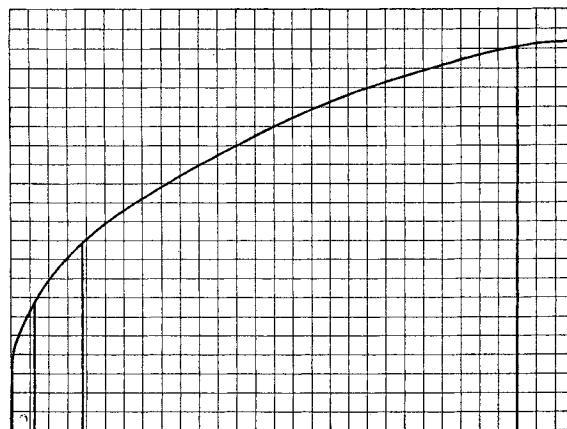


der Teilchen eines negativen Soles gelangen muß, um diese zu neutralisieren; es ballen sich dann, aus noch unbekannten Gründen, die Teilchen zusammen und schließen diese Kationen in den Niederschlag ein. Bei einem positiven Sol übernehmen die Anionen die entsprechende Rolle. Es erklärt sich so, warum von einem negativen Sol Base, von einem positiven Säure von den Flocken niedergerissen wird, und warum die mitgenommenen Mengen derselben einander äquivalent sind. Fällt man eine bestimmte Menge eines Sols, so ist zur Neutralisation der Ladung natürlich eine äquivalente Menge des entgegengesetzt geladenen Ions vonnöten.

Die eigentümlichen Verschiedenheiten, die die zur Fällung notwendigen Salzkonzentrationen zeigen, werden erst verständlich, wenn man den Anteil, den die Adsorption an diesen Vorgängen hat, mit berücksichtigt. Die Kationen, die die Neutralisation der Teilchen eines negativen Sols bewirken, gelangen ja vor allem durch Adsorption an deren Oberfläche. Hat man ein Kation, das stark adsor-

ptionskurve erinnern, wie sie in nebenstehender Figur dargestellt ist, wo als Abszissen die Konzentrationen in der Lösung, als Ordinaten die adsorbierten Mengen des gelösten Stoffes eingetragen sind. Wenn man nun annimmt — was sehr wahrscheinlich ist — daß in aquimolekularen Konzentrationen der anorganischen Ionen die adsorbierten Mengen nahezu gleich groß sind, daß also die gezeichnete Adsorptionskurve für die nach Molen gerechneten Konzentrationen verschiedener Ionen gilt, so sieht man leicht ein, wie weit die Konzentrationen auseinander liegen, bei denen gerade die zur Neutralisation erforderlichen äquivalenten Mengen des wirksamen Ions adsorbiert werden. Es zeigt sich, daß man tatsächlich die experimentell gefundenen Fällungskonzentrationen quantitativ auf Grund einer solchen Adsorptionskurve berechnen kann.

Diese so überaus mannigfaltigen Flockungs- und Adsorptionserscheinungen gewinnen vor allem dadurch an Interesse, daß sie sowohl eng mit physiologischen Phänomenen, wie mit den Vorgängen, die beim Färben und Gerben auftreten, zusammenhängen. Was das erstere betrifft, so folgt ja die Ausfällung der Emulsionen von Agglutinibakterien z. B. ganz den gleichen Gesetzen. Für die Färbe-theorie ist andererseits bemerkenswert, daß eine lückenlose Analogie im Verhalten von Fasern, Kohle und Arsentrisulfidflocken besteht, die mit basischen Farbstoffen gefärbt bzw. ausgefällt worden sind.



bierbar ist, so wird schon bei einer kleinen Konzentration eine hinreichende Menge Kationen an der Oberfläche vorhanden sein, um Neutralisation und somit die Flockung zu bewirken, während bei einem schwach adsorbierbaren Kation eine weit größere Konzentration des Salzes erforderlich sein wird. Man versteht jetzt, warum die stark adsorbierbaren Kationen, wie das Wasserstoffion, die Ionen der Schwermetalle und organischen Basen, auf negative Sole so stark fällend wirken, während umgekehrt natürlich positive Sole von den stark adsorbierbaren Anionen, dem Hydroxylion, und den Anionen der organischen Säuren, energisch geflockt werden.

