

IX.

Silber-Extractions-Versuche.

Von A. P a t e r a,

k. k. Assistenten an der Montanlehranstalt zu Pöbbram.

Die Methoden, das Silber durch Salzlösungen aus den Erzen zu extrahiren, nehmen die Aufmerksamkeit der Hüttenleute in hohem Grade in Anspruch. Allenthalben sind Versuche über diesen hochwichtigen Gegenstand im Gange, und das völlige Gelingen dieser Operation, von der man sich mit Recht grosse Vortheile versprechen darf, scheint nicht mehr ferne zu liegen.

Ich habe bereits im Jahre 1850 zu Pöbbram versucht, aus den dortigen blendehältigen Erzen das Silber mittelst der Durchpressung einer Kochsalzlösung zu extrahiren, und die hierbei erzielten Resultate in dem I. Jahrgange dieses Jahrbuches 1850, Heft 4, Seite 573, veröffentlicht. In Folge der damals erhaltenen günstigen Resultate wurde ich von dem hohen k. k. Ministerium für Landescultur und Bergwesen mit dem Auftrage beehrt, Versuche in dieser Richtung mit den Joachimsthaler Erzen anzustellen, und dieselben in dem Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt mit Erzen von verschiedenem Silbergehalte durchzuführen.

Ich wendete zu denselben Erzquantitäten von einem bis zehn Pfund an, da bei kleineren Mengen der Schluss auf Ausführbarkeit im Grossen sehr gewagt ist, während bei Verarbeitung noch grösserer Erzpartien die leichte Uebersichtlichkeit des Processes verloren geht, und auch die Nebenarbeiten so viel Zeit und Mühe in Anspruch nehmen, dass darunter die Hauptaufgabe leidet. Bei dieser Erzmenge konnte das Rösten, Laugen und das Aufarbeiten der gewonnenen Metalle auf dieselbe Weise vorgenommen werden, wie diess im Grossen geschieht, es traten dieselben Hindernisse in den Weg, mit denen man im Grossen zu kämpfen hat, nur waren sie leichter wahrzunehmen und zu beseitigen.

Ich stehe nicht an, die Resultate meiner Versuche zu veröffentlichen, bevor sich die Methode durch Ausführung im Grossen als günstig bewährt hat, da ich glaube, dass sich von ihnen manche vortheilhafte Abänderung der bisher versuchten Extractionsmethoden und die Beseitigung mancher bei diesen stattfindenden Uebelstände erwarten lassen.

Das chlorirende Rösten wurde so vorgenommen, wie diess in allen Beschreibungen genügend auseinandergesetzt ist. Es gelang bei den Joachimsthaler Erzen meistens gut. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron entsilberte das chlorirte Erz rasch, nur in wenigen Fällen blieben die Rückstände sehr silberreich. Bei einem sehr reichen Erze von Joachimsthal, welches bei 30 Mark Silber im Centner enthielt, war diess besonders auffallend. Die Rückstände waren nach dem ersten Extrahiren noch 23 — 26-

