

metallischen Bestandteile die Färbung des Lichtes bestimmen, so kann die Farbe des ausgestrahlten Lichtes bei Körpern wie  $\text{SrO}$  und  $\text{SrF}_2$  oder  $\text{BaO}$  und  $\text{BaF}_2$  eine sehr ähnliche sein, obwohl die eine Verbindung vielleicht garnicht, die andere weitgehend ionisiert ist. Vor längerer Zeit hat Arrhenius<sup>38)</sup> sehr wahrscheinlich gemacht, daß gewisse Verbindungen, wie z. B. die Salze der Alkalien, in der Bunsenflamme elektrolytisch dissoziieren, wodurch erklärlich wird, daß die Flamme, durch solche verdampfende Salze elektrisch leitend wird, und andererseits die Farbe des Lichtes unabhängig ist von dem elektro-negativen Bestandteil des Salzes. Die Alkali-verbindungen dissoziieren in der Bunsenflamme vollständig, die Erdalkaliverbindungen nicht mehr ganz, daher ihr dem Bandenspektrum sich näherndes Spektrum. Die Dissoziation wird nach Arrhenius durch den Wasserdampf bewirkt. Im Lichtbogen nun kann allerdings der Wasserdampf keine erhebliche Rolle spielen. Aber es ist doch wohl möglich, daß Körper im Gaszustande bloß infolge der hohen Temperatur elektrolytisch dissoziiert werden, wie es bei Schmelzflüssen und manchen festen Körpern der Fall ist. Findet sich ein Körper im Lichtbogen, welcher bei dessen Temperatur ionisiert wird, so nehmen seine Ionen an der Stromleitung teil, der Widerstand im Lichtbogen wird kleiner, und der letztere selbst infolge des Regulierungsmechanismus länger. Kommen dagegen Körper in den Lichtbogen, welche unzersetzt flüchtig oder nicht ionisierbar sind, so können sie den Lichtbogen wohl färben, aber nicht verlängern. Das letztere ist vielleicht der Fall bei manchen Oxyden ( $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ), während Salze färbend und verlängernd zugleich auf den Lichtbogen wirken. Daß gerade Fluoride sich so günstig erweisen, läßt sich daraus erklären, daß sie bei der Temperatur des Lichtbogens eben weitgehend dissoziieren. Daß im Flammbothen besondere chemische Prozesse vor sich gehen, ist wohl durch das reichliche Auftreten des Stickstoffdioxyds<sup>39)</sup> erwiesen, welches im gewöhnlichen Lichtbogen nur spurenweise gebildet wird. Vielleicht spielen hier die Fluorionen eine Rolle. Allerdings kennt man bislang weder Verbindungen des Fluors mit Stickstoff, noch mit Sauerstoff, auch gelang es Wedding nicht, Fluor oder dessen Verbindungen in den Gasen, welche aus Intensivbogenlampen abgesogen wurden, nachzuweisen. Doch ist meines Wissens der Nachweis der elektrolytischen Spaltungsprodukte, respektive deren

sekundärer Umwandlungsprodukte auch bei den Alkaliverbindungen in der Bunsenflamme nicht erbracht worden.

Wie dem nun auch sei, jedenfalls hat die Intensivbogenlichtbeleuchtung der Technik wie der Wissenschaft eine Reihe interessanter Probleme geschaffen.

## Beiträge zur Metallurgie des Zinks.

Von H. BRANDHORST, Rybnikerhammer.

(Vortrag im Oberschlesischen Bezirksverein am 8./9. 1903.  
(Eingeg. d. 21./1. 1904.)

Die Fortschritte, welche die Zinkindustrie im Laufe der Zeit gemacht hat, betreffen wesentlich den mechanischen Teil derselben, die Öfen, Feuerungen und Herstellung der Muffeln. Die chemische Seite hat weniger Beachtung gefunden.

Infolgedessen widersprechen sich die Angaben, welche in der Literatur über das Verhalten des Zinks und seiner Erze gefunden werden, ebenso sehr, wie die in den Hüttenwerken ausgesprochenen Ansichten. So wird z. B. von dem in den gerösteten Blenden rückständigen Schwefel von einigen behauptet, daß derselbe für das Ausbringen sehr schädlich sei, während andere sagen, daß einige Prozente Schwefel in den gerösteten Erzen nichts schaden. Man hört sogar die Ansicht aussprechen, daß auch der Sulfat-schwefel auf das Ausbringen ungünstig einwirke. Nach Ansicht einzelner Hüttenleute soll in den gerösteten Blenden auch schwefelsaures Zink vorhanden sein, andererseits werden zur Gewinnung von Zinkvitriol Vorschriften und Einrichtungen angegeben, die von der üblichen Blenderöstung sehr abweichen. Diese Widersprüche deuten nun darauf hin, daß viele dieser Angaben nicht auf wirklichen Beobachtungen, sondern auf bloßen Vermutungen beruhen.

Von einer einfachen analytisch-chemischen Untersuchung der Hüttenprodukte ist in diesen Fällen kaum etwas zu erwarten. Denn, wenn eine solche auch in dem oben genannten Beispiele ergibt, daß die Muffelrückstände Zink und Schwefel enthalten, so wäre doch der Schluß, daß das Zink vom Schwefel zurückgehalten sei, etwas voreilig. Auch dürften im genannten Falle Betriebsversuche (etwa mit wechselnden Schwefelmengen) nicht leicht zum Ziele führen, da sich das tägliche Ausbringen an Zink nicht genau feststellen läßt, überhaupt sehr schwankend und von einer ganzen Reihe von Nebenumständen beeinflußt ist.

Um nun zu einer unabhängigen Entscheidung zu kommen, habe ich eine Reihe

<sup>38)</sup> Wiedemanns Ann. 42, 18 (1891).

<sup>39)</sup> Vgl. Berl. Berichte 1903, 2677. Dr. F. Lepel, Die Bindung des atmosphär. Stickstoffs 1903. Elektrotechn. Z. 1902, 596, 871.

von Jahren hindurch eine größere Anzahl von Versuchen über das Verhalten des Zinks und seiner Erze angestellt, deren Ergebnisse ich im nachstehenden mitteilen möchte.

Als zinklieferndes Erz kommt heute für Oberschlesien vorwiegend die Blende in Betracht, und daher verdienen die Eigenschaften derselben die größte Aufmerksamkeit. Die Produkte der mechanischen Aufbereitung der Erze bestehen, wie sie in die Hütte oder Röstanstalt geliefert werden, aus 40—70 % Blende (Schwefelzink) 10—25 % Schwefelkies und 15—35 % Dolomit. Diesen ist etwas Quarz und Bleiglanz, zusammen etwa 5 %, sowie in einzelnen Fällen etwas Galmei (kohlensaures Zinkerz) beigegeben.

Wird diese Blende langsam erhitzt (bei den Versuchen geschah dies in einer Muffel, die 1—2 kg Erz enthielt), so entzündet sich zunächst bei dunkler Rotglut der Schwefelkies. Wird dann die Temperatur nicht weiter gesteigert, so nimmt die Entwicklung der schwefligen Säure in dem Maße ab, wie sich der Schwefelkies oxydiert. Es ist nicht möglich, die Röstung der Blende bei dieser niedrigen Temperatur zu Ende zu führen, weder in dem Sinne, daß das Schwefelzink zu Zinkoxyd verbrennt, noch daß es sich in schwefelsaures Zink verwandelt, da das Schwefelzink zu seiner Verbrennung höhere Rotglut erfordert. Die Verbrennung der Blende geschieht bei so hoher Temperatur, daß sich kein schwefelsaures Zink bilden kann. Man hat die Ursache davon, daß die Blende eine starke Glühhitze zum Rösten erfordert, darin finden wollen, daß das bei der Verbrennung zunächst entstehende schwefelsaure Zink eine hohe Zersetzungstemperatur habe. Diese Erklärung dürfte aber nicht zutreffend sein. Bei den Wärmegraden, welche zum Abrösten der Blende erforderlich sind, ist schwefelsaures Zink schon zerfallen. Ich habe dasselbe weder in den Großen gerösteten Blenden, noch in den zahlreichen im Laboratorium gerösteten Proben nachweisen können. Allerdings bildet sich aus beigegebenem Zinkoxyd, z. B. bei einem Gehalt des Erzes an Galmei in schwacher Rotglut mit den Rötgasen des Schwefelkieses schwefelsaures Zink, dieses zerfällt aber bei der zum Fertigrösten nötigen hellen Rotglut wieder in seine Bestandteile. Ebenso verhält sich in größerer Menge beigefügtes schwefelsaures Zink. In der Literatur findet man gelegentlich die Angabe, daß sich basisches schwefelsaures Zink bei der Röstung bilden soll. Demnach müßte sich in den Abkochungen gerösteter Blenden mit Wasser nach dem Versetzen mit Chlorammonium

und freiem Ammoniak durch Schwefelammonium Zink nachweisen lassen, denn das basische Salz soll sich durch Wasser in neutrales Salz und freies Oxyd zerlegen lassen. Mir ist nun einerseits dieser Nachweis in keinem Falle gelungen, andererseits entsprechen die in den gerösteten Blenden gefundenen Mengen Schwefelsäure genau den gleichzeitig anwesenden Mengen Kalk und Magnesia. Vielleicht sind diese Angaben auf fehlerhafte chemische Bestimmungen zurückzuführen. Bekanntlich wird bei flüchtigem Arbeiten leicht ein zu hoher Gehalt an Schwefelsäure und ein zu niedriger an Kalk und Magnesia gefunden. Vielleicht ist auch die in den gerösteten Blenden enthaltene schwefelsaure Magnesia für schwefelsaures Zink gehalten worden. Es erscheint somit als ausgeschlossen, daß sich durch einfache Oxydation aus Blende schwefelsaures Zink bildet (etwa nach der Formel  $ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$ ), und daß sich bei den üblichen Röstverfahren, wo ausnahmslos das fertige Produkt den Ofen an der heißesten Stelle verläßt, diese Verbindung in dem Röstprodukte findet.