Andererseits stören die stark adsorbierbaren Anionen bei der Fällung der negativen Sole, weil sie den zur Neutralisation nötigen Kationen den Platz an der Oberfläche wegnehmen, und analog die stark adsorbierbaren Kationen bei der Flockung positiver Sole.

Auch die ausgeprägte Bedeutung der Weitigkeit des wirksamen Ions, wie sie vor allem bei den anorganischen Salzen der Leichtmetalle auftritt, wird durch Berücksichtigung der Adsorption erklärt. Man muß sich dazu der Gestalt der

## Gattierung von Zinkblende und Galmei.

Von Dipl.-Ing. Fr. JURETZKA, Stolberg i. Rh.

(Eingeg. d. 11.3. 1907.)

Die erste Darstellung des Zinks aus Galmei, welche als einigermaßen sicher angesehen werden kann — fällt in die Wende des 16. Jahrhunderts. Paracelsus und andere seiner gelehrten Zeitgenossen auf naturwissenschaftlichem Gebiete machen uns die ersten, noch ziemlich unbestimmten Angaben ihrer Destillationsversuche des „Zinkens“. Der Galmei ist vor diesen Zeiten für unreifes Bleierz gehalten worden.

Obgleich bekannt, hat das metallische Zink im nächsten Jahrhundert keine größere technische Verwendung gefunden. Später lernte man jedoch die zahlreichen guten Eigenschaften des Metalls schätzen und technisch verwerten; die Erfahrungen bei seiner Laboratoriumsdarstellung werden in den Großbetrieb übertragen. Henckel (1721) und Isaac Lawson (1738) (Schottland) benutzen als erste den Galmei in größeren Mengen zur Zinkdarstellung. Letztgenanntes Erz bildet dann lange Zeit die ausschließliche Quelle der Zinkgewinnung.

Obwohl die Blende zu diesen Zeiten schon als reichhaltiges Zinkerz bekannt ist, und es an zahlreichen Verhüttungsversuchen mit dieser nicht gefehlt hat, ist es lange Zeit nicht möglich, der Schwierigkeit des Verhaltens während des Reduktionsprozesses Herr zu werden. Nach vielem vergeblichen Experimentieren beginnt man, auf Stolberg etwa

zur Mitte der 50er Jahre des 19. Jahrhunderts, den Röstprozeß, sowie auch die Zusammensetzung der Abgase genauer zu verfolgen und zu studieren (Versuche von Hasenlever, Eugen Godin u. a.). Die Früchte dieser Arbeiten sind die verschiedenen Zinkblenderöfen<sup>1)</sup>, aus welchen die ersten brauchbaren Röstblenden den Hüttenbetrieben zugeführt werden.

Der große Galmeiverbrauch der früheren Jahrzehnte nimmt die Produktion der wenigen Galmeilagerstätten derart in Anspruch, daß bald ein fühlbarer Mangel an Galmei eintritt. Mit der immer größer werdenden Galmeiabnahme wird die Verhüttung der Blende bald eine dringende Notwendigkeit und wächst mit den Vervollkommenungen der verschiedenen Röstverfahren so rasch, daß sie bereits heute das Hauptausgangsmaterial der metallurgischen Zinkgewinnung bildet.

Der heutige Hüttenbetrieb verarbeitet 50 bis 70% Blende neben 50—30% Galmei in seiner Ofenbeschickung. Bei guten Blenden und besseren Destillieröfen hat man diese Zahl im Betriebe bis zu 85% und höher mit gutem Ausbringen (86% des Metallgehaltes der Erze) (Belg. Öfen) ohne nachteilige Folgen steigern können. Es geht das Bestreben, den (bei Erzkonzentraten ziemlich teuren) Galmeizusatz immer weiter herabzudrücken, um ihn schließlich ganz entbehrlieh zu machen.

