

Ueber
den Saigerhüttenprozefs.

Von
H^{rn.} KARSTEN.



[Gelesen in der Akademie der Wissenschaften am 19. Februar 1824.]

Schon seit einigen Jahrhunderten wird der Saigerhüttenprozefs, mit unwesentlichen Abänderungen, fast eben so ausgeübt, wie Agrikola, Erker und Löhneys ihn beschreiben. So einfach die Saigerarbeit erscheint, so mögte sie doch zu den schwierigsten und in ihren Gründen am wenigsten erkannten metallurgischen Operationen zu zählen seyn, und kaum ist es zu glauben, dafs sie einem anderen Umstande als dem Zufall ihre Entstehung verdankt. Die Geschichte des Saigerhüttenbetriebes vor Agrikola's Zeit kennen wir nicht und daher läfst sich auch nicht mehr ausmitteln, welche Vervollkommnungen und Verbesserungen dieser Prozefs nach und nach erhalten haben mag, bis ihm der Grad von Vollkommenheit zu Theil ward, in welchem wir ihn in der Mitte des sechzehnten Jahrhunderts erblicken.

Der Zweck der Saigerhüttenarbeit ist die Trennung des Silbers von dem silberhaltigen Kupfer, vermittelt des Bleies. Man erreicht ihn dadurch, dafs man das Kupfer mit einer angemessenen Menge Blei verbindet und die entstandene Verbindung auf eine eigenthümliche Weise wieder aufhebt. Das Silber trennt sich dabei vom Kupfer, indem es sich mit dem Blei vereinigt, in dessen Verbindung es im flüssigen Zustande, bei einem gewissen Temperaturgrade, das alsdann noch starr bleibende Kupfer verläfst. Es liegt also diesem Prozefs eigentlich die Absicht zum Grunde, den Silbergehalt des Kupfers mit Blei in Verbindung zu bringen, weil diese Metallmischung sich durch einen einfachen, aber sehr sinnreichen Oxydationsprozefs, der unter dem Namen der

Treibarbeit bekannt ist, leicht aufheben und auf diese Weise das Silber rein darstellen läßt, welches in Vereinigung mit dem ungleich strengflüssigeren und weniger oxydablen Kupfer nicht geschehen konnte.

Sehr einfach würde der Saigerprozess seyn, wenn die Verbindung von Blei und Kupfer, in einer Temperatur, welche zum Flüssigwerden des Kupfers noch nicht hinreicht, vollständig wieder aufgehoben werden könnte. Die Trennung beider Metalle ist aber nur bis zu einem gewissen Verhältniß durch die Saigerung zu bewirken. Einen Theil des in dem abgessaigerten Metallgemisch, oder in dem Kiehnstock zurückgebliebenem silberhaltigen Bleies, sucht man durch starkes Glühen, unter Zutritt von atmosphärischer Luft, oder durch die sogenannte Darrarbeit zu gewinnen. Ein anderer Theil läßt sich aber auch auf diese Weise aus dem Kiehnstock nicht abscheiden, sondern der Bleigehalt des abgedarrten Kiehnstocks, oder des Darrlings, muß durch Einschmelzen des bleihaltigen Kupfers vor dem Gebläse, oder durch das sogenannte Gaarmachen, entfernt werden.

Die Entsilberung des Kupfers wird folglich durch die Operationen des Frischens, des Saigerns, des Darrens, des Treibens und des Gaarmachens verrichtet. Bei einer jeden dieser Operationen fallen Zwischenprodukte verschiedener Art, welche unter dem Namen der Dörner oder Krätzen bekannt sind. Durch sie wird der Saigerhüttenprozess sehr verwickelt und kostbar und seine Ausführbarkeit in ökonomischer Rücksicht zum großen Theil von ihrer zweckmäßigen Benutzung abhängig.

Die Verwandtschaft des Bleies zum Silber scheint, wenn das Resultat des Prozesses das Anhalten zur Beurtheilung geben soll, — und das ist es ja, welches bei allen Verwandtschaftserfolgen zum Grunde gelegt wird, — so bedeutend größer zu seyn, als die des Kupfers zum Silber, daß die letztere fast als verschwindend erscheint. Der Rückhalt an Silber im Kupfer steht daher auch beinahe im Verhältniß zu der Menge Blei, welche nach dem Darren mit dem Kupfer verbunden bleibt. Sehr silberreiches Kupfer läßt sich deshalb durch eine einmalige Saigerung nicht entsilbern, vorzüglich weil das Verhältniß des Bleies zum Kupfer beim Frischen, aus technischen und ökonomischen Gründen, nicht über eine gewisse Gränze hinaus vergrößert werden darf.

Die theoretischen Gründe worauf der Saigerhüttenprozefs beruht, werden sich bei der Betrachtung der einzelnen Arbeiten, durch welche die Silberscheidung bewirkt wird, besser übersehen lassen.

