 Stein, Abstechen (Flammofen) 256.
 — von Kupferarbeit s. Kupferstein.
 — von Kupfer-Bleiarbeit s. Bleistein.
 — vom verbleienden Verschmelzen von Silbererzen 74.
 Steinarbeit (Kupfergewinnung) 181ff.
 Steinbruchstruktur des Kupfers 314.
 Steinkonzentration (Konzentrationsgrad) 225.
 Steinstich (Flammofen) 250.
 — (Schachtofen) 229.
 Stephanit, Ag_3SbS_4 66.
 StICKkasten (Schachtofen) 229.
 Stichöffnung (Flammofen) 250.
 — (Schachtofen) 229.
 Sticht, Robert 256, 260.
 stripping (Argoprozeß) 287.
 Stromausbeute bei Kupferelektrolyse 381.
 Stromdichte bei Goldfällung 43.
 — bei Goldraffination 57, 58.
 — bei Kupferfällung 371.
 — bei Kupferraffination 377, 380, 394.
 — bei Silberscheidung 142.
 Stromspannung s. Spannung.
 Stromverbrauch bei Goldraffination 57.
 — bei Kupfererzschmelzen 265.
 — bei Kupferfällung 371.
 — bei Kupferraffination 384, 395.
 — bei Silberscheidung 142.
 Stromverluste bei Kupferelektrolyse 381, 382, 384.
 Stückerze, Röstung 184.
 Sulfate, Verhalten im Flammofen 243.
 —, Verhalten im Schachtofen 217.
 Sulfide, Lösungsmittel 360.
 —, Verhalten im Flammofen 243.
 —, Verhalten im Schachtofen 217.
 Sulitjelma Copper Co.; Westley-Ofen 264, 265.
 — — —; Knudsen-Verfahren 283.
 Sweetland-Druckfilter 39.
Schacht (Schachtofen) 227.
 Schachtofen, Allgemeines 224ff.
 —, Beschickung 232ff.
 —, Betrieb 230ff., 236.
 —, Daten 233, 263.
 —, Düsen 230.
 — für halbpvritisches Schmelzen 262.
 —, Konstruktion 225ff.
 —, Leistung 230.
 — für oxydisches Material 290, 292.
 — für Pyritschmelzen 259.
 — Querschnitt 227.
 — röstung 187, 189, 202.
 — schlackenrinne 229.
 — schmelzen, oxydierend 256, 260.
 — —, reduzierend 215ff.
 — stich 229.
 — tiegel 229, 291.
 — zustellung 225, 290.
 Schaffner 193.
 Schaumpresse für Reichschaum 89.
 Scheiden von Gold und Silber 133, 139.
 — — — — —, Literatur 62.
 Scheidung durch Guß und Fluß 133.
 — durch die Quart 137.
 —, elektrolytisch 139ff.
 —, naß 133ff.
 Schemnitzer Mühle 53.
 Schlacke vom Kupfersteinbessemern s. Konverterschlacke.
 — von Kupferarbeit s. Kupferschlacke
 — vom Kupferraffinieren 326.
 — vom Messingverblasen 294.
 — vom Verbleien von Silbererz 74.
 Schlackenbestandteile 221.
 — granulieren 22, 256.
 — rinne (Schachtofen) 229.
 — steine 222.
 — ziehen (Flammofen) 256.

