

Das Metallhüttenwesen im Jahre 1907.

Von Prof. Dr. B. NEUMANN, Darmstadt.

(Eingeg. d. 5./6. 1908.)

Die wirtschaftliche Lage der gesamten Metallindustrie war im abgelaufenen Jahre keine sehr günstige. Während wir in den beiden vorhergehenden Jahren eine stetige Aufwärtsbewegung beobachten konnten, die Ende 1906 zu geradezu glänzenden Verhältnissen führte, zeigt das Jahr 1907 eine außerordentlich bewegte und ungünstige Entwicklung. Bis März half noch der wachsende Bedarf und die starke Beschäftigung über die drohende Depression hinweg, dann kam in Amerika die große finanzielle Krisis, der Markt wurde schwankend, trotzdem der Metallkonsum noch stark war, von der Jahresmitte ab war der Rückgang aber nicht mehr aufzuhalten, die Metallpreise fielen rapid, namentlich Kupfer, welches dann die meisten anderen Metalle mitriß. Die Preiskurven von 1906 und 1907 zeigen genau das entgegengesetzte Bild: 1906 von Anfang an beständiges Steigen bis zum Jahresschluß, 1907 vom Anfang an beständiges Fallen. Auf die näheren Verhältnisse wird bei den einzelnen Metallen eingegangen. Graphische Über den über die Preisbewegung der Metalle bringt die „Metallurgie“¹⁾ und die Electrochemie and Metall. Industry²⁾, während weiteres statistisches Zahlenmaterial in den bekannten wertvollen Zusammenstellungen der Frankfurter Metallgesellschaft zu finden ist. Einen Hinweis verdient bei dieser Gelegenheit auch die Zusammenstellung von O. Simmersbach³⁾ über Deutschlands Außenhandel in Bergwerks- und Hüttenprodukten 1902—1906.

Statistische Nachweise über die Metallproduktion finden sich bei den einzelnen Metallen. Eine Übersicht über die wirtschaftliche Bedeutung der gesamten Metallindustrie der Welt veröffentlichte B. Neumann⁴⁾. Sie betrifft das wirtschaftlich so günstige Jahr 1906. Die von der Metallindustrie erlangten Mengen und Werte waren folgende:

| | Tonnen | Wert von Mill. M |
|-----------------------|------------|---------------------|
| Roheisen | 60 438 471 | 3928,5 |
| Blei | 996 300 | 352,6 |
| Kupfer | 732 500 | 1306,0 |
| Zink | 702 000 | 387,7 |
| Zinn | 98 500 | 363,0 |
| Nickel | 14 300 | 54,4 |
| Aluminium | 14 500 | 50,8 |
| Silber | 5 427 | 444,9 |
| Quecksilber | 3 000 | 12,8 |
| Gold | 600 | 1610,4 |
| Platin | 6 | 24,0 |
| | | 8535,1 |

An diesen 8 $\frac{1}{2}$ Milliarden Mark ist die Eisenindustrie mit 46% beteiligt, wenn man den Roheisenwert zugrunde legt. Der Wert erhöht sich für Eisen auf rund 6 Milliarden Mark, wenn man, wie bei anderen Metallen, das raffinierte Produkt in Betracht zieht (80% des Roheisens werden in Stahl

umgewandelt). Auf der Erde wurden 1906 rund 990 Mill. Tonnen Stein- und Braunkohlen gewonnen im Werte von 8 $\frac{1}{2}$ Milliarden Mark. Der Wert der Kohlenförderung ist also fast genau so groß wie der der Metallerzeugung. Der deutsche Berg- und Hüttenbetrieb bringt 2 $\frac{1}{2}$ Milliarden Mark.

Vor der Besprechung der technischen Fortschritte bei den einzelnen Metallen, sei noch auf ein paar Arbeiten allgemein wissenschaftlichen Inhalts hingewiesen. Schütz⁵⁾ hat die Fournetsche Reihe, d. h., die für die Verhüttung so wichtige Verwandtschaft der Metalle zum Schwefel, neu zu bestimmen versucht. Stahl⁶⁾ hat die Dissoziationsspannungen verschiedener Metalloxyde bei der Röst- und Schmelzhitze von Flammöfen festgestellt. Brown⁷⁾ lehrt den Gebrauch graphischer Formeln bei metallurgischen Berechnungen, und Richards⁸⁾ hat seine sehr nützlichen Übungsbeispiele metallurgischer Berechnungen auch auf weitere Metalle ausgedehnt.

Z i n k.

Der Zinkmarkt zeigte 1907 dasselbe Bild wie die wirtschaftlichen Verhältnisse überhaupt. Während der Zinkpreis 1906 mit rund 560 M eröffnete und nach unbedeutenden Schwankungen fast in derselben Höhe schloß, nahm 1907 die Preisbewegung einen ganz anderen Verlauf. Zink begann mit 555 M und fiel fast ganz gleichmäßig bis zum Jahresschluß auf 495 M herunter. Der Londoner Jahresdurchschnitt war 1907 23,16,9 Pfd. Sterl., 1906 27,1,5, 1905 25,7,7, 1904 22,11,10, 1903 20,19,5, 1902 18,0,11, 1901 17,0,7 Pfd. Sterl. Die seit 1901 beginnende Aufwärtsbewegung ist also im abgelaufenen Jahre unterbrochen worden. Abgesehen von der allgemeinen Geschäftslage drückt zweifellos auch die Errichtung verschiedener neuer Zinkhütten auf den Markt. Bemerkt zu werden verdient noch, daß Oberschlesien, einer der bedeutendsten Zinkproduzenten, sich nur langsam dem Sinken der englischen Marktnotierungen angeschlossen hat, teilweise war die Differenz sehr bedeutend, was wieder die Anregung zur Errichtung einer eigenen Metallbörse in Deutschland in Fluß gebracht hat; ein Resultat ist allerdings noch nicht erzielt.

Die Welterzeugung an Zink belief sich nach den Angaben der Frankfurter Metallgesellschaft 1907 auf 738 400 t, 1906 auf 702 000 t, 1905 auf 658 700 t, 1904 auf 625 400 t. Daran sind beteiligt:

| | Tonnen |
|----------------------------------|---------|
| Rheinland-Westfalen | 70 268 |
| Schlesien | 138 439 |
| Belgien | 154 492 |
| Holland | 14 990 |
| Großbritannien | 55 595 |
| Frankreich und Spanien | 55 733 |
| Österreich und Italien | 11 359 |
| Rußland | 9 738 |
| Vereinigte Staaten | 226 838 |
| Australien | 996 |
| | 738 400 |

1) Metallurgie 1908, Heft 1.