1. Das Frischen. So heifst die Operation, durch welche die Verbindung des silberhaltigen Kupfers mit Blei bezweckt, und welche in der Regel in einem gewöhnlichen Krummofen verrichtet wird. Dem durch dieses Schmelzen erhaltenen Metallgemisch giebt man die Gestalt von Scheiben, deren Form und Gröfse nicht so gleichgültig sind, als es scheinen könnte. Nur durch die Scheibenform der Frischstücke läfst sich, ohne grofse Schwierigkeit, eine so vollständige Aussonderung des silberhaltigen Bleies durch die Saigerung bewirken, als es die Natur dieses Prozesses überhaupt zulässig macht. Aber wichtiger noch, als Gestalt und Gröfse der Frischstücken, ist das Verhältnifs des Bleies zum Kupfer. Je geringer dieses seyn kann, mit desto gröfserem Vortheil würde der Saigerhüttenprozefs, unter übrigens gleichen Umständen, ausgeübt werden, weil sich mit dem vergrößerten Verhältnifs des Bleies auch die Menge der Zwischenprodukte bei den verschiedenen Arbeiten vermehren mufs. Die möglichst reine Abscheidung des Silbers fordert dagegen die möglichste Vergrößerung des Verhältnisses des Bleies zum Kupfer, weil der Rückhalt an Silber mit dem in den Darrlingen zurückbleibenden Blei im Verhältnifs steht. Das Beschickungsverhältnifs beider Metalle würde daher, diesen beiden Rücksichten gemäfs, für jeden einzelnen Fall gewählt werden müssen, wenn nicht ein anderer Umstand hinzuträte, welcher jenes Verhältnifs noch näher bestimmte. Eine wenigstens hundertjährige Erfahrung hat nämlich gelehrt, dafs die Saigerung am besten von statten geht, wenn Kupfer und Blei in den Frischstücken in dem Verhältnifs von 3 zu 10, oder auch von 3 zu 11 vorhanden sind, und dafs bei einem bedeutend gröfseren Verhältnifs des Bleies, zu leicht ein Flüssigwerden der Frischstücken herbeigeführt, und bei einem bedeutend geringeren Verhältnifs, wegen der gleich anfänglich erforderlichen grofsen Hitze, ebenfalls eine Schmelzung der Frischstücken veranlafst werden würde. Obgleich der Erfolg in beiden Fällen, wenigstens bis zu einer gewissen Gränze beider Verhältnisse, keinen chemischen Grund hat; so bleibt es doch merkwürdig, dafs eine so alte Er-

fahrung schon das Verhältniß von 3 zu 10 als das beste kennen gelehrt hat, indem dasselbe ziemlich genau mit den chemischen Mischungsgewichten des Kupfers und des Bleies übereinstimmt.

Von welcher Art ist aber die Verbindung, welche durch das Zusammenschmelzen von Kupfer und Blei, in dem Verhältniß von 3 zu 10 oder zu 11 erhalten wird? So lange sie sich im geschmolzenen oder flüssigen Zustande befindet, muß sie wegen ihrer völligen Gleichartigkeit als eine vollkommene chemische Vereinigung beider Metalle angesehen werden. Erkalte sie schnell, wie dies im Stichheerd immer der Fall ist, indem man die Erstarrung des Frischstücks durch Begießen mit Wasser zu befördern sucht, so bleibt die Gleichartigkeit der Masse bei. Wird die Erstarrung, unter Zutritt der atmosphärischen Luft absichtlich verzögert, so tritt eine Ungleichartigkeit der Mischung ein, indem sich die Oberfläche bald mit einer Kupferoxydul haltenden und immer stärker werdenden Lage von Bleioxyd bedeckt, ein Erfolg, welcher später durch die Erscheinungen beim Gaarmachen seine Erklärung finden wird. Durch ein höchst langsames Erkalten der geschmolzenen Masse in bedeckten Tiegeln, scheint zwar wirklich eine weichere, bleihaltigere Verbindung, welche die untere Schicht bildet, und eine härtere, kupferhaltigere, die den oberen Theil des Regulus ausmacht, gebildet zu werden; aber das langsame Erstarren der flüssigen Masse allein, ist, bei dem Verhältniß des Bleies zum Kupfer, wie es in den Saigerstücken statt findet, noch nicht genügend, die Verbindungen nach bestimmten Mischungsverhältnissen vollständig auszubilden, weil das Verhältniß des Bleies zu groß ist, als daß sich die Kohäsionskraft des nach bestimmten Mischungsgewichten strebenden Gemisches aus Kupfer und Blei, kräftig äußern könnte. Es scheint hier dasselbe Verhalten statt zu finden, welches das d'Arcetsche Metallgemisch aus Kupfer und Zinn befolgt.

2. Das Saigern. Was durch langsames Erstarren eines Metallgemisches, woraus das zu saigernde Frischstück zusammengesetzt ist, nur höchst unvollkommen bewirkt werden konnte, wird ungleich vollständiger erreicht, wenn das Frischstück, — wie es beim Saigern der Fall ist, — einer Glühhitze ausgesetzt wird, welche die Kupferschmelz-

