

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 26.

## Vorträge, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Düsseldorf am 22. und 23. Mai 1902.

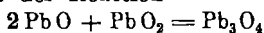
### Die Zugutemachung bisher schwer oder nicht verhüttbarer Zinkerze, zinkhaltiger Zwischen- und Abfallproducte.

Von Prof. Dr. W. Borchers in Aachen.

Vortragender gab einen Bericht über einen Theil der in seinem provisorischen Laboratorium für Elektrometallurgie an der Aachener technischen Hochschule zum Abschluss gekommenen, vorwiegend elektrometallurgischen Arbeiten, soweit dieselben die Zinkgewinnung betrafen.

In Ergänzung einer in den Jahren 1899-1900 von Rontschewski ausgeführten und bereits in der „Zeitschrift für Elektrochemie“ veröffentlichten Arbeit über die Verwerthung der anodischen Arbeit bei der Elektrolyse von Zinksulfatlösungen führt der Vortragende zunächst Folgendes aus:

Besonders gut gelang, ohne wesentlich vermehrten Kraftverbrauch, die Gewinnung von Bleisuperoxyd und Chromgelb an der Anode; im ersteren Fall sogar ohne Verwendung von Diaphragmen. Für das letztere Product würde der Absatz vielleicht weniger Schwierigkeiten machen, wie für das erstere, da diejenigen, welche die grösste Menge von Bleisuperoxyd verbrauchen, sich am besten stehen, wenn sie die Reductionsproducte desselben durch die bekannten Oxydationsmittel wieder regeneriren. Jene für die elektrolytische Zinkfällung so nützliche Nebenfabrikation würde daher ziemlich werthlos geblieben sein, wenn sich nicht ein weiterer Absatz für das Bleisuperoxyd hätte finden lassen. Sehr naheliegend war die Verwendung des Superoxyds zur Fabrikation der besseren Mennigesorten, besonders da ja die Möglichkeit der Reaction



schon bekannt war. Nach den Vorschriften chemischer Lehrbücher soll nämlich bei längerem Erhitzen eines Bleisuperoxydglättemisches in geschlossenen Gefässen auf 450° Mennige entstehen. Wie die auf meine Veranlassung von Dorsemagen angestellten Versuche ergaben, ist dies nicht zutreffend.

Mennige kann diese Temperatur überhaupt nicht mehr vertragen. Dagegen wurde eine glatte Vereinigung von Bleisuperoxyd mit Glätte zu schön rother Mennige durch Erhitzen des Gemisches auf 200° erhalten, wodurch sich die Fabrikation natürlich sehr wesentlich vereinfachen würde, da man diese Temperaturen mit grösster Leichtigkeit in Gefässen aller Art constant erhalten kann. — Ich bemerke dies nur beiläufig als Ergänzung zu der bereits bekannten Arbeit von Rontschewsky.

Für die noch nicht veröffentlichten Methoden, über welche ich Ihnen heute Mittheilung machen kann, kommen hauptsächlich die folgenden Rohmaterialien in Betracht:

1. blendische Bleiglanze, bez. Mittelproducte von der Aufbereitung solcher Erze, welche sich auf elektromagnetischem oder mechanischem Wege nicht weiter scheiden lassen. Auch die staubigen Abfälle von der elektromagnetischen Aufbereitung sind hierzu zu rechnen,
2. schwerspathhaltige Zinkblende,
3. blendische Pyrite,
4. stark kieselsäurehaltige, arme Zinkerze,
5. Abfälle von der Verzinkerei.

Auf die Gründe, weshalb sich diese Producte nach den gewöhnlichen hüttenmännischen Methoden nicht verarbeiten lassen, brauche ich hier vor Fachleuten nicht einzugehen. Die verschiedenartige Natur derselben lässt selbstverständlich eine gleichartige Behandlung nicht zu. Lassen Sie mich daher zuerst auf ein Verfahren eingehen, welches für die beiden zuerst genannten Producte in Anwendung kommen kann; ich kann dies kurz als Chloration in wässriger Lösung, verbunden mit Laugerei und Elektrolyse der entwässerten Chloride, bezeichnen.