Schwefelsaures Zink bildet sich, wie bekannt, reichlich und leicht aus Blende bei chlorierender Röstung. Ebenso geht Zinkoxyd bei Temperaturen, welche unterhalb der Zersetzungstemperatur des schwefelsauren Zinks liegen, durch Einwirkung der heißen Rötgase in schwefelsaures Zink über. In den Rösthütten findet diese Bildung in den Flugstaubkammern und Zügen der Röstöfen statt. Die in diesen Kanälen sich ansammelnden Flugstaube enthalten den größten Teil des Zinks in Form von schwefelsaurem Zink. Der gleiche Vorgang findet bei dem Rösten zinkischer Bleierze in Haufen statt. Hier hat das fertig geröstete noch heiße Zinkoxyd Gelegenheit, sich mit Hilfe der an anderen Stellen entwickelten Rötgase in schwefelsaures Zink zu verwandeln.

Außer Zink und Eisen, die, wie vorstehend ausgeführt in Oxyde übergehen, enthalten die hier in Betracht kommenden Erze als wesentlichen Bestandteil Dolomit, also kohlensauren Kalk mit kohlensaurer Magnesia. Diese beiden Erden gehen unter Verlust von Kohlensäure durch Aufnahme von Schwefelsäure quantitativ in schwefelsaure Verbindungen über. Dabei findet infolge des höheren Verbindungsgewichtes der Schwefelsäure eine Zunahme des Gewichtes statt. Diese Zunahme ist bei höherem Dolomitgehalt so bedeutend, daß dadurch der Gewichtsverlust der Blende und des Schwefelkieses beim Rösten vollständig aufgewogen wird. Ein Erz, welches in runden Zahlen 32 %

Zink und 24 % Schwefel enthielt, von welchem demnach 100 kg enthielten:

48 kg Blende  
15 kg Schwefelkies  
32 kg Dolomit  
5 kg Quarz und Bleiglanz

liefert an geröstetem Erz: (aus obigen 100 kg)

40 kg Zinkoxyd  
10 kg Eisenoxyd  
5 kg Quarz und Bleisulfat  
43,5 kg Calcium- und Magnesiumsulfat

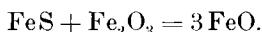
also 98,5 % geröstetes Erz. 100 kg hatten also nur 1,5 kg verloren. Dem entsprach dann auch der Zinkgehalt der gerösteten Blende, der nach obiger Rechnung 32,4 % beträgt.

Der Bleiglanz geht bei der Röstung in Bleisulfat über. Bei einigen Konstruktionen von Röstöfen ist die obere Sohle sehr heiß. In diesem Falle wird ein erheblicher Teil des Bleiglitzes bald unter Entwicklung eines weißen Rauches von schwefelsaurem Blei dampfförmig. Dieser weiße Rauch ist ungemein schwer zu kondensieren und wird daher von den Flugstaubkammern nicht zurückgehalten, geht in den Gloverturm und teilweise bis in die Bleikammern überall weißen Schlamm bildend.

Die geröstete Blende enthält immer noch etwas Sulfidschwefel, gewöhnlich 1—2 % oder auch weniger. Dieser Schwefel kann nur an Zink gebunden sein, da der beigemengte Schwefelkies viel leichter abröstet, wie die Blende. Abgesehen davon spricht auch das chemische Verhalten der gerösteten Blende für diese Annahme. Wird sehr fein geriebene geröstete Blende in eine stark schwefelsaure Eisenoxydsalzlösung, welcher zur Verhinderung des Entweichens von Schwefelwasserstoff Kupfersalz zugesetzt worden ist, eingetragen und bis zur Lösung der Blende erhitzt, so entsteht eine Menge Eisenoxydul, die genau dem Schwefel in Form von Schwefelzink entspricht:



Wein der Schwefel an Eisen gebunden wäre, müßte eine um die Hälfte größere Menge entstehen nach der Formel:



Von anderer Seite ist behauptet worden, daß der rückständige Sulfidschwefel an Eisen und nicht an Zink gebunden sei. Man hat dies daraus herleiten wollen, daß der Rückstand von der Auflösung der Sulfate und des Zinkoxyds kein Zink, aber wohl noch Schwefel enthielt. Dabei ist aber übersehen, daß sich beim Kochen eines Gemenges von Schwefelzink (reinen Blendekristallen) und

Eisenoxyd mit essigsaurer Ammonium das Schwefelzink nach und nach unter Abscheidung von Schwefel auflöst. Eisenoxyd löst sich, auch wenn es stark gebrüht ist, in der beim Kochen sauer werdenden Lösung von essigsaurer Ammonium in kleinen Mengen auf und wirkt dann in dieser Lösung ebenso auf das Schwefelzink, wie in der eben genannten schwefelsauren.

Es war nun zu untersuchen, welchen Einfluß dieser Rückhalt an Schwefel hat. Man findet die Angabe, daß sich in der Zinkmuffel metallisches Eisen und Schwefelzink umsetzen sollen zu Schwefeleisen und metallischem, dampfförmigem Zink. Andererseits wird dieser Ansicht widersprochen, und demnach verlangt, daß höchstens einige Zehntel Prozente Schwefel in der Blende enthalten sein dürfen. Es ist sehr wichtig, eine Entscheidung zwischen diesen beiden Ansichten zu treffen. Denn da die letzten Reste Sulfidschwefel sehr langsam verbrennen — augenscheinlich sind dies die Kerne der Blendekristalle —, würde sich sehr an Röstkosten sparen lassen, wenn die letztere Ansicht richtig wäre, während im anderen Falle mit Rücksicht auf den Zinkverlust natürlich tot zu rösten wäre.

Diese Frage ließ sich offenbar nur durch für diesen Zweck angestellte Versuche entscheiden. Durch diese Versuche sollte außerdem ermittelt werden, auf welche sonstigen Ursachen, die beim Zinkhüttenbetriebe auftretenden Verluste zurückzuführen sind.

Das belgische Verfahren läßt 85—90, vereinzelt wohl auch noch mehr Prozente des in den Erzen enthaltenen Zinks gewinnen, während in Oberschlesien kaum mehr wie 65—70 % des Zinks erhalten werden.

Bei der Zinkgewinnung können auf dreierlei Art Verluste entstehen:

1. Ein Teil des Zinks bleibt in den Muffelrückständen, in den Räumaschen;
2. Ein anderer Teil tritt durch die Muffelwände in den Ofenraum oder wird auf dem Wege dahin von den Muffelwänden absorbiert;
3. Ein dritter Teil wird in der Vorlage nicht kondensiert, wird von den Muffelgasen fortgeführt.

Nun ist zunächst zu erwägen, welcher Anteil am Gesamtverlust auf die einzelnen Arten entfällt.

Die unter 1. genannten Verluste lassen sich einigermaßen bestimmen.

In einer rheinischen Hütte enthielt die gesamte Beschickung, also einschließlich der Reduktionskohle, 45 % Zink. Das Gewicht der Muffelrückstände kann zu 36 % des Gewichts der Beschickung angenommen werden,

denn auf 100 kg Beschickung kommen 56 kg Zinkoxyd, die vergast werden und noch 8 kg Kohlenstoff als Kohlenoxyd mitnehmen, und es kann die zulässige Annahme gemacht werden, daß der Rückhalt an Zink die Gewichtsverminderung der Sulfate — es waren ungefähr 4 % Schwefel als Sulfat vorhanden — ausgleicht. Nehmen wir für diese 36 kg Muffelrückstände einen Zinkgehalt von 8 % an, so ergibt sich ein Verlust von 6 % des Zinks der Beschickung.

In einem oberschlesischen Falle enthielt die kohlenfreie Beschickung 23 % Zink, die Muffelrückstände hatten durchschnittlich 7 bis 8 % Zink. Hier muß das Gewicht der Muffelrückstände zu mindestens 85 % der kohlenfreien Beschickung angenommen werden. Dann ergibt sich der so entstehende Verlust zu 25—29 % des Zinks.