hitze noch nicht erreicht. Ob die leichtflüssige Verbindung, welche sich durch die Operation des Saigerns von dem auf den Saigerscharten zurück bleibenden strengflüssigeren Metallgemisch trennt, reines Blei, oder ob sie eine, nach bestimmten und unveränderlichen Mischungsgewichten zusammengesetzte Verbindung von vielem Blei mit wenig Kupfer ist, ändert in der Erklärung der Erscheinungen welche beim Saigern vorgehen, nichts ab. Immer sehen wir in einem homogenen Metallgemisch, durch das Glühen, zwei Verbindungen sich ausbilden, von denen die eine ungleich strengflüssiger ist als die andere, so dafs sie durch diese Eigenschaft zugleich Veranlassung zur Trennung geben. Die Möglichkeit der Trennung setzt aber eine Veränderung in den Mischungsverhältnissen voraus; die Abscheidung des Bleies, oder vielmehr des kupferhaltenden Bleies, ist also nicht das Wesentliche des Prozesses, sondern ein denselben begleitender und in den Eigenschaften der gebildeten Mischungen begründeter Erfolg desselben. Dafs er wirklich in der angegebenen Art eintritt, davon kann man sich eine genügende Ueberzeugung verschaffen, wenn man ein, aus drei Theilen Kupfer und zehn Theilen Blei bestehendes Metallgemisch, in einer eisernen Form zu einem Zain ausgiefst und schnell zur Erstarrung bringt. Das Gemisch ist vollkommen gleichartig und stellt eine chemische Verbindung beider Metalle dar. Wird dieser Zain sorgfältig in einer anhaltenden Glühhitze erhalten, welche noch nicht zureichend ist um das Gemisch zum Schmelzen zu bringen, so ist der Erfolg des Glühens höchst verschieden, je nachdem der glühende Zain plötzlich oder langsam erkaltet. Beim langsamen Abkühlen an der Luft, behält er auf der Bruchfläche dasselbe homogene Ansehen, welches er vor dem Glühen besafs. Beim plötzlichen Erkalten (durch Ablöschen im Wasser) zeigen sich auf der Bruchfläche ganz bestimmt zwei verschiedene Metallmischungen, welche sich an der rothen und an der grauen Farbe sehr deutlich unterscheiden lassen. Die Glühhitze hatte also eine Trennung bewirkt, welche bei der langsamen Abkühlung wieder aufgehoben ward. Diese Trennung tritt folglich vor dem Flüssigwerden der Mischung ein und sie würde sogar verhindert werden, sobald das Gemisch den Zustand der Flüssigkeit erlangt, wenn nicht durch eine besondere Vorrichtung die im flüssigen Zustande sich

trennende leichtflüssigere Verbindung, von der strengflüssigeren Metallmischung entfernt würde.

Das Resultat der Saigerung sind die sogenannten Werke, nämlich silberhaltiges Blei, welches sich im flüssigen Zustande abgeschieden hat, und die unter dem Namen des Kiehnstocks bekannte Verbindung von Kupfer und Blei, welche sich durch Glühen nicht weiter trennen läßt und im starren Zustande auf dem Saigerherde zurück bleibt. Die Zusammensetzung der Werke und Kiehnstöcke würde daher über den Erfolg des Saigerprozesses Aufschluß geben müssen. Von den bei einer und derselben Saigerung niedergeschmolzenen Werken wurden in sieben verschiedenen Perioden, nämlich zu Anfange und zu Ende des Prozesses, und außerdem etwa von dreißig zu dreißig Minuten, mit großer Sorgfalt Schöpfproben genommen, in denen ein ziemlich gleich bleibendes Verhältniß des Kupfers zum Blei gefunden ward ⁽¹⁾. Dies Verhältniß würde am meisten mit einer Verbindung aus zwölf Mischungsgewichten Blei und einem Mischungsgewicht Kupfer übereinstimmen, einer Verbindung, deren Vorhandenseyn gerade nicht sehr große Wahrscheinlichkeit für sich hat und daher aus dem Erfolg dieser Untersuchungen nicht mit Zuverlässigkeit angenommen werden darf. Auch der Silbergehalt der Werke zeigte keine bedeutende Verschiedenheit ⁽²⁾. Beide Erfolge beweisen aber wenigstens, daß die Scheidung der Metallgemische bei der Saigerung, vom Anfange bis zu Ende derselben, nach einem

(1) Die Zusammensetzung der Werke geht aus folgender Zusammenstellung hervor, in welcher No. 1 die zu Anfange, und No. 7 die zu Ende der Saigerung gefallen Werke bezeichnen

	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.	No. 6.	No. 7.
Blei.....	97, 8	97, 9	97, 3	97, 6	97, 1	97, 5	97, 3.
Kupfer...	2, 2	2, 1	2, 7	2, 3	2, 8	2, 5	2, 7.

(2) Der Silbergehalt (nach Lothen in 200 Pf. Werken) war folgender:

	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.	No. 6.	No. 7.
	10, 5	10, 5	10, 75	10, 75	10, 75	10, 8	10, 8.

und demselben Gesetz statt findet, und dafs schwerlich eine mechanisch wirkende Kraft diese Scheidung hervorbringt.