- Schlackenzuschlag 235.
 Schlamm von Kupferelektrolyse s. Elektrolysenschlämme.
 — von Kupferlaugung 398.
 — von Platingewinnung, schwarzer 158.
 Schlämme, goldhaltige 26, 30.
 v. Schlippenbach-Sinterapparat 213.
 Schmelzen von Platin 157.
 Schmelzzone (Schachtofen) 216.
 Schmidt & Desgraz-Verfahren 347.
 Schmöllnitz in Ungarn, Fällen von Kupfer mit H_2S 373.
 Schöpfprobe bei Kupferraffination 313 ff.
 Schwarzkupfer 224, 278, 290, 291, 294 ff.
 —, Verblasen im Konverter 309 ff.
 Schwarzkupferarbeit 265 ff.
 Schwarzkupferraffination s. Raffinieren
 Schwefelabbrand im Flammofen 244.
 — im Schachtofen 217.
 Schwefel im Kupfer 296, 302, 324.
 Schwefelsäure als Lösungsmittel 337, 342.
 —-scheidung 133.
 Schwefelwasserstoff, H_2S , Fällung von Kupfer 372.
 —, Herstellung 372.
 Schweflige Säure, SO_2 296.
 — —, Löslichkeit im Kupfer 302.
 — — als Lösungsmittel 337, 345, 347.
 Schwimmbagger zur Goldgewinnung 51.
 — zur Platingewinnung 151, 152.
 Schüttöfen 202.
- Tacoma, Am. Sm. & Refg. Co.; Flammofen 249.
 —, Raffinierofen 309.
 Tasmanian Copper Co., Mt. Lyell; Pyritschmelzen 256, 260.
 — — —, Stalman-Konverter 275.
 Teilweises Pyritschmelzen 260 ff.
 Tellerröstöfen 195 ff.
 Tellur im Kupfer 302, 324.
 — beim Treiben 99.
 Tellurgold 8.
 Temperatur, Einfluß beim Gießen von Kupfer 317.
 Tennessee Copper Co.; Schachtöfen 233, 263.
 Tenorit s. Kupferoxyd.
 Test, Testring 106.
 Thiosulfatprozesse 126 ff.
 Tiegel (Schachtofen) 229, 291.
 Tiegelofen zum Goldschmelzen 45.
 Tiegelofenzustellung 290.
 Tina-Amalgamation 123.
 Tischmaschine zum Kupfergießen 319.
 — zur Sinterröstung 213.
 Ton, $2Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ 178.
 Tonerde, Al_2O_3 178, 222.
 Tonerdesilicate 178.
 Toter Mann 228.
 Treddinik-Verfahren 98.
 Treibeherd 102.
 Treibofen, deutscher 100 ff.
 —, englischer 106 ff.
 Treibprozesse 98 ff.
 —, Edelmetallrechnung 110.
 —, Metallverluste 110.
 Trisalz, $Ag_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3 \cdot 3H_2O$ 128.
 Trommelkonverter 268.
 Trommelöfen 121, 191, 204.
 Tschatschka 153.
 Turmsäure 364.
- Überpolen von Kupfer 315.
 Umkrystallisieren von Kupfervitriol 399.
 Umschmelzen s. Raffinieren von Kupfer
 U. St. Metals Refining Co., Carteret, N. J.; Flammofen 248.
 Unterlagsbleche für Kupferelektrolyse 383.
- Vakuumfilter von Butters 36.
 — von Moore 37.
 Vakuumzellenfilter 37.
 Verankerung (Flammofen) 251.
 — (Raffinierofen) 307.
 Verblasen von Kupferstein s. Bessemerprozess.
 — von Messing 294.
 — von Rotherz 280, 283.
 — von Schwarzkupfer 309.
 Verbleiendes Schmelzen von Silbermaterial 74.
 Verdampfungsverluste von Gold 5.
 — von Kupfer 329.
 — von Silber 66.
 Verkaufsglätte 104.
 Verkaufskupfer 294 ff., 310, 324.
 Verlorener Kopf beim Kupfergießen 316.
 Verschlackungsverluste von Kupfer 328.
 Verstäubungsverluste von Kupfer 329.
 Verunreinigungen des Handelskupfers 324.
 — des Schwarzkupfers 294, 296, 303, 304.
 Verwaschen des Goldes 49.
 — des Platins 151 ff.
 Verwitterung von Pyrit 338, 348.
 Vorherde 238 ff.
 Vorlagen f. Reichschaumdestillation 93.
 Vorröstung für Sinterröstung 205 ff.
 — bei Ziervogel-Prozeß 132.
- Walker-Gießmaschine 319, 320.
 —, System der Bäderanordnung 389.
 Wallaroo & Moonta, Haufenlaugung 348.
 Walliser Prozeß 248.
 Walzkupfer 310, 314, 325, 326.
 Walzplatten 325.
 Wanjukoff 304.
 Wärmeabgabe (Flammofen) 246.
 —-ausdehnung von Steinmaterial 215.
 —-ausnutzung (Flammofen) 242, 246.
 —-bilanz einer Kupferbessemerie 268, 410.