Je nach Art und Mengenverhältnis der in den Hüttenzonen vorkommenden schädlich wirkenden Beimengungen wird es nun die Aufgabe des Betriebsleiters bilden, diejenige Beschickung herauszufinden, die neben einem guten Gewinne auch ein gutes Ausbringen garantiert. Einen der Hauptfaktoren zur Erzielung eines hohen Hütten gewinnes bilden die niedrigen Selbstkosten des Metalles. Diese setzen sich aus den Erz- und Hüttenkosten zusammen. Während die Hüttenkosten pro Tonne Zink für ein Werk nicht wesentlich schwanken, zeigen sich die Erzkosten (Geldwert der zur Herstellung einer Tonne Zink notwendigen Erzmenge) bezüglich ihrer Höhe einem öfteren Wechsel unterworfen. Sie hängen einerseits vom Kaufpreis der Erze, andererseits von der Höhe des jeweiligen Metallverlustes ab. Die Prüfung des Kaufpreises eines jeden Erzes hat hinsichtlich des rationellen Arbeitens der Anlage mit aller Genauigkeit zu erfolgen. Bringt die durch den Zusatz eines höher bewerteten Erzes (Galmei, um die Beschickung zu verbessern) gegebenen Mehrkosten einen wesentlichen Vorteil und Mehrerlös. Die Beurteilung dieses Vorteiles (erhöhtes Ausbringen, längere Muffelhaltbarkeit und größere Durchschnittsdauer der Ofenkampagne usw.) durch eine noch unbekannte Galmeisorte wird nicht immer auf Grund von in großem Maßstabe ausgeführter Versuche abgegeben werden können; oft wird außer der chemischen Analyse nur ein Handmuster dieses Erzes gegeben sein; auch sind die zur Verfügung gestellten Zeiten für die Kaufentscheidung eines angebotenen Erzes mitunter recht knapp bemessen. In solchen Fällen wird dann nur die Gegenüberstellung des Gehaltes des betreffenden zu kaufenden Erzes mit der zu verbesserten Beschickung entscheiden müssen.

Und da die zahlreichen schädlichen Beimengungen der Blenden trotz Galmeizusatzes den Destillationsprozeß stark beeinflussen können, ist auf die geeignete Gattierung hoch blendehaltiger Beschickung besonders große Sorgfalt zu legen.

Die Berechnung der Mischungsverhältnisse mit Berücksichtigung der im Destillationsprozeß vor sich gehenden Reaktionen hat sich übersichtlich auf alle im Erz vorkommenden Elemente und der im Reduktionsprozeß möglichen Verbindungen zu erstrecken. Im nachstehenden ist in einem Beispiel versucht, eine derartige Rechnung durchzuführen. (Die chemischen Verbindungen im Verlaufe des Reduktionsprozesses, sowie Aufzählung der schädlich wirkenden Verbindungen werden, als bekannt vorausgesetzt, nicht besonders angeführt). Die Berechnung ist analog der Möllerberechnung eines Eisenhochofens ausgeführt worden.

Angenommen, für Ofen und Tag sollen ungefähr 80 Ztr. Blende bei einem Galmeizusatz von 20 Ztr. zweier unbekannter Sorten — verhüttet werden.

	Röstblendesorten			Galmeisorten		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
SiO <sub>2</sub>	1	1	1	10	7	
PbO	2	3	3	2	3	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,5	0,5	—	—	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19	20	22	7	3	8
FeO	—	—	—	—	—	
ZnO	60	58	51	53	55	
MnO	0,5	0,5	1	—	0,5	
CaO	5	5	6	13	11	
MgO	3	3	3	5	5	
S (Sulfid)	1	2	2	0,5	1	
SO <sub>3</sub>	6	7	8	—	—	
Glühverlust	—	—	—	6	7	
	98	100	97,5	99,5	97,5	

Aus diesen Sorten berechnet sich bei der Verhüttung von 40 Ztrn. I, 30 Ztrn. II, 10 Ztrn. III, 5 Ztrn. IV, 15 Ztrn. V eine Mischblende bzw. Mischgalmei oder Mischerz

	%	%	%
SiO <sub>2</sub>	1,0	7,9	2,4
PbO	2,5	2,8	2,6
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	—	0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0	7,9	17,6
FeO	—	0,8	0,1
ZnO	58,9	55,6	58,2
MnO	0,6	0,4	0,5
CaO	5,2	11,7	6,5
MgO	3,1	5,1	3,5
S (Sulfid)	1,5	0,9	1,4
SO <sub>3</sub>	6,7	—	5,4
Glühverlust	—	6,9	1,4
	100	100	100%

Zu diesem Mischerz würden etwa 50 Ztr. Reduktionskohle (Lösche und Staubkohle) treten mit

	%
C + (O + N + H) <sup>2)</sup>	87
FeO	5
SiO <sub>2</sub>	7
Sulfid-S	1
	100%

<sup>1)</sup> Deren Prinzipien auch in den modernen Röstbetrieben noch gültig sind.