Sie kennen ja alle die Grundsätze der viel besprochenen Prozesse von Siemens und Halske und von Höpfner. Nach ersteren sollten sulfidische Erze durch Laugerei

mit Ferrisulfatlösungen, nach letzterem durch Laugerei mit Cuprichloridlösungen abgeschlossen werden. Das Erwartete, praktisch aber leider nur sehr unvollkommen erreichte Resultat sollte die Überführung der zu verwertenden Metallsulfide in Sulfate, bez. Chloride oder vielmehr Chlorüre sein. Was speciell die Wirkung der Chloride betrifft, so können wir dieselbe ja so auffassen, dass das von Höpfer vorgeschlagene Kupferchlorid oder das schon früher versuchsweise mehrfach angewandte Eisenchlorid einen Theil seines Chlors für die erwünschte Umsetzung der in den Erzen enthaltenen Sulfide abgibt, zum Zwecke der Bildung mehr oder weniger leicht löslicher, also aus den Gangarten auszulaugender Chloride. Mit diesen Chlorüberträgern führen wir jedoch in die zu gewinnenden Lösungen Metallmengen ein, welche, selbst wenn die Erze die gleichen Metalle enthalten, doch einen sehr lästigen Ballast bilden und mindestens eine recht unerwünschte Verdünnung der nun weiter zu verarbeitenden Lösungen herbeiführen. Eine gewisse Berechtigung mag die Anwendung von Cuprichlorid bez. Ferrichlorid- oder Ferrisulfatlösungen noch bei der Verarbeitung von Kupfererzen haben, da hier ja entweder Kupfer durch Kupferverbindungen herausgeholt wird oder durch die Verbindung eines Metalles, welches ohnehin im späteren Verlaufe des Processes wieder als Fällungsmittel für das Kupfer benutzt wird. Handelt es sich aber, wie in den uns heute interessirenden Fällen, um die Gewinnung anderer Metalle, hier also Zink, so sind Kupferlösungen aus ganz selbstverständlichen Gründen ausgeschlossen, Eisenlösungen aber wohl nur im äussersten Nothfalle zulässig, und ein solcher Nothfall liegt absolut nicht vor.

Bei den eben erwähnten Lösungsmitteln ist, wie ich schon betonte, ein Theil des Chlors die wirksame Substanz. Wenn wir aber aus den etwa entstehenden Chloridlösungen die Metalle auf elektro-chemischem Wege gewinnen wollen, so steht uns jedenfalls Chlor in einer Menge zur Verfügung, welche den Bedarf für die Extraction vollständig deckt, und wenn schon mit den oben erwähnten Chloriden ein wenn auch unvollständiges Aufschliessen sulfidischer Erze möglich ist, so waren von vornherein bessere Resultate im freien, besonders elektrolytisch frisch abgeschiedenen Chlor zu erwarten. Schon die ersten in dieser Richtung vorgenommenen Versuche brachten auch eine vollständig befriedigende Bestätigung dieser Erwartung und blieben in ihren Ergebnissen auch insofern nicht hinter der Wirkung der mehrfach erwähnten Chloride zurück, als der

gesamte in den Erzen enthaltene Schwefel in freiem Zustande abgeschieden wird und leicht von den Rückständen rein geschieden werden kann.

Der Gang der Arbeit gestaltet sich demnach wie folgt:

Das pulverisirte Erz bez. die Aufbereitungsproducte werden bei Inbetriebsetzung einer Anlage, mit einer verdünnten Salzlösung (Chlornatrium, Chlormagnesium oder dergl.) gemischt, in einer rotirenden Trommel mit Chlor behandelt, welches am zweckmässigsten aus der zur elektrolytischen Verarbeitung bestimmten Anlage durch die hohle Welle der Trommel in dieselbe eingeleitet wird. Während der Chloration wird die Masse zweckmässig etwas warm gehalten; eine Temperatur von 30 bis 40° genügt vollkommen. Das Chlor braucht nur unter ganz mässigem Überdruck in den Schlamm eingeführt zu werden; es löst sich ja sehr leicht in der Lauge und setzt sich mit den Sulfiden um. Bei Verarbeitung eines mechanisch und elektromagnetisch nicht mehr zu scheidenden Zwischenproductes aus Broken Hill-Erzen wurden bei dieser Chloration, bei welcher nur ein äusserst geringer Chlorüberschuss angewandt worden war, folgende quantitative Resultate erzielt, welche in der nachstehenden Tabelle auf 1000 kg verrechnet sind:

	Blei kg	Zink kg	Silber kg	Schwefel kg
1000 kg Erz enthalten . . . .	140	310	0,69	—
Durch Chloration und Laugerei gewonnen . . . .	140	175	0,11	—
Im Rückstande verblieben . . . .	—	135	0,58	115
Nach Extraction des Schwefels verblieb ein Rückstand mit Proc. . . . .	—	39,1	0,168	—

Für die Versuche wurden als Chlorationstrommeln grosse Glasflaschen benutzt, welche unter Vermittlung von hölzernen Laufrollen durch eine kleine Wasserturbine langsam gedreht wurden. Im Betriebe wird man Chlorationstrommeln bekannter Construction, z. B. eiserne mit Blei ausgekleidete Trommeln benutzen.

Nach den eben angeführten Resultaten hatte es den Anschein, als wenn aus gemischten Sulfiden das Bleisulfid vor dem Zink in Lösung ginge. Es wurden in Folge dessen auch Versuche angestellt, ganz langsam nur mit der zur Chloration des Bleies erforderlichen Menge Chlor zu chloriren. Das Resultat entsprach nicht den Erwartungen.

Bei näherer Untersuchung wurde statt dessen festgestellt, dass die vollkommenere Lösung des Bleies und die Zurücklassung so grosser Mengen von Zinksulfid darin ihren Grund hatten, dass das verhältnissmässig weiche Bleisulfid bei den während der Aufbereitung der Erze vorgenommenen Zerkleinerungsarbeiten auf ein viel kleineres Korn reducirt worden war, wie die verhältnissmässig harte und dichte Zinkblende. Der Chlorationsrückstand enthielt diese Zinkblende in einer der staubförmigen Beschaffenheit des obigen Materiales gegenüber verhältnissmässig groben Körnung.

Eine vollständige Überführung dieses grobkörnigen Theiles der Zinkblende in Chloride würde verhältnissmässig lange Zeit und einen beträchtlichen Chlorüberschuss erfordert haben. Aber wie Sie aus den angegebenen Metallgehalten der nach erfolgter Chloration geschiedenen Producte ersehen, würde die vollständige Überführung jenes Theiles der Zinkblende in Chloride ein ziemlich überflüssiges Unternehmen gewesen sein; denn der Chlorationsrückstand, welcher nun so gut wie frei von Blei ist, weist ja Zinkgehalte auf, an denen sich unsere Zinkhütten zwecks hüttenmännischer Verarbeitung dieser Rückstände gewiss nicht stossen würden.

Ich möchte gleich an dieser Stelle noch darauf hinweisen, dass diese Versuche auch die von anderer Seite schon beobachteten interessanten Thatsachen bestätigen, dass das Silber der Broken Hill-Mischerze vorwiegend in der Zinkblende enthalten ist.

Den Schwefel aus dem Chlorationsrückstande kann man nach dem Vorbilde der Verarbeitung der Sodarückstände nach dem Schaffner-Verfahren durch Ausschmelzen aus dem Schlamm unter Druck gewinnen. Mit Rücksicht darauf aber, dass sich in dem direct nach der Chloration erhaltenen Schlamm noch beträchtliche Mengen ungelösten Chlorbleies befinden, wird es für einen etwaigen Betrieb vielleicht das Zweckmässigste sein, die gelösten Chloride und das Bleichlorid zuerst aus dem Schlamm zu entfernen. Im Kleinen gelang dies ohne Schwierigkeit mit Hülfe von heissem Wasser; für den Betrieb denke ich mir diese Laugerei, um spätere Eindampfprocesse nach Möglichkeit zu beschränken, so ausgeführt, dass man mit den bereits erhaltenen Laugen, aus denen beim Erkalten das gelöst gewesene Chlorblei sich zum Theil wieder abgeschieden hat, nach vorherigem Erwärmen den Rest des Chlorbleies aus dem Rückstande herausholt, um letzteren schliesslich mit wenig heissem Wasser noch vollends auszuwaschen. Diese Waschwässer würden natürlich bei späteren

Operationen solange wieder benutzt werden, bis sie annähernd die gleiche Concentration der durch Chloration überhaupt erhältlichen Laugen erreicht haben.