- Wärmeverluste (Flammofen) 247.
 Washoe-Hütte s. Anaconda.
 — -Prozeß 116.
 Wasserkästen = water jackets 228.
 Webster-Prozeß 345, 352.
 Wedge-Röstofen 199.
 Westby-Verfahren 347.
 Weichblei beim Feintreiben von Silber 105.
 — beim Raffinieren von Kupfer 315.
 Weißblechabfälle, entzinnte, zur Kupferfällung 368.
 Wellnersche Stadel 187.
 Werkblei, silberhaltiges 72, 75, 77.
 Westley-Elektroofen 265.
 Wethey-Röstofen 194.
 Wheeler & Kreječ 277.
 white metal 127.
 White, Trommelofen 121, 204.
 Winderhitzung 232.
 Windmenge 231, 259, 271.
 Windpressung 231, 262, 271.
 wire bars s. Drahtbarren.
 Wismut im Kupfer 294, 299, 324.
 — im Silber 109.
 — beim Treiben 99.
 — im Weichblei 75.
 — bei der Zinkentsilberung 80.
 Wismutglätte 104.
 Wohlwill, E., Goldelektrolyse 56.
 Würfelstruktur des Garkupfers 314.

 Zähpolen 296, 304, 314.
 Zellenfilter 37.
 Zementation, künstliche 358.
 Zementieren von Kupfer s. Ausfällen mit Fe.
 Zementkupfer 369, 400.
 —, Verarbeitung 312, 325, 369.

 Zerkleinerung von Golderzen 27, 49.
 — von Kupfererzen 183, 341.
 Ziehöffnung für Schlacke (Flammofen) 251.
 Ziervogel-Prozeß 130.
 Zinkentsilberung, allgemeine Anlage 82, 84.
 —, Stammbaum 95.
 —, Verfahren 77 ff.
 —, Zinkverbrauch 84.
 Zinkerze, kupferhaltige 290.
 Zinkfällung des Goldes 40 ff.
 — —, Betty-Prozeß 42.
 — —, Crowe-Verfahren 42.
 — —, Laugenvorbereitung 41.
 — —, Merrill-Verfahren 43.
 — —, theoretische Grundlagen 40 ff.
 — —, Wiedergewinnung des Zinkes 41.
 — — mit Zinkspänen 42.
 — — mit Zinkstaub 43.
 — des Silbers 126.
 — farbe 294.
 — Kupfer 298.
 — Kupfererze 290.
 — oxyd, ZnO 218, 222, 294.
 — schaum 85.
 — silicat 219.
 — staub von Reichschaumdestillation 95.
 — sulfid, ZnS 217.
 Zinn im Kupfer 299, 324.
 Zinndioxyd, SnO₂ 294.
 Zündofen für Sinterapparate 212, 213.
 Zusatzfeuerung für Raffinieröfen 308.
 Zuschläge beim Bessemern 280.
 — beim Raffinieren 312.
 — beim Schachtofenschmelzen 234.
 Zwischenkübel beim Kupfergießen 318.
 Zwischenprodukte, oxydische 292.

Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von R. ABEGG, F. AUERBACH und I. KOPPEL. Gr.-Oktav. Jeder Band, außer Band IV 1, 1, broschiert M. 33.—, Ganzleinen gebunden M. 36.—.