2) Elektrochem. Ind. 1908, 40.

3) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 4, 65 (1907).

4) Stahl u. Eisen 1907, 1542.

5) Metallurgie 5, 659 u. 694 (1907).

6) Metallurgie 5, 682 (1907).

7) Elektrochem. Ind. 1907, 174.

8) Elektrochem. Ind. in allen Heften.

Die Gesamtzunahme gegen das Vorjahr beträgt nur 5% ungefähr, Deutschland konnte seine Produktion nur um $1\frac{1}{2}\%$ steigern, die Zunahme der Weltproduktion entfällt daher größtenteils auf die riesige Entwicklung Nordamerikas, welches 1907 zum ersten Male Deutschland überholt und von der Spitze der zinkerzeugenden Länder verdrängt hat. Die größten Zinkverbraucher sind ebenfalls die Vereinigten Staaten (227 900 t), Deutschland (174 900 t) und Großbritannien (140 300 t). Der deutsche Verbrauch ist um 2,5% zurückgegangen. Unsere Ausfuhr betrug 62 238 t, die Einfuhr 28 459 t.

Eine Vermehrung der Zinkhütten hat im letzten Jahre namentlich in Amerika stattgefunden, und zwar in der Hauptsache in Kansas. Dieser Staat produziert so wie so schon mehr als die Hälfte des Zinks der Vereinigten Staaten. Ingalls stellt die Leistungen der einzelnen amerikanischen Hütten zusammen⁹⁾. Danach hat die Prince Western Spelter Co. in Jola, Kansas 14 Öfen mit 8564 Retorten, die Grasselli Chemical Co. in Clarksburg, Va., 10 Öfen mit 5760 Retorten in Betrieb, die anderen arbeiten mit weniger Retorten. Die größten Öfen scheint die Matthiesen & Hegeler Zinc Co. in La-salle, Ill., zu betreiben, von denen 5 Stück 4320 Retorten haben. Im allgemeinen liegen die Verhältnisse jetzt so in den Vereinigten Staaten, daß die Hütten in Kansas mit Naturgas gerade so teuer arbeiten, wie die mit Kohlen in Illinois; einige Werke in Caney, Deering, Bartlesville arbeiten mit Gas allerdings billiger, Jola hat noch Gas, es scheint aber bald zu Ende zu sein. — Die englische Zinkindustrie konzentriert sich hauptsächlich um Swansea (Wales), sechs Werke produzieren dort zusammen wöchentlich 450 t Zink. E. Walker¹⁰⁾ gibt eine Beschreibung dieser Werke, die Öfen sind Regenerativöfen mit rheinischen Muffeln, es werden zur Abröstung vielfach Mertonsche Öfen benutzt, das Ausbringen soll 86—90% betragen.

Eine merkwürdige Erscheinung ist ein durch Tagebau abzubauen Blende-vorkommen, wie es sich bei Webb City, Missouri, findet, wovon L. Garrison¹¹⁾ Beschreibungen und Abbildungen veröffentlicht.

Für die Gewinnung des Zinks kommt in der Hauptsache nur Galmei und Zinkblende in Frage. Da nach der jetzigen Verhüttungsmethode aber nur reiche Erze mit Vorteil verarbeitet werden können, so spielt die Frage der Anreicherung armer Erze bzw. die Trennung von Begleitmineralien bei Zinkerzen eine besonders wichtige Rolle. Zu den früheren nassen Aufbereitungsmethoden sind später die magnetischen getreten, welche durch die Zinkerze zur Trennung von begleitenden Eisenerzen große Bedeutung gewonnen haben. Die elektrostatische Aufbereitung¹²⁾ hat dagegen bis jetzt kein weitere Verbreitung gefunden. Auf ganz anderem Prinzipie beruhen die in Australien (Broken-Hill) gefundenen und dort ausgebildeten Schwebeverfahren

(Flotationsprozeß), welche für die Aufarbeitung der dortigen riesigen Halden von Rückständen der nassen Blei-Zinkerzaufbereitung eine Lebensfrage sind, und die das schwierige Problem der Verarbeitung der Mischerze (Blei-Zinksulfide) gelöst zu haben scheinen. Durch elektromagnetische Scheidung lassen sich viele Erze nicht über 40% anreichern. Die Schwebeverfahren übertreffen letztere Methode sowohl hinsichtlich des Ausbringens, des Grades der Anreicherung, als auch in Betreff der Arbeits- und Anlagekosten. Die Methode ist auch nach Amerika gekommen und dort in Marion, Ky, zur Trennung von Blende-Bleiglanz-Flußspatgemischen verwandt worden. Von den Schwebeverfahren werden verschiedene Arten angewandt: Potter benutzte als Scheideflüssigkeit 3—3,5% Schwefelsäure, Delprat nimmt angesäuerte konz. Natriumsulfatlösung. Man nimmt an, daß, namentlich in der Wärme, die Säure die Sulfidpartikelchen angreift, und daß die entstehenden Gasblasen bestimmte Erzteilchen an die Oberfläche heben, tatsächlich tritt in heißen Laugen die Zinkblende als dicker Schlamm an die Oberfläche, während der Bleiglanz zu Boden sinkt; die Trennung geschieht in Goyder-Loughton'schen Pfannen oder in besonderen Spitzkästen. Das Ausbringen beträgt 85—95%. DeBavay leitet zur Scheidung Essengase ein und behauptet, daß auch Kohlen-säureentwicklung denselben Erfolg erziele, er führt sein Verfahren auf Transportbändern aus. Die Theorie dieser Schwebeverfahren ist nun noch keineswegs klar, G. Haglund¹³⁾ hält die Schwefelwasserstofftheorie für richtig. Bei carbonathaltigen Schwefelerzen wird zuerst Kohlen-säure entwickelt, dann Schwefelwasserstoff, man glaubte nun eine Zeitlang, daß die Kohlensäure für den Erfolg verantwortlich sei, Haglund zeigt aber, daß bei höherer Temperatur das Verfahren allein mit Schwefelwasserstoff durchführbar ist. Zu jenen Verfahren trat auf der Zentralmine ein neues, das sog. „Granulationsverfahren“, wonach die Erzpartikelchen mit wenig Öl vermischt und mit Säure in Spitzkästen geschieden werden. Ganz ähnlich ist das Verfahren von Elmore¹⁴⁾, welches vielseitig ausprobiert ist und in seinen letzten Verbesserungen Aussicht auf praktische Anwendung für allerlei Erze (Sulfide) hat. Man mischt in einer Trommel Erz, Wasser und Öl, trennt Erz und Öl von Gangart und Wasser in Spitzkästen, und später Erz und Öl durch Zentrifugieren. F. E. Elmore hat nun die Methode durch weitere Verwendung eines Vakuums wesentlich vervollkommen. Durch Zusatz von Säure einerseits (Erzeugung von Gasblasen) und durch verminderten Druck andererseits wird das Aufsteigen von Gas- und Luftblasen, die sich an die gefetteten Erzteilchen anhängen, bedeutend gefördert und die Scheidung erleichtert. Die erzielten Resultate bei den verschiedensten Erzen (Kupfer-, Gold-, Zink-, Antimon-, Molybdän-, Silbererze) sind sehr günstige. (Berichte über dieses sog. Vakuumschwebeverfahren von Elmore lieferten: A. S. Elmore¹⁵⁾ E.