Aus dem Rückstande würde dann endlich wie bei der Verarbeitung der Sodarückstände der Schwefel nach Verrühren des Schlammes mit Wasser unter 2 Atm. Dampfdruck ausgeschmolzen werden.

Aus den Laugen fällt, wie erwähnt, beim Erkalten ein grosser Theil des in der Wärme gelöst gewesenen Chlorbleies aus. Um Bleiverluste zu vermeiden, wird es auch wohl zweckmässig sein, diese Ausscheidung sich ruhig vollziehen zu lassen; denn aus den Lösungen selbst ist das aus den Erzen mit in Lösung gegangene Eisen zunächst zu fällen. Es ist als Chlorid vorhanden, bedarf daher zur Abscheidung nur des Zusatzes basischer Fällungsmittel, als welche man ja Kalk, Soda oder dergl. benutzen könnte, aber wohl am besten zinkoxydhaltiges Material, wie man es sich ja durch Todtrösten eines Theiles der letzten Rückstände leicht herstellen kann, anwenden wird.

Für die Scheidung des Zinkes vom Blei nun, wofür ja eine grosse Anzahl von Wegen offen steht, die sich allerdings zum allgeringsten Theile überhaupt im Grossen ausführen lassen, ohne dass auch in diesen Fällen eine nutzbringende Durchführung bisher bewiesen worden wäre, hat es sich nach unseren Versuchen als das Praktischste erwiesen, die Trennung der Metalle erst vorzunehmen, nachdem sie als solche, natürlich legirt, vorlagen. Nach Entsilberung der Lösungen, was ja keine Schwierigkeiten bereitet, werden dieselben kurzweg eingedampft und mit dem bereits ausgeschiedenen Chlorblei zur Trockne gebracht. Es lässt sich dies, wie bei der Verarbeitung der Verzinckereiabfälle, bis auf geringe Mengen Wasser ohne Schwierigkeit durchführen. Das so fast entwässerte Chloridgemisch wird nun eingeschmolzen und elektrolysiert.

In zahlreichen Veröffentlichungen über die Elektrolyse geschmolzener Chloride, besonders des Zinkchlorides, ist von mehreren Seiten auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die letzten Reste von Wasser, welche bei den Eindampfmethoden der Salzlösungen von diesen Chloriden zurückgehalten werden, zu entfernen. Nach dem einen Vorschlage, diese letzten Resten Wasser zu entfernen, soll die Elektrolyse die besten Resultate liefern, während sich nach einem anderen Vorschlage der Zusatz von Zinkstaub oder anderen metallischen Zinkabfällen besser bewährt habe, und endlich wird auch die Anwendung wasserfreier Salzsäure am Schlusse der Ent-