BAND II, 1. ABTEILUNG: Die Elemente der ersten Gruppe des periodischen Systems. Wasserstoff. Lithium. Natrium. Kalium. Kolloidchemie der Alkalimetalle. Rubidium. Cäsium. Kupfer. Silber. Gold.
Mit 34 Figuren. XIII und 867 Seiten mit Register. Unver. Neudruck 1922.

BAND II, 2. ABTEILUNG: Die Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems. Beryllium. Magnesium. Calcium. Mörtel. Strontium. Barium. Radium. Zink. Cadmium. Quecksilber.
Mit 16 Figuren. IX und 700 Seiten mit Register. Unver. Neudruck 1922.

BAND III, 1. ABTEILUNG: Die Elemente der dritten Gruppe des periodischen Systems. Bor. Aluminium. Tone. Ultramarin. Elemente der Cerit- und Yttererden (Seltene Erden). Cerium. Lanthan. Didym. Praseodym. Neodym. Samarium. Europium. Gadolinium. Terbium. Dysprosium. Holmium. Erbium. Thulium. Yttrium. Ytterbium. Scandium. Gallium. Indium. Thallium.
Mit 7 Figuren. X und 466 Seiten mit Register. Unver. Neudruck 1922.

BAND III, 2. ABTEILUNG: Die Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems. Kohlenstoff. Silicium. Glas. Titan. Germanium. Zirkonium. Zinn. Blei. Thorium. Kolloidchemie.
Mit 64 Figuren. XII und 921 Seiten mit Register. Unver. Neudruck 1922.

BAND III, 3. ABTEILUNG: Die Elemente der fünften Gruppe des periodischen Systems. Stickstoff. Ammoniumsalsze. Phosphor. Arsen. Antimon. Wismut. Vanadium. Niob und Tantal. Niob. Tantal. Nachträge.
Mit 23 Figuren. XIV und 876 Seiten mit Register. Unver. Neudruck 1922.

BAND IV, 1. ABTEILUNG, 1. HÄLFTE: Die Elemente der sechsten Gruppe des periodischen Systems, 1. Hälfte. Sauerstoff. Schwefel. Selen. Tellur. Polonium Radium F.
Mit 61 Figuren. XII und 966 Seiten mit Register. 1927.

Dem Grundplan des Abegg'schen Handbuchs entsprechend haben auch in diesem neuesten Band alle physikalisch-chemischen Tatsachen besondere Berücksichtigung erfahren. Beim Sauerstoff z. B. werden die Erscheinungsformen der Oxydation, beim Ozon Bildung und Zerfall dieses Stoffes, beim Schwefel die Formarten und ihre Umwandlungen, Gleichgewichte und Kinetik von Schwefeltrioxyd, beim Selen der Einfluß des Lichtes auf das Leitvermögen sehr eingehend behandelt. In besonderen ausführlichen Abschnitten sind die Atomgewichte sowie die Kolloidchemie dieser Elemente zur Darstellung gebracht.

BAND IV, 1. ABTEILUNG, 2. HÄLFTE: Die Elemente der sechsten Gruppe des periodischen Systems, 2. Hälfte. Chrom. Molybdän. Wolfram. Uran. Heteropolysäuren.
Mit 37 Figuren. XIII und 1072 Seiten mit Register. 1921.

BAND IV, 2. ABTEILUNG: Die Elemente der siebenten Gruppe des periodischen Systems. Fluor. Chlor. Brom. Jod. Mangan.
Mit 36 Figuren. X und 904 Seiten mit Register. Unver. Neudruck 1922.

Graphit. Von Dr. EUGEN RYSCHKEWITSCH. Charakteristik, Erzeugung, Verarbeitung und Verwendung. Mit 27 Abbildungen. XII, 323 Seiten. 1926. (Aus der Serie „Chemie und Technik der Gegenwart“, herausgegeben von Prof. Dr. W. Roth in Cöthen.) M. 14,50, in Ganzleinen geb. M. 16,50.

