

XVIII.

Analyse der Bleispeise von Oeblarn in Obersteiermark.

Von P. Guido Schenzl,

Stiftscapitular zu Admont.

Um die Bedeutung dieses intermediären Hüttenproductes deutlich zu machen sei es mir erlaubt, den Process der Kupfergewinnung, wie er in Oeblarn betrieben wird, kurz anzuführen.

Die Erze sind ein Gemenge von Kupferkies (in vorwaltender Menge), dann Fahlerz und Rothgiltigerz, dem noch metallisches Gold beigemengt ist.

Der Gehalt an Kupfer beträgt 1 Procent, an Silber aber $\frac{6}{1000}$ — $\frac{7}{1000}$ Procent.

Als eigenthümlich dürfte hervorgehoben werden, dass die Entsilberung nicht mit dem Schwarzkupfer, sondern mit den Rohlechen vorgenommen wird.

Bei der ersten Röstung der Erze werden noch Realgar, gemeiner Schwefel und Kupfervitriol gewonnen.

Die gerösteten Erze werden mit Zuschlag von Thonschiefer und Schlacken in kurzen Schachtöfen von 8 — 9 Fuss niedergeschmolzen; das Product hiervon ist: 1) Rohlech, 2) Gekrätze.

Nun wird die Entsilberung der Rohleche vorgenommen und zwar nach der Methode der Verbleiung, indem die Rohleche mit Hartwerk (siehe unten), Glätte, Herd, Villacher Frischblei und dem Gekrätze mit der Nase niedergeschmolzen werden. Die Producte sind:

- a) Abdörrstein (auch Blei- oder Kupferlech genannt),
- b) Speise,
- c) Reichblei, von welchem das Silber auf gewöhnliche Art abgetrieben wird.

Der Abdörrstein, welcher das meiste Kupfer, aber auch noch etwas Silber enthält, wird nach viermaligem Rösten mit Schlacken und Thonschiefer niedergeschmolzen und liefert α) den Kupferstein, β) das Hartwerk, welches mehr eine nur zusammengesinterte schwer schmelzbare Masse darstellt, und fast alles Silber des Abdörrsteins enthält, und daher ganz gut bei der nächsten Verbleiung wieder zugeschlagen wird.

Der Kupferstein wird nach 10 — 12maligem Rösten endlich zu Schwarzkupfer verschmolzen, welches dann auf gewöhnlichen Treibherden zu Rosetten gedeiht.

Die Speise, deren Zusammensetzung, namentlich Kupfergehalt bisher, gänzlich unbekannt war (wesshalb eine Analyse dieses Körpers besonders wünschenswerth erschien), ist selbst nicht ganz homogen, sondern zeigt drei verschiedene Schichten; die oberste hat den grössten Kupfer-, die unterste den grössten Bleigehalt. Die beigesetzte Analyse wurde mit einem Stücke aus der mittleren Schichte vorgenommen, und zwar durch Aufschliessung mittelst Chlorgas. Dasselbe enthält in 100 Theilen

| | |
|-------------------------------|--------------|
| Unlöslichen Rückstand in pCt. | 0.93 |
| Schwefel . | 1.88 |
| Antimon | 21.56 |
| Arsenik | 0.78 |
| Silber . | Spuren |
| Blei | 20.69 |
| Kupfer . | 48.10 |
| Eisen | 1.20 |
| Nickel | 0.32 |
| Wismuth . | 2.04 |
| Zusammen . | <u>97.50</u> |

Hiebei ist zu bemerken, dass das Wismuth bei einer zweiten Analyse gefunden wurde, bei der sich dafür ein kleinerer Gehalt an Blei herausstellte, wesshalb das Wismuth auch bei der folgenden Berechnung weggelassen werden musste.

Dividirt man diese gefundenen Mengen durch ihre resp. Äquivalente, so erhält man folgende relative Atomenanzahl: ($O = 100$).

$$\text{Arsenik} = 78 : 470 = 16 \text{ Atome.}$$

$$\text{Schwefel} = 188 : 200 = 94$$

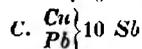
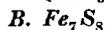
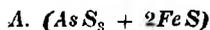
$$\text{Antimon} = 2156 : 1612 = 134$$

$$\text{Blei} = 2069 : 1294.5 = 160$$

$$\text{Kupfer} = 4810 : 396 = 1216$$

$$\text{Eisen und Nickel auf Eisen reducirt} = 150 : 350 = 43$$

Indem die Menge des Arsens als Ausgangspunct angenommen wurde, liessen sich folgende mögliche Formeln entwickeln:



nach welchen die Speise sich als ein Gemenge darstellen würde von

$$16A + 2B + 134C.$$

Für die Annahme gerade dieser Verbindungen sprechen die grosse Verwandtschaft des Arsens und des Eisens zum Schwefel, besonders wenn dem zu bildenden Schwefeleisen Gelegenheit geboten wird, sich mit dem negativen AsS_2 gleichzeitig zu vereinigen; ferner die grosse Neigung des Kupfers und Bleies mit Antimon Legirungen zu bilden, in welchen sich gewisse constante Verhältnisse der Atomzahlen wahrnehmen lassen.

Für das Vorhandensein der ersteren Verbindung spricht noch überdiess das Vorkommen mehrerer analog zusammengesetzter Körper in der Natur;

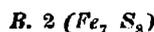
für die zweite der Umstand, dass beim Schmelzen des Eisens mit Schwefel bei hohen Temperaturen dieselbe auch künstlich dargestellt werden kann; für die dritte auch das Ergebniss, dass die obenerwähnte unterste bleireiche Schichte auch die antimonreichste ist.