Die Zusammensetzung der Kiehnstöcke sollte freilich, wenn die Saigerung vollständig erfolgt ist, von der Art seyn, dafs sich daraus das bestimmte Mischungsverhältnifs, nach welchem beide Metalle bei der Saigerung streben, erkennen liefse. Es leuchtet aber ein, dafs es schwerlich gelingen kann, dies Mischungsverhältnifs mit völliger Zuverlässigkeit aufzufinden, weil der Saigerprozefs in jedem Augenblick unterbrochen werden kann und weil diese Unterbrechung in der Ausübung wirklich statt findet, indem die Trennung der letzten Antheile Werke eine sehr grofse Hitze erfordert, bei welcher man den ganzen Kiehnstock in Fluss zu bringen, und die Werke durch einen zu grofsen Kupfergehalt zu verunreinigen fürchtet. Dies ist der Grund warum in den von mir untersuchten Kiehnstöcken, der Kupfergehalt von 67, 1 bis 75, 4 und der Bleigehalt von 32, 9 bis 24, 6 differirend gefunden ward. Dafs sich bei so abweichenden Verhältnissen kein bestimmtes Mischungsverhältnifs durch Vergleichung der Analysen ausmitteln läfst, bedarf keiner Erwähnung; aber es ist klar, dafs sich der Kiehnstock dem gesuchten bestimmten Mischungsverhältnifs am meisten nähert, in welchem das Verhältnifs des Bleies das kleinste ist. Wäre es erlaubt, auf einer Vermuthung eine zweite zu begründen, so würde man die wahre Zusammensetzung eines ganz vollkommen abgasaigerten Kiehnstocks aus zwölf Mischungsgewichten Kupfer und einem Mischungsgewicht Blei anzunehmen haben. Ein so zusammengesetzter Kiehnstock müfste 21, 43 Prozent Blei enthalten, so dafs sich das Frischstück bei der Saigerung in zwei Verbindungen zerlegte, von denen die eine aus 12 M. G. Blei und 1 M. G. Kupfer, und die zweite aus 12 M. G. Kupfer und 1 M. G. Blei bestände. Ein solcher Erfolg würde zugleich einen schönen Aufschluß darüber geben, warum nach uralter Erfahrung, die Saigerung am besten von statten geht, wenn die Frischstücke aus 1 M. G. Blei und 1 M. G. Kupfer zusammengesetzt sind.

Wenn die abgasaigerten Kiehnstöcke im glühenden Zustande mit Wasser begossen werden, lassen sie, bei einem gewissen Grade der Temperatur, aber nicht wenn sie noch zu heiß oder schon zu kalt sind, aber-

mals Werke fallen, so dafs es scheint als ob die Saigerung von Neuem wieder beginnen wollte. Diese Erscheinung ist ganz dazu geeignet, über den Vorgang beim Saigerprozefs mehr Licht zu verbreiten. In der zu grofsen Hitze hat sich nämlich eine allgemeine Verbindung von Kupfer und Blei gebildet, welche durch das plötzliche Ablöschen mit Wasser zum Erstarren gebracht wird. Durch die allmälige Abnahme der Temperatur konnten sich die bestimmten Verbindungen schon wieder ausbilden, und wenn der Kiehnstock in diesem Zustande mit Wasser begossen wird, mufste die leichtflüssigere Verbindung, beim plötzlichen Zusammenziehen der erkaltenden strengflüssigeren Mischung, mechanisch ausgepresst werden; eine Wirkung die man deutlich eintreten sieht, wenn man den Vorgang genau beobachtet, indem die Bleikörner recht eigentlich tropfenweise ausschwitzen. Warum dies Ausschwitzen von Werken nicht statt findet, wenn der Kiehnstock schon zu sehr abgekühlt ist, bedarf der Erklärung nicht; wohl aber mufs es bemerkt werden, dafs ein solcher Kiehnstock beim neuen Glühen abermals wieder Werke fallen läfst, welche sich beim langsamen Abkühlen gebildet hatten und durch die allmälige erfolgte Erstarrung nicht ausgepresst wurden, sondern sich gleichförmig in der ganzen Masse des Kiehnstocks verbreiteten. Die Werke welche beim Begiefsen der glühenden Kiehnstöcke mit Wasser ausgepresst werden, enthalten 2,9 Prozent Kupfer und sind also etwas kupferhaltiger als die reinen Saigerwerke; indefs kann dieser unbedeutend gröfsere Gehalt auch zufällig seyn. Dies ist um so wahrscheinlicher, als in den Werken, welche beim abermaligen Erhitzen der abgesaigerten Kiehnstöcke erhalten werden, bei der Untersuchung ebenfalls nur ein Kupfergehalt von 2,39 Prozent gefunden ward.

Diese Erscheinungen geben aber auch zugleich darüber einen Aufschluß, warum es nicht möglich ist, die Frischstücke vollständig zu saigern, d. h. zu dem bestimmten Mischungsverhältnifs des Kupfers und Bleies in den Kiehnstöcken zurückzuführen. Die letzten Antheile der leichtflüssigen Mischung erfordern nämlich, zur völligen Trennung, schon eine starke Hitze, weil sie von einer grofsen Menge der strengflüssigen Mischung umgeben sind. Deshalb wird eine zu schwache Hitze keine

Absaigerung mehr bewirken. Wird die Hitze aber zu sehr verstärkt, so werden die Verbindungen nach bestimmten Mischungsverhältnissen wieder zerstört und es wird dann die Saigerung aus chemischen Gründen unmöglich.