Die weitgehende technische Verwendung des Graphits ließ es schon lange wünschenswert erscheinen, die an verschiedenen Stellen erschienenen Aufsätze und Arbeiten über den Graphit übersichtlich zusammenzufassen und kritisch zu sichten.

Die ersten beiden Kapitel des vorliegenden Buches sind eine sehr eingehende und wertvolle physikalisch-chemische und mineralogisch-lagerstättenkundliche Kennzeichnung des Graphits.

Im vierten und fünften Kapitel behandelt der Verfasser die künstliche Herstellung, die Verwendung und den Gebrauch von Graphit und macht hier sehr wertvolle Angaben statistischer Art. Alles in allem gibt das Werk eine gute Übersicht über das gesamte Gebiet des Graphites sowie über die einschlägigen wissenschaftlichen und Patentschriften.
(Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure)

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG C 1

Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. Von Prof. Dr. JOHN EGGERT. Mit 111 Abbildungen. X und 538 Seiten mit Register. Großoktav. 1926. M. 24.—, Ganzleinen M. 26.—.

Aus dem Inhalt: A. Die Grundlagen der atomistischen Betrachtungsweise. B. Die Lehre von den Stoffen. Die Atome. Die Molekeln. Die Aggregationen. C. Die Lehre von den chemischen Vorgängen. Das chemische Gleichgewicht und das Massenwirkungsgesetz. Die Thermochemie. Elektrochemie. Chemische Kinetik. Photochemie.

Ziel des Verfassers ist eine Darstellung, die außer den einfachsten Grundbegriffen der Differential- und Integralrechnung besondere mathematische Vorkenntnisse nicht erfordert und sowohl dem Studierenden als Lehrbuch wie dem auf anderen Gebieten tätigen älteren Chemiker als Einführung in den gegenwärtigen Stand der physikalischen Chemie dienen kann. Auf klare anschauliche Darstellungsweise ist besonderer Wert gelegt. Vielfach sind die theoretischen Erörterungen durch Behandlung eines praktischen Beispiels wirksam ergänzt.

Die Anordnung des Stoffes weicht von der sonst üblichen dadurch grundsätzlich ab, daß die Atomistik an den Anfang gestellt ist. Dadurch wird zweifellos der ganzen Darstellung von vornherein eine festere anschauliche Grundlage gegeben. Der Studierende wird sich doch wiederholt in die einzelnen Abschnitte des Buches vertiefen, für den älteren Chemiker aber ist das Studium dieser ganz einheitlichen Darstellung zweifellos besonders anregend. Wir halten es für sicher, daß sich das neue Buch in kurzer Zeit zahlreiche Freunde erwerben und zur Verbreitung der Ergebnisse der physikalisch-chemischen Arbeit wirksam beitragen wird.

(Zeitschrift für analytische Chemie)

Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie. Von Dr. B. NEUMANN, o. Prof. d. chem. Technologie, Direktor des Instituts f. chem. Technologie u. d. Kokereilaboratoriums der Techn. Hochschule zu Breslau. 2., Neubearb. u. erw. Aufl. X und 1015 Seiten mit Register. 2 Tafeln. 454 Abbildungen. Gr.-Oktav. 1923. M. 14.—, Ganzleinen M. 17.—.

Die großen Vorzüge des Werkes, klare, leichtverständliche Darstellung der behandelten technischen Prozesse, Beschränkungen auf die wichtigsten Industriezweige, eingehende Berücksichtigung der wirtschaftlichen Verhältnisse, kennzeichnen auch wiederum die neue Auflage. An dieser haben wiederum zahlreiche Spezialachverständige mitgearbeitet. Es verfaßten: W. Bertelsmann: Leuchtgas und Zyanverbindungen; R. Schaller: Glas; Biedermann: Explosivstoffe; R. Kissling: Erdöl, Asphalt, Erdwachsen, Leim und Gelatine; A. Eisenstein und F. Goldschmidt: Fette, Wachse, Glycerin, Kerzen; G. Hübener: Kautschuk; Paeßler: Gerberei; Pollak: Zuckerindustrie; E. Prow: Stärke, Stärkezucker, Dextrin, Gärung, Wein, Spiritus; G. Bode: Bier; Heuser: Zellstoff, Kunstseide; Posaner v. Ehrenthal: Papier; A. Binz: Textilstoffe, Farbstoffe, Färberei und Druckerei für Textilstoffe; aber die Hauptlast hat auch bei der zweiten Auflage der Herausgeber getragen, der all die anderen chemischen Industrien sowie die Brennstoffe und die Metallurgie selber bearbeitete. Die Ausstattung des Buches ist musterhaft.