<sup>2)</sup> Der Gehalt der Reduktionskohle an (O, N, H) beträgt etwa 8—12%.

Die sich ergebenden 150 Ztr. Beschickung enthalten dann	
C + (O + N + H) . . . . .	29,0
SiO <sub>2</sub> . . . . .	4,0
PbO . . . . .	1,7
MnO . . . . .	0,4
CaO . . . . .	4,3
MgO . . . . .	2,3
Sulfid S . . . . .	1,3
Sulfat-SO <sub>3</sub> . . . . .	3,6 [S 1,4%]
Glühverlust . . . . .	0,9
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11,7 (8,2% Fe)
FeO . . . . .	1,7 (1,3% Fe)
ZnO . . . . .	38,8
	100%

In der Raumeinheit ist also dem Destillationsprozeß ein Gemenge von obenstehender Zusammensetzung unterworfen. Berücksichtigt man, daß der Kohlenstoffgehalt auf etwa 20% zurückgeht, vom Eisengehalt etwa 0,95 Fe als 1,5 FeS, das übrige Eisen als Oxydul zurückbleibt, vom Zinkgehalt 1,34% Zn als 2% ZnS, sowie 2,0 ZnO und 1,0% PbO in der Räumasche durchschnittlich verbleiben, und nehmen wir ferner — der Wirklichkeit entsprechend — noch an, daß der gesamte SO<sub>3</sub>-Gehalt der Blenden an Kalk gebunden ist, so berechnen sich nachstehende Zahlen der wahrscheinlichen Zusammensetzung der Beschickung am Schlusse des normalen Reduktionsprozesses:

Zurück bleiben	Teile
SiO <sub>2</sub> . . . . .	4,0
FeO . . . . .	12,2
Ca . . . . .	3,1
MgO . . . . .	2,3
Gesamt-S . . . . .	2,7
	24,3

Hierzu treten noch die angenommenen

	%
C . . . . .	20,0
Zn . . . . .	1,34
ZnO . . . . .	2,0
PbO . . . . .	1
	24,34

in der Räumasche

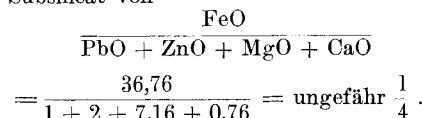
Es würden also bei dieser Annahme die oben angeführten 23,16 Teile insgesamt (100 — 24,34) = 75,66% der Räumasche bilden. Die Räumasche berechnet sich dann zu folgender Zusammensetzung<sup>3)</sup>:

	%
SiO <sub>2</sub> . . . . .	12,45
FeO . . . . .	37,99 Fe 29,53
Ca . . . . .	9,65
MgO . . . . .	2,3
Gesamt-S . . . . .	8,41
	75,66
C . . . . .	20,00
Zn . . . . .	1,34
ZnO . . . . .	2,00
PbO . . . . .	1,0
	24,34
	100,00%

<sup>3)</sup> Vernachlässigt ist hierbei die Eisen-Schwefelbindung, Kalksauerstoffbindung, eine für den Betrieb nicht wesentliche Differenz.

oder in die einzelnen Verbindungen umgesetzt:	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	% 12,45
FeO (29,53 — 0,95 = 28,58 Fe) . . . . .	36,76
FeS (0,95 Fe) . . . . .	1,5
CaS (9,01% Ca, 7,2% S) . . . . .	16,21
CaO (0,54% Ca) . . . . .	0,76
	9,55% Ca
ZnS . . . . .	2,00
ZnO . . . . .	2,00
MgO . . . . .	7,16
PbO . . . . .	1,00
Kohlenstoff . . . . .	20,00
	99,84

Die gegen Ende des Destillationsprozesses übrig bleibenden Metalloxyde und Säuren ergeben ein Subsilicat von



Als schlackenbildende Substanzen treten uns entgegen

12,45 Teile SiO <sub>2</sub> , enthaltend	6,596 Teile O
36,76 „ FeO, „	8,183
7,16 „ MgO, „	2,838
0,76 „ CaO, „	0,2217
1,00 „ PbO, „	0,0712
2,00 „ ZnO, „	0,3938
O Säure	6,596
O Base	11,7077
	1

also Silizierungsstufe eines Subsilicats.)