Es ist sehr schwer, für diese Berechnungen zuverlässige Unterlagen zu bekommen. Der Zinkgehalt der Rückstände aus den einzelnen Muffeln ist sehr verschieden, außerdem setzt eine brauchbare Probenahme voraus, daß das Material in großen Mengen gemahlen und gemischt wird, eine höchst unangenehme Arbeit, welche nicht häufig ausgeführt zu werden pflegt. Die mancherwärts vorgenommenen Untersuchungen kleiner, beliebig herausgenommenen Proben sind nicht nur vollständig wertlos, sondern geradezu irreführend. Die obengenannte Gehaltsangabe der Muffelrückstände vom oberschlesischen Verfahren entstammt der Untersuchung einer Halde, der an verschiedenen Stellen Proben, jede im Gewichte mehrerer Zentner entnommen waren. Diese Proben zeigten unter sich keine erheblichen Abweichungen und können durch die Art der Probeentnahme als Durchschnitt mehrerer Jahre gelten.

Die oben gemachte Annahme, daß diese Muffelrückstände wenigstens 85 % der kohlenfreien Beschickung ausmachen, rechtfertigt sich insofern, als die Asche der Generatoren auf dieselbe Halde gefahren wurde und bei dem Aschengehalt der Kohle von 16 % 20 bis 25 % des Gewichts der Erze betragen haben muß, und die frischen Muffelrückstände unverbrannte Cinder enthalten, während die älteren Rückstände vielfach wieder vollkommen oxydiert sind. Das Gewicht der frisch reduzierten Erzrückstände ohne überschüssige Kohle berechnet sich auf 60 % der Erze.

Diese Überlegung zeigt, daß die Verluste beim schlesischen Zinkhüttenbetriebe ganz überwiegend auf den unter 1. genannten Anteil kommen, und daß 2. und 3. diesem gegenüber weniger Bedeutung haben.

Die unter 2. genannten Verluste werden zumeist sehr überschätzt. Der Zinkhütten-

mann nennt diese Erscheinung „das Zink zieht in die Muffel ein“, doch ist der eigentliche Verlust wohl mehr auf durch die Muffelwände dringende und im Ofenraume verbrennende Zinkdämpfe zu beziehen, denn ein Vergleich der Menge des Zinks, welches aus einer Muffel von durchschnittlicher Lebensdauer destilliert worden ist, mit der von der Muffel aufgenommenen, ergibt bei Berücksichtigung der oberschlesischen Gepflogenheit, die Muffelscherben immer wieder als Chamotte-material zu verwenden, einen Verlust von ca. 1 % des Gesamtzinks. Einzelne Muffelscherben von hohem Gehalt, welche gelegentlich vorkommen, ändern an diesem Ergebnis nichts.

Vielfach wird die blaue Farbe der gebrauchten Scherben für ein Maß der absorbierten Zinkmenge gehalten. Diese wird bedingt durch einen Gehalt an Titanoxiden, welche durch Reduktion der in den meisten Tonen enthaltenen Titansäure durch den kräftig reduzierenden Zinkdampf entstanden sind. Diese blaue Färbung ist durch Glühen an der Luft leicht zu zerstören, indem sich diese Oxyde wieder in Titansäure verwandeln, nicht aber auf nassem Wege, da sie gegen Salpetersäure, Königswasser und kochende Schwefelsäure beständig ist. Eine länger gebrauchte Muffel ist nicht deshalb blauer in ihrer Scherbe, weil sie mehr Zink aufgenommen hat, sondern weil der Zinkdampf länger auf die Titansäure einwirken konnte.

In den Zinkhütten versucht man mit besonderer Vorliebe, den unter 3. genannten Verlusten zu Leibe zu gehen. Es werden von Zeit zu Zeit wieder neue Ballons erfunden, die denn auch mehr oder weniger ihren Zweck erfüllen. Manche dieser Konstruktionen leiden daran, daß sie den Gasen, die aus der Muffel entweichen wollen, den Weg verlegen. Namentlich wenn sie nicht unausgesetzt beobachtet werden, verstopfen sie sich, und der Zinkdampf wird dann durch die Muffelwand in den Ofenraum gedrückt.

Man kann annehmen, daß in den oberschlesischen Betrieben diese beiden unter 2. und 3. genannten Verluste zwischen 5 und 10 % des gesamten Zinks ausmachen. Es ist demnach nicht sehr aussichtsvoll, die oben genannten großen Verluste durch Verbesserung der Vorlagen und Ballon auf ein kleines Maß herabdrücken zu wollen. Die Aufmerksamkeit ist vielmehr auf eine möglichste Verminderung des Zinkgehaltes der Muffelrückstände zu richten.

Es war also das Verhalten der Zinkerze bei ihrer Reduktion kennen zu lernen. Da

es sich zunächst um Gewinnung verschieden zusammengesetzter Rückstände handelte, wurde auf das Auffangen der Zinkdämpfe verzichtet und demnach in folgender Weise verfahren.

In neue, aus Muffelmasse hergestellte und getemperte Tiegel, deren Boden ein paar Centimeter hoch mit bis auf 5 mm zerkleinertem Cinder bedeckt war, wurden je 0,200 kg der zu untersuchenden Erze oder Erzmischung, welche zuvor mit 0,100 kg ebenfalls auf 5 mm zerkleinerten Cinders gemischt waren, gegeben und mit einer 2 cm starken Schicht gleichen Cinders bedeckt. Die Tiegel wurden durch einen Deckel verschlossen und die Fuge mit Lehm verstrichen. Je drei so gefüllter Tiegel wurden nebeneinander auf eine Chamotteunterlage gesetzt und in einem einfachen Tiegelofen ca. acht Stunden lang erhitzt, bis die am Rande des Deckels auftretende Zinkflamme nicht mehr erkennbar war. Die Tiegel wurden vorsichtig auf die Temperatur des Zinkofens gebracht und in dieser erhalten. Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, daß keine höhere Glut angewandt wurde. Daher hatten die Rückstände nach der Erhitzung genau das Aussehen der Muffelrückstände, waren gesintert, aber nicht geflossen.

Bei dieser Versuchsanordnung ließen sich größere Reihen von Proben vornehmen. Zur Untersuchung kam 1. ein dolomitischer Grabengalmei, der 15,0 % Zink (davon 8,0 % als kohlensaures Zink), 3,2 % Sulfidschwefel und 8,1 % Eisen enthielt, 2. ein Klaubgalmei mit 11,7 % Zink und 1,0 % Schwefel, 3. ein Setzgalmei mit 10,2 % Zink und 3,7 % Schwefel, ferner 4. ein gewöhnlicher, weißer Galmei mit 12,6 % Zink, wovon 8,0 % als kieselsaures Zink vorhanden waren), 5. geröstete Blende mit 30,2 % Zink, 0,5 % Sulfidschwefel, 5,0 % Eisen, 6. ein Gemisch gleicher Teile der beiden unter 4. und 5. genannten Erze, 7. eine Blende, welche sechs Stunden im Freiberger Ofen geröstet war und 30,5 % Zink, 5,8 % Sulfidschwefel, 7,4 % Sulfatschwefel, sowie 15 % Eisen enthielt, 8. ein Gemisch von 7. mit dem unter 4. genannten weißen Galmei.

Jede dieser Glühproben wurde mehrere Male (mindestens dreimal) wiederholt, um zu prüfen, ob kleine Unterschiede in der Behandlung das Ergebnis änderten.

Die Rückstände enthielten in keinem Falle mehr wie Spuren Zink, die meisten Proben hatten völlig zinkfreie Rückstände geliefert, daraus ergibt sich also, daß das Zink aus chemischen Gründen nicht in der Beschickung zurückgehalten wird, und daß bei dem üblichen Zinkhüttenprozesse die

chemische Zusammensetzung der Erze innerhalb ziemlich weiter Grenzen gleichgültig ist, besonders auch, daß ein kleiner Rückhalt an Schwefel bei eisenhaltigen Blenden unschädlich ist.

Um dem Einwande zu begegnen, daß sich in den Muffeln des Großbetriebes Verbindungen bilden könnten, die das Zink in der Hitze zurückhalten, wurden auch Muffelrückstände in gleicher Weise behandelt: auch diese wurden völlig zinkfrei. An den Ergebnissen der Versuche wurde nichts geändert, als einzelne Tiegel im Zinkofen selbst, statt im Tiegelofen erhitzt wurden.

Eine Erfahrung im Großbetriebe lieferte eine Bestätigung dafür, daß es nicht erforderlich ist, die Blenden völlig tot zu rösten. In einem Hüttenwerk waren jahrelang die Blenden nur bis auf 2—5 % Sulfidschwefel abgeröstet. Als nun später völlig, d. h. bis unter 0,5 %, abgeröstet wurde, und mit diesen Blenden wieder längere Zeit gearbeitet worden war, hätte eine so erhebliche Vergrößerung des Ausbringens gefunden werden müssen, um mindestens 15 %, daß diese trotz der Unsicherheit der Bestimmung des Ausbringens in die Augen gefallen wäre.

Aus diesen oder ähnlichen Versuchen darf man nicht etwa den Schluß ziehen, daß die Muffelrückstände des üblichen Zinkhüttenbetriebes zinkfrei werden müßten.