⁹⁾ Eng. Min. Journ. **85**, 20 (1908); vgl. auch Eng. Min. Journ. **83**, 775 (1907).

¹⁰⁾ Eng. Min. Journ. **84**, 161 (1907).

¹¹⁾ Eng. Min. Journ. **84**, 300 (1907).

¹²⁾ Vgl. hierzu die Versuche von Esser (Metallurgie 1907, 592 u. 607).

¹³⁾ Eng. Min. Journ. **83**, 344 (1907).

¹⁴⁾ D. R. P. 123 515 u. 133 098.

¹⁵⁾ Eng. Min. Journ. **83**, 908 (1907).

Göpner¹⁶⁾, R. Linde¹⁷⁾, Prentiss¹⁸⁾, Walker¹⁹⁾).

Als neuestes Verfahren unter diesen Schwebeprozessen kommt eine von Macquisten eingeführte Art der Scheidung noch hinzu, wobei keine Säure und kein Öl verwandt wird, sondern die Trennung nur durch Phänomene der Oberflächenspannung erreicht wird. Die schweren Mineralien steigen dabei auf, die leichtere Gangart sinkt zu Boden. Die Apparatur ist außerordentlich einfach. Eine große Anlage für Anreicherung von Kupfererzen ist in Golconda, Nevada, in Betrieb (Ingalls²⁰⁾), aber auch zur Trennung von Blei-Zinksulfiden eignet sich das Verfahren.

Ferraris²¹⁾ gibt eine Beschreibung der bedeutenden Aufbereitungsanlage für Galmei in Monteponi (Sardinien), die stündlich 20 t Zinkerze verarbeitet, Delprat²²⁾ die der Broken-Hill Aufbereitungsanlagen, Niedner²³⁾ eine solche für arme Blei- und Zinkerze auf der Wilhelmglückgrube, Ford²⁴⁾ bespricht Verbesserungen bei der Anreicherung von Missourizinkerzen.

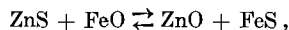
Welche Bedeutung diesen neueren Aufbereitungsmethoden zukommt, ergibt sich aus der Tatsache, daß 1907 20—40 000 t Zinkkonzentrate, erhalten durch Aufarbeitung der Broken-Hill-Halden, vertragsmäßig nach Europa kommen sollten. Eine solche Menge Zinkerz kann natürlich nicht ohne Einfluß auf die Verhältnisse des Zinkmarktes bleiben, zumal in Broken Hill ca. 5,5 Mill. Tonnen solcher Aufbereitungsrückstände angespeichert sind, die jetzt zugute gemacht werden können. Zur Verhüttung dieser australischen Aufbereitungsprodukte wurden in England ein oder zwei neue Hütten angelegt. Damit nun die Bäume auch hier nicht in den Himmel wachsen, so zeigt sich — glücklicherweise —, daß die Verhüttung der Aufbereitungsprodukte große Schwierigkeiten macht, eine befriedigende Lösung ist trotz langer Versuche noch nicht gelungen.

Zwecks magnetischer Anreicherung müssen die meisten Zinkerze eine Vorröstung bekommen (um die Eisenoxyde in magnetische Form zu bringen). Hierfür hat Wilfley²⁵⁾ in Kokomo einen neuen Schachtofen konstruiert, der dem bekannten Stetefeldofen nachgebildet ist. Tregoe²⁶⁾ vergleicht die Leistungen von rotierenden Zylindern mit tafelförmigen Drehherden für diesen Zweck.

Die Verbesserungen bei der hüttenmännischen Gewinnung des Zinkes sind meist mechanischer Natur und betreffen die Herstellung der Muffeln, Mischvorrichtungen für Erz und Kohle usw.

Juretzka²⁷⁾ hat in dieser Zeitschrift eine Anleitung zur Berechnung der Gattierung von Zinkblende und Galmei gegeben. Grau-

mann²⁸⁾ untersucht das Verhalten von Eisenoxiden zu Zinkblende. Läßt man Zinksulfid auf Eisenoxyd einwirken:



so ist in neutraler und oxydierender Atmosphäre zwar eine schwache Einwirkung festzustellen, die Reaktion geht aber nicht zu Ende; in reduzierender Atmosphäre dagegen wirkt Kohlenoxyd auf Eisenoxyd und bildet metallisches Eisen, welches dann Schwefelzink zerlegt: $\text{ZnS} + \text{Fe} = \text{Zn} + \text{FeS}$; bei 1300° ist die Zerlegung vollständig. Läßt man festen Kohlenstoff auf $\text{ZnS} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ wirken, so läßt sich Schwefelzink zwar vollkommen zerlegen, es entweicht aber Schwefel, welcher im Verein mit der gebildeten Kohlensäure eine Kondensation des Zinkdampfes wahrscheinlich unmöglich macht. Doeltz und Graumann²⁹⁾ haben die Reduktion von Zinkoxyd mit Kohle und Kohlenoxyd untersucht. Die Reduktion mit Kohle wird über 900°, die mit Kohlenoxyd schon über 600° schon merklich. W. M. Johnson³⁰⁾ untersucht die Vorgänge bei der metallurgischen Reduktion von Zinkoxyd in der Muffel einer eingehenden Betrachtung. Erhitzt man eine mit Kohle und geröstetem Erz beschickte Retorte, so geht zunächst beim Erhitzen Wasser heraus, dann destillieren leichte Kohlenwasserstoffe ab, und Eisenoxyd wird zu Oxydul und Metallschwamm reduziert, zuletzt setzt bei 1022—1060° die Reduktion des Zinkoxyds ein. Bei zu schneller Erhitzung beginnt an den Muffelwänden schon die Zinkreduktion, während in der Mitte noch Wasser, oder bei gasiger Kohle Kohlenwasserstoffe entweichen, dadurch wird der Zinkdampf so verdünnt, daß die Kondensation unmöglich wird. Geschieht bei eisenhaltigen Erzen die Erhitzung zu rasch, so ist die Eisenreduktion noch nicht vollendet, wenn die Zinkreduktion beginnt, die entstehenden Kohlenoxyd- und Kohlensäure blasen den Zinkdampf aus der Vorlage heraus. Der eigentliche Zerstörer der Muffelwandung ist das Schwefeleisen, obwohl auch die Bildung von Eisensilicaten zerstörend wirkt. Als bestes Reduktionsmittel erklärt Johnson einen Anthracitstaub mit 0,6% Schwefel; die Körnung der Ladung soll nicht unter 60 Maschen sein.