markig. Ich versuchte es, ein nochmaliges Rösten der Rückstände zu vermeiden und übergoss dieselben mit einem starken Chlorwasser. Das schwarze Rückstandpulver wurde augenblicklich lichtgrau, es schieden sich Flocken von Chlorsilber ab, welches von unterschwefligsaurem Natron rasch gelöst wurde, so dass die Rückstände in kurzer Zeit achtlöthig waren. Weder das ursprüngliche ungeröstete Erz, noch das ohne Kochsalz geröstete Erzpulver zeigten diese Erscheinung, und das mit Kochsalz geröstete zeigte sie nicht immer. Es scheint sich unter gewissen Verhältnissen beim Rösten dieser Erze, welche auch viel metallisches Silber enthalten, durch die Einwirkung des Eisen- und Kupferchlorides auf dieses, nur Silberchlorür zu bilden, welches im Ammoniak, in Kochsalzlösung und in unterschwefligsaurem Natron unlöslich ist. Es war diese Erscheinung bei dem reichen Erze leicht zu beobachten, während dieselbe bei einem ärmeren verschwindet. Ich führe sie hier an, weil sie die oft unerklärlich hohen Rückstandshälte bei ärmeren Erzen, welche oft ohne nachweislichen Grund bei der Extraction fallen, theilweise erklären können. Beim Rösten der Joachimsthaler Erze hatte ich auch Gelegenheit, mich von dem grossen Silberabgange zu überzeugen, der bei dieser Operation stattfindet. — Um diesen Abgang zu vermeiden, werden in Joachimsthal die reicheren Erze nicht amalgamirt, sondern mit Bleierzen verschmolzen, aber auch hierbei ist ein sehr grosser Metallabgang schwer zu vermeiden. Der Silberabgang beträgt 5 bis 9 Procent von dem in Arbeit genommenen Silber, der Bleiverbrand ist nicht weniger bedeutend, und beträgt 25 bis 66 Pfund Blei per Mark ausgebrachtes Silber. Ich versuchte es, eine Methode aufzufinden, um beim Ausbringen des Silbers aus diesen Erzen das Rösten möglichst zu vermeiden, und die Resultate lassen hoffen, dass diess gelingen werde. Das Mineral, dem die Joachimsthaler Erze ihren Silberreichtum verdanken, ist das Rothgiltigerz $\text{Ag}^3 \text{As}$. Beim Rösten dieser Erze wird das Schwefelarsen in Arsensäure verwandelt, welche sich mit den vorhandenen Basen zu arsensauren Salzen verbindet. Diese werden bei höherer Temperatur zerlegt. Die Arsensäure wird durch die Einwirkung der desoxydirenden Gase reducirt und entweicht als arsenige Säure, ein Theil geht als Chlorarsen und ein Theil vielleicht als Arsenmetall fort. Welche von diesen Verbindungen eigentlich das Silber mit sich nimmt, ist schwer zu bestimmen, dass jedoch auf diese Weise viel von diesem Metalle entführt wird, ist Thatsache. Es wäre somit die erste Aufgabe, das Arsen auf eine dem Silber unschädliche Weise wegzuschaffen.

Es ist bekannt, dass Schwefelarsen in kaustischen und Schwefelalkalien löslich ist, es wird auch in der Analyse durch dieselben von den übrigen Schwefelmetallen getrennt. Ebenso ist es bekannt, dass sich aus dem Rothgiltigerze das Schwefelarsen durch kaustische Alkalien abscheiden lasse. Ich versuchte es auf Anrathen des Herrn Sectionsrathes W. Haidinger, dieses Verfahren auf die reichen Joachimsthaler Erze anzuwenden,

und der Erfolg war ein günstiger. Ein Pfund Erz, von einem Gehalte von beinahe 30 Mark Silber per Centner, wurde bei einer mässigen Temperatur im Sandbade mit einer Lösung von Schwefelnatrium behandelt. Das grau-grüne Erz wurde in kurzer Zeit schwarz und veränderte sein Aussehen vollkommen. Die ursprünglich gelbe Schwefelnatrium-Lösung wurde klar und farblos und enthielt beinahe den ganzen Arsengehalt des Erzes aufgelöst. Das Arsen war nicht als Schwefelarsen, sondern im oxydirten Zustande in der Lösung, die kein Schwefelnatrium mehr enthielt, sondern grösstentheils in unterschwefligsaures Natron übergegangen war. Durch Schwefelwasserstoff fiel das Schwefelarsen mit der ihm eigenthümlichen gelben Farbe, und die davon getrennte Lauge löste nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs Chlorsilber vollständig auf. Das geschwärzte Erzpulver gab vor dem Löthrohre nur schwache Arsen-Reaction. Ich versuchte es nun, dasselbe auch auf nassem Wege zu chloriren, um es zur Extraction vorzubereiten. Karsten bespricht in dem der k. Akademie der Wissenschaften in Berlin vorgelegten Berichte über die Amalgamation, 1828, p. 15, Versuche, die er anstellte, das Schwefelsilber auf nassem Wege in Chlorsilber zu verwandeln. Er bediente sich des Kupferchlorids, welches einen Theil des Chlors an das Silber abgibt und sich in Chlorür verwandelt. Die Versuche wurden in Freiberg auch im Grossen angestellt, doch wurden sie bald wieder eingestellt.