(Rassow, Zeitschrift f. angew. Chemie, 37. Jahrg., Nr. 27)

Technologie der Maschinenbaustoffe. Von Prof. Dr.-Ing. PAUL SCHIMPKE. 5., erweiterte und neu ausgestattete Auflage. X und 395 Seiten mit Register. 3 Tafeln. 230 Abbildungen. Gr.-Oktav. 1925. Geh. M. 13.—, Ganzleinen M. 15.—.

In der neuen Auflage des in Fachkreisen bekannten Buches hat der Verfasser die in den vorhergehenden Auflagen bewährte Gliederung und Behandlung des Stoffes im wesentlichen beibehalten. Wichtigere Gebiete sind etwas eingehender behandelt worden. Besonders zu begrüßen ist die Berücksichtigung bedeutsamer Neuerungen aus den letzten Jahren und die stärkere Hervorhebung der wirtschaftlichen Seite bei den einzelnen Verfahren. Zahlreiche neue und gute Abbildungen erleichtern das Verständnis der beschriebenen Maschinen, Anlagen und Arbeitsverfahren. Auch die fünfte Auflage dürfte sich sowohl bei Studierenden als auch bei den im Beruf stehenden Ingenieuren einer guten Aufnahme erfreuen.

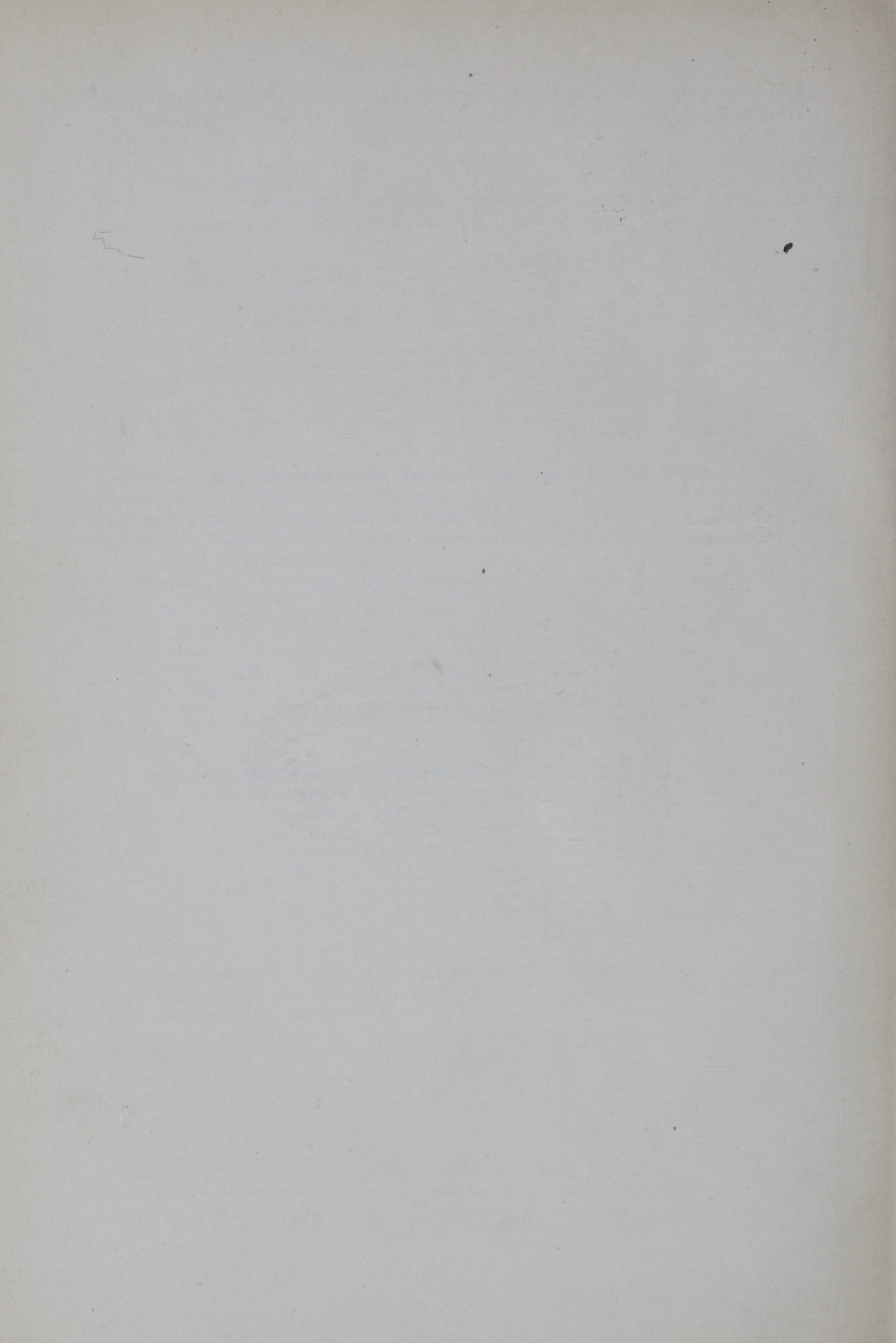
(Dipl.-Ing. W. Müller, Essen, in „Glück auf“)