Stolzenwald³¹⁾ machte einen Vorschlag, nach welchem das in den Muffelrückständen noch enthaltende Zink (gewöhnlich 4—7%) noch gewonnen werden soll, indem man es mit armen Zinkerzen mischt und im Flammofen ausbrennt, das Produkt ist natürlich Zinkoxyd.

Auf dem Gebiete der Elektrometallurgie des Zinkes sind nennenswerte Fortschritte nicht zu verzeichnen. Die Vorschläge für wässrige Elektrolyse treten langsam hinter die für eine elektrophoretische Zinkgewinnung zurück. Escard³²⁾ gab eine Zusammenstellung älterer Vorschläge für die Zinkelektrolyse, Snowdon³³⁾ untersuchte die Verhältnisse bei der Elektrolyse von Zinklaugen,

¹⁶⁾ Metallurgie 1907, 1 u. 45.

¹⁷⁾ Metallurgie 1907, 87.

¹⁸⁾ Eng. Min. Journ. 83, 1205 (1907).

¹⁹⁾ Eng. Min. Journ. 83, 1037 (1907) u. 84, 1103 (1907).

²⁰⁾ Eng. Min. Journ. 84, 765 (1907).

²¹⁾ Eng. Min. Journ. 83, 1094 (1907).

²²⁾ Eng. Min. Journ. 83, 317 (1907).

²³⁾ Berg- u. Hüttenm. Rdsch. 3, 165 (1907).

²⁴⁾ Eng. Min. Journ. 84, 868 (1907).

²⁵⁾ Metallurgie 1907, 821.

²⁶⁾ Eng. Min. Journ. 83, 613 (1907).

²⁷⁾ Diese Z. 20, 750 (1907); Metallurgie 1907, 83.

²⁸⁾ Metallurgie 1907, 69.

²⁹⁾ Metallurgie 1907, 290.

³⁰⁾ Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1907, 757.

³¹⁾ Diese Z. 20, 998 (1907).

³²⁾ Rev. électrique 1907, 48.

³³⁾ Chem.-Ztg. 1907, 739.

welche die Qualität des abgeschiedenen Metalles beeinflussen.

Vielseitiges Interesse hat sich der Zinkgewinnung im elektrischen Ofen zugewandt, der Erfolg ist bis jetzt aber noch sehr mangelhaft, in der Hauptsache deshalb, weil die Schwierigkeiten der Kondensation der Zinkdämpfe noch nicht überwunden sind. Ein elektrischer Zinkofen wurde nach Johnson³⁴⁾ mancherlei Vorteile vor der Muffelverhüttung haben: kleiner Raum, größere Leistung, kontinuierlicher Betrieb, beliebige Temperatur, hohes Ausbringen, gleichförmiges Produkt, Wegfall der teuren Gefäßkosten. Während der thermische Wirkungsgrad in amerikanischen Zinkhütten nur 4—6%, in europäischen 8—10% erreicht, müßte der des elektrischen Ofens annähernd 19,5% betragen. Die meisten elektrischen Öfen, mit Ausnahme vielleicht des De Lavalofens, sind nicht über das Papierstadium hinausgekommen. Snyder hat vor einiger Zeit einen 10 t-Ofen in Nelson (Brit.-Columbien) erbaut³⁵⁾, auch eine kanadische Gesellschaft will Anfang des laufenden Jahres einen Ofen in Gang setzen³⁶⁾. Snyder³⁷⁾ berechnet bereits zahlenmäßig den Gewinn (40 M pro Tonne Erz) gegenüber der bisherigen Verhüttung; es wäre wohl richtiger gewesen, zu beweisen, wieviel er Zinkmetall bekommt, denn Zinkoxyd kann man zweifellos auf anderem Wege billiger herstellen.

Huber hat den Abbrand an Zink³⁸⁾ beim Zusammenschmelzen von Messinglegierungen an einigen Schmelzen festgestellt und denselben zu rund 4% gefunden.

Eine eingehende Beschreibung mit Ansichten und Zeichnungen einer amerikanischen Anlage (Koffeyville, Kansas) zur Herstellung von Zinkoxyd und Zinkbleifarben liefert William F. Gordon³⁹⁾, Buskett⁴⁰⁾ macht Angaben über die Zusammensetzung und Untersuchung solcher Zinkbleifarben. Das von Sherard erfundene Trockengalvanisieren⁴¹⁾ (Einpacken des Metallgegenstandes in Zinkstaub und Erhitzen auf 300° in Eisenzylindern) wird jetzt auch in Amerika eingeführt, und in New-Jersey ein großes Werk hierfür errichtet.

Es finden sich noch Angaben über die belgisch-rheinische Formel⁴²⁾ zur Berechnung des Erzwertes und Schätzungen über die Kosten von Zinkhüttenanlagen in Europa (58 M für die Tonne Blende) und Amerika (72 M) unter Zugrundelegung rheinischer Regenerativöfen.

Cadmium.