Bei den mit Schwefelnatrium behandelten Erzen hat man es mit dem sehr fein vertheilten aus dem Rothgiltigerze abgeschiedenen Schwefelsilber zu thun, und diesem Umstande ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, dass die Versuche, die ich machte, von gutem Erfolge begleitet waren. Das Erz wurde nach der Behandlung mit Schwefelnatrium mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Kochsalz bei mässiger Temperatur durch mehrere Stunden digerirt, die grüne Lösung wurde entfärbt, ein Zeichen, dass das Kupferchlorid in Chlorür verwandelt war. Die farblose Lösung wurde abgossen, das Erz gewaschen und mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron ausgelaugt. Der Rückstand nach dem ersten Auslaugen hielt nur mehr 4 Mark Silber im Centner. Durch Wiederholung der Operation würde der Halt noch bedeutend geringer werden. Es ist gewiss, dass schon viel gewonnen ist, wenn man $\frac{7}{8}$ von dem im Erze enthaltenen Silber ohne allem Verluste ausbringt, wie diess in dem vorliegenden Falle wirklich geschah; ist der Verlust bei dem letzten Achttheile auch so gross wie gewöhnlich, so erscheint er doch auf die ganze Silbermenge repartirt sehr unbedeutend.

Die Kosten der Manipulation können voraussichtlich den dadurch erreichten Metallgewinn bei weitem nicht erreichen. Ich machte den Versuch nur mit den reichen Erzen, ob sich bei den ärmeren die Kosten auch durch den Metallgewinn decken lassen, wäre durch Versuche zu ermitteln, obwohl daran kaum zu zweifeln ist, wenn man bedenkt, wie viel an Silber, Blei, Brennmaterial und Fuhrlohnen für die Bleierze erspart wird.

Beim Auslaugen des chlorirten Silbererzes mit heisser concentrirter Kochsalzlösung hat man mit vielen Uebelständen zu kämpfen. Das Kochen der Lauge ist selbst eine grosse Last. Das Kochsalz krystallisirt durch die hölzernen Gefässe und macht dieselben undicht und laugelässig. Durch die ungleiche Erwärmung der Extractions-Bottiche und die dabei stattfindende ungleiche Ausdehnung bersten die Reife derselben. Endlich verliert die Kochsalzlauge ihre Lösefähigkeit für Chlorsilber in dem Maasse, in dem sie durch fremde Salze verunreinigt wird. Der Luft ausgesetzt, setzt die Lauge basische Salze ab, welche die Filtrirvorrichtungen verstopfen und theilweise den Gang der Manipulation hemmen. Man hat zwar diese Störungen durch verschiedene Mittel zu beseitigen gesucht, doch sind sie dadurch nur für kurze Zeit aus dem Wege geräumt und mit jeder Circulation der Lauge kehren auch wieder dieselben Gebrechen zurück. Ich versuchte es, anstatt der concentrirten heissen Kochsalzlösung eine verdünnte kalte Lösung von unterschwefligsaurem Natron anzuwenden, und die Versuche gelangen so gut, dass kaum ein Zweifel an der Verwendbarkeit dieses Salzes bei der Extraction des Silbers im Grossen übrig bleibt.