Es ist dies ein unter 1300° schmelzendes Gemisch und eine bei den Zinkofentemperaturen schon stark erweichende Verbindung, welche neben Schwefelcalcium Blei- und Zinkoxyd aufnimmt und die Muffel angreifen würde. Es wäre obige Beschickung eine für die Verhüttung nicht günstige Zusammenstellung und ein anderes Mischungsverhältnis zu wählen. Der Eisengehalt ist zu hoch angesetzt; der Gehalt an CaO ist derart bemessen, daß er die vorhandene Schwefelmenge gerade zu binden vermag. Es hätte ein mäßiger Überschuß von CaO angewandt werden müssen.

Für den Reduktionsprozeß von einschneidender Bedeutung ist eine richtige Temperaturführung und richtiger Wärmeverbrauch im Destillierofen. In der Zeitfolge geht der Verlauf desselben etwa derart vor sich, daß zunächst  $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden lang (je nach Ofentemperatur) ein größerer Teil der Wärme zur Verdampfung des Wassergehaltes der Beschickung (hauptsächlich Anfeuchtewasser, zur Vermeidung des Staubens während des Ladens zugegeben) verbraucht wird. Die Temperatur (Dunkelrotglut) nimmt nun ziemlich rasch zu; einige Zeit nach dem Laden der Beschickung (je nach Ofensystem und Güte des Einzelofens verschieden) zeigen sich die ersten Zinkflämmchen, von der Reduktion der leichter reduzierbaren Zinkerze herührend. Die Temperatur wird nun langsam ziemlich gleichmäßig höher und steigt gegen Beginn der Abendschicht auf etwa 1200—1300°, von da ab verlangsamt sich die Temperaturzunahme, um gegen  $\frac{1}{2}$  10 bis 11 Uhr die Maximalhöhe (1400—1470°)

zu erreichen, die je nach dem Charakter der Erze und Güte des Muffelmaterialeis längere oder kürzere Zeit innegehalten werden muß.

Die Reduktion der zahlreichen Zinkerzsorten ist verschieden. Bei Röstblenden macht man die Beobachtung, daß solche aus Muffelröstöfen eine etwas längere Reduktionszeit und etwas höhere Temperatur brauchen als gleiche Sorten aus Freiberger Ofen. Da die Blenden in Muffelöfen (etwa 80 Stdn.) länger der Hitze ausgesetzt sind (in Freiberger 24 Stdn.), wird wahrscheinlich eine oberflächlich dichtere, gesinterte Umhüllung des Blendekornes gebildet, welche die Reduktion verlangsamt. — Die Blenden bedürfen zur Reduktion starker Rotglut.

Zinksilicate werden nur durch festen Kohlenstoff zerlegt und bedürfen einer weitgehenden Zerkleinerung und hoher Destillationstemperatur. Man wird daher den Zinksilicatgehalt in der Beschickung auf das Mindestmaß beschränken oder bei kieselzinkreichen Erzen (Willemit) diese in stark sauren Muffeln getrennt ausbrennen. Der Zinkoxydgehalt der Rückstände röhrt aller Wahrscheinlichkeit nach von unvollkommen zersetzenem Kieselzinkerz oder während der Reduktion gebildetem kieselensaurem Zink her. Kieselzinkerz ist fast immer dem Galmei beigemengt.

Sehr leicht sind Galmeie (kohlensaures Zink) zu reduzieren. Sind sie noch uncalciniert, so verlieren sie im Ofen bald ihren  $\text{CO}_2$ -Gehalt. Die Reduktion der Galmeie geht bereits bei Rotglut vor sich.

Mitunter wird außer den Abfällen beim Zinkabstechen (sog. Zinkschmelz) auch der Zinkstaub der Beschickung wieder zugegeben. Letztere Körper gehören zu den am leichtesten reduzierbaren Zinkverbindungen.

Der auf einigen Hüttenwerken verarbeitete Ofenbruch und andere zinkhaltige Nebenprodukte des Hochofenbetriebes geben bei größerem Zusatz zur Beschickung ein spröderes Rohzink, welches für Walzzwecke wenig geeignet ist; die Ursache seiner Bildung ist noch nicht genügend erklärt.