Die Weltproduktion an Cadmiummetall wurde bisher fast ganz allein von Schlesien geliefert. Sie betrug 1882 nur 3521 kg, 1896 15 527 kg, fiel 1897 auf 9840 kg und erreichte von da ab ständig steigend

1906 27 561 kg, sie wird 1907 auf 32 000 kg geschätzt. Ab und zu hat Belgien noch eine Kleinigkeit Cadmium geliefert. Die schlesischen Zinkerze sind sehr arm an Cadmium. Im Jahre 1907 stellte nun zum ersten Male auch Nordamerika Cadmium her, und zwar die Graselli Chemical Co. in Cleveland, Ohio, aus Joplinzinkerzen, die wesentlich reicher an Cadmium sind wie die schlesischen Erze. Die Menge der Erzeugung ist unbekannt (Speier schätzt sie auf 7000—8000 kg). Die Preise für Cadmium sind sehr schwankend. Mitte der neunziger Jahre kosteten 100 kg 400—500 M, als dann für Artilleriezwecke große Mengen aus dem Markte gezogen wurden, stieg der Preis bis (Dez. 1897) auf 2000 M, sank aber ebenso schnell wieder. Ende 1905 stand Cadmium auf 550—650 M, Anfang 1906 auf 725 M und stieg infolge starker Nachfrage bis Mai 1906 auf 1500 M, hielt sich dann längere Zeit auf 1200—1300 M und stand am Jahresschluß 1907 auf 825—875 M (100 kg).

Eine interessante Veröffentlichung über das Cadmiummetall⁴³⁾ stammt aus der Feder Speiers; er bespricht die Gewinnung auf trockenem Wege und die Vorschläge für die nasse Gewinnung und die Verwendung des Cadmiums zu Legierungszwecken (Sickerlot, Klischoes, Schnellot, Legierung für Uhrteile und für Juwelierarbeiten) als Farbe (Schwefelcadmium), Leuchtmittel usw.

Doeltz und Graumann⁴⁴⁾ haben die Reduktionstemperatur von Cadmiumoxyd bei der Reduktion mit Kohle bestimmt und bei etwas über 600° gefunden, während diese für Zink um 300° höher liegt. Portevin hat das Schmelzdiagramm Cadmium-Wismut⁴⁵⁾ aufgenommen und bewiesen, daß beide Metalle unbegrenzt ineinander löslich sind, daß also die verschiedenen angenommenen chemischen Verbindungen zwischen Cadmium und Wismut nicht existieren. — Man hatte vielfach angenommen, daß ein Gehalt von Cadmium im Zink die Eigenschaften des daraus hergestellten Messings verschlechtert; Sperry⁴⁶⁾ hat nun gezeigt, daß diese Befürchtung unbegründet ist.

Zinn.

Die Weltproduktion an Zinn betrug 1907 98 700 t, gegen 98 800 t 1906, die Gesamt-mengen sind also annähernd gleich geblieben, obwohl die Beiträge der Hauptproduzenten sich verschoben haben. Nach Mitteilungen der Frankfurter Metallgesellschaft setzt sich die Weltproduktion wie folgt zusammen (Hüttenproduktion):

| | Tonnen |
|--------------------------------------|--------|
| Straits, Verschiffungen | 56 550 |
| England, einheimische Erze | 4 800 |
| England, ausländische Erze | 10 020 |
| Banka, Verkäufe | 11 440 |
| Billiton, Verkäufe | 2 260 |
| Deutschland | 6 500 |
| Australien | 7 100 |
| | 98 700 |

Die größten Mengen liefern immer noch die Straits-Settlements, sie sind aber dieses Jahr um

³⁴⁾ Elektr. u. metall. Ind. 1907, 84.

³⁵⁾ Amer. Pat. 859 132—859 137; Elektr. Ind. 1907, 323.

³⁶⁾ Min. u. Scientific Press 1908, 11./1.

³⁷⁾ Elektr. Ind. 1907, 489.

³⁸⁾ Metallurgie 1907, 567.

³⁹⁾ Eng. Min. Journ. 83, 1033 (1907).

⁴⁰⁾ Eng. Min. Journ. 84, 760 (1907).

⁴¹⁾ Elektr. Ind. 1908, 101; 1907, 187.

⁴²⁾ Eng. Min. Journ. 83, 952 u. 1098 (1907).

⁴³⁾ Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 55, 581 (1907).

⁴⁴⁾ Metallurgie 1907, 419.

⁴⁵⁾ Rev. de Métallurgie 4, 389 (1907).

⁴⁶⁾ Metallurgie 1907, 498.

rund 3000 t gegen das Vorjahr zurückgeblieben. Diese fehlende Menge ist durch größere Banka- und Billitonverkäufe wieder ausgeglichen worden. In den Straits gehen die leicht abzubauenen Seifenlager mehr und mehr zu Ende, man muß sich mehr dem Tiefbau zuwenden, was trotz Einführung moderner Gewinnungsmethoden erhöhte Selbstkosten verursacht.

Das in Deutschland und England aus ausländischen Erzen erschmolzene Zinn stammt größtenteils aus Bolivia, dessen Bergwerksproduktion zu 15 500 t angegeben wird. Nach einer Mitteilung von Watson & Co., Liverpool, sind 1907 nach Europa davon gekommen: 1143 t Blöcke und 18 522 t Konzentrate mit 11 119 t Metallgehalt.

Der Weltverbrauch an Zinn wird zu 101 100 t angegeben, wovon die größten Mengen auf Amerika (39 700 t), England (20 500 t) und Deutschland (15 100 t) entfallen.

Die Preisbewegung bei Zinn ist infolge von Spekulation immer eine sehr unruhige, die Bewegung 1907 war aber gerade entgegengesetzt wie im Vorjahre. 1906 begann Zinn mit 162,15,0 Pfd. Sterl., stieg verhältnismäßig gleichmäßig auf bis zum Jahresschluß auf 196 Pfd. Sterl., nur im Mai setzte eine plötzliche Aufwärtsbewegung ein, die Mitte Mai den höchsten jemals erreichten Preis von über 205 Pfd. Sterl. brachte; im Juli fand eine leichte Abflauung statt. In der ersten Jahreshälfte von 1907 stand Zinn zwar etwas niedriger wie das letzte Quartal 1906, die Preise bewegten sich aber immerhin noch um 190 Pfd. Sterl. herum, sie erreichten Anfang Juli ein Maximum mit 200 Pfd. Sterl. Von da ab trat entsprechend der allgemeinen Konjunktur ein Abfall ein, der zuletzt sehr rapid verlief, denn Straits schlossen mit 119,5,0 Pfd. Sterl. Der Jahresdurchschnitt 1907 war 172,12,9, 1906: 198,12,11, 1905: 143,1,8, 1904: 126,14,8 Pfd. Sterl.