Bekanntlich schmilzt die Beschickung in der Muffel nicht ein und darf dies auch nicht tun, da sonst die entwickelten Zinkdämpfe durch die hohe Schicht der Beschickung nicht entweichen können. Das Zinkoxyd muß also dampfförmig werden, um mit der Kohle in Berührung zu kommen. Solche schwer flüchtigen Substanzen verdampfen leichter in dem Strome eines andern Gases, hier also des Kohlenoxyds. In der Zinkmuffel wird die Entwicklung von Zinkdampf und Kohlenoxyd nach und nach schwächer und geht schließlich so langsam vor sich, daß die Kosten der Feuerung und des sonstigen Betriebes durch die noch entwickelten Zinkmengen nicht mehr gedeckt werden würden. In den Tiegeln, welche bei den oben erwähnten Versuchen benutzt wurden, fand ein verhältnismäßig lebhafter Austausch zwischen der Atmosphäre des Tiegelinneren und der umgebenden Verbrennungsgase statt. Die eindringende Kohlensäure, die sich in Berührung mit dem glühenden Cinder natürlich gleich in Kohlenoxyd verwandelte, und das Stickstoffgas erleichtern das Verdampfen des Zinkoxyds und damit dessen Reduktion. Auf diese Weise war es möglich, das Zink in diesen Versuchen in so viel kürzerer Zeit abzutreiben.

Wenn sich einzelne Zinkerze bei der Verhüttung schwerer reduzieren lassen als andere, so ist nach diesem die Ursache lediglich in der physikalischen Beschaffenheit zu suchen, denn es ist ohne weiteres verständlich, daß ein spezifisch schweres aber poröses und in der Muffel porös bleibendes Material in kürzerer Zeit reduziert wird als ein gesintertes. Der Zinkhüttenarbeiter legt ja auch, und mit Recht, Wert auf ein weiches und schweres Erzmaterial. Eine eisenreiche Blende verarbeitet sich, wie bekannt, auf einzelnen Hüttenwerken schlecht, d. h. ihr Zinkgehalt wird während der üblichen Destillationsdauer nur unvollständig ausgetrieben, nicht, weil ihr Eisen das Zink zurückhält, sondern, weil bei manchen Röstöfen das Erz zu rasch in stärkere Glut kommt, so daß der teilweise abgebrannte Schwefelkies sintert, und dadurch die Blende weniger porös wird.

Immerhin sind diese unvermeidlichen Betriebsverluste so groß, daß es bei dem Werte des Zinks wohl der Mühe lohnt, sich nach Mitteln zu ihrer Beseitigung umzusehen. Setzt man voraus, daß ein Hüttenwerk jährlich 10000 t Zink gewinnt, so betragen die auf der Hütte entstehenden Verluste 4—5000 t im Werte von 1,2—2 Millionen M.

Eine größere Anzahl von Destillationsversuchen, die in kleinem Maßstabe mit Erzmengen von einigen kg (meist 2 kg) vorgenommen wurden — dazu eignen sich an einem Ende geschlossene Chamotteröhren von 50 cm Länge, 10 cm l. Weite, 20 mm Wandstärke an die Porzellanröhren von 25 mm l. Weite als Vorlage angekittet sind, und die nach Art der belgischen Retorten in einem Ofen erhitzt werden — legten den Gedanken nahe, daß sich der Zinkgewinnungsprozeß durch Einschmelzen der Beschickung beschleunigen lassen müsse. Die Vorrichtung muß natürlich so angeordnet werden, daß dem Zinkdampf auch nicht der kleinste Widerstand in den Weg gelegt wird. Die Erze müssen so gattiert und mit den erforderlichen Zuschlägen gemischt werden, daß sich ein Kalk-Tonerdesilikat, zweckmäßig etwa Sesquisilikat bildet. Da die Erze zu wenig Tonerde enthalten, muß diese in Form von Ton oder Lehm beigemischt werden. Eine hinreichend Tonerde enthaltende Sesquisilikatschlacke greift das Chamottematerial der Destillationsgefäße nicht an.

Bei Versuchen in größerem Maßstabe wurde zunächst folgende Einrichtung getroffen. Eine aufrechtstehende unten geschlossene Röhre von 1 m Länge und 150 mm l. Weite wurde in einen Ofen so eingesetzt, daß ihr oberes offenes Ende aus dem Ofen heraus-

ragte. Dicht am Boden war ein enges, vorläufig geschlossenes Loch vorgesehen, durch welches die Schlacke abgestochen werden sollte. Zur Abführung der Zinkdämpfe diente ein 30 mm weites Rohr, welches 0,3 m über dem Boden in das Destillationsgefäß eingeführt war, und welches zugleich als Vorlage für das Zink benutzt wurde. Diese Vorlage war durch eine kapellenartige Einmauerung vor der direkten Berührungen mit dem Feuer geschützt. Das untere Drittel des Destillationsrohres war mit losen Koksstückchen gefüllt, die die Zinkdämpfe von den Schlacken sondern sollten. Beim Betriebe dieser Einrichtung stellte sich zunächst heraus, daß ein Verschluß der oberen Öffnung des Rohres nicht erforderlich war. Die Beschickung dichtete genügend ab. Das Einschmelzen selbst ging ohne Schwierigkeit vor sich. Jedoch bewirkten die beim Abstechen der Schlacke unvermeidlichen Erschütterungen jedesmal einen Bruch oder mindestens eine Lockerung der Vorlage, so daß sich quantitative Versuche mit dieser Einrichtung nicht ausführen ließen.

Nach einigen Versuchen mit größeren und schwereren Röhren wurde die Einrichtung zum Ableiten der Schlacke geändert. Ein beiderseitig offenes Rohr wurde in einen mit Rinnen versehenen Untersatz gestellt, aus den an einer etwas ausgeschnittenen Stelle des Randes die Schlacke abließ. Im übrigen dichtete die Schlacke das Rohr am unteren Ende ab. Die Vorlage war wie beim erstgenannten Versuche angebracht. Durch die kleinen Bewegungen des Rohrs lockerte sich auch hier die Vorlage, und die austretenden verbrennenden Zinkdämpfe fraßen in überraschend kurzer Zeit große Löcher, so daß sich auch hiermit quantitative Versuche nicht anstellen ließen.

Schließlich wurde folgende Versuchseinrichtung erhalten.

Während obige Vorrichtungen wie ein Tiegel zwischen den Kohlen erhitzt worden waren, als das einfachste Verfahren, um die erforderliche helle Weißglut zu erzielen, wurde jetzt ein kleiner Flammofen benutzt, der durch eine Planrostfeuerung geheizt wurde. In diesen Ofen konnten gleichzeitig zwei Destillationsröhren betrieben werden. Die Röhren standen in Untersätzen, in denen, wie bei den vorigen Versuchen, die abfließende Schlacke das Retorteninnere gegen den Ofenraum abdichtete. Die Zinkdämpfe wurden durch ein engeres Rohr, das durch ein Loch in dem Untersatz und ein gleiches im Gefäß des Ofens bis in die eigentliche Vorlage reichte, abgeleitet. Die Vorlage war in einer Nische unter dem Gefäß des Ofens angeord-

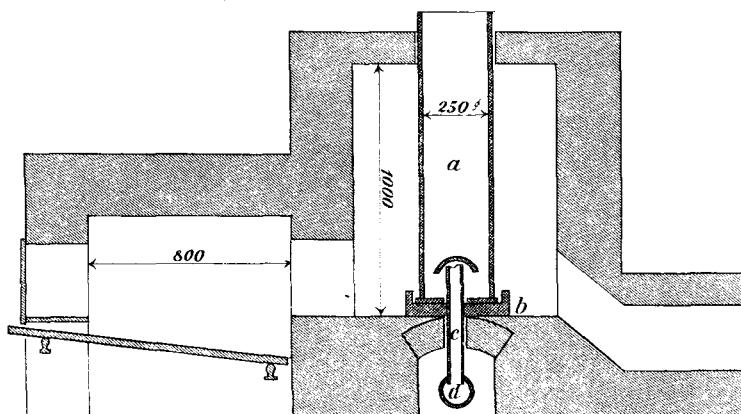
net. Nebenstehende Figur gibt die Versuchsanordnung wieder. Mit a ist das Destillationsgefäß, mit b der Untersatz, mit c die Röhre für den Zinkdampf und mit d die Vorlage bezeichnet.

Das Rohr a war wieder 20—30 cm hoch mit nußgroßen Koksstückchen gefüllt. Das Rohr c war durch eine Haube gegen das Eindringen der Schlacke und Koksstückchen geschützt. Auf diese wurde die nach oben erwähnten Grundsätzen zusammengesetzte Beschickung gegeben. Eine solche bestand z. B. aus 20 Teilen unvollständig gerösteter Blende, 5 Teilen weißen Galmeis, 5 Teilen Cinder, denen ein Zuschlag von 6 Teilen Ton und 2 Teilen Kalk gegeben war. Der Kalk war der innigeren Mischung wegen zu Pulver gelöscht. Die Beschickung wurde vor dem Zumischen des Cinders zur Austreibung der Feuchtigkeit

der Vorlage entzündet um den Gang des Prozesses besser beobachten zu können.

Diese Versuche waren in solchem Maßstabe, angestellt und die Destillationsgefäße waren hinreichend groß, um einen Vergleich mit dem üblichen Verfahren zuzulassen und der Frage näher treten zu können, wie weit ein solches Verfahren für den Großbetrieb Aussichten hat.