3. Das Darren. Läßt sich gleich die Gränze nicht genau bestimmen, bis zu welcher die Ausscheidung des Bleies aus dem Frischstück durch das Saigern noch möglich ist, und beruht es gleich nur auf Vermuthung, dafs die Entbleiung durch die vollständigste Saigerung nur bis zu einem Bleigehalt des Kiehnstocks von 21, 43 Prozent gebracht werden kann; so ist doch so viel gewifs, dafs eine solche Gränze vorhanden ist und dafs der ganze Prozefs des Saigerns schon unter dieser Gränze durch zu starke Temperaturerhöhung, welche die Schmelzhitze des Kupfers noch nicht erreicht, gänzlich unterbrochen wird. Wahrscheinlich ist es eine Folge der gegen das Ende der Saigerarbeit zu sehr verstärkten Hitze, dafs die am besten abgasaigerten Kiehnstöcke noch einen Bleigehalt von 24 bis 28 Prozent behalten und dadurch zu einer noch gröfseren Unvollkommenheit des Scheidungsverfahrens, als die Natur desselben schon ohnedies mit sich bringt, Veranlassung geben. Um einen so grofsen Gehalt an Blei, und in demselben Verhältnifs auch an Silber, nicht zu verlieren, werden die Kiehnstöcke zum Darren abgegeben. So nothwendig es war, die Frischstücken beim Saigern mit Kohle zu umgeben und den Zutritt der unzerlegten atmosphärischen Luft möglichst abzuhalten; eben so nothwendig ist es, den Kiehnstöcken beim Darren jedes Reduktionsmittel zu entziehen und die Erhitzung durch Flammenfeuer und mit Luftzutritt zu bewirken. Im Darrofen werden die Kiehnstöcke einer ungleich gröfseren Hitze, als auf den Saigerheerden gegen das Ende der Saigerarbeit, ausgesetzt. Nur zu Anfange der Darrarbeit darf das Feuer nicht zu stark seyn, weil die Kiehnstöcke wie vorhin erwähnt, noch Werke fallen lassen, die sich beim Erkalten auf den Saigerscharten in der Masse des Kiehnstocks ausgebildet hatten. Eine zu schnell gesteigerte Hitze im Darrofen würde durch das Zurückführen zu einer allgemeinen Verbindung, das Schmelzen des Kiehnstocks bewirken. Erst wenn keine Werke mehr nieder-tropfen, sondern wenn, statt des regulinischen Metalles, ein verkalktes

Metallgemisch, welches den Namen Darrost erhalten hat, in den Darrgassen häufiger zum Vorschein kommt, kann die Hitze ohne Nachtheil verstärkt werden. Gewöhnlich zeigt sich erst in fünf bis sechs Stunden nach dem erfolgten Anstecken des Ofens, der erste Darrost. Dies oxydirte Metallgemisch fließt, bei starker Hitze und unter geöffneten Zügen in dem Gewölbe des Ofens, neun bis zehn Stunden lang ununterbrochen in den Darrgassen nieder. Dann tritt ein Zeitpunkt ein, wo es sparsamer zum Vorschein kommt. Die Zugöffnungen werden alsdann geschlossen, wodurch die Hitze im Ofen wegen der Verminderung des Luftzuges geschwächt wird, obgleich mit der Feurung in den Darrgassen ununterbrochen fortgeföhren werden muß. In diesem Zustande des gedämpften Zuges wird der Ofen drei bis vier Stunden lang erhalten. Während dieses Zeitraums tropft der Darrost weniger häufig in den Gassen nieder. Sobald er in größerer Menge zum Vorschein kommt, werden die Luftzüge im Gewölbe wieder geöffnet, wodurch die Hitze verstärkt und das Abfließen des Darrostes befördert wird. Nach Verlauf von sechs bis acht Stunden nach wieder geöffneten Zügen, pflegt keine Absonderung des Darrostes mehr statt zu finden, weshalb die abgedarrten Kiehnstöcke, oder die Darrlinge, noch glühend ausgebrochen und in einen mit Wasser angefüllten Sumpf geworfen werden, um durch das plötzliche Ablöschen, die Ablösung des fast im verglasten Zustande sich befindenden Kupferoxyds (Pickschiefers) von der Oberfläche des Darrlings zu erleichtern.

Die Produkte des Darrens, welche Aufschluß über den Vorgang bei diesem Prozeß geben sollen, sind also Darrlinge, Darrost und Pickschiefer. Die verschiedenen Darrlinge welche ich untersucht habe, zeigten einen abweichenden Gehalt an Kupfer von 82,7 bis 90,6 und an Blei von 17,3 bis 9,4 Prozent. Der Darrling ist also keine bestimmte chemische Verbindung von Kupfer und Blei, sondern es hängt von der größeren oder geringeren Vollkommenheit ab, womit der Darroprozeß ausgeübt wird, ob sich das Blei mehr oder weniger vollständig ausscheidet.

Der Pickschiefer ist ein mechanisches Gemenge von regulinischem Kupfer, welches beim Ablösen vom Darrling als eine feine Schaale

am Pickschiefer hängen bleibt, ferner von Kupferoxyd, von Kupferoxydul und von Bleioxyd. Das Kupferoxyd ist der überwiegendste Gemengtheil und beträgt 60 bis 70 Prozent. Ganz reiner Pickschiefer, welcher beim Ablöschen des Darlings im Wasser von selbst abfällt, besteht fast ganz aus Kupferoxyd.

