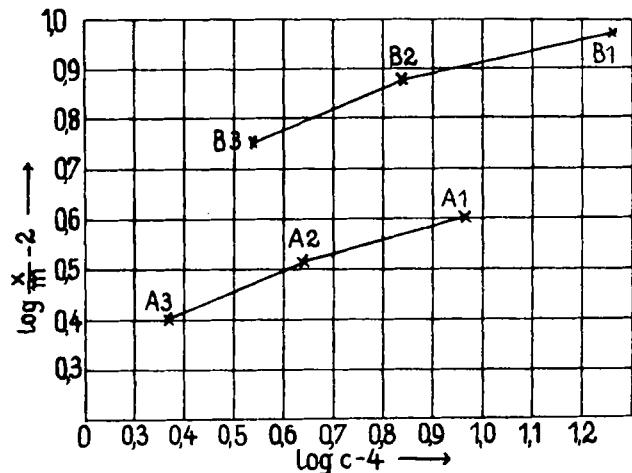


Aus den Adsorptionsisothermen geht hervor, daß neben der Adsorption von Hydroxylionen auch chemische Einwirkungen sich geltend machen. Bei ganz geringen Mengen kann noch eine Adsorption im Sinne des Freundlich'schen Gesetzes angenommen werden. Bei größeren Mengen erfolgt hingegen eine Störung der Adsorptionswerte durch das gebildete Silicat, weil dieses ebenfalls Leitfähigkeit zeigt, und die erhaltenen Punkte liegen nicht mehr auf einer Geraden. Diese Tatsache darf weiter nicht Wunder nehmen, konnten wir doch auch bei Kaolin ganz ähnliche Verhältnisse beobachten.



Weiter hat sich gezeigt, daß stets geringe Mengen Kieselsäure, besonders durch Sodalösung und Natronlauge aus den Bleicherden herausgelöst werden. Erden, welche mit geringen Mengen Alkali behandelt wurden, erreichen durch Digerieren mit verdünnten Säuren, in gleicher Weise ob Mineralsäure oder organische Säure verwendet wird, ihre alte Wirksamkeit wieder. Die Silicatbildung hatte hier nur in ganz geringem Maße an der Oberfläche stattgefunden und kann also durch Säure wieder rückgängig gemacht werden.

Lange dauernde Behandlung der Erden mit starkem Alkali zerstört sie vollständig. Nachdem wir annehmen, daß die erhöhte Entfärbungswirkung nach der Aktivierung so zustande kommt, daß durch die Säure aus dem Ton Teilchen herausgelöst werden und Gebilde schwammartigen Charakters entstehen, ist leicht verständlich, daß durch starkes Alkali diese hochporöse Masse leicht zerstört wird. Weil die Struktur vernichtet ist, kann dann durch nachherige Säurebehandlung die Alkalieinwirkung nicht mehr rückgängig gemacht werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß durch Mineralsäuren in der Hauptsache bei ihrer Einwirkung auf Rohbleicherden Tonerde und erst in zweiter Linie Eisenoxyd herausgelöst wird. Es entstehen schwammartige Gebilde mit sehr großer Oberfläche. Kieselsäurehydratbildung findet nicht statt; tritt sie trotzdem auf, so leidet die Entfärbungskraft.

Alkalien wirken auf Bleicherden so ein, daß bei den aktivierte Erden neben einer Neutralisation saurer Produkte Silicatbildung erfolgt. Dadurch werden nach unserer Ansicht die beim Aufschluß erhaltenen oder schon im natürlichen Produkt vorhandenen Hohlräume zugedeckt. Bei starkem Alkali findet beträchtliche Lösung von Kieselsäure statt und damit Zerstörung der wirksamen Struktur. [A. 245.]

Kupfererzlaugung mit Ammoniak und Gewinnung von Kupfer-Arsenpräparaten

von G. FESTER und F. BERTUZZI, Santa Fé.

Facultad de Quimica Industrial y Agricola de la Universidad Nacional del Litoral.

(Eingeg. 6. August 1926.)