Die wichtigste Voraussetzung ist die Haltbarkeit der Destillationsgefäße. Es war zu prüfen, ob diese durch die intensive Hitze angegriffen würden, da in solchem Falle das Verfahren von Anfang an unausführbar gewesen wäre. Die Röhren waren aus Muffelmasse, wie sie zur Herstellung der gewöhnlichen schlesischen Muffeln dient, in Ermangelung einer Form durch einfaches Ankneten um einen Holzkern hergestellt und vor dem Gebrauche an einem Ofen ca.



geglüht und für sich sowohl, wie mit dem Cinder sorgfältig gemischt.

Eine solche Beschickung, die 16,3 % Zink (16,4 % elektrolytisch und 16,2 % als Oxyd gewogen) enthielt, ergab 15,0 % Zink nach Abrechnung des Bleies, also 92 % des aufgegebenen Zinks. Die Schlacke enthielt 3 % Eisen, 20 % Tonerde, 48 % Kieselsäure, 28 % Kalk und Magnesia und 0,3 % Zink.

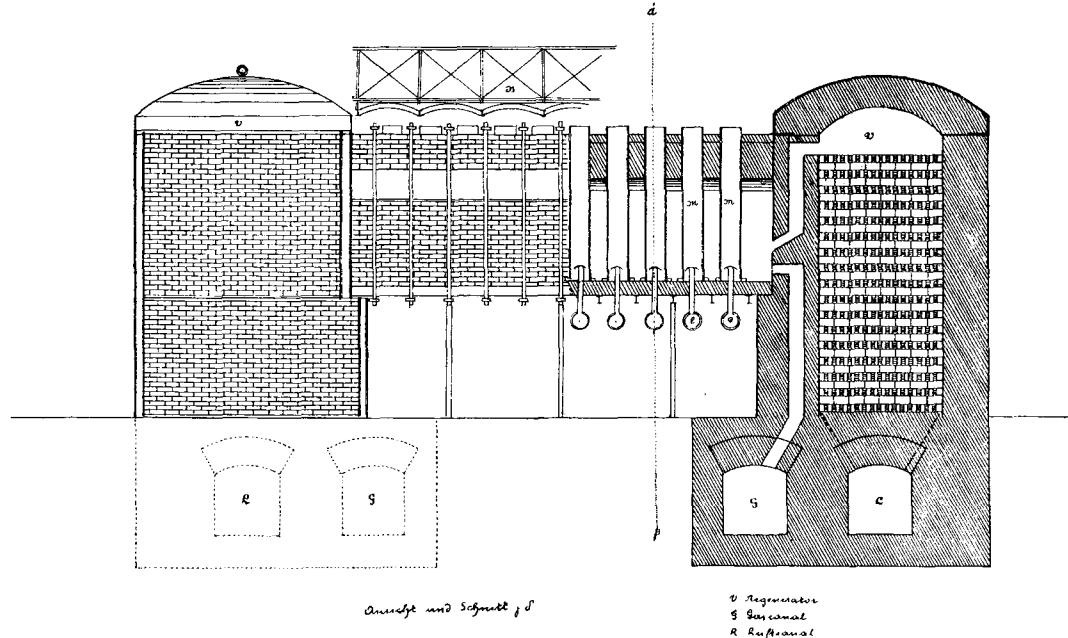
Die Mischung schmolz gleichmäßig ab, sank ohne Nachhilfe herunter in dem Maße, wie sie einschmolz. Durch das Rohr c entwich ein gleichförmiger Strom von Zinkdampf und Kohlenoxyd, der in der Vorlage nur im Anfange, solange dieselbe nicht genügend warm war, etwas Zinkstaub bildete. Später bildete sich kein Zinkstaub mehr, so daß das aus einem kleinen Loche der Vorlage entweichende Kohlenoxydgas in einem der üblichen Ballons nichts absetzte und auch beim Brennen keine Zinkflamme gab. Es wurde demnach auf die Benutzung eines Ballons verzichtet und das Gas direkt vor

sechs Tage lang getrocknet. Bei den erwähnten Versuchen war nach achttägigem Betriebe, d. h. nachdem acht Tage aus ihnen Zink destilliert worden war, weder ein Anfressen, noch ein sonstiger Schaden zu beobachten. Ein chemischer Angriff konnte, wie schon oben bemerkt, kaum erfolgen, da die Basizität der Schlacke dem Tonmaterial angepaßt und der erforderliche Tonerdegehalt der Beschickung von vorn herein beigemischt war. Die Gefäße sind bei der gewählten Anordnung auch mechanisch nicht beansprucht. Die Säule der Beschickung ruht im wesentlichen auf den Koksstücken im unteren Teile der Röhre, und diese geben naturgemäß nur einen Teil des Druckes an die umgebende Röhre weiter. Die Teile der Beschickung, welche die Röhre selbst berühren wollen, schmelzen im Augenblicke der Berührung sofort ab. Außerdem ist ein Hohlzylinder bekanntlich diejenige Form, welche inneren Drucken und solchen in der Richtung der Achse gegenüber an die Festig-

keit des Materials die geringsten Ansprüche stellt. Bei der hellen Weißglut, die dieses Verfahren erfordert, ist die mechanische Festigkeit solcher Tonmischungen gering. Die Versuchsdauer war lange genug, um ein etwaiges Zusammensacken oder ein Aufblähen bemerken zu lassen.

die größeren Versuche, die bei den Vorversuchen gefundene größere Leistungsfähigkeit des Schmelzverfahrens voll erwiesen.

Das Verfahren gestattet auch eine weit bequemere Bedienung der Destillationsgefäße und günstigere mechanische Anordnung der ganzen Anlage. Während bei



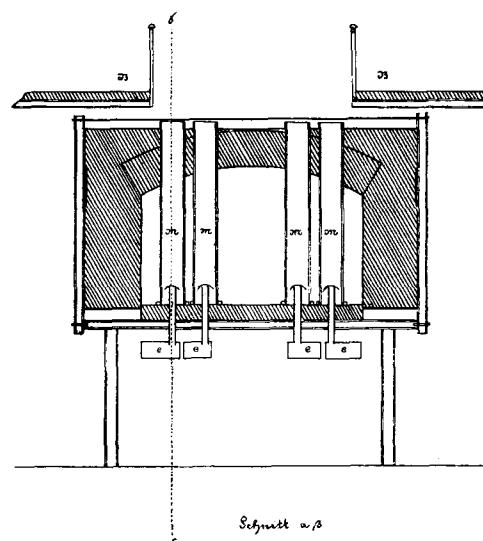
Der zweite wichtige Punkt ist die Menge der Produktion. Wenn lediglich verlangt würde, zinkfreie Rückstände zu erhalten, hätte man nur nötig, bei dem gewöhnlichen schlesischen Verfahren die Beschickung lange genug im Ofen zu lassen, wie oben bereits ausgeführt. Die Versuche ergeben eine Verarbeitung von 22,5 bis 50 kg der Beschickung in einem Destillationsgefäß in 12 Stunden. Ein Gefäß von der angegebenen Größe hat eine Heizfläche von 0,75 qm, es wurden also auf 1 qm in 24 Stunden 57—130 kg eingeschmolzen, je nachdem es bei der primitiven Art der Heizung mehr oder weniger gut gelang, die Hitze im Ofen auf der Höhe zu erhalten. Dem gegenüber verarbeitet eine schlesische Muffel 34—39 kg Erz in 24 Stunden pro qm, und eine belgische Röhre 25—30 kg Beschickung. Also haben

dem üblichen Verfahren die Beschickung schaufelweise in die heiße Muffel gelöffelt werden muß, wobei eine bedeutende Staubentwicklung unvermeidlich ist, wird hier die Destillationsröhre einfach gefüllt erhalten,

eine Arbeit, die ohne jede Belästigung ausgeführt werden kann, und die sich durch mechanische Zuführung der Beschickung noch weiter erleichtern läßt. An Stelle der staubenden und giftige Dämpfe austreibenden Räumasche, die von Hand aus der Muffel gekratzt werden muß, haben wir Schlagke abzustechen, die nicht

nur keine Dämpfe von sich gibt, da sie in der hohen Temperatur frei von Blei und Zink geworden ist, sondern sich auch nach dem Erkalten leicht handhaben und bequem fortschaffen läßt.

Diese Ausführung unterscheidet sich von anderen ähnlichen Vorschlägen dadurch, daß



die entwickelten Zinkdämpfe parallel mit der niederschmelzenden Beschickung geführt werden und unten abgezogen werden. Daher treffen die Zinkdämpfe weder mit Kohlensäure, noch mit unreduzierter Beschickung zusammen, können also nicht wieder oxydiert werden. Ferner fällt jegliches Verkleben innerhalb des Ofens fort, und die Destillationsgefäße können etwaigen kleinen Bewegungen des Ofenmauerwerks folgen.

Nach dem Erwähnten ergibt sich die Konstruktion eines derartigen Zinkofens von selbst, und dürfte die nebenstehende Zeichnung verständlich sein. Schadhaft gewordene Muffeln werden nach unten aus dem Ofen herausgezogen, und die neuen mit einer Laufkatze an ihren Platz gefahren und von oben in den Ofen hinabgelassen. Die Bedienung geschieht von der Brücke B aus. Die Regeneratoren sind seitlich angeordnet, da der Platz unter dem Ofen frei bleiben muß. Der Ofen ist im Gegensatz zu den Zinköfen des gegenwärtigen Betriebes seitlich geschlossen. Demnach können bei weitem nicht so bedeutende Wärmeverluste stattfinden und wird die Bedienung nicht durch die ausstrahlende Hitze belästigt. Gerade letztere macht im Verein mit dem Staube die Zinkhüttenarbeit so unangenehm.

