

bildet, aber die Einwirkung muss sehr lange fortgesetzt werden, bei 100° verläuft die Reaction schnell, aber es entsteht dann eine beträchtliche Menge Selenigsäure- und Schwefligsäureanhydrid. Die Selenverbindung hat die Zusammensetzung  $\text{SeSO}_3$ . Bei gelindem Erhitzen entweicht das Schwefelsäureanhydrid und Selen bleibt zurück; die Verbindung ist in Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser wird Selen abgeschieden, welches in rauchender Schwefelsäure sich wieder mit dunkelgrüner Farbe löst.

	berechnet:	gefunden:
Se	50 pCt.	47,03 pCt.
$\text{SO}_3$	50 -	50,0 -

0.810 gr. gaben 1,079  $\text{BaSO}_4$  und 0,381 Se, ausserdem 0,030  $\text{SeO}_2$

Tellur wird auch bei niedriger Temperatur durch Schwefelsäureanhydrid zum grossen Theil oxydirt; Schwefel, welcher durch das Anhydrid zuerst blau, dann bräunlich gefärbt wird, wird auch bei 0° allmählig vollständig zu Schwefligsäureanhydrid oxydirt.

Jod löst sich in rauchender Schwefelsäure mit brauner Farbe: durch Einwirkung des Dampfes des Anhydrides erhält man bei niedriger Temperatur zuerst eine breiige Masse, welche nach längerer Einwirkung zu blättrigen Krystallen erstarrt, annähernd von der Zusammensetzung  $\text{J}_2\text{SO}_3$ . Doch findet auch hierbei eine theilweise Oxydation statt, vielleicht zu Unterjodsäure, und es entsteht Schwefligsäureanhydrid.

### 33. F. Gutzkow: Ueber ein neues Verfahren bei der Scheidung von Gold und Silber im Grossen.

(Vorgetragen vom Verf.)

Die seit langer Zeit übliche Methode, um bei der Scheidung des Goldes von Silber, Kupfer, Blei u. s. w. mittelst Schwefelsäure das sogenannte „Feinsilber“ darzustellen, besteht bekanntlich darin, aus der verdünnten Lösung der in Schwefelsäure löslichen Metalle das Silber durch metallisches Kupfer niederzuschlagen und die entsilberte Lauge auf Kupfervitriol zu verarbeiten.

Dieses Verfahren hat einige wichtige Uebelstände. Erstens erfordert die Schwerlöslichkeit des Silbervitriols sehr bedeutende Flüssigkeitsmengen und dem entsprechende Gefässe oder ein wiederholtes, Zeit und Geld in Anspruch nehmendes, Digeriren desselben mit der entsilberten Lauge. Zweitens aber — und das ist der wichtigste Einwand — ist man genöthigt, grosse Quantitäten von Kupfervitriol zu fabriciren, von einem Salze, das bei so vielen metallurgischen Operationen jetzt als Nebenproduct gewonnen wird, ohne dass seine Verwendung sich erheblich gesteigert hätte, so dass es häufig nur schwer

verkäuflich ist. Der Fabrikant muss gewöhnlich zufrieden sein, wenn der verkaufte Kupfervitriol den Preis des zur Präcipitation verwendeten Kupferbleches und des im Scheidegut enthaltenen Kupfers deckt. In allen Fällen jedoch bleibt die Darstellung des Kupfervitriols eine lästige Nebenproduction, welche in grossen Fabriken ungeheuerere Räumlichkeiten und Apparate erfordert.

Alle diese Umstände machten es zu San Francisco in Californien, wo der Verfasser viele Jahre die grosse Gold- und Silber-Raffinerie der San Francisco Assaying and Refining Co. leitete, äusserst wünschenswerth, die bisherige Methode der Feinsilberdarstellung zu verändern und die Kupfervitriolfabrication auf die verhältnissmässig geringe Menge zu beschränken, welche dem in den rohen Silberbarren enthaltenen Kupfer entspricht. Dem Kupferblech Eisenblech zu substituiren ist wegen der Umständlichkeit, das mitausfallende Kupfer vom Feinsilber zu trennen, nicht thunlich. Einen sehr guten Erfolg hatte dagegen die Verwendung der reducirenden Kraft, welche Eisenvitriol auf das schwefelsaure Silberoxyd ausübt. Das in dem Folgenden beschriebene Verfahren wurde von dem Verfasser vor mehreren Jahren in dem obenerwähnten Etablissement zu San Francisco permanent durchgeführt, und es wurden bereits viele Tausend Centner Feinsilber nach ihm dargestellt.