Das unterschwefligsaure Natron wurde von John Perig in Swansea 1848 zur Silber-Extraction vorgeschlagen. Das Lösungsvermögen desselben für Chlorsilber ist so gross, dass ein Theil Chlorsilber nur zwei Theile unterschwefligsaures Natron braucht, während dieselbe Menge Chlorsilber beiläufig 60 Theile Kochsalz erfordert. Von unterschwefligsaurem Natron ist nur eine höchst verdünnte Lösung nöthig, während die Kochsalzlauge concentrirt sein muss. Der Preis des unterschwefligsauren Natrons war bis jetzt ein übertrieben hoher, da es nie im Grossen dargestellt wurde. Bedenkt man aber, dass dasselbe aus Schwefelnatrium durch Hineinleiten von schwefliger Säure dargestellt wird, wo die Preise des Glaubersalzes zur Erzeugung des Schwefelnatriums und der Schwefelsäure zur Erzeugung der schwefligen Säure so billig sind, erwägt man, dass eine Lösung von Schwefelnatrium der Luft ausgesetzt sich grösstentheils in unterschwefligsaures Natron verwandelt, was, wenn die Lösung verdünnt war, in wenigen Tagen erfolgt, so erkennt man leicht, dass die Anwendung des unterschwefligsauren Natrons billiger kommen wird als die des Kochsalzes. Ich wendete zum Auslaugen eine Lösung von einem Gewichtstheile dieses Salzes in hundert Gewichtstheilen Wasser an. Bei Anwendung einer concentrirteren Lösung wurde das gewonnene Silber sehr unrein, da sich viele von den anwesenden Metalloxyden mit dem Chlorsilber auflösten. Ueberhaupt ist die zuerst durchgehende Lauge am reichsten, dieselbe wird immer ärmer an Silber und reicher an fremden Metallen, so dass das zuletzt gewonnene Silber nur einen sehr geringen Feinhalt hat. Es wäre daher vielleicht vortheilhaft, die erste Lauge von der übrigen silberärmeren zu trennen und für sich zu verarbeiten.

Ein wesentlicher Vortheil lässt sich bei dem Auslaugen, sowohl beim Gebrauche des Kochsalzes als auch beim unterschwefligsauren Natron, von der Anwendung eines höheren Druckes beim Filtriren erwarten. Der Apparat, dessen ich mich hierzu bediente, besteht aus einem hölzernen, mit eisernen Schraubreifen versehenen Gefässe, auf welches der ebenfalls mit Eisen beschlagene Deckel mittelst eines Bügels aufgeschraubt werden kann, als Liederung dient ein Ring von Kautschuk. In eine im Deckel angebrachte Oeffnung passt die Pipe des Einfallrohres, dessen unterer Theil der Bequemlichkeit halber ebenfalls aus Kautschuk besteht. Das Einfallrohr ist 8 Schuh lang und ist am oberen Ende mit einem Trichter versehen, um die Lauge bequem aufgiessen zu können. In dem hölzernen Gefässe befindet sich die Filtrirvorrichtung, die aus einer hölzernen durchlöcherten Scheibe und darüber gespannter grober Leinwand besteht. Auf dieses Filtrum wird das geröstete Erz gegeben, welches wieder mit einer hölzernen mit Leinwand überzogenen Scheibe bedeckt wird, damit der Laugestrahle nicht das Erz aufwühle. Am Boden des Gefässes ist die Abflusspipe angebracht. Der Druck der Flüssigkeitssäule von 8 Schuh macht das Kochen der Kochsalzlauge entbehrlich, und die Operation geht weit rascher als das gewöhnliche Filtriren.