Über die malayische Zinnindustrie liegen einige Nachrichten vor⁴⁷⁾. Die malayischen Staaten liefern annähernd 60% der Weltproduktion; die meisten Gruben sind in Händen von Chinesen, nur 10—15% werden von europäischen Gesellschaften gefördert. Die chinesischen Betriebe sind meist sehr primitiv betrieben, nur zwei Gruben, die Tambun- und die Kamuntinggrube sind modern eingerichtet. Die Aufbereitung besteht in der Hauptsache in einer Zerkleinerung in Huntingtonmühlen und einer Anreicherung auf Wilfleyherden. Die Brusch Co. wendet hydraulischen Abbau an, der natürlich sehr billig arbeitet. Die malayischen Zinnvorkommen gehen auch bis nach Siam. Van Dost⁴⁸⁾ berichtet über die Verhältnisse des Zinnbergbaues in Siam.

Die Zinnindustrie in Cornwallis ist zwar uralt, jetzt aber relativ unbedeutend. Um konkurrenzfähig bleiben zu können, sind auf einigen Gruben die alten Einrichtungen durch moderne ersetzt. Edw. Walker⁴⁹⁾ bespricht in einer Reihe Artikel die Anlagen verschiedener Gruben: der South Crofty-Zinngruben⁵⁰⁾, der East Pool-Grube⁵¹⁾

und die älteren und neueren Methoden der Aufbereitung⁵²⁾. Auf der Dolcoathgrube sind zur Zerkleinerung kalifornische Pochwerke eingeführt worden, die Sande gehen über Wilfleyherde, die Schlämme, welche früher in cornischen Rundbuddeln angereichert wurden, werden jetzt mit Frue Wannerapparaten verarbeitet. Die Scheidung von Wolfram geschieht mit magnetischen Separatoren. Sehr eigenartig sind die Methoden der Stromzinnwerke⁵³⁾ am Red River, welche die Schlammabgänge der Gruben noch weiter ausnutzen. Auch ist in Cornwall noch eine Waschmethode (Vanning assay) in Gebrauch zur Bestimmung des Zinngehaltes in den Erzen; T e r r e l l⁵⁴⁾ hat nun gezeigt, daß diese Probe bei exakter Ausführung nur 94 bis 96% des wirklichen Zinngehaltes angibt.

Bei der Wiedergewinnung des Zinns von Weißblechabfällen scheint die Chlormethode mehr und mehr das Übergewicht über die elektrolytische Entzinnung zu bekommen.

Bei Liverpool ist eine Zeitlang eine Anlage nach einem Verfahren von Claus betrieben worden, welche die Raffination von Zinn auf elektrolytischem Wege ausführte. Steiner⁵⁵⁾ macht darüber folgende Angaben. Als Elektrolyt diente eine 10%ige Schwefelnatriumlösung, die Stromdichte betrug $1\frac{1}{2}$ Amp./qdm, die Spannung 0,2 Volt, als Anoden wurde ein 90%iges Metall eingehangen, die Stromausbeute betrug annähernd 100%, das erzeugte Kathodenzinn soll nach dem Umschmelzen 99,9% fein sein. Nach einer Berechnung Steiners war der wirtschaftliche Erfolg aber gering, zumal die Aufarbeitung der Anodenrückstände große Schwierigkeiten machte.

Wismut.

Über die Größe der Wismuterzeugung ist so gut wie nichts bekannt. Der Preis des Metalles ist in London vom Juli ab von 5 s auf 6 s 6 d gesetzt worden.

A. Mohn⁵⁶⁾ teilt seine Versuche mit zur elektrolytischen Raffination von Wismut. Er hat ein stark wismuthaltiges (14,5% Bi) mexikanisches Rohblei nach dem Verfahren von Betts in einem Elektrolyten von 6% PbSiF₆ und 14% H₂SiF₆ raffiniert; der Anodenschlamm wurde verschmolzen und in neue Anoden gegossen, welche 94% Wismut enthielten, diese wurden in salzsaurer Wismutchloridlösung elektrolysiert. Die Trennung von den Edelmetallen gelang aber auf diese Weise nicht ganz glatt, es geht bis zu 0,3% Silber in das Wismut. Das gewaschene abgeschiedene pulverige Metall wird mit Salpeter und Ätznatron geschmolzen und ergibt ein Wismut von 99,8%.

Quecksilber.

Die Angaben über die Quecksilberproduktion der Welt werden so langsam bekannt, daß eine Zusammenstellung für das Jahr 1907 noch nicht gegeben werden kann. Im Jahre 1906 steuerten zur Weltproduktion⁵⁷⁾ bei:

⁵²⁾ Eng. Min. Journ. 83, 708 u. 919 (1907).

⁵³⁾ Eng. Min. Journ. 83, 991 (1907).

⁵⁴⁾ Eng. Min. Journ. 84, 31 (1907).

⁵⁵⁾ Österr. Chem.-Ztg. 1907, 267; Electr. & met. Ind. 1907, 309.

⁵⁶⁾ Electr. & met. Ind. 1907, 314.

⁵⁷⁾ Statist. Mitt. d. Frankf. Metallgesellschaft.

| | Tonnen |
|------------------------------|------------|
| Vereinigte Staaten | 963 |
| Spanien | 1300 |
| Österreich-Ungarn | 577 |
| Italien | 418 |
| Rußland | 210 |
| Mexiko | 200 |
| | <hr/> 3700 |

Die Weltproduktion schwankt immer um ein paar hundert Tonnen um diese Menge herum, sie war 1898, 1899, 1902 und 1906 etwas größer, die anderen Jahre etwas kleiner. Für 1907 weiß man bisher nur, daß Nordamerika (fast 300 t) und Rußland (80 t) weniger geliefert haben. Die Lage der Quecksilberindustrie in Kalifornien, des Hauptquecksilberlieferanten von Nordamerika, sieht sehr übel aus; die alten berühmten Gruben gehen stark ihrer Erschöpfung entgegen, die erzeugte Menge sinkt in den letzten Jahren bedenklich; nun ist seit 1901 zwar Texas als neuer Lieferant hinzugegetreten, die Annahme aber, daß die Texaserze nicht lange anhalten werden, scheint dieses Jahr in der Produktion schon ihre Bestätigung zu finden; der einzige Produzent in Utah, die Sacramentogrube, ist geschlossen worden, Arizona und Nevada lieferten 1907 nichts. Die einzelnen Beiträge 1907 waren (in Flaschen zu 75 Pfd.) folgende: Kalifornien 16 500, Texas 3000, Utah 400 Flaschen.

Ziemlich ausgedehnte Quecksilbervorkommen sind in Osttransvaal⁵⁸⁾ und an der Delagoabay entdeckt worden; bei Hector Spruit findet sich ein Strich mit auffällig viel gediegenem (goldhaltigem) Quecksilber.