Die naheliegende Idee der Laugung oxydischer Kupfererze mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat¹⁾ ist bis in die Gegenwart kaum in der Praxis durchgeführt worden, obwohl es keineswegs an derartigen Vorschlägen gefehlt hat. Schnabel nennt als Gründe des Fehlschlagens dieser Versuche die Schwierigkeit der Vermeidung von Ammoniakverlusten und die Unzuträglichkeiten der Fällung mit Schwefelwasserstoff. Die Verwendung des letztgenannten Hilfsstoffes ist jedoch unnötig, und auch die Ammoniakverluste dürften sich durch Verwendung zweckentsprechender Apparatur innerhalb der Grenzen der Wirtschaftlichkeit halten lassen. Ein derartiger Plan liegt in dem Verfahren von Moshier und Ludlow²⁾ vor, die im geschlossenen System das Auslaugen sowie das Fällen des Kupferoxyds durch Erhitzen und die Wiedergewinnung des Ammoniaks durchführen wollen; das Verfahren soll mit Rücksicht auf die Edelmetalle noch mit der Cyanidlaugung verbunden werden. Es erscheint sehr zweifelhaft, daß dieser Prozeß je Anwendung in der Praxis gefunden hat, während neuerdings andere Verfahren an verschiedenen Stellen erfolgreich im Dauerbetrieb durchgeführt werden. So verarbeitet die Kennecott Copper Corporation in Alaska³⁾ seit 1916 carbonathaltige Erzabgänge mit Ammoniakwasser, und die Calumet & Hecla Mining Co. in Hubbell (Michigan) hat bereits 1913 nach dem Verfahren von Benedict⁴⁾ eine Laugung mit Ammoniumcarbonat eingerichtet, die seit 1918 täglich 4000 t Abgänge verarbeitete. Ganz allgemein aber dürfte bei der Laugung mit Ammoniak, im Gegensatz zu den einfachen Einrichtungen der sauren Laugungsprozesse, die Apparatur große Schwierigkeiten bereiten, sobald es sich um die Verarbeitung von mehreren hundert Tonnen Erz täglich handelt. Anderseits ist der Vorteil, das Kupfer in einer Operation von allen Verunreinigungen trennen zu können, so groß, daß sich eine nähere Untersuchung des Vorganges wohl verloht. Auch die apparativen Schwierigkeiten lassen sich erheblich reduzieren, wenn man in erster Linie den Mittel- und Kleinbetrieb unter Verwendung reicher Erze oder Konzentrate ins Auge faßt, was namentlich dann in Frage kommt, wenn die Laugung als Glied in ein anderes fabrikatorisches System eingefügt werden kann, wie z. B. Kunstseide nach Pauly oder die Herstellung arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel.

Wir haben den letztgenannten Vorgang im Zusammenhang mit der Auslaugung etwas näher studiert, und die Versuche im kleinen haben jedenfalls ergeben, daß die Verfahren nicht aussichtslos sind. Bei reichem Rotkupfererz wurde eine Auslaugung von bis 94,3% erzielt und Lösungen bis etwa 5, ausnahmsweise über 11 g

¹⁾ Ausführliche Literaturangaben bei Schott, Die Verarbeitung kupferarmer, kalk- und magnesiahaltiger, oxydischer Erze auf nassem Wege. Metall und Erz XIX, Heft 4/6, (1922).

²⁾ Vgl. W. E. Greenawalt, The hydrometallurgy of copper, New York 1912, S. 172 nach Electrochemical and Metallurgical Industry, März 1908.

³⁾ Eng. Min. J. 104, 781 [1917]; 105, 95 [1918]; 107, 1162 [1919].

⁴⁾ Am. Pat. 1 131 986 [1913]; Eng. Min. J. 99, 821 [1915]; 104, 43 [1917]; 105, 94 [1918]; 106, 95 [1918].