In Oberschlesien finden sich große Mengen armer Bergwerksprodukte, die den Gedanken nahe legen, nach geeigneten Methoden zu ihrer Verwertung zu suchen. Die gleiche Frage ist für geringhaltige Kupfererze durch Verarbeitung auf nassem Wege gelöst worden. Die hierzu geeigneten Erze werden z. B. chlorierend geröstet und das so löslich gemachte Kupfer ausgelaugt und durch Eisen als Zementkupfer gefällt. Man könnte sich ein ähnliches Verfahren für Zink etwa in der Weise ausgeführt denken, daß das chlorierend geröstete Erz ausgelaugt und das Zink aus der Lösung durch Elektrolyse abgeschieden würde.

Die chlorierende Röstung läßt sich bei diesen Erzen kaum mit Vorteil anwenden, denn der vorhandene Schwefel reicht in der Regel nicht aus, um sämtliche Basen in Sulfate zu verwandeln, da hier vor allem die Gangart, der Dolomit, sulfatisiert werden muß. Für diesen Prozeß eignen sich eigentlich nur zinkhaltige Kiesabbrände, die ja auch zur Herstellung zinkhaltiger Lösungen in der Lithoponefabrikation in ziemlichem Umfange Anwendung finden. Die Laugerrückstände von der chlorierenden Röstung halten immer noch einen nicht unerheblichen Teil des Zinks zurück.

Die Elektrolyse einer wässerigen Zinklösung ist ein Prozeß, der unter heutigen Verhäl-

nissen sicher nicht mit Vorteil ausgeführt werden kann. Die bisher erhaltenen Ergebnisse ermutigen auch nicht zu weiteren Arbeiten auf diesem Gebiete. Abgesehen davon, daß die erforderliche Spannung zu hoch ist, um einen Vorteil der Destillation gegenüber erzielen zu können, macht auch die Reinigung der Lösungen Schwierigkeiten, da schon sehr kleine Mengen einzelner Verunreinigungen, z. B. von Eisen, die Abscheidung des Zinks unmöglich machen oder wenigstens stark hindern.

Es fehlt überhaupt an einem einfachen Fällungsmittel für das Zink, wie es die Kupferindustrie im Eisen besitzt. Kalk z. B. würde das Zinkoxyd immer im Gemenge mit schwefelsaurem Kalk und außerdem noch magnesiahaltig niederschlagen. Soda, welche für diesen Zweck vorgeschlagen wurde, ist selbstredend viel zu teuer.

Eher ließe sich an eine Extraktion des Zinks durch Alkalien denken. Bekanntlich sind namentlich ammoniakalische Flüssigkeiten gute Lösungsmittel für Zinkoxyd und haben den Vorzug, daß sich das Ammoniak verhältnismäßig leicht wiedergewinnen läßt. Schon vor vielen Jahren sind derartige Versuche gemacht, aber der Ammoniakverluste wegen wieder aufgegeben. Inzwischen hat man durch die Ammoniaksoda-industrie gelernt, mit Ammoniak zu arbeiten, auch ist dasselbe viel billiger geworden, so daß eine solche Fabrikation unter Umständen wohl denkbar wäre.

Natürliches kohlensaurer Zink oder gebrühtes Zinkoxyd lösen sich in Ammoniaklösungen nur dann auf, wenn gleichzeitig Ammoniaksalze zugegen sind. Besonders geeignet ist eine ammoniakalische Lösung von kohlensaurer Ammonium, die außerdem noch den Vorzug hat, sich leicht wiederherstellen zu lassen. Aber auch hierzu sind nicht alle Erze geeignet. Kieselsaurer Zink löst sich in dieser Flüssigkeit nicht auf. Infolgedessen lassen sich die großen Mengen von geringhaltigem weißen Galmei in Oberschlesien, in dem die Hälfte bis zwei Drittel des Zinks als kieselsaurer Zink enthalten ist, auf diese Art nicht aufarbeiten. Ebenso löst sich das Zink der gerösteten Blenden nicht vollständig. In diesen bildet sich beim Rösten eine Verbindung des Zinkoxyds mit Eisenoxyd, die sich dem kieselsauren Zink gleich verhält. Von dieser entsteht um so mehr, je feiner das Erz zerkleinert ist. Rein erhält man sie aus der sogen. schwarzen Blende, welche das Eisen im Blendekristall enthält. Wird diese vollständig abgeröstet und das freie Zinkoxyd mit kohlensaurer und freiem Ammoniak ausgezogen, so bleibt ein Rückstand, in welchem sich das Zink zum Eisen verhält wie 65 zu 56.

Demnach hat diese Verbindung die Formel  $2\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Das Eisenoxyd nimmt hier die Stelle der Kieselsäure im Kieselzinkerz ein. Durch Reduktion des Eisenoxyds zu Oxyduloxyd läßt sich diese Verbindung zerlegen und das Zinkoxyd löslich machen. Diese Reduktion geht leicht vor sich, wenn die vom Rösten kommende, noch heiße Blende reduzierenden Gasen ausgesetzt wird. Die Reduktion darf nicht zu weit gehen, da sonst die ammoniakalischen Lösungen eisenhaltig werden. Wenn Wert auf die Abwesenheit fremder Metalle in der Lösung gelegt wird, können die in Lösung befindlichen kleinen Mengen Blei leicht durch metallisches Zink und die Spuren Eisen und Mangan durch vorsichtigen Zusatz von übermangansaurem Kali entfernt werden. Die Reinigung wird dadurch erleichtert, daß von Anfang an nur kleine Mengen von Verunreinigungen in Lösung gehen.

Es ist vorgeschlagen worden, diese Lösungen zu elektrolysiert. Sie eignen sich dazu ebenso wenig, wie Sulfatlösungen, denn alkalische Reaktion erschwert die Abscheidung des Zinks ebenso wie saure.

Dagegen läßt sich aus diesen Lösungen das Zink in einfacher Weise als Oxyd gewinnen. Beim Kochen dieser Flüssigkeiten entweicht freies und überschüssiges kohlensaures Ammoniak und ein Doppelsalz von kohlensaurem Zink und kohlensaurem Ammoniak fällt aus. Dieses Salz zerfällt beim weiteren trockenen Erhitzen ebenfalls und hinterläßt Zinkoxyd. Das beim Kochen und beim Erhitzen des oben genannten Doppelsalzes frei werdende freie und kohlensaure Ammoniak und die Kohlensäure kann immer wieder benutzt werden. Sind Blenden auf diese Art behandelt worden, so enthält die Flüssigkeit nach dem Ausfällen des Zinks noch schwefelsaures Ammoniak, welches durch Kochen mit Kalk zerlegt werden muß. Dieses so erhaltene Zinkoxyd ist sehr rein, eignet sich aber nicht als Anstrichfarbe, da es keine Deckkraft besitzt. Dagegen eignet es sich sehr gut als Rohstoff für die Gewinnung eines hochgradig reinen Zinks durch Destillation.

Das Zinkoxyd löst sich in geschmolzenem Chlorzink sowie in Chlormagnesium und in Chlorkalium — Chlormagnesium auf. Diese Lösungen, bezw. Schmelzen lassen sich gut elektrolytisch zerlegen. Es wäre hier ein brauchbares Verfahren der Zinkelektrolyse gefunden, wenn es gelingen würde, haltbare Gefäße für diese Schmelzen und geeignete Elektrodenkohlen billig herzustellen. Diese Schmelzen werden schon bei 0,8 V. Spannung elektrolytisch zerlegt und bei Spannungen von wenig mehr als 1,0 V. lassen sich bei dem großen Leitungs-

vermögen derselben bedeutende Strommengen durch die Schmelzgefäße senden. Zur Herstellung dieser Gefäße eignet sich nur Hartporzellan und Glas, Materialien, aus denen sich ja nur Gefäße von sehr beschränkter Größe herstellen lassen. Gefäße aus Eisen eignen sich gar nicht, denn wenn sich auch die Berührung des Zinks mit dem Gefäß durch Anordnung von Tonschalen unter den Elektroden verhindern läßt, so kann man doch nicht vermeiden, daß das Chlorid die Wände des Gefäßes durchdringt. Dadurch werden nicht nur große Mengen des Elektrolyten verloren, sondern auch die Gefäße mit überraschender Schnelligkeit zerstört. Eine Bekleidung mit Chamotte und verschiedene andere Versuche, das Eisen zu schützen, halfen diesem Übelstande nicht ab.

Ferner ist die Abnutzung der Elektroden in Rechnung zu ziehen. Wenn auch hier, da die Zersetzung des in der Schmelze gelösten Zinkoxyds unter Entwicklung von Kohlensäure vor sich geht, auf 130 Teile Zink der Rechnung nach nur 12 Teile Kohle (ca. 9%) kommen, so ist doch der Preis dieser Kohlen — und es eignen sich gerade für Verfahren dieser Art nur sehr harte Kohlen — ein derartig hoher, daß ihm gegenüber sämtliche etwaigen Vorteile des elektrolytischen Prozesses verschwinden. Abgesehen davon ist auch durch Zerfallen der Kohlen der Verbrauch erheblich höher.