Aluminothermie. Von Dr. KARL GOLDSCHMIDT. VIII und 174 Seiten. 81 Abbild. Eine farbige Tafel, ein Bildnis des Erfinders Prof. Dr. Hans Goldschmidt. Oktav. 1925. M. 10.—, Ganzleinen M. 12.—.

Die ersten zwei Abschnitte behandeln in knapper und klarer Darstellung die Geschichte der Aluminiumherstellung und die aluminothermischen Vorarbeiten. Die nun folgenden Abschnitte über die aluminothermische Metallurgie und die aluminothermische Metallgewinnung sind von dem langjährigen Mitarbeiter der Brüder Hans und Karl Goldschmidt, Dr. Karl Müller, in präziser Weise verfaßt worden. Ein weiterer Abschnitt macht uns mit den aluminothermischen Reaktionen mit anderen Metallen bekannt. Das Hauptanwendungsgebiet, die aluminothermische oder Thermochemische Reduktion, die eine einzig dastehende Erfindung bedeutet, umfaßt den Hauptteil dieses Buches und stammt aus der Feder des ebenfalls langjährigen Mitarbeiters der oben Genannten, von Regierungsbaumeister a. D. Felix Lange. Hier werden, durch zahlreiche, gelungene Aufnahmen unterstützt, die Wirkungsweise und die Anwendung dieses praktischen Verfahrens veranschaulicht. Das Studium dieses Buches kann nicht nur jedem Techniker, sondern jedem Deutschen warmstens empfohlen werden.

(Aluminium)

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG C1



16. Nov. 1978 12. Dez. 1978		
--------------------------------	--	--

Auszug aus der Entlehnordnung
Leihfrist längstens 4 Wochen. Eine Verlängerung ist vor Ablauf der Frist anzusprechen. Um pünktliche Einhaltung der Leihfristen wird ersucht! Volle **Haftung** des Entlehners für Verlust und Beschädigung von Büchern. Weitergabe entlehnter Werke an andere Personen ist nicht gestattet.