Kupfer in 100 ccm, während abgeröstete Sulfide ungünstigere Resultate ergaben. Die Fällung des Kupferoxyds durch Erhitzen in Verbindung mit der Wiedergewinnung des Ammoniaks macht keine Schwierigkeiten, während die an sich mögliche elektrolytische Abscheidung des Kupfers schon wegen der Ammoniakverluste unzweckmäßig ist. Die Überführung der ammoniakalischen Kupferlösung in Arsenverbindungen kann entweder durch Zusatz von Arsensäure erfolgen, was zum normalen Arsenat führt, oder durch Erhitzen mit Arsenik, was den Vorteil bietet, daß die umständliche Herstellung der Arsensäure erspart wird. Hierbei wird zunächst das dreiwertige Arsen teilweise durch das zweiwertige Kupfer oxydiert, und es muß zur vollständigen Ausfällung der Arsen-Kupferverbindungen gleichzeitig Luft hindurchgeleitet werden. Es werden so Niederschläge wechselnder Zusammensetzung erhalten, die bis über 60% arsenige Säure und Arsensäure enthalten können, während das in Lösung verbliebene Ammoniumarsenat zur Herstellung anderer Arsenate dienen kann. Besser noch wird schließlich Kalkmilch oder (des geringeren Äquivalentgewichts wegen) Magnesiumoxyd zugefügt, wodurch auch der Rest der Arsensäure ausgefällt, das Ammoniak völlig ausgetrieben und der Gehalt an löslichem Arsentsrioxyd im Niederschlag herabgedrückt wird. Für die Verwendung als Pflanzenschutzmittel ist die Inkonstanz der Zusammensetzung des Produktes kein Fehler, da nachträglich z. B. durch Kalkzusatz auf einen bestimmten Arsengehalt eingestellt werden kann, der selbst im ungünstigsten Fall immer noch das Doppelte von dem des Bleiarsenats betragen kann.

Experimentelles.

1. Laugung von Cuprit⁵⁾.

30 g Rotkupfererz (Otavi) mit 20,05% Cu wurde auf 400 Maschen zerkleinert und 1 Stunde mit 150 ccm Ammoniaklösung (10,5 g NH₃ : 100 ccm) gerührt. Diese Operation wurde mit dem jeweiligen Rückstand noch dreimal wiederholt, wobei folgende Mengen Kupfer in Lösung gingen: I 3,75 g, II 1,67 g, III 0,24 g, IV 0,02 g.

Zur Untersuchung, ob die weitere Verringerung der Korngröße von Einfluß ist, wurde die Hälfte des Rückstandes von Extraktion II nochmals feiner zerrieben. Trotzdem gingen bei der Extraktion III nur 0,13 g Cu in Lösung, also kaum mehr als ohne erneute Zerkleinerung.

Der Rückstand von IV, 23 g mit 1,33% Cu wurde abgeröstet, um zu prüfen, ob die Beseitigung kleiner Mengen Sulfidschwefel das Extraktionsergebnis beeinflußt. Dann wurden 9 g mit 50 ccm Ammoniaklösung ausgerührt, wodurch der Kupfergehalt auf 1,24% zurückging. Es ist also auch hier keine nennenswerte Verbesserung wahrzunehmen.

Extraktionsergebnis I—III: 5,66 g Cu gleich 94,3%.

Daß das Extraktionsergebnis wohl in erster Linie von einem möglichst geringen Gehalt an Sulfidschwefel abhängt, ging noch aus der Behandlung eines Erzanteils mit etwas höherem Schwefelgehalt hervor. Trotz wiederholter Laugung ließ sich bei 0,55% Schwefel im Rückstand der Kupfergehalt nicht unter 3,5% herabdrücken.

Die Extraktion läßt sich beschleunigen, ohne aber bei sulfidreicherem Material das Endergebnis zu ver-

bessern, wenn die Laugung bei Gegenwart von Ammoniumsalzen ausgeführt wird, wie auch schon der Carbonatgehalt des technischen Ammoniaks offenbar von Einfluß ist, dessen Konzentration durch die Carbonate des Erzes noch vermehrt werden kann. Beispielsweise wurden 750 g Erz zunächst zweimal mit je 21 Ammoniak von 10,5 g : 100 ccm gelaugt, wobei Lösungen mit 4,73 und 2,42 g Cu in 100 ccm erhalten wurden. Der Rückstand wurde geteilt, und die eine Hälfte wurde nochmals mit 1 l Ammoniak unter Zusatz von 30 g Salmiak 1½ Stunden gerührt, wobei eine Lösung mit 2,64 g Cu in 100 ccm erhalten wurde, während die Laugung der anderen Hälfte mit reinem, technischem Ammoniak nur 1,26 g Cu ergab. Ein Gehalt an Ammoniumsalzen stört nicht bei der späteren Überführung in Arsenverbindungen.