Um mich von dem Nutzen der Anwendung des hohen Druckes beim Auslaugen mit Salzlösungen zu überzeugen, machte ich folgende Versuche. Ich nahm eine grössere Partie gerösteten Erzes von einem Silbergehalte von $9\frac{1}{2}$ Loth per Centner, brachte gleiche Gewichtsmengen davon ($1\frac{1}{2}$ Pfund) in gläserne Cylinder, welche unten in einen Trichter endeten. Die Cylinder hatten gleiche Dimensionen, so dass die Erzscheibe in allen gleich gross war. Ich presste nun durch die erste Partie eine verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Natron, unter dem Drucke einer Flüssigkeitssäule von 8 Schuh, durch die zweite filtrirte ich eine gleiche Lösung ohne hohen Druck, durch die dritte filtrirte ich eine heisse concentrirte Kochsalzlösung, durch die vierte presste ich eine kalte concentrirte Kochsalzlösung, endlich durch die fünfte filtrirte ich eine kalte concentrirte Kochsalzlösung ohne höheren Druck. Das bei jedem Versuche zuerst Ab laufende wurde in einer Flasche von bekanntem Inhalte¹⁾ aufgefangen, wobei die Zeit, welche zum Füllen der Flasche nöthig war, bemerkt wurde. Die durchgelaufenen Lösungen wurden mit Schwefelnatrium versetzt, das gefüllte Schwefelsilber abfiltrirt und cupellirt. Die bei 1 und 2 erhaltenen Körner differirten im Gewichte beinahe gar nicht, ebenso wenig differirten die bei 3, 4 und 5 erhaltenen.

Die Resultate waren folgende:

1) Die Flasche war in 2 Minuten gefüllt, das Silberkorn wog 3 Probir-Pfunde; 2) die Flasche war in 30 Minuten gefüllt, das Silberkorn wog

¹⁾ Die Flasche fassle gerade 1 Pfund Wasser.

3 Probir-Pfunde; 3) die Flasche war in 30 Minuten gefüllt, das Silberkorn wog 2.75 Probir-Pfunde; 4) die Flasche war in 2½ Minuten gefüllt, das Silberkorn wog 2.75 Probir-Pfunde; 5) die Flasche war in 45 Minuten gefüllt, das Silberkorn wog 2.75 Probir-Pfunde.

Man kann hieraus ersehen, dass sich eine bedeutende Zeitersparung von der Anwendung des Druckes erwarten lässt.

Fällt man das Silber aus der Lauge von unterschwefligsaurem Natron mit metallischem Kupfer, so wird sowohl die Lauge als auch das gefällte Silber durch Kupfer verunreinigt. Die Lauge wird auch dadurch teilweise zersetzt, und fällt man das gelöste Kupfer wieder durch Eisen, so würde die Lauge in kurzer Zeit völlig unbrauchbar sein. Ich bediente mich daher zur Fällung Anfangs des Schwefelwasserstoffgases, und da diess viele Unbequemlichkeiten hatte, des Schwefelnatriums. Das Schwefelnatrium, durch Reduction des schwefelsauren Natrons mit Kohle erhalten, eignet sich vorzüglich hierzu, es ist leicht dargestellt und sehr bequem anzuwenden. Die Schwefelmetalle setzen sich schnell zu Boden, die Lauge wird vollkommen gereinigt, und da das unterschwefligsaure Natron ein Zersetzungsproduct des Schwefelnatriums ist, so wird die Lauge bei jeder Fällung erneuert. Hat man nicht einen gar zu grossen Ueberschuss des Fällungsmittels angewandt, so kann die Lauge beinahe augenblicklich wieder zur Extraction verwendet werden. Ich benützte dieselbe Lauge beinahe ein halbes Jahr hindurch, sie wurde in dieser Zeit wohl zehnmal mit Metallen angereichert und durch Schwefelnatrium wieder gereinigt, ohne dass eine Zersetzung oder Abnahme an Lösefähigkeit bemerkbar wurde. Die gefällten Schwefelmetalle enthalten bei 60 Procent Silber, und geben durch einfaches Schmelzen mit Eisengranalien und Umrühren der geschmolzenen Masse mit einer glühenden Eisenstange ein Silber von einem Feinhalte von 15 Loth 5 Gran per Mark. Der beim Schmelzen der Schwefelmetalle mit Eisen fallende Stein ist silberhältig und wird zur Extraction zurückgegeben.

Es dürfte die Fällung mittelst Schwefelnatrium auch bei Anwendung des Kochsalzes vortheilhaft sein, nur muss jedenfalls das geröstete Erz vor Anwendung eines Salzes mit Wasser ausgelaugt werden, um die Salzlösung so rein als möglich von den übrigen Metallen zu erhalten. Hier eignet sich wieder besonders die Anwendung eines höheren Druckes, da sich hierdurch auch viele basische Salze, Chlorblei etc., grossentheils entfernen lassen.