Bezüglich einer guten Verhüttung wäre die Gattierung so zu wählen, daß erstens der Eisengehalt im Mischerz höchstens 10—12% betrage, die schädliche Wirkung eines unvermeidlichen hohen Eisengehaltes ließe sich dann nur durch erhöhten Löschezusatz etwas mildern, hat aber ein Zurückgehen des Durchsetzquantums an Erz zur Folge.

Den Zusatz an Reduktionskohlen bemasse man so, daß in den Rückständen etwa noch 20—25% Kohlenstoff verbleiben (wegen der teilweisen Absorption einer ev. gebildeten Schlacke durch die poröse Kohlenlösche). Das Sauerstoffverhältnis der gegen Schluß des Destillationsprozesses vorhandenen Basen und Säuren läßt man etwa dem eines Monosilicates sich nähern.

Das Verhältnis der Metallbasen ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ) zu den Erdbasen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  und  $\text{MgO}$ ) wird dann vorteilhaft zu 1:1 gewählt.

[Von den Eisensilicaten sind am leichtesten schmelzbar Sub- ( $1225^\circ$ ) und Bisilikat ( $1100^\circ$  Bildungstemperatur); das Monosilicat schmilzt etwas schwerer ( $1275^\circ$ ) (Freiherr von Jüptner). Da von den Erdsilicaten das Kalkbisilikat am leichtesten schmilzt, während das Monosilicat schwer und

das Subsilicat noch schwerer schmilzt, wird man unter Berücksichtigung des Verhaltens der Eisensilicate in der Beschickung am besten die Gestehungsbedingungen einer Mono- bzw. Subsilicatschlacke wählen, in welcher  $\text{CaO}$  und  $\text{FeO}$  zu etwa gleichen Teilen vorhanden sind, welche wiederum auf den übrigen Teil der Beschickung bezogen ( $\text{C}$ ,  $\text{CaS}$  usw.) — diesen nicht übersteigen darf. Man wird dann eine bei den Zinkofentemperaturen höchstens sinternde Beschickung zusammengestellt haben.]

Der Gesamtschwefelgehalt der Röstblenden beträgt je nach dem Kalkgehalt der Rohblenden etwa 4—7% und mehr S (sulfidischer S etwa 1—2%). Es ist eine in der Praxis wiederholt zu beobachtende Tatsache, daß regelmäßig mit einem zunehmenden  $\text{CaSO}_4$ -Gehalte in der Beschickung auch der Metallverlust steigt. Den Gesamtschwefelgehalt in der Beschickung wird man daher höchstens zu 4—6% anwachsen lassen. Die im Verlaufe des Röstprozesses entstehenden Metallsulfide wird man durch freien Galmeikalk  $\text{CaO}$  in  $\text{CaS}$  umsetzen. Ein kleiner Überschuß von freiem  $\text{CaO}$  (im Zusatzgalmei) über die zur Bindung des Gesamtschwefels notwendigen Menge wird das Ausbringen des Erzes vorteilhaft beeinflussen. Eine Übertreibung dieses Überschusses würde durch die verminderte Haltbarkeit der Muffeln als Fehler bald aufgedeckt werden (Bildung von leichtflüssigen Kalkbisilikaten an den Muffelwänden. Ein größerer Barytgehalt würde ebenso wirken). Den  $\text{Ca}$ - bzw.  $\text{Ba}$ -Gehalt in der Beschickung wählt man zu höchstens 8—10%.

Bezüglich der Magnesiaverbindungen wäre noch zu bemerken, daß diese mit den übrigen Bestandteilen bei zunehmendem Gehalt in für den Reduktionsprozeß sehr vorteilhafter Weise verhältnismäßig schwer schmelzbare oder unschmelzbare Gemenge bilden.  $\text{MgO}$  nimmt Schwefel nur sehr wenig aus der Beschickung. Durch einen größeren Gehalt an Magnesia (auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kann man die Rückstände schwer schmelzbar machen. Vermindert wird die Schwerschmelzigkeit durch  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{PbO}$  und Alkalien. (Letztere kommen in den Rückständen in Gehalten bis zu 1—2% vor.)