Der Höchstgehalt an gelöstem Kupfer, der bei mehrstündigem Behandeln von überschüssigem Erz mit Ammoniaklösung von 13 g : 100 ccm unter Eiskühlung beobachtet wurde, betrug 11,2 g in 100 ccm.

2. Laugung von abgeröstetem Kupferkies von La Rioja.

50 g unter Vermeidung hoher Temperatur abgerösteten Chalcopyrits mit 10,66% Cu und 4,04% S (meist als Sulfat) wurden mit jeweils 100 ccm Ammoniaklösung (21 g : 100 ccm) ausgeführt. Es gingen folgende Mengen Kupfer in Lösung: I 2,50 g, II 0,75 g, III 0,15 g.

Der Rückstand von III wurde nach erneutem Abrösten weiter gelaugt, wobei in Lösung gingen: IV 0,45 g, V 0,27 g. Jetzt wurde nochmals bei hoher Temperatur abgeröstet und weiter gelaugt, was folgendes Resultat ergab: VI 0,32 g, VII 0,05 g. Der Rückstand enthielt jetzt noch 1,95% Cu und 0,31% S.

Extraktionsergebnis: 4,49 g Cu gleich 84,2%. Es hat den Anschein, daß, wenn auch das vollständige Abrösten von Schwefel (und Arsen) für die Laugung notwendig ist, doch auch durch die hohe Temperatur das Kupferoxyd schwer in Ammoniak löslich wird.

3. Fällung des Kupferoxyds durch Erhitzen.

100 ccm ammoniakalische Kupferlösung (aus Cuprit) mit 2,5 g Cu wurden durch Einleiten von Dampf erhitzt, was zweckmäßiger ist, als die indirekte Beheizung, bei der sich das Kupferoxyd als festhaftender Niederschlag auf der Heizfläche abscheidet. Nach Vertreiben des Ammoniaks ist die Ausfällung quantitativ. Der Niederschlag enthielt weniger als 1% Verunreinigungen, die aus Tonerde, Kieselsäure und Spuren Eisen bestehen. Nickel und Silber sind nicht nachzuweisen. (Bei dem Auslaugen von zum größten Teil bereits extrahierten Rückständen mit konzentriertem Ammoniak werden etwas größere Mengen Eisenoxyd kolloidal gelöst, die sich beim Stehen als Überzug auf der Gefäßwandung abscheiden.)

4. Abscheidung des Kupfers durch Elektrolyse.

200 ccm Lösung (aus Cuprit), enthaltend 5,4 g Cu, 0,12 g SO₄ und 5,5 g NH₃, wurden unter Verwendung von Platin-elektroden elektrolysiert. Stromstärke 0,5 Amp. Badspannung 3 Volt, Elektrodenfläche 25 qcm, Elektrodenabstand 3 cm, Anfangstemperatur 29°. Zum Ausgleich der Ammoniak- und Wasserverluste wurde das Volumen von Zeit zu Zeit durch Zufügung von Ammoniaklösung (10,5 g : 100 ccm) ergänzt.

Nach 11 Stunden 47 Minuten wurde der Kupfergehalt der Lösung kolorimetrisch zu 1,90 g ermittelt, so daß also 3,50 g abgeschieden waren, was einer Stromausbeute von rund 50% entspricht. In weiteren 12 Stunden 5 Minuten wurden 1,77 g Cu abgeschieden, was etwa 25% Stromausbeute entspricht. Namentlich der starke Ammoniakverlust durch an-

⁵⁾ Über die Löslichkeit verschiedener Kupfererze in Ammoniak und die Beeinflussung durch Ammoniumsalze vgl. auch den experimentellen Teil der Arbeit von Schott, die uns erst nach Niederschrift unserer Versuchsergebnisse bekannt wurde.

dische Oxydation und Verdampfung läßt das Verfahren als wenig geeignet erscheinen.