Die Rückstände, die ich bei den Versuchen mit den Joachimsthaler Erzen erhielt, enthielten weniger Silber, als die bei der Amalgamation dieser Erze fallenden Rückstände ($\frac{3}{4}$ — 1 Loth). Meine Rückstände hatten nach dem ersten Auslaugen wohl noch einen Silberhalt von 1 — 1½ Loth per Centner, aber ihre Menge betrug nur 50 — 60 Procent von dem in Arbeit genommenen Erze, während die Amalgamirückstände 75 — 90 Procent und häufig noch mehr betragen. Bei der Extraction ist es vortheilhaft, die beim Rösten gebildeten Vitriole durch Auswaschen mit Wasser

zu entfernen, während bei der Amalgamation diese Salze den Process befördern, im Amalgamirfasse durch das Eisen in basische Salze verwandelt werden, und so das Haufwerk der Rückstände vermehren.

Die bisherigen Versuche, die Rückstände weiter zu entsilbern, gaben keine günstigen Resultate. Ich versuchte es durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalk mit einem Zusatze von Salzsäure, das rückständige Silber zu chloriren, aber es löste sich so Vieles von den übrigen Oxyden, dass die ursprünglich 1½ löthigen Rückstände nun 2löthig waren, obwohl sich Silber aufgelöst hatte. Ein nochmaliges Rösten mit Kochsalz und Kupfervitriol gab auch keine besseren Resultate. Es herrschen über den Zustand des Silbers, in dem sich dasselbe in den Rückständen befindet, verschiedene Ansichten; es ist jedoch schwierig, die eine oder die andere zu beweisen. Mir ist es am wahrscheinlichsten, dass vorzüglich bei der Extraction eine höchst mögliche Zerkleinerung der Erze von grösster Wichtigkeit sei, denn bei kleineren Quantitäten, die ich durch Beuteln durch Leinwand so fein als möglich pulverte, gelang es, den Halt der Rückstände bedeutend weiter herab zu bringen.

So weit, wie im Vorstehenden auseinandergesetzt wurde, gingen meine bisherigen Versuche; sollte es mir gestattet werden, das hier mitgetheilte Verfahren auch im Grossen zu versuchen, so werde ich seiner Zeit auch die hierbei gemachten Erfahrungen zur allgemeinen Kenntniss zu bringen mir die Ehre geben.

X.

Das Thal von Buchberg.

Von Joh. C ž j ž e k.

Mitgetheilt in der Sitzung der k. k. geologischen Reichsanstalt am 25 Februar 1851.

Das Thal von Buchberg liegt am Fusse des Schneeberges. Von Buchberg und Sirning, den zwei grössten Ortschaften dieses Thales, genießt man die ausnehmend schöne Ansicht des Schneeberges. Im Vordergrunde die weite nur durch kleine Hügeln unterbrochene Ebene, bebaut mit Feldern und grünen Wiesen, zwischen welchen mehrere Ortschaften zerstreut liegen, bietet einen malerischen Gegensatz zu dem an der Westseite des Thales sich steil erhebenden Schneeberge, dessen Felswände bis in die Tiefe herabreichen. Die höchsten Häuser von Buchberg liegen 1700 Fuss über dem Meere, die Ebene des Thales buchtet sich in mehrere Nebenthäler ein und steigt bis zur Meereshöhe von 2000 Fuss an, während die Spitze des Schneeberges auf 6566 und jene des Kaisersteins auf 6517 Fuss sich erhebt. Die von der Spitze des letzteren herabreichenden Felswände sind über 3000 Fuss ganz entblösst, nur in der Tiefe lehnen sich noch einige waldbewachsene Hügeln und die mächtigen lockeren Schutthalden an sie an.

Im Süden begränzen das Thal die östlichen Ausläufer des Schneeberges, alle von bedeutend geringerer Höhe als er, nur der Hengstberg und