wässerung empfohlen. Salzsäure, wenn auch nicht wasserfrei, wird ohnehin dem Chlorzinkbrei vor dem vollständigen Erstarren vielfach noch zugemischt, wenn es darauf ankommt, das durch Verdampfen entwässerte Chlorid frei von Oxychlorid zu liefern. Ist das Salzgemisch zur Elektrolyse bestimmt, zu welchem Zwecke es ja dann geschmolzen werden müsste, so wird man durch den bereits von Bunsen zur Herstellung wasserfreier Metallchloridschmelzen empfohlenen Zusatz von Salmiak die gewünschte Entwässerung während des Verschmelzens schon nahezu erreichen, so dass die besonders von Lorenz beobachteten Schwierigkeiten bei Beginn der Elektrolyse in nicht sehr starkem Maasse mehr auftreten. Mit dem dann noch verbleibenden kleinen Wasserreste wird man sich ohne grossen Zeit- und Arbeitsverlust bei einem etwaigen elektrolytischen Betriebe am leichtesten wohl dadurch abfinden können, dass man einen Elektrolysirkessel zur Entfernung der letzten Wasserreste aus dem zur Elektrolyse im Übrigen vorbereiteten Salzgemische vorarbeiten lässt. Von diesem Apparate aus würden dann die Chloridschmelzen nach Bedarf in die übrigen Elektrolysirkessel übergeführt werden, in denen die Metallabscheidung erfolgt. Aus den zahlreichen, besonders für die Zinkelektrolyse gemachten Vorschlägen zu schliessen, hat die Apparatfrage bisher ganz besondere Schwierigkeiten bereitet. Es ist ja klar, dass Glasapparate, in denen Lorenz bei seinen Laboratoriumsversuchen die Scheidung von Blei und Zink aus den Chloridgemischen durchführte, im grossen Maassstabe nicht ausführbar sind. Auch Bleiapparate, wie ich sie in der zweiten Auflage meiner Elektrometallurgie empfohlen habe, haben sich durchaus nicht bewährt. Es bestehen auch heute diese Schwierigkeiten noch in unvermindertem Maasse, wenn es sich darum handelt, ein möglichst reines Chlorzink in geschmolzenem Zustande zu elektrolysiren; aber unsere Versuche der Elektrolyse von Blei- und Zinkchloridgemischen, welche wir im Gegensatz zu dem von Lorenz eingeschlagenen Wege ohne Rücksicht auf die Scheidung dieser Metalle unternahmen, führten auch eine einfache Lösung der Apparatfrage herbei. Während Zink, wenn es in eisernen, wie bei der Magnesiumgewinnung als Kathoden dienenden Tiegeln niedergeschlagen wird, sich sehr schnell mit Eisen legirt, so dass einerseits ein sehr unreines Zink erhalten wird, andererseits die eisernen Kessel stark leiden, findet eine solche Legirung bei Gegenwart von Blei nicht statt. Wir können also als Elektrolysirkessel eiserne Kessel benutzen,

und mit dieser Apparatfrage ist auch diejenige der technischen Durchführbarkeit der Chlorzink-Elektrolyse in einfachster Weise gelöst.

Die Blei-Zink-Chloridgemische ergeben, nach vollständiger Entwässerung während der Elektrolyse, wie dies nach den Erfahrungen bei der Zinkentsilberung ja ohne Weiteres zu erwarten war, zwei Legirungen, ein bleihaltiges Zink und ein zinkhaltiges Blei, welche sich übereinander ablagern, das zinkhaltige Blei natürlich am Boden der Gefässe. Selbstverständlich wird man mit Rücksicht auf die Einfachheit der Elektrolysirkessel eine Trennung dieser Legirungen beim Abzapfen aus diesen Gefässen noch nicht anstreben, sondern die Gefässe so einrichten und anordnen, dass die abgeschiedenen Metalle zunächst in einen heizbaren Kessel fliessen, in welchem die erste mechanische Scheidung, wie bei der Zinkentsilberung die Trennung des Zinkschaumes von dem entsilberten Blei vorgenommen wird. Die weitere Verarbeitung dieser Producte ist ja aus dem Blei- und Silberhüttenbetriebe zur Genüge bekannt.

Die Producte der Verarbeitung blendischer Bleiglanze, bez. der Aufbereitungsproducte solcher Erze würden demnach folgende sein:

1. Schwefel,
2. der Chlorationsrückstand, bestehend aus einer verhüttbaren, bleifreien, aber silberreichen Zinkblende,
3. Silber,
4. Blei,
5. Zink.

Der Process arbeitet also fast ohne Rückstände.

Bezüglich der Rohstoffe sind die Forderungen dieses Verfahrens sehr bescheidene; denn es ist nur nöthig, die Fabrikationsverluste an Chlor durch Kochsalz oder andere etwa verfügbare Chloride zu decken.