5. Fällung des Kupfers mit Arsensäure.

Ammoniakalische Kupferlösung mit 2,5 g Cu:100 ccm wurde bis zu schwach saurer Reaktion mit Arsensäurelösung versetzt, was zur völligen Abscheidung des Kupfers nötig ist. Der grüne Niederschlag enthielt in lufttrocknem Zustande 40,34% CuO, 38,13% As₂O₅, 21,53% H₂O. Das Verhältnis der Prozentzahlen von As₂O₅ zu CuO ergibt 0,954, während sich für das Verhältnis der Molekulargewichte As₂O₅ zu 3 CuO der Wert 0,986 errechnet. Es fällt also das normale Arsenat aus, während in der Lösung Ammoniumarsenat verbleibt, das zur Gewinnung anderer Arsenate Verwendung finden könnte.

6. Fällung des Kupfers mit arseniger Säure.

Mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten der Herstellung der Arsensäure liegt es nahe, das Arsentrioxyd zur Ausfällung des Kupfers zu verwenden. Kocht man die ammoniakalische Kupferlösung mit arseniger Säure, so erfolgt nur eine unvollständige Ausfällung in Form eines olivbraunen Niederschlags, während sich die Lösung schließlich entfärbt. Filtriert man dann, so scheidet sich aus dem Filtrat bei der Berührung mit der Luft sofort ein weiterer hellgrüner Niederschlag ab, indes sich die Lösung, vorausgesetzt, daß nicht alles Ammoniak weggekocht wurde, wieder blau färbt. Eine quantitative Ausfällung des Kupfers läßt sich nur dann erreichen, wenn durch die Lösung längere Zeit Luft hindurchgeleitet wird. Es wird also zunächst das dreiwertige Arsen durch das Kupferoxyd oxydiert, das seinerseits, falls keine Luft hindurchgeleitet wird, teilweise reduziert wird. In der Praxis geht man am besten so vor, daß das Erhitzen und Hindurchleiten der Luft gleichzeitig erfolgt. Immerhin gelingt es nicht, einen Niederschlag zu erhalten, der ausschließlich fünfwertiges Arsen enthält, wie überhaupt das Produkt nicht von konstanter Zusammensetzung ist.

Versuch 6 a.

100 ccm Lösung, enthaltend 2,5 g Cu und 10,5 g NH₃, wurden mit 3,92 g arseniger Säure gekocht, bis das Ammoniak ausgetrieben war. Es wurde von dem olivbraunen Niederschlag abfiltriert und durch das Filtrat Luft hindurchgeleitet, wobei sich ein hellgrüner Niederschlag von folgender Zusammensetzung bildete: CuO 45,60%, As₂O₃ 11,13% (davon 5,93% wasserlöslich), As₂O₅ 42,67%.

Versuch 6 b.

30 ccm Lösung, enthaltend 2,25 g Cu und 3,15 g NH₃, wurden mit 50 ccm Wasser und 3 g arseniger Säure versetzt, worauf gleichzeitig Luft und Wasserdampf hindurchgeleitet wurde. Es wurden 3,37 g olivgrünen Niederschlags von folgender Zusammensetzung erhalten: 67,20% CuO, 6,92% As₂O₃, 24,70% As₂O₅. Im Filtrat blieben 1,75 g As₂O₃ als Ammoniumarsenat.

Versuch 6 c.

Wie 6 b, doch unter Verwendung von 4,8 g As₂O₃ und einer Lösung mit 1,5 g Cu. Der Niederschlag enthielt jetzt 35,62% As₂O₃ (davon 4,9 wasserlöslich) und 28,50 As₂O₅.

Versuch 6 d.

40 ccm Lösung mit 2,04 g Cu und 4,2 g NH₃ wurden mit 60 ccm Wasser verdünnt und unter Luftdurchleiten mit 8,2 g As₂O₃ durch direkten Dampf erhitzt. Nachdem die Hauptmenge des Ammoniaks weggekocht war, wurde 1 g Magnesiumoxyd hinzugefügt und weiter mit freier Flamme erhitzt. Der gebildete Niederschlag hatte folgende Zusammensetzung: 41,30% CuO, 15,25% MgO, 13,85% As₂O₃ (davon jetzt nur 1,97% wasserlöslich), 30,56% As₂O₅.

Versuch 6 e.