Ist der Gehalt an Bleiverbindungen im Erz groß, so muß das Blei aus den Rückständen gewonnen werden, da in solchen Erzen neben dem Zink das Blei (und oft auch vergesellschaftetes Silber) bezahlt wird. Die Bleigewinnung (durch Aufbereitung) setzt dann eine mindestens 7—8%  $\text{Pb}$ -haltige Beschickung voraus.

Andererseits hat man mitunter bleiarmes Qualitätszink herzustellen. Die zu diesem Zwecke verhütteten Zinkerze (hauptsächlich Galmeie) dürfen dann höchstens 0,2%  $\text{Pb}$  enthalten. Zinkstaub, sowie Vorlagenansätze dürfen, da sie das Blei angereichert enthalten, bei dieser Fabrikation der Beschickung nicht zugesetzt werden. Im allgemeinen wählt man bei der Herstellung von gew. Rohzink den  $\text{Pb}$ -Gehalt zu etwa 1—2%.

Fassen wir die in den Zinkerzen hauptsächlich zu beobachtenden Körper zusammen, so ergeben sich  $\text{S}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Flußpat, Calciumsulfat,  $\text{Pb}$ ; in zweiter Linie  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cl}$ , Verbindungen, auf welche neue Erze qualitativ genau zu prüfen sein werden. In der nach dem qualitativen Befunde anzufertigenden quantitativen Gesamtanalyse wird dann ein

Übersehen (beispielsweise von Fluor) bzw. Verwechslung (beispielsweise von  $\text{BaSO}_4$  als unlöslicher Rückstand  $\text{SiO}_2$ ), welche sich im Betriebe später schwer rächen würden, ausgeschlossen sein.

In Deutschland wird der Verbrauch an Zusatzgalmei bei der zunehmenden Einführung der belgischen Öfen in die verschiedenen Hüttenbetriebe immer größer. Die Produktion aus den wenigen Erzlagern Deutschlands deckt schon längere Zeit nicht mehr den Bedarf. Hierzu tritt noch der Umstand, daß die belgischen Öfen mit einer höheren Durchschnittsbeschildung (etwa 40—45% Zn) arbeiten, die mit den meisten jetzt gewonnenen deutschen Galmeien nicht erreicht werden kann. Der sich hieraus ergebende und mit den Jahren immer empfindlicher gewordene Mangel an höher prozentigen Erzen hat die Einfuhr von fremden Galmeien und auch Blenden veranlaßt. Je höher nun die Metallpreise steigen, — ein um so wichtigeres Moment bildet dann in der Verhüttung das Ausbringen des Erzes, — um so schwieriger gestaltet sich die Stellung zur Weltlage des Metallmarktes Produktionsländern gegenüber, deren geologische Verhältnisse in noch eben oder vor nicht langer Zeit erschlossenen Galmei- und Blendelagern den Hüttenwerken billigere Erzpreise und damit niedrigere Produktionsbedingungen in die Hand legen. Nur die Anwendung und Ausnutzung aller technisch vorteilhaften Einrichtungen und weitgehendste Aufmerksamkeit und Ökonomie bei den verschiedenen Hüttenprozessen wird es dann ermöglichen, diesen fremden Zinkindustrien gegenüber bei sonst annähernd gleichen Elementen der Selbstkosten die alte Stellung auf dem Zinkmarkte zu behaupten.

## Zur Kenntnis des Chlorkalks.

Von HUGO DITZ.

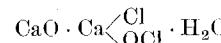
(Eingeg. d. 18.2. 1907.)

In Heft 4 dieser Zeitschrift veröffentlichte Herr Dr. Eugen Schwarz eine Abhandlung<sup>1)</sup>, betitelt: „Zur Kenntnis des Chlorkalks“. In der Einleitung sieht er von der Wiedergabe der älteren Untersuchungen über die Chlorkalkfrage ab, da diese in Lunge's Sodaindustrie (2. Aufl. Bd. 3, S. 371 ff.) ausführlich wiedergegeben sind, und beschränkt sich vor der Darlegung der Resultate seiner Untersuchungen auf die Besprechung der neueren Arbeiten von Ditz, Winteler, und v. Tiezenholt.