Borax oder des leichteren Schmelzens wegen gemischte Borate, die statt der Chloride angewandt wurden, ließen sich zwar in Graphitiegeln geschmolzen erhalten, das reduzierte Zink wurde aber bei der hohen Schmelztemperatur von den aufsteigenden Gasblasen, die hier aus Kohlenoxyd bestanden, an die Oberfläche der Schmelze emporgerissen und verbrannte dort teilweise. Natürlich wird auch hier das Elektrodenmaterial als Reduktionskohle verbraucht, infolge der höheren Temperatur der Schmelze und der dabei erfolgenden Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd das Doppelte der oben angeführten Menge.

Diese Versuche zur Reduktion des Zinkoxyds, sowie sonstige Verfahren, die Zinkoxyd reduzieren wollen, ohne das Metall zu verflüchtigen — man hat z. B. gefunden, daß bei erhöhtem Drucke der Siedepunkt des Zinks über die Reduktionstemperatur hinaus gesteigert werden kann, und ein Verfahren zur Zinkgewinnung darauf gegründet — setzen ein sehr reines Zinkoxyd voraus, da das Zink von den meisten Vereinreinigungen, bezw. gleichzeitig reduzierten Metallen ohne erneute Destillation nicht geschieden werden kann. Dies gilt besonders vom Eisen, welches schon

in Mengen von einigen Zehntel Prozenten das Metall vollständig verdirbt.

Ein solches reines Zinkoxyd wird durch die Extraktion der Erze mit Ammoniak gewonnen. Die Abgänge mancher Gruben, deren Erze nur kohlensaures Zink enthalten, würden ein für dieses Verfahren besonders geeignetes Rohmaterial bilden. Die Zurückgewinnung des Ammoniaks setzt eine möglichst vollkommene Fabrikeinrichtung voraus gleich der, wie sie die moderne Ammoniaksoda-fabrikation besitzt. Bei einem Vergleich mit letzterer ist auf einen höheren Dampfverbrauch Rücksicht zu nehmen, da nicht nur die Flüssigkeiten zu kochen sind, sondern auch die Rückstände durch Dampf unter Zusatz von Kalk von Ammoniak zu befreien sind. Diesem größeren Kohlenverbrauche steht der weit höhere Wert des Zinkoxyds und der geringe des Rohstoffes, der erwähnten Abgänge, gegenüber. Man kann sich dieses Verfahren auch so ausgeführt denken, daß die vom Zinkofen abgehenden heißen Rauchgase zur Erzeugung des Dampfes mit verwendet werden.

Ferner war zu prüfen, ob sich die Erhitzung durch den elektrischen Strom, der elektrische Ofen, zur Destillation des Zinks eignet.

Ausführbar erwies sich diejenige Form, bei welcher der Widerstand durch einen Elektrolyten gebildet war, ähnlich dem Aluminiumprozeß. Als solcher eignete sich z. B. Kalktonerdesilikat, wie es bei dem vorgeschriebenen Schmelzverfahren benutzt wurde. Eine Beschickung von der dort aufgeführten Zusammensetzung ließ sich auf diese Art ohne Schwierigkeit einschmelzen und das Zink durch Destillation gewinnen. Bei der hohen Temperatur schmolzen auch stark basische und tonerdearme Mischungen ein. Bemerkenswert war, daß sich auf diese Weise aus einem Gemisch von reiner roher Blende (d. h. reinen Blendekristallen) mit Kalk und Kohle Zink abdestillieren ließ, während Schwefelcalcium im Rückstande blieb.

Bei den heutigen Erzeugungspreisen der Elektrizität hat ein solches Verfahren nur dort Berechtigung, wo diese ungewöhnlich billig, wo vielleicht eine sonst nicht verwertbare Wasserkraft vorhanden, Kohle aber teuer ist. Wenn die Elektrizität durch Dampfkraft erzeugt werden muß, ist es unter allen Umständen vorteilhafter, die Kohle zum direkten Heizen der Destillationsgefäße zu verwenden. Denn so gering der Nutzeffekt der Zinköfen in heiztechnischer Beziehung auch ist, die Dampfmaschine arbeitet doch noch viel unvollkommener.

Elektrische Widerstandserhitzung, bei welcher der Widerstand durch lose aufeinander

gehäufte Koksstückchen gebildet war, hatte den Übelstand, daß der Koks nach kurzer Zeit graphitartig wurde, und dann der Widerstand abnahm. Die Vorrichtung sollte zum Erhitzen eines Gemenges von Zinkoxyd und Koks dienen, welches entweder ohne jeden Zusatz von Flüssmittel oder nur mit einer kleinen Beimengung von Kochsalz destilliert werden sollte. Infolge des abnehmenden Widerstandes wurde der Ofen kalt, und die Reaktion hörte auf. Ich war nicht in der Lage, feststellen zu können, wie eine solche Vorrichtung in viel größerem Maßstabe — mir standen nur ca. 40 HP zur Verfügung — wirkt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich dann dieser Übelstand weniger bemerkbar macht. In neuester Zeit wurde eine auf denselben Prinzip beruhende Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff gebaut und soll sich im Betriebe gut bewährt haben, diese arbeitet mit 600 HP (Patent von Taylor).

Für die Aufarbeitung ärmerer Blenden hat sich im Laufe dieser Untersuchungen noch ein anderer Weg ergeben. Die Firma Solvay hat sich vor einer Reihe von Jahren ein Verfahren patentieren lassen, um phosphathaltige Kreiden nutzbar zu machen. Der kohlensaure Kalk wurde bei diesem Verfahren durch schweflige Säure als saurer schwefligsaurer Kalk in Lösung gebracht und dadurch entfernt.

Die gleiche Reaktion würde unter Umständen auch zur Anreicherung der oberschlesischen Blenden benutzt werden können. Demnach war zu untersuchen, wie sich der hier vorkommende Dolomit der schwefligen Säure gegenüber verhält, denn einzelne Vorkommen von Dolomit sind durch Säuren schwer angreifbar.

Die Versuche ergaben keine Schwierigkeiten. Der oberschlesische Dolomit löst sich in wässriger schwefliger Säure bzw. in Wasser, in das gleichzeitig schweflige Säure geleitet wird, hinreichend leicht, das zu behandelnde Erz muß hierzu hinreichend zerkleinert sein, wie es ja für die nachfolgende Röstung ohnehin erforderlich ist. Ferner wird die Auflösung sehr beschleunigt, wenn das Erz kurze Zeit stärker erhitzt war, auf 250—300°, wie es ja beim Trocknen der Erze in der Hütte vielfach unabsichtlich geschieht.

Die hierzu erforderliche schweflige Säure ist so gut wie wertlos und wird dies auch noch lange Zeit bleiben. Der weitaus größte Teil der in Oberschlesien verarbeiteten Blende wird in Flammöfen abgeröstet, wobei der Schwefel derselben entweder unbenutzt in die Luft entweicht oder mehr oder weniger gut durch Kalk neutralisiert wird, also noch Kosten zu seiner Beseitigung erfordert. Wenn man

den Schwefel der gesamten Blendemenge auf Schwefelsäure verarbeiten wollte, und es gibt kein anderes Erzeugnis, das denselben in größerem Umfange zu verwerten gestattet, so würde es vollständig unmöglich sein, die erzeugte Säure unterzubringen. Ein Verfahren, welches diesen Schwefel zu verwerten gestattet, hat also immer eine Berechtigung. Außerdem arbeitet die mechanische Aufbereitung der Blendeerze vielfach höchst unvollkommen. Die in manchen oberschlesischen Gruben vorkommenden Blenden sind mit dem Schwefelkies und dem Dolomit so innig verwachsen, daß die Scheidung immer mangelhaft bleibt. Einseitig gehen große Mengen Zink in die Abhübe und Schlämme, andererseits enthalten die aufbereiteten Produkte immer noch viel Dolomit. Die Verluste sind recht bedeutend, denn es werden von dem zutage geförderten Zink nur 40—50% in Gestalt von Waschprodukten gewonnen. Der Dolomitgehalt der feineren Waschprodukte beträgt 50% und mehr, während die größeren meist gegen 25% enthalten. Produkte mit 15—20% Dolomit sind schon selten.