Nach diesem Verfahren lassen sich auch schwerspathhaltige Erze verarbeiten, welche ja meist nicht frei von Bleiverbindungen sind. Sollten bleifreie Erze vorliegen, so würde sich insofern vielleicht die elektrolytische Verarbeitung des erhaltenen Chlorzinkes vereinfachen, als man die Laugen schon als wässrige Lösungen elektrolysiren könnte. Allerdings wird in diesem Falle, wie die Versuche von Höpfner gezeigt haben, die Apparatur eine wesentlich complicirtere. Eine andere Möglichkeit der Zugutemachung bietet uns noch die Verarbeitung des durch Verdampfen dieser Laugen erhaltenen trocknen Chlorzinkes auf Zinklegirungen. Hierauf werde ich noch bei Besprechung der Nutzbarmachung der Verzinkereiabfälle zurückkommen.

Die Befürchtungen, dass ähnlich wie bei den blendischen Bleiglanzen ein grosser Theil der Blende mit in den schwerspathhaltigen Rückständen verbleiben würde, scheint grundlos zu sein, da bei grobkörniger und sehr dichter Beschaffenheit der Blende eine mechanische Aufbereitung solcher Erze möglich wäre, bei sehr feinen Einsprengungen der Blende im Schwerspath aber das Aufschliessen auch der Zinkblende durch Chlor ohne Schwierigkeit vor sich geht.

Die Eingangs erwähnten blendischen Pyrite und die stark kieselsäurehaltigen armen Zinkerze lassen sich am zweckmässigsten im elektrischen Ofen verarbeiten ohne vorherige Extractionsprocesse.

Für stark kieselsäurehaltige Erze hat mein früherer Schüler, Herr A. Dorsemagen, ein sehr einfaches Verfahren ausgearbeitet, auf welches er auch ohne Schwierigkeit ein Patent erhalten hat. Dasselbe besteht darin, die Kieselsäure während der Reduction des Zinkoxydes auf Carborundum zu verarbeiten. Es brauchen zu diesem Zwecke die Erze bez. ihre Röstproducte nur mit soviel Kohle gemischt zu werden, dass nach der Reduction des Zinkoxydes noch hinreichend Kohlenstoff für die Bildung von Siliciumcarbid übrig bleibt. Da die Temperatur, auf welche die Zinkerze zum Austreiben des Zinkes erhitzt werden müssen, eine sehr hohe, von der Bildungstemperatur des Siliciumcarbides gar nicht mehr so weit entfernte ist, so dürfte dieses Verfahren auch wohl bei reicheren Erzen geeignet sein, mit dem Verhüttungsverfahren in Concurrenz zu treten; denn es ist ja klar, dass nach Dorsemagen's Verfahren die zur Erwärmung der Beschickung und der Öfen sowie die zum Ersatz der durch Ausstrahlung während der Arbeit aus den Öfen verschwindende Energie sowohl für die Zinkgewinnung wie für das Siliciumcarbid nur einmal aufgewendet werden muss. Der Ofen selbst kann mit den denkbar einfachsten Hilfsmitteln hergestellt werden.

Ebenfalls auf thermoelektrischem Wege gelang die Verarbeitung blendischer Pyrite. Es kommen Erze dieser Art mit Zinkgehalten von über 20 Proc. vor. Dieselben werden nach erfolgter Abröstung so mit quarzhaltigen bez. eisenhaltigen Zuschlägen gattirt, dass beim reducirenden Verschmelzen im elektrischen Ofen das Eisen in Form von Ferrosilicium mit etwa 25 Proc. Silicium erhalten wird. Das Zink destillirt begreiflicherweise bei dieser wie bei der eben vorher beschriebenen Arbeitsweise in die Vorlagen über.

Die Verarbeitung der Verzinkerei-Abfälle wurde bisher meist nur bis zur Gewinn-

nung von Zinkchlorid durchgeführt, welches Salz früher, als noch beim Eisenbahnbau fast ausschliesslich Holzschwellen benutzt wurden, eine sehr ausgedehnte Anwendung zum Imprägniren dieser Hölzer fand. Die heute wohl allgemein bekannte Arbeitsweise bestand darin, dass die aus metallischem Zink, Hartzink, Zinkoxyd, Salmiak und mechanischen Verunreinigungen bestehenden Abfälle in Salzsäure bis zur Sättigung gelöst wurden. Durch Chlorkalk und andere Oxydationsmittel wurde die Lösung dann von Eisen befreit und in mit Blei ausgelegten Eisenkesseln zur Trockne verdampft. Heute ist der Bedarf an Chlorzink ein wesentlich geringerer geworden, während sich die Abfälle der Verzinkereien jährlich mehren.