Zunächst will nun Schwarz meine Ansicht über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks in Besprechung ziehen und zitiert dafür als Literaturstellen Chem.-Ztg. 22, 7 (1898); diese Z. 14, 3 ff. (1901). Man sollte nun meinen, daß Schwarz, der meine Ansicht einer Kritik unterzieht und seine Gegenansicht in eine sehr bestimmte Form kleidet, vor Abfassung seiner Abhandlung die zitierten Arbeiten auch wirklich gelesen hätte. Bedauerlicherweise ist dies aber nicht der Fall. Denn die von ihm gebrachten Angaben über meine Ansicht beziehen sich (von einigen von ihm selbst gemachten „Ver-

besserungen“ abgesehen) ausschließlich auf meine erste, vorläufige Mitteilung<sup>2)</sup>, die nur auf die Ergebnisse von Literaturstudien basiert war. Daß Schwarz meine zweite, von ihm zitierte Arbeit<sup>3)</sup>, welche die von ihm wiederholt so schmerzlich vermißten, experimentellen Beweise für meine Ansicht enthält und die in der vorläufigen Mitteilung angegebene Theorie weiter ausbaut, nicht herangezogen, ja vielleicht nicht einmal einer flüchtigen Durchsicht unterzogen hatte, werde ich mir im folgenden zu begründen erlauben.

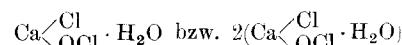
Was zunächst die angegebenen Gleichungen für die Bildung des Chlorkalks anbelangt, so stammen dieselben schon deshalb aus meiner vorläufigen Mitteilung, da Schwarz als Formel für den „Zwischenkörper“  $\text{CaO} \cdot \text{CaOCl}_2$  anführt, während nach meinen Untersuchungen, und wie dies in meiner zweiten Arbeit angegeben ist, der intermediären Verbindung die Formel



zukommt. Ebenso enthält die Verbindung



ebenfalls ein Molekül Wasser gebunden, findet sich demnach als



(und nicht wasserfrei!) im Chlorkalk vor. Die von Schwarz angegebenen Gleichungen bedürfen also in dieser Hinsicht eine entsprechende Korrektur.

Schwarz gibt auch die allgemeine Gleichung für die Zusammensetzung des Chlorkalks nicht in der ihr von mir in meiner zweiten Arbeit gegebenen Form, sondern nach meiner ersten Mitteilung an. Nur ist in dieser der Nachsatz vorhanden: „wobei  $n = 1, 2, 2^2, 2^3, \dots$ “, während Schwarz angibt: „wobei  $n = 1, 2, 2^2, \dots 2^n$ . Die freundliche Ergänzung von Seiten Schwarz', wonach  $n = 2^a$  (?), muß ich entschieden ablehnen. Wenn auch ein derartiges Übersehen, wie der Fall zeigt, vorkommen kann, so zeigt dies schon, mit welcher Flüchtigkeit Schwarz meine erste Abhandlung gelesen hatte, was auch noch im folgenden öfter hervorgehoben werden wird.

Wenn Schwarz bemerkt: „Bei Stufe 3 bleibt die Reaktion nach Ditz immer stehen“, so hätte ihn die Lektüre meiner zweiten Abhandlung belehrt, daß es mir doch gelungen ist, auch die Stufen 4, 5 und 6 herzustellen, daß ich auch diese Chlorkalotypen, wie dort angegeben, genau untersucht hatte, und daß die Resultate der Analyse in recht befriedigender Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie stehen.

Schwarz sagt weiter: „Einen Beweis für die Existenz des Zwischenkörpers  $\text{CaO} \cdot \text{CaOCl}_2$  sieht Ditz darin, daß sich beim Auflösen des Chlorkalks in Wasser ein flockiger Niederschlag bildet, der wie frisch gefälltes Calciumhydroxyd aussieht und zum größten Teile Kalk enthält.“ Darauf bezüglich bemerkt dann Schwarz noch folgendes: „Daß der Rückstand beim Auflösen des Chlorkalks das Aussehen des frisch gefällten Kalks hat, ist kein

<sup>1)</sup> H. Ditz, Chem.-Ztg. 22, 7 (1898).

<sup>2)</sup> H. Ditz, diese Z. 14, 3, 25, 49, 105 (1901).

<sup>1)</sup> E. Schwarz, diese Z. 20, 138 (1907).