Wie schon früher erwähnt, wirkt ein Dolomitgehalt der Blenden bei der Röstung in dem Sinne, daß durch den Übergang der Erden in Sulfate die sonst beim Rösten eintretende Gewichtsverminderung und die damit verbundene Anreicherung des Zinkgehaltes ganz oder teilweise aufgehoben wird. Diese Aufnahme von Schwefelsäure durch das Röstgut macht die Röstgase arm. Zugleich nehmen dieselben die frei werdende Kohlensäure auf. Durch Rechnung läßt sich nachweisen, daß die früher angeführte Blende mit 32% Dolomit ein Röstgas mit 5,4 Vol.-% SO<sub>2</sub>, bei 5% Sauerstoffüberschüß, liefert, während nach Entfernung des Dolomits ein Gas von 9 Vol.-% SO<sub>2</sub>, ebenfalls bei 5% Sauerstoffüberschüß entstehen müßte. Bei diesen Zahlen sind natürlich diejenigen Mengen schwefliger Säure, die schon im Ofen durch Kontakt in Schwefelsäure übergegangen sind, unberücksichtigt gelassen.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß eine Entfernung des Dolomits aus den Waschprodukten auch dann vorteilhaft ist, wenn der Zinkgehalt weniger niedrig ist. Zugleich wird auf diese Weise der Schwefel mindestens ebenso vorteilhaft verwertet, wie zur Schwefelsäurefabrikation. Die durch die Behandlung mit schwefliger Säure verursachte Gewichtsverminderung des Erzes bewirkt eine Zunahme des Zinkgehaltes und damit eine Steigerung des Wertes, welche auf Grundlage der in Oberschlesien üblichen Berechnung für jede 100 kg Dolomit, die auf diese Art beseitigt werden, 3,20 M beträgt. Diese erfordern der

Rechnung nach 64 kg Schwefel der Blende, die etwa 300 kg Schwefelsäure von 50° Bé liefern würden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß letztere Fabrikation durch den Salpeterverbrauch von vornherein mit erheblichen Betriebskosten belastet ist.

Lösungen von Kalk in schwefliger Säure, Calciumbisulfatlösungen, werden in ziemlich großem Umfange in der Zellulosefabrikation nach Mitscherlich benutzt und in den Zellulosefabriken selbst aus den Verbrennungsgasen von Schwefelkies oder Schwefel hergestellt. Es war also von vornherein klar, daß sich das Verfahren im Großbetriebe anwenden lassen muß, nachdem gefunden war, daß sich Dolomit ebenfalls in der schwefligen Säure auflöst.

Als geeignetste Ausführungsform ergab sich nach weiteren Versuchen ein Verfahren, bei welchem das vorher durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure befreite Röstgas mit Hilfe eines Gebläses durch Wasser gedrückt wurde, in welches die Blende eingetragen war. Da es sich hier nur um Überwindung eines Wasserdruckes von 2—3 m handelt, eignen sich hierzu rotierende Pumpen (Kapselwerke, sogen. Hochdruckgebläse) die heute in brauchbarer Ausführung geliefert werden und für diesen Zweck mit Bronze ausgekleidet sind. Diese haben den üblichen Kolbengebläsen gegenüber den Vorzug, daß die arbeitenden Flächen weniger aufeinander reiben und demgemäß nicht zerstört werden können.

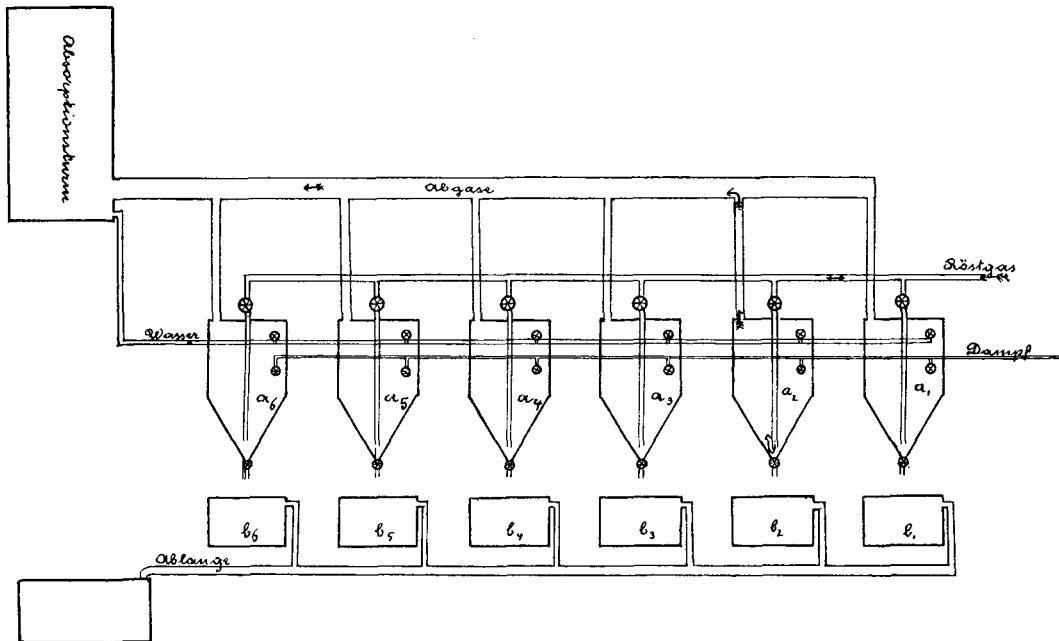
Die Gase, welche die Absorptionsgefäß verlassen, würden zweckmäßig in einem Waschturm mit Wasser gewaschen, um von den Resten der schwefligen Säure befreit zu werden und die Anlage konzessionsfähig zu machen, in ähnlicher Weise, wie die Röstgase bei Herstellung der wasserfreien schwefligen Säure behandelt werden. Das hierbei erhaltene saure Wasser würde zur Füllung der Absorptionsgefäß Anwendung finden. Die Auflösung des Dolomits wird durch Erwärmen des Wassers auf ca. 60° sehr beschleunigt und, wie schon oben bemerkt, durch vorgängiges stärkeres Erhitzen des zu behandelnden Erzes. Während der Behandlung mit den Röstgasen muß das Erz in Bewegung gehalten werden, was bei geeigneter Form der Absorptionsgefäß durch die hineingedrückten Gase bewirkt wird und natürlich auch durch ein Rührwerk erreicht werden kann. In nebenstehender schematischen Zeichnung bedeuten a<sub>1</sub>—a<sub>6</sub> die Absorptionsgefäß, in denen die Blende mit Wasser und den Röstgasen behandelt wird, und b<sub>1</sub>—b<sub>6</sub> die Kästen zum Auffangen des fertigen Produkts. Der Betrieb hat natürlich in der Weise vor sich zu gehen,

daß in regelmäßigen Zwischenräumen ein Gefäß nach dem anderen entleert und gefüllt wird, während die übrigen im Betriebe bleiben.

Die Rötgase müssen aus Muffelöfen stammen, die Gase der Freiberger Öfen sind zu arm.

Die entstandene Dolomitlösung kann durch Kalk entsäuerd werden. Zweckmäßiger geschieht dies durch Filtration über die Räumtaschen oder Abhubhalde. Die Schwierigkeiten, welche die in der Sulfitzelluloselauge enthaltene organische Substanz bei Beseitigung der Lauge macht, fallen hier natürlich weg.

Es hat sich hier also ein Verfahren ergeben, durch welches ärmere Blenden, bei denen die mechanische Aufbereitung versagt, sehr vorteilhaft verwertet werden können.



Aus Abhüben und Schlämmen konnten Erze von 50% Zink erhalten werden, während bessere Waschprodukte Erze von 55—58% Zink lieferten. Gleichzeitig werden hierbei bedeutende Mengen von schwefliger Säure beseitigt. Die zu leistende Arbeit besteht fast nur aus dem Beschicken und Entleeren der Absorptionsgefäße, kann also keine bedeutenden Kosten verursachen, und da auch die Apparatur im Vergleich mit einer Schwefelfabrik gleicher Leistung weit kleiner und einfacher ist, so ergibt das Verfahren eine weit vorteilhaftere Verwendung des Schwefels wie die Darstellung von Schwefelsäure.

Wie ich eingangs erwähnte, hat das chemische Verhalten des Zinks bislang wenig Beachtung in der Zinkindustrie gefunden. Im Vorstehenden glaube ich gezeigt zu haben, daß dasselbe diese Vernachlässigung

durchaus nicht verdient. Infolge seines eigenartigen Verhaltens dürfte gerade dieses Metall einen dankbaren Gegenstand für weitere Studien und Versuchsarbeiten bilden. Die so sehr der Gesundheit schädliche und namentlich bei den ärmeren Erzen höchst unrationelle gegenwärtige Arbeit erfordert dringend eine Ablösung durch bessere Verfahren.

## Über die Korrosion von Wasserleitungsröhren.

Von Dr. RINCK.

(Eingeg. d. 26. 1. 1903.)

Als Beitrag zur Frage nach den Gründen von Zerstörungen eiserner Wasserleitungsröhren, eine Frage, die in Heft 2 dieser

Zeitschrift angeregt wurde, mag folgendes dienen:

Die in jener Mitteilung charakterisierten Umwandlungen des Gußeisens in eine schneidbare, graphitähnliche Masse hatte ich Gelegenheit, recht häufig zu beobachten. Die Frage, ob die Ursache dieser Erscheinungen vagabundierende elektrische Ströme sind, und die Umwandlung des Eisens also eine elektrolytische Wegnahme des metall. Eisens unter Hinterlassung des natürlichen Gehaltes an Kohlenstoff ist, wird so leicht nicht zu entscheiden sein, vieles spricht dafür, manches dagegen.

Die Fabrik, in der ich die Beobachtungen machte, mit ihrem weit verzweigten Rohrnetz war elektrisch beleuchtet, und es ging ein elektrolytischer Betrieb in ihr um, bei dem ein beträchtlicher Erdschluß nicht zu ver-