Wie 6d, doch unter Verwendung von 1060 ccm Lösung mit 50 g Cu und 111 g NH₃, welche mit 150 g Arsenik unter Hindurchleiten von Luft gekocht wurde. Schließlich wurde unter Hinzufügen von 75 g Magnesiumoxyd in Portionen weiter erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entwich, und die Lösung frei von Arsensäure war. Der erhaltene Niederschlag hatte folgende Zusammensetzung: 28,16% CuO, 16,72% MgO, 30,30% As₂O₅, 19,79% As₂O₃ (davon 1,5% wasserlöslich), 5,0% H₂O.

Versuch 6 f.

1000 g Kupfersulfat wurden in 1250 ccm Wasser gelöst, und es wurde mit 1387 ccm Ammoniaklösung (21 g : 100 ccm) übersättigt. Nach Zugabe von 400 g Arsenik wurde unter Hindurchleiten von Luft gekocht, bis der größte Teil des Kupfers ausgefällt war, wozu längeres Erhitzen und stärkeres Einkochen als bei den sulfatfreien Lösungen erforderlich war. Die Lösung enthielt dann noch 8 g Cu und Arsensäure, welche wie bei den vorhergehenden Versuchen durch Magnesiumoxyd gefällt werden können.

Der so erhaltene Niederschlag hatte in lufttrockenem Zustand folgende Zusammensetzung: CuO 42,07%, As₂O₃ 25,23% (davon 1,08% wasserlöslich), As₂O₅ 29,31%. 1 l des fein gemahlenen Produktes wiegen 1,5 kg. 0,25 g in 100 ccm Wasser suspendiert dekantieren in einem Meßzylinder von 25 cm Höhe innerhalb einer Zeit von etwa 90 Minuten. [A. 221.]

Beschaffenheit und Reinigung gärungsgewerblicher Abwässer

von G. BODE, Berlin.

(Eingeg. 29. Juli 1926.)

Betrachtet man die Gärungsgewerbe in etwas weiterem Rahmen als es gewöhnlich geschieht, zieht man nicht nur die Hefegärung, sondern auch die bakterielle Gärung in den Kreis der Erörterung, so findet man hier wie dort Betriebe, für die keinerlei Abwasserschwierigkeiten bestehen. Die bakterielle Essiggärung und die Milchsäuregärung arbeiten so, daß keine nennenswerten Mengen Abwasser entstehen. Ein gleiches gilt von der Weinbereitung, also einer Hefegärung. Hingegen liefert die Flachsrösterei, eine bakterielle Gärung, ein recht unangenehmes Abwasser, und die Gärungsgewerbe im engeren Sinne, Brauerei, Brennerei und Preßhefefabriken stehen im Rufe, ein recht schwer zu behandelndes Abwasser zu liefern.

Ich werde mich im folgenden darauf beschränken müssen, die letztgenannten drei Gärungsbetriebe vom Standpunkt des Gärungstechnologen und des Abwasserfachmannes zu beleuchten. Bevor ich aber dazu übergehe, möchte ich einige allgemeine Gesichtspunkte vorstellen, und die Frage zu beantworten suchen: war der Weg, den der Abwasserfachmann bisher gegangen ist, indem er den Gesamtabfluß eines Betriebes hernahm, mit mehr oder weniger groben Methoden untersuchte und dann ein Verfahren zur Reinigung dieser Abwässer vorschlug, das sich an anderer Stelle, etwa bei der Reinigung häuslicher Abwässer bewährt hatte, richtig, oder aber, ist es richtiger, in den Betrieb selbst hineinzugehen, die Beschaffenheit des Abwassers aus den Betriebsverhältnissen heraus zu ermitteln und die Reinigung darnach einzustellen? Ich halte den letzten Weg für den richtigeren, und ich werde diese meine Auffassung nachher bei der Betrachtung der Brauereiabwässer noch näher belegen. Hier soll zunächst auf folgendes hingewiesen werden, daß jeder Fabrikbetrieb eine mehr oder weniger große Menge Frischwasser in den Betrieb hineinnimmt. Ein Teil dieses Wassers verläßt den Betrieb als nicht oder kaum verunreinigt. Ich denke an Kondens- und Kühlwässer. Ein anderer Teil nimmt zwar