Die bedeutendsten Quecksilberlager in der Provinz Kwaichow (China)⁵⁹⁾ sind diejenigen von Toon-Yen, wo die Wan Shan Changgruben schon seit 1358 in Betrieb sind; sie produzieren ca 2 t Quecksilber monatlich, welche in China selbst hauptsächlich für Zinnoberfabrikation verbraucht werden. Die Verhüttung des Erzes (ca. 50 Pfd. Erz) geschieht in einer Art Retortenofen, die mit Holz gefeuert werden. Im Ofen sind eine Anzahl Höhlungen angebracht, in welchen sich bei armen Erzen ca. 20%, bei reichen 40% des ausgebrachten Metalles sammeln; diese Menge bekommt der Ofenbesitzer vom Bergmann als Vergütung für die Verhüttung. Die Brennrückstände reicher Erze werden gewaschen und wieder aufgegeben. Die Verhüttungsverluste werden auf 30–40% geschätzt.

In Almaden scheinen etwas „spanische“ Verhältnisse zu existieren. Wie aus einer Zusammenstellung der Produktionskosten⁶⁰⁾ hervorgeht, betragen die Kosten fast überall bei Erzen mit nur 0,3–0,5% Hg 16–20 M für die Tonne Erz, in Almaden mit den reichen Erzen (durchschnittlich 8,3%) 117,75 M. Die finanziellen Ergebnisse sind unbefriedigend. Eine zur Untersuchung eingesetzte Kommission⁶¹⁾ hat nun festgestellt, daß über der 12. Sohle noch 400 000 t Erz vorhanden

sind, was einer Erzeugung von 1 Mill. Flaschen, oder einem Vorrat für 25 Jahre gleichkommt, unter diesem Horizont stehen noch Erze für 800 000 Flaschen an, und das Lager setzt sich jedenfalls nach Westen noch fort. Außer einer Reihe bergmännischer Verbesserungen wird namentlich auch der Ersatz der alten Bustamenteöfen durch eine Gruppe Cermak-Spireköfen empfohlen.

Brown hat die in Kalifornien üblichen Röstschachtöfen mit schrägem Kanal für Petroleumfeuerung eingerichtet⁶²⁾.

Die Preisverhältnisse beim Quecksilber nahmen im abgelaufenen Jahre einen ganz anderen Weg wie die anderen Metalle. Der Preis von 7 Pfd. Sterl. pro Flasche blieb bis Herbst auf derselben Höhe, ging dann ohne sichtbare Veranlassung sprungweise auf 8,5,0 Pfd. Sterl. herauf und blieb bis zum Jahreschluß so. Der Jahresdurchschnitt betrug 7,5,6²/₃ Pfd. Sterl. gegen 7,3,5³/₄ 1906, 7,8,0 1905, 7,19,6³/₄ 1907, 8,10,8³/₄ Pfd. Sterl. 1903, er war also zwar etwas höher wie das Vorjahr, blieb aber hinter denen anderer Jahre zurück (8,5,0 Pfd. Sterl. pro Flasche = 495 M. pro 100 kg).

Arsen.

Die Verwendung von metallischem Arsen ist sehr gering, Produktionszahlen sind nicht zu erhalten. Wichtiger wie das Metall sind die Verbindungen: Sulfide und namentlich Oxyde. Eine ausführliche Beschreibung der Methoden der Herstellung von Metall, Arsenik, Rot- und Gelbgas, wie sie auf der Reichensteiner Hütte in Anwendung sind, gibt Rzehulka⁶³⁾. Die Haupterzeuger von Arsenik sind Sachsen, England, Spanien und Kanada, der Hauptverbraucher Nordamerika. Jetzt wird auch in Amerika Arsenik gewonnen, und zwar dient als Ausgangsmaterial Flugstaub von der Verhüttung von Kupfererzen auf der Washoehütte der Anaconda Copper Co.⁶⁴⁾. Der Flugstaub wird in zwei Bruntonschen Röstöfen behandelt, wobei ein Roharsenik mit 90% As₂O₃ entsteht, welches dann in einem kleinen Raffinierofen raffiniert wird (99,8%).

Englische Fabrikinspektoren haben ermittelt, daß in Arsenhütten⁶⁵⁾ bei den verschiedenen Prozessen nicht mehr wie 6–15 cg/cbm Arsen in die Luft entweicht.

Antimon.

Die Erzeugung der Welt an Antimonmetall beträgt noch nicht 5000 t. Ein großer Teil Antimon geht nicht als Metall, sondern als Schwefelverbindung in den Handel, andere Mengen werden in Oxyde verwandelt zu Anstrichfarben, und ein weiterer Teil wird auf Bleihütten in der Form der Hartbleilegierung in verkäufliche Form gebracht. Antimonmetall war bis zum russisch-japanischen Kriege auf dem Metallmarkte ein vernachlässigter Artikel, durch starken Verbrauch für Munitionszwecke und durch verminderte Produktion Japans wurde Antimon knapp und die Preise stiegen, namentlich 1906 in ganz überraschender Weise (von 63 auf 125 Pfd. Sterl. im Juni, Ende 100 Pfd. Sterl.).

⁵⁸⁾ Eng. Min. Journ. 84, 443 (1907).

⁵⁹⁾ Cassiers Magazine, Juni 1907; Eng. Min. Journ. 84, 153 (1907).

⁶⁰⁾ Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1906, 635.

⁶¹⁾ L'Echo des Mines, 10./10. 1907; Eng. Min. Journ. 84, 1063 (1907).

⁶²⁾ Amer. Pat. 847 399.

⁶³⁾ Berg- u. Hüttenm. Ztg. 4, 49 u. 72 (1907).

⁶⁴⁾ Eng. Min. Journ. 83, 707 (1907).

⁶⁵⁾ Eng. Min. Journ. 84, 56 (1907).

Das Jahr 1907 zeigte nun gerade das umgekehrte Bild, ein beständiges bedeutendes Abfallen des Preises von rund 110 bis auf 33 Pfd. Sterl., verursacht einerseits durch die allgemeine Marktlage, andererseits durch starkes Angebot, da während der guten Zeit überall der Antimonbergbau wieder auflebte. Der Jahresdurchschnitt war 1907 64,11,6 auflebte. Der Jahresdurchschnitt war 1907 64,11,6¹/₂, 1906 sogar 96,4,10¹/₂, 1905 46,15,1, 1904 28,7,11, 1903 26,18,7¹/₂ Pfd. Sterl.