Die wässrige Lösung des schwefelsauren Silbers mit Eisenvitriol zu versetzen und dadurch Silber metallisch abzuscheiden, ist aus technischen Gründen, auf die ich hier nicht eingehen will, unausführbar. Man muss zunächst Krystalle von schwefelsaurem Silber darstellen und diese dann der Wirkung einer heissen concentrirten Eisenvitriollösung unterwerfen. Diese Krystalle müssen natürlich völlig frei von Gold, von schwefelsaurem Blei und anderen in der Eisenvitriollauge unlöslichen Substanzen sein. Man giesst die heisse, trübe, dickflüssige Masse, wie sie vom Behandeln des Scheidegutes mit Schwefelsäure in gusseisernen Töpfen sich ergibt, in eine geräumige gusseiserne Pfanne, welche mit verdünnter Schwefelsäure von 58° Beaumé und etwa 110° C. gefüllt ist, fügt eine sehr geringe Wassermenge hinzu und zieht die nach wenigen Minuten geklärte Lösung in eine zweite Pfanne ab, die sich von aussen durch Wasser kühlen lässt. Für einen Centner raffinirten Silbers rechnet man etwa 10 Cubikfuss der verdünnten Säure. Der geringe Wasserzusatz dient dazu, auch die hochconcentrirte Säure in der aus den Töpfen kommenden Masse auf 58° Beaumé zu bringen, und seine Menge berechnet sich darnach. Doch erfüllt er auch noch einen anderen Zweck. Es entsteht nämlich ein Niederschlag von schwefelsaurem Blei und schwefelsaurem Silber, und zwar wird der von dem letztern Salze nicht eher bleibend, ehe nicht sämmtliches in Lösung gewesene Blei ausgefällt wurde. Ausserdem dient der schwere Niederschlag dazu, die die

Lösung trübenden Substanzen und vor Allem etwa vorhandenes Gold zu Boden zu reissen. Auf diese Weise erhält man viel schneller eine klare Flüssigkeit, die frei von Blei und Gold ist, als nach der alten Methode durch Eingiessen des Inhalts der Scheidetöpfe in Wasser.

Nach Abkühlung der Lösung in der unteren Pfanne zu 30 bis 40° C. und Zurückpumpen der Mutterlauge in die obere Pfanne, wo sie wieder erhitzt und wie zuvor als Säure von 58° Beaumé benutzt wird, findet man das schwefelsaure Silberoxyd in harten, gelben Krystallen in einer ein bis zwei Zoll dicken Kruste angeschossen, die nur sehr wenig freie Säure enthalten; ausserdem bleibt aber auch ein Ueberschuss an Muttersäure, der von der überschüssigen freien Säure herrührt, welche man bei der Auflösung der Silberbarren in den Töpfen zugegeben hatte. Dieser Ueberschuss wird ohne Weiteres bei der nächsten Operation wieder in die Töpfe gegeben und erspart natürlich eine entsprechende Menge frischer Säure. Die Krystalle werden hierauf mit eisernen Schaufeln ausgestochen und auf den „falschen“ Boden eines mit Blei ausgeschlagenen Kastens geworfen, der auf Rädern läuft und unterhalb des falschen Bodens eine Oeffnung zum Abfließen von Flüssigkeit hat. Vermischt mit diesen Krystallen ist ein rothes Pulver, welches im Wesentlichen aus schwefelsaurem Kupfer besteht. Durch dieselben lässt man hierauf eine heisse, möglichst concentrirte Lösung von Eisenvitriol in Wasser filtriren. Das Kupfersalz löst sich zuerst, und man lässt deshalb das erste Filtrat in ein besonderes Gefäss laufen, um es später auf Kupfervitriol zu verarbeiten. Sobald das Filtrat jedoch die rein braune Farbe der schwefelsauren Eisenoxydlösung zeigt, gelangt es in ein zweites sehr flaches Gefäss, in welchem sich bei der Abkühlung der grösste Theil des aufgelösten Silbersalzes zersetzt und metallisches Silber niederschlägt. Das letztere wird später zu der Hauptmasse im Filter gefügt. Hier hat sich mittlerweile die Krystallmasse in eine dichte zusammenhängende Masse von metallischem Silber verwandelt, welche, sobald die Eisenvitriollösung mit rein grüner Farbe durchfliesst, als völlig reducirt zu betrachten ist. Sie wird dann noch mit reinem Wasser gewaschen, in einer hydraulischen Presse gepresst und eingeschmolzen. Die oxydirte Eisenlösung gelangt nach mässigem Erkalten in dem erwähnten flachen Gefässe in einen andern mit Blei gefütterten Behälter, der einige alte Eisenbleche enthält. Dadurch wird sie wieder in eine Eisenvitriollösung verwandelt und bei der nächsten Operation verwendet. Die geringe Silber- und Kupfermenge, welche durch die Eisenbleche noch abgeschieden wird, fügt man von Zeit zu Zeit den Krystallen im Filter zu, wodurch das Kupfer sehr schnell in Lösung gelangt. Im Grossen braucht man für einen Centner im Filter reducirten Silbers etwa 20 Cubikfuss der Eisenvitriollösung.