Zur weiteren Begründung der Wahrscheinlichkeit der angeführten möglichen Formeln möge auch noch die Uebereinstimmung der durch die Analyse gefundenen mit den für die angenommenen Verbindungen berechneten Mengen in Procenten folgen. Demgemäss kommen auf die Verbindung



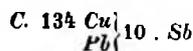
$$\left. \begin{array}{l} (16) As = 0.78 \\ (80) S = 1.60 \\ (32) Fe = 1.09 \end{array} \right\} \text{zusammen 3.47 als Gewicht der Verbindung A.}$$

| <u>Berechnet.</u> | <u>Gefunden.</u> |
|-------------------|------------------|
| 1As = 21.86 | As = 22.48 |
| 5S = 46.51 | S = 46.11 |
| 2Fe = 31.63 | Fe = 31.41 |
| 100.00 | 100.00 |



$$\left. \begin{array}{l} (14) Fe = 0.41 \\ (16) S = 0.28 \end{array} \right\} \text{zusammen 0.69}$$

| <u>Berechnet.</u> | <u>Gefunden.</u> |
|-------------------|------------------|
| 7Fe = 59.80 | Fe = 59.42 |
| 8S = 40.20 | S = 40.58 |
| 100.00 | 100.00 |



Kupfer und Blei auf Kupfer reducirt $20.69 Pb = 6.33 Cu$
zusammen also:

$$\left. \begin{array}{l} (1340) Cu = 54.43 \\ (134) Sb = 21.56 \end{array} \right\} \text{zusammen 75.90.}$$

| <u>Berechnet.</u> | <u>Gefunden.</u> |
|-------------------|------------------|
| 10Cu = 71.07 | Cu = 71.62 |
| 1Sb = 28.93 | Sb = 28.38 |
| 100.00 | 100.00 |

Leider ist bis jetzt kein Mittel aufgefunden worden, durch welches eine ganze Verbindung aus einem zusammengesetzteren Körper ausgeschieden werden könnte, wodurch man über die Gruppierung der Elemente unmittelbare Gewissheit erlangen würde; da selbe sich mit den meisten Reagentien zerlegen und, auf andere Weiso sich anordnend, ganz neue Verbindungen eingehen.

Ich machte mehrere Versuche, sowohl mit der Bleispeise, mit Fahlerzen, Kobaltspeisen, als auch mit metallischem Antimon und Arsen, in der Art, dass ich selbe mit gewöhnlichem Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium (welches nebstbei verschiedene Mengen von fünffach Schwefelammonium gelöst enthielt) digerirte, um das AsS_3 , welches in der Bleispeise vorausgesetzt war, abzutrennen. Allerdings lösten sich AsS_3 und SbS_3 , das nämliche erfolgte aber auch bei metallischem Antimon und Arsenik. Ebenso wenig führte die

Anwendung von einfach KaS zum Ziele; indem die Verwandtschaft der Sulfobasis zu AsS_3 oder SbS_3 so gross ist, dass sich ein Theil derselben zerlegt, Schwefel an metallisches Arsenik oder Antimon abgibt, Sulfosäure bildet, um sich mit denselben im Entstehungsmomente zu Salzen zu verbinden.

Führten aber gleich diese und andere noch versuchte Methoden nicht zu dem gewünschten Ziele, so zeigten sie doch den Weg zu einer, wie ich glaube neuen Aufschliessungsmethode. Bekanntlich suchte man bisher arsen- und antimonhaltige Erze dadurch für die eigentliche Analyse vorzubereiten, dass man durch Darüberleiten trockenen Chlorgases dieselbe in Chloride verwandelte. Diese Methode gewährt, richtig ausgeführt, eine grosse Genauigkeit; allein der Umstand, dass dazu eine grössere Uebung erforderlich ist, ihre Kostspieligkeit und Langwierigkeit machen eine bequemere wenn gleich minder genaue Methode wünschenswerth, wenigstens für jene Fälle, wo es sich nicht um die Entwicklung einer Formel handelt.

Diese Methode besteht darin, dass man die Arsenik- oder Antimonverbindung pulvert und mit einfach Schwefelkalium (KaS) in einem leicht verschlossenen Kolben oder in einem bedeckten Becherglase digerirt (einfach Schwefelkalium deshalb, weil man sonst zu viel Schwefel erhält). Es gelingt hiebei, den Arsenik und das Antimon vollständig von den übrigen Metallen abzutrennen, welche letztere als in KaS unlösliche Schwefelbasen in Gestalt eines pyrophorischen Pulvers von bedeutend grösserem Volumen zurückbleiben und abfiltrirt werden können. Aus dem Filtrat fällt man dann Arsenik, Antimon und Schwefel durch verdünnte Salzsäure, und trennt und bestimmt selbe nach den gewöhnlichen Methoden. Der grösste Vortheil bei dieser Methode ist der, dass hier Aufschliessung und Trennung des Arseniks und Antimons zugleich bewirkt wird, und somit durch Vermeidung des Chloridirens und Ausfällens durch Schwefelwasserstoff an Zeit sehr gewonnen wird.

Es ist klar, dass man nach dieser Methode auf die Bestimmung des Schwefels verzichten muss, da es nicht rathsam ist, denselben aus dem Verluste zu berechnen, indem sich hier die Fehler aller einzelnen Bestimmungen summiren, auch kein Massstab zur Beurtheilung der Genauigkeit der Analyse vorhanden wäre.

Wo es sich daher darum handelt, auch den Schwefelgehalt zu kennen, da wird man am kürzesten zum Ziele kommen, wenn man eine gewogene Portion des gepulverten Erzes mit Salpeter in einer etwa 8 — 10 Zoll langen auf einer Seite geschlossenen Verbrennungsröhre schmilzt, und aus dem hieraus entstandenen Gemenge die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum fällt und mit den hiebei nothwendigen Vorsichten bestimmt.