Die Zusammensetzung des Darrostes nähert sich im Allgemeinen der eines Silikats, dessen Basen Bleioxyd und Kupferoxydul, nebst etwas Thonerde und Eisenoxydul sind. Er würde eine Verbindung von Bleioxyd mit Kupferoxydul seyn, wenn das in den Darrgassen herabschmelzende oxydirte Metallgemisch, nicht den Lehm oder Thon, woraus die Ofensohle und Bänke aufgeführt werden, auflösete. Von der veränderlichen Beschaffenheit dieses Materials wird also auch die Verunreinigung der Metalloxyde im Darrost abhängig seyn.

Um einen vollständigen Aufschluß über den Vorgang beim Darrprozefs zu erhalten, mußte nothwendig ausgemittelt werden, wie sich Kupfer und Bleioxyd, so wie Kupferoxyd und Blei, in verschlossenen Thontiegeln, ohne Zutritt von Kohle, beim Zusammenschmelzen verhalten würden. Die Versuche welche ich bei sehr abgeänderten Verhältnissen des Kupfers zum Bleioxyd, so wie des Kupferoxyds zum Blei angestellt habe, gaben mir das Resultat, dafs Blei und Kupferoxyd, so wie Bleioxyd und Kupfer sich nach einerlei Gesetz beim Zusammenschmelzen verhalten, dafs sie sich nämlich wechselseitig in der Art zersetzen, dafs in dem entstehenden oxydirten Gemisch, das Blei sechsmal so viel Sauerstoff als das Kupfer enthält und dafs diesem Gesetz gemäß die Reduktion des Kupferoxyds oder des Bleioxyds theilweise erfolgen muß.

Zur Untersuchung des Darrostes sind Proben angewendet worden, welche im Verlauf eines ganzen Darrprozesses, vom Anfange bis zu Ende desselben gesammelt wurden. Weil sich drei Hauptperioden des Prozesses annehmen lassen, nämlich das Darren in den ersten acht bis zehn Stunden bei geöffneten Zügen des Ofens, das Darren in den folgenden drei bis vier Stunden bei gedämpften Zügen, und das Darren in den letzten sechs bis acht Stunden, bei wieder geöffneten Zügen, so wurden auch die Darrostproben von diesen drei Stadien besonders

genommen, und zwar bei einem jeden vom Anfange bis zu Ende desselben (1). Diese Analysen zeigen, dafs das Bleioxyd den grössten Bestandtheil des Darrostes ausmacht, dafs dasselbe in dem Darrost, welcher bei geschlossenen Zügen des Ofens erhalten wird, in der grössten Menge vorhanden ist und dafs sich der Bleioxydgehalt in dem Darrost vom Anfange bis zu Ende des ersten Stadii, fast in demselben Verhältnifs vermindert, wie in dem Darrost vom Anfange bis zu Ende des letzten Stadii. Der Gehalt an Kupferoxydul steht dabei weder im graden noch im umgekehrten Verhältnifs mit dem Bleioxydgehalt.

Nach diesen Erfahrungen mufs der Erfolg bei der Darrarbeit darin bestehen, dafs sich der Darrost durch die Einwirkung des regulinischen Bleies auf das Kupferoxyd bildet, womit sich die Oberfläche der Kiehn-

(1) Darrost von dem ersten Stadio, bei geöffneten Zügen

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
Bleioxyd	84,2	78,5	76,50
Kupferoxydul	4,1	7,9	7,88
Eisenoxydul	0,4	0,5	0,50
Thonerde	1,1	1,7	1,80
Kieselerde	10,2	11,4	13,30

Darrost vom zweiten Stadio, bei geschlossenen Zügen

	No. 1.	No. 2.
Bleioxyd	79,8	85,1
Kupferoxydul	5,1	4,1
Eisenoxydul	0,4	0,3
Thonerde	1,2	1,0
Kieselerde	13,5	9,5

Darrost vom dritten Stadio, bei wieder geöffneten Zügen

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
Bleioxyd	81,2	78,9	77,1
Kupferoxydul	4,3	6,3	7,6
Eisenoxydul	0,3	0,5	0,3
Thonerde	1,2	1,8	1,8
Kieselerde	13,0	12,5	13,2

stöcke in der starken Glühhitze überzieht. Ein bestimmtes Mischungsverhältniß der oxydirten Masse kann aber deshalb nicht hervorgebracht werden, weil die hinzuströmende atmosphärische Luft das oxydablere Metall, — das Blei, — wenn es im Uebermaafs vorhanden ist, auch vorzugsweise oxydiren wird. Das durch die Einwirkung des Bleies auf das Kupferoxyd sich bildende Metallgemisch, wird, in dem Augenblick des Entstehens, durch den Sauerstoff der Atmosphäre und in vielen Fällen auch zugleich durch die im Uebermaafs vorhandene, durch die Oxydierung des Bleies sich bildende Glätte, wieder zerstört und hilft den Darrost mit bilden. Das Kupferoxyd, welches sich durch das Blei in Oxydul und in regulinisches Kupfer umändert, ist wirklich vorhanden, wie die Zusammensetzung des Pickschiefers zeigt, der die Oberfläche des Darlings bekleidet. Der ganze Prozeß geht also auf der Oberfläche der Kiehnstöcke vor und es bleibt nur zu erklären, woher das Blei kommt, welches alle diese Erscheinungen veranlaßt.