Ein Verfahren der directen Verarbeitung der Abfälle auf andere zinkische Producte ist bis jetzt noch nicht gefunden worden; auch würde die Anwendung einer anderen Säure, z. B. Schwefelsäure, nur Zinksalze ergeben, welche zum Theil schon als Abfallproducte von Hüttenbetrieben (Zinkvitriol) in hinreichender Menge auf billigem Wege gewonnen werden, im Übrigen ein noch weit beschränkteres Absatzgebiet wie das Chlorzink haben. Es wurde daher die Verarbeitung auf Chlorzink beibehalten. Die Salzsäure ist hier zu Lande das billigste Lösungsmittel für diese Rückstände und es bietet die Reinigung besonders von Eisen nicht die geringsten Schwierigkeiten.

Es würde sich ja das Chlorzink, wenn man nach Abscheidung des Metalles eine nochmalige Scheidung desselben von Blei vornehmen wollte, in dem bereits für die Elektrolyse von Blei-Zink-Chloridgemischen benutzten einfachen Apparate sehr leicht elektrolysiren lassen; es hat sich jedoch als zweckmässiger erwiesen, die Reduction nach einem durch Herrn Hütteningenieur v. Kügelgen ausgearbeiteten Verfahren auf Zinklegirungen zu verarbeiten. Zwar existiren verschiedene Patente auf die Reduction von Chloriden bei Gegenwart von Oxyden durch Calciumcarbid, keine dieser Patentschriften enthält jedoch irgend welche nähere Angaben über die in den verschiedenen Fällen zu befolgende Arbeitsweise. In seiner Habilitationsschrift hat v. Kügelgen die Ergebnisse einer grossen Anzahl von Versuchen mit den verschiedensten Chlorid-Oxydgemischen unter Benutzung von Calciumcarbid als Reduktionsmittel mitgetheilt, es geht daraus hervor, dass die in den Patentschriften von Siemens und Halske, Bullier und den anderen Veröffentlichungen angegebenen Vorschriften, die betreffenden Oxyd-Chlorid-Carbidgemische einfach anzuzünden und die

nun erfolgende Reaction in derselben Weise wie beim Goldschmidt'schen Aluminium-Verfahren selbstthätig verlaufen zu lassen, in den meisten Fällen nicht durchführbar ist, sei es, dass die Reactionswärme nicht ausreicht, die Reductionsproducte in gewünschter Weise zu verflüssigen, sei es, dass überhaupt die Reactionen nicht in der nach den Patentschriften zu erwartenden Weise verlaufen. Nach den Vorschriften, wie sie v. Kügelgen in seiner Habilitationsschrift giebt, können wir jedoch mit Sicherheit arbeiten. Wir haben auf diese Weise Messing und andere Zinkkupferlegierungen dadurch erhalten, dass Chlorzink, gemischt mit Kupferoxyd und Calciumcarbid, zunächst angezündet und nach Beendigung der Reaction noch kurze Zeit in einem Tiegelofen erhitzt wurde.

Dass sich in derselben Weise alle übrigen Zinklegierungen (die Zn-haltigen Bronzen, Tombak, Neusilber, Weissmetalle etc.) herstellen lassen, in denen neben dem Zink elektronegativer Metalle enthalten sind, bedarf ja nur des Hinweises.

### Ueber krystallisirtes Hydroperoxyd (Wasserstoffsuroxyd).

Von Dr. Wilhelm Staedel.