Ein vollständig abgESAIGERTER Kiehnstock stellt eine chemische Verbindung des Kupfers mit Blei, nach bestimmten und unabänderlichen Mischungsgewichten dar, welcher durch Glühen kein Blei mehr entzogen werden kann. Beim Darren erfolgt also die Verminderung des Bleigehaltes des Kiehnstocks offenbar nur dadurch, daß sich das Blei nach und nach an die Oberfläche des Kiehnstocks begiebt, und dort theils durch das Kupferoxyd, welches sich auf der Oberfläche des glühenden Kiehnstocks gebildet hatte, theils durch die atmosphärische Luft oxydirt, und in Verbindung mit Kupferoxydul als Darrost abgeschieden wird. Es erfolgt hier also die Entmischung einer chemischen Verbindung, und sogar einer chemischen Verbindung nach bestimmten Mischungsverhältnissen, ungeachtet sich diese Verbindung nicht im flüssigen Zustande befindet. Dieser Erfolg läßt sich auf keine andere Weise erklären, als durch das Bestreben des Bleies, sich mit der ganzen Masse des Kupfers in der starken Glühhitze wieder in ein Gleichgewicht zu setzen, sobald dasselbe, durch die Einwirkung einer kräftiger wirkenden Potenz, als es die Verwandtschaftskraft des Kupfers zum Blei ist, auf irgend einem Punkte gestört wird. Die Wirkung des Sauerstoff, unterstützt durch die Glühhitze, ist stark genug, die nach bestimmten Mischungsgewich-

ten zusammengesetzte Verbindung des Kupfers mit Blei, auf der Oberfläche des Kiehnstocks aufzuheben. Diese Aufhebung zerstört aber das Gleichgewicht in der ganzen Masse, weshalb das Blei dasselbe in der glühenden Verbindung immer wieder herzustellen strebt und auf der Oberfläche des Kiehnstocks stets wieder abgeschieden wird, so daß der Erfolg die Verminderung des Bleigehalts des Kiehnstocks seyn muß.

Der Prozeß des Darrens giebt ein überzeugendes und lehrreiches Beispiel von Entmischungen, welche in einer gewissen Temperatur ohne einen flüssigen Zustand der Mischung statt finden können, so wie ferner von Verbindungen, welche sich in allen Verhältnissen, selbst in einer nach bestimmten Mischungsgewichten zusammengesetzten Mischung, unter gewissen Umständen ausbilden. Betrachtet man genauer die Zusammensetzung des Darrostes in den verschiedenen Stadien des Darroprozesses, so ergiebt sich eine merkwürdige Uebereinstimmung zwischen dem Darrost vom ersten und vom dritten Stadio. Erwägt man, daß der Darrost zu Ende des ersten Stadii immer reicher an Kupferoxydul ward, daß er schon sparsamer niedertropfte und fast ganz zu fließen aufhörte; daß im zweiten Stadio verhältnißmäßig nur wenig, aber an Bleioxyd reicherer Darrost erfolgte und daß im dritten Stadio wieder ein starkes Niederfließen von Darrost, von derselben Zusammensetzung wie der vom ersten Stadio statt fand, so muß man die Ursachen dieses Erfolges darin suchen, daß sich das Blei aus der Mitte des Kiehnstocks nicht so schnell nach der Oberfläche begeben, oder sich vielmehr nicht so schnell gleichmäßig in der ganzen Masse des Kupfers vertheilen konnte, um immer Darrost von gleicher Zusammensetzung zu bilden. Das mittlere Stadium des Darroprozesses hat also vorzüglich den Zweck der gleichmäßigen Vertheilung des zurück gebliebenen Bleies in der ganzen Masse des Kiehnstocks, und dient zur Vorbereitung für das dritte Stadium.

Man sollte vermuthen, daß der Silbergehalt des Bleies nicht mit in den Darrost übergehen, sondern daß das oxydirte Silber bei der Einwirkung des Bleioxyds auf das Kupfer regulinisch wieder hergestellt würde. Die Erfahrung bestätigt diese Vermuthung nicht, indem der Pickschiefer fast zu den silberärmsten Abgängen gehört, welche bei dem ganzen Saigerhüttenprozeß vorkommen. Es liegt darin ein neuer Be-

weis, dafs das Silber, bei dem ganzen Prozefs des Saigerns dem Blei folgt und dafs die Verwandtschaft des Kupfers zum Silber im Vergleich zu der des Bleies zum Silber sehr unbedeutend ist.

4. Das Gaarmachen. Diese Operation hat den Zweck, das Kupfer von dem in den Darrlingen zurück gebliebenen Blei zu befreien. Sie wird dadurch verrichtet, dafs man die Darrlinge in einer Heerdgrube vor dem Gebläse einschmelzt und nach dem erfolgten Einschmelzen das Gebläse auf die flüssige Masse wirken läfst. Der Vorgang bei diesem Prozefs würde sich schwer erklären lassen, wenn nicht die Erscheinungen beim Darren darüber einen vollständigen Aufschluß gegeben hätten. Das Gaarmachen ist in der That ein vollkommneres Darren, indem die Flüssigkeit der Masse die schnellere Wiederherstellung des Gleichgewichts zwischen dem Blei und Kupfer befördert. Wie beim Darren der ganze Entmischungsprozefs auf der Oberfläche des Kielstocks vor sich ging, so findet er beim Gaarmachen auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse statt. Diese bedeckt sich mit Schlacke, welche man durch Abziehen, oder durch ein freies Ablauflaffen entfernt. Die Analyse der Gaarschlacken zeigt, dafs sich das Verhältnifs des Kupferoxyduls zum Bleioxyd in allen Perioden der Arbeit verändert und zu Anfange des Gaarmachens am kleinsten, zu Ende des Prozesses aber am gröfsten ist ⁽¹⁾. Die Gaarschlacke nähert sich übrigens in ihrer Zusammensetzung einem Bisilikat.