Bekanntlich bringt die Firma E. Merck in Darmstadt seit einigen Jahren eine 30-proc. Lösung von Wasserstoffsuroxyd in den Handel, die den weitestgehenden Anforderungen an Reinheit und Haltbarkeit entspricht. Das Präparat ist als Antisepticum, insbesondere bei der Wundbehandlung, hoch geschätzt. Gelegentlich der Arbeiten zur Vervollkommenung des fabrikatorischen Betriebes ist es nun genannter Firma gelungen, noch weit höher procentische Lösungen im Grossen herzustellen. In bereitwilligster Weise hat die Firma E. Merck dem Vortragenden grössere Mengen dieser Producte zum Zwecke einer eingehenden Untersuchung zur Verfügung gestellt. Aus dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung wird heute nur als das vorläufig wichtigste Ergebniss mitgetheilt, dass das Hydroperoxyd, entgegen früheren Angaben, sehr leicht und schön krystallisirt. Der Schmelzpunkt wurde bei  $-2^{\circ}$  gefunden. Möglich, dass er noch etwas höher liegt. Die genannten Präparate enthielten 95 bis 96 Proc.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . In der Kältemischung blieben sie bis  $-20^{\circ}$  flüssig, in Äther-Kohlensäure erstarrten sie zu einer harten Masse, aber auch schon in Methylchlorid wurden sie fest. Der eutektische Punkt derselben

liegt also zwischen  $-20^{\circ}$  und  $-23^{\circ}$ . Bringt man eine Spur dieser erstarrten Masse in die auch nur auf  $-8^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$  abgekühlte Flüssigkeit, so schießen sofort prachtvolle, säulenförmige, wasserhelle Krystalle an, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllen (Demonstration). Giesst man die Mutterlauge von den Krystallen ab, lässt diese schmelzen und nochmals sich bilden, so erhält man ganz wasserfreies Hydroperoxyd. Wiederholte Analysen dieser Krystalle gaben 100 Proc.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Aber auch aus verdünnteren Lösungen, von 90 oder gar nur 80 Proc.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lassen sich so Krystalle gewinnen. Dies scheint praktisch wichtig zu sein, denn es ermöglicht die Darstellung eines reinen Hydroperoxyds ohne die immerhin nicht ganz gefahrlose Destillation so sehr hochprocentiger Lösungen, welche Wolffenstein und Brühl, sowie W. Spring zu ihrem reinen wasserfreien Hydroperoxyd führten.

Um die markantesten Eigenschaften des Hydroperoxyds zu demonstrieren, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt und gezeigt, dass eine winzige Spur Platinmohr das Präparat mit explosionsartiger Heftigkeit katalysirt, ebenso Braunsteinpulver, dass Mischungen von Kohle- oder Magnesium-Pulver, mit Spuren von Braunstein in wasserfreies oder auch in 90 — 95-proc. Hydroperoxyd gebracht, sofort entzündet werden. Auffallend ist, dass fein vertheiltes Eisen, sog. Ferrum reductum der Apotheker, auf das Hydroperoxyd gar nicht reagirt. Die Flüssigkeit wird vom Eisenpulver einfach aufgesaugt. Bringt man nun eine Spur Braunstein zu, so entzündet sich das Eisen und verbrennt unter Funkensprühen. Bleistaub entzündet sich sofort. Einige Tropfen wasserfreien Hydroperoxyds, auf Wolle oder sogar auf einen feuchten Schwamm gebracht, bewirken fast momentane Entflammung.

Mit Schwefelsäuremonohydrat lässt sich das wasserfreie Hydroperoxyd bei niedriger Temperatur vermischen. Da hierbei bedeutende Wärmeentwicklung auftritt, so muss für gute äussere Kühlung gesorgt werden. Wird diese ungenügend, so entweichen Ströme sehr ozonreichen Sauerstoffs. Die Untersuchung dieser Reaction ist noch nicht abgeschlossen. Vielleicht gelingt es hierbei, die reine Monosulfopersäure herzustellen.

Weiter wird noch die Empfindlichkeit zweier Reactionen des  $\text{H}_2\text{O}_2$  demonstrier. Die empfindlichste Probe ist die mit Titanschwefelsäure. Sie gestattet noch die Erkennung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Lösungen, welche ein Theil in 180000 Theilen Wasser enthalten. Beim Verhältniss 1 : 18000 wird das Reagens dunkelgelb gefärbt, bei 1 : 180000 hell-