Das Uebereinstimmende des Vorganges beim Gaarmachen mit dem Erfolge beim Darren, liegt am Tage. Nur darin findet eine merkwür-

(1) No. 1. ist die Schlacke gleich vom Anfange der Arbeit; No. 2. und 3. sind von zwei mittleren Perioden und No. 4. ist nach dem Zuschützen des Gebläses, also nachdem das Kupfer für gaar erkannt war, genommen.

	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.
Bleioxyd	67,4	62,1	54,8	51,7
Kupferoxydul	6,2	10,4	19,2	19,8
Eisenoxydul	1,0	1,1	1,2	1,2
Thonerde	3,1	3,4	3,4	3,4
Kieselerde	22,3	22,9	21,4	23,9

dige Verschiedenheit statt, dafs die Gaarschlacke im Vergleich mit dem Darrost sehr wenig Silber enthält. Die Reduktion des mit dem Bleioxyd verbundenen Silberoxyds, welche in der Darrofenhitze nicht geschehen konnte, mufs also in der Schmelzhitze des Kupfers bewirkt, vielleicht auch dadurch veranlafst werden, dafs das oxydirte Gemisch länger auf der Oberfläche der metallischen Verbindung verweilt. Der Silbergehalt der Darrlinge ist also gröfstentheils als verloren zu betrachten, weil er in das Gaarkupfer mit übergeht, woraus die Nothwendigkeit eines möglichst vollständigen Abdarrens der Kiehnstöcke zur Verminderung des Silberrückhalts in den Gaarkupfern hervorgeht.

5. Das Treiben. Die Scheidung des Silbers vom Blei in den sogenannten Werken, geschieht bekanntlich auf die Weise, dafs die Werke geschmolzen und durch die Wirkung eines Gebläses auf die Oberfläche der geschmolzenen Masse, oxydirt werden, wobei das entstehende Oxyd stets entfernt wird, bis es sich endlich nicht mehr bildet und der Silbergehalt der Werke rein zurück bleibt.

Man wird sogleich die auffallende Uebereinstimmung des Gesetzes wahrnehmen, worauf die Treibarbeit und das Gaarmachen beruhen. Hier beabsichtigt man die Scheidung des Bleies vom Kupfer, dort die des Bleies vom Silber. Hier wie dort findet der Prozeß der Oxydation auf der Oberfläche der flüssigen Masse statt, und in beiden Fällen wird das Mischungsverhältnifs beider Metalle in jedem Augenblick in der ganzen Masse zerstört und wieder hergestellt. Weil aber das Silber ungleich weniger oxydabel ist wie das Kupfer, so geht auch bei der Treibarbeit ungleich weniger Silberoxyd in die Schlacke (Glätte) als beim Gaarmachen Kupferoxydul in die Gaarschlacke geführt wird.

Deutlicher lassen sich die Erfolge bei der Treibarbeit und das Verhalten, welches die Metallmischung dabei befolgt, dann wahrnehmen, wenn das Verhältnifs des Silbers zum Blei sehr grofs ist, oder wenn dem Silber die letzten Antheile Blei entzogen werden sollen, wie es beim Feinbrennen des Silbers geschieht. Das Blei oxydirt sich auf der Oberfläche des flüssigen Silbers, zieht als Glätte in die Heerdmasse und stellt in der ganzen Metallmischung immer wieder ein gleiches, sich stets vermindern des Mischungsverhältnifs dar. Befindet sich glühende

Kohle auf der Oberfläche des flüssigen Metalles, so wird, auch bei der Einwirkung der Gebläseluft, die Abscheidung des Bleies unmöglich, oder das Silber läfst sich alsdann nicht feimbrennen, weil keine Oxydation auf der Oberfläche der Masse vorgehen kann.

Die verschiedenen, bei der Saigerarbeit vorkommenden metallurgischen Prozesse geben daher sehr interessante, und, wie es scheint, bisher nicht beachtete, wenigstens in ihren Gründen nicht gehörig erkannte Beispiele, von der Art und Weise, wie Mischungen und Entmischungen in der erhöhten Temperatur unter gewissen Umständen erfolgen. Es leuchtet aus dem Vorgetragenen aber auch ein, wie unrichtig die gewöhnliche Ansicht ist, die Operation des Darrens als eine Fortsetzung des Saigerprozesses zu betrachten. Beim Saigern soll eine chemische Verbindung nach unbestimmten Mischungsverhältnissen, durch das Glühen, zu Verbindungen nach bestimmten Mischungsgewichten zurück geführt; beim Darren hingegen soll eine chemische Verbindung nach bestimmten Mischungsverhältnissen, durch Glühen, unter Zutritt der atmosphärischen Luft, mehr oder weniger vollständig entmischt werden.