In den letzten Jahren hat Japan sehr an Bedeutung als Antimonlieferant verloren. Andere Staaten, wie Südamerika, die Vereinigten Staaten, sind nur bei hohen Preisen imstande, auf dem Antimonmarkte aufzutreten; eine sehr elastische Produktion hat dagegen der europäische Kontinent. Als ein für die Zukunft sehr beachtenswerter Faktor auf dem Antimonmarkte ist Australien zu betrachten. In Balmain bei Sydney arbeitet seit Februar 1907 eine Hütte⁶⁶⁾, welche monatlich etwa 24 t Sternantimon herstellt. Das Ausbringen soll 91% betragen. Man stellt raffiniertes Produkt in einer Operation her und erzeugt den Stern in einem besonderen Ofen. Jetzt können die Gruben 20 bis 30% Erze absetzen, während früher nur ausgelesenes Erz mit 50% nach Deutschland und England verschifft werden konnte, was für Gruben von Neusüdwaales, Neuseeland und Queensland von großem Vorteil ist. — Kleinasien⁶⁷⁾ lieferte 1906 830 t. Konzentrate, der Hauptdistrikt ist Murat Dag, wo nur eine Grube, Djinli Kaya, betrieben wird. Der Antimonglanz findet sich im Quarz und soll 70% Antimon enthalten, die Aufbereitung ist aber sehr schlecht, denn es gehen annähernd 30% Erz dabei verloren.

Die Anreicherung von armen Antimonerzen ist überhaupt ein noch unvollständig gelöstes Problem. Die nasse Aufbereitung scheitert, weil der Antimonglanz beim Zerkleinern in feine Nadeln zerfällt, die das Klassieren erschweren. Versuche mit Elmore's Vakuum-schwebeverfahren (vgl. bei „Zink“) zeigen allerdings, daß die neueren Schwebeverfahren hier helfend eingreifen können. Die Utah Antimon Co. in Garfield hat jetzt eine Aufbereitungsanlage errichtet, der die Anreicherung von 11 auf 65% gelungen sein soll⁶⁸⁾.

G. Pautrat⁶⁹⁾ gibt eine eingehende Schilderung der Antimonverhüttung auf der Hütte zu Mayenne, Frankreich. Reiche Erze mit 50–60% Antimon werden auf Metall, arme quarzige Erze mit 10–20% werden auf Oxyd verarbeitet. Im ersten Falle benutzt man einen direkt geheizten, mit Staubkammern verbundenen Flammofen, setzt auf den Herd 450 kg Stückerz, 150 kg Feinerz, 20 kg Schlacke und genügende Mengen Soda, schmilzt, zieht die Schlacke ab, trägt 240 kg Eisenabfälle (entzintete Weißblechschnitzel) ein, feuert stark bei geschlossenen Türen und schöpft nach 3 Stunden die Eisensulfidschlacke ab, und gießt das am Boden befindliche Rohantimon (300 bis 350 kg) aus. Das Rohantimon hält durchschnittlich 94,5% Sb. Die Schlacke soll nicht mehr wie

1–2% Antimon enthalten. Die Raffination geschieht in einem ähnlichen, nur kleineren Ofen; man schmilzt unter einer dünnflüssigen Schlackendecke (in der Hauptsache Soda), heizt kräftig, die Verunreinigungen steigen auf, die Schlacke wird abgezogen. Der Arbeiter beurteilt die fortschreitende Raffination an der Sternbildung. Bevor man das Metall ausgießt, erzeugt man auf dem Bade die sog. „Sternschlacke“ aus Rohoxyd, Oxydsulfiden, Soda und etwas Kohle; beim Ausgießen des Metalles kommt auf das Metall in der Gußform ein Teil dieser Schlacke, um die im Handel verlangte krystallinische Oberfläche hervorzubringen. Das raffinierte Antimon enthält 99,92–99,97% Sb. Pautrat schätzt das Gesamtausbringen auf 83%. Die Verarbeitung der armen Erze auf Oxyd geschieht einfach durch Ausbrennen von Erz und Koks auf einem Rost und Kondensation der Dämpfe in zickzackförmigen Kondensationsräumen.

Auf die originelle Art der Antimonbestimmung im Hartblei unter Benutzung der Ergebnisse der Schmelzkurve mit Hilfe eines Thermometers, die Beckmann⁷⁰⁾ in dieser Z. veröffentlichte, sei hier nur hingewiesen.

Blei.

Die Weltproduktion an Blei war 1906 gegen das Vorjahr um 13 000 t zurückgeblieben, 1907 ist aber die Produktion von 1905 nicht nur wieder eingeholt worden, sondern (nach den bisher vorliegenden Schätzungen der Frankfurter Metallgesellschaft) sogar um 8000 t übertroffen worden; sie wird zu 992 300 t angenommen (1906: 970 600). Die hauptsächlichsten Beiträge stammten von folgenden Ländern⁷¹⁾:

| | Tonnen |
|------------------------------|---------|
| Spanien | 185 800 |
| Deutschland | 140 000 |
| Frankreich | 23 000 |
| England | 20 000 |
| Belgien | 25 800 |
| Italien | 22 900 |
| Österreich-Ungarn | 15 400 |
| Griechenland | 13 800 |
| Türkei | 10 400 |
| Vereinigte Staaten | 340 700 |
| Mexiko | 72 000 |
| Kanada | 21 000 |
| Australien | 97 000 |
| Andere Länder | 13 500 |
| | 992 300 |

Die Bleiproduktion Deutschlands muß im abgelaufenen Jahre einen Rückgang von ca. 10 000 t erlitten haben. Die Erzeinfuhr hat aber bedeutend zugenommen (137 900 gegen 90 000 t), wenn also nicht größere Erzbestände auf den Hütten liegen, müßte auch der deutsche Bleierzbergbau ziemlich stark zurückgegangen sein. Eine größere Zunahme der Produktion weisen nur Spanien, Vereinigte Staaten, Australien und Mexiko auf. Der Gesamtverbrauch der Welt sowohl, wie der Deutschlands an Blei sind im letzten Jahre zurückgegangen.

Die Verhältnisse auf dem Bleimarkte waren im abgelaufenen Jahre sehr merkwürdige. Blei hat

⁶⁶⁾ Eng. Min. Journ. 84, 1109 (1907).

⁶⁷⁾ Eng. Min. Journ. 84, 688 (1907).

⁶⁸⁾ Eng. Min. Journ. 85, 88 (1908).

⁶⁹⁾ Eng. Min. Journ. 84, 493 (1907).

⁷⁰⁾ Diese Z. 20, 997 (1907).

⁷¹⁾ Nach Stat. Mitt. d. Frankf. Metallges.

sich nämlich viel besser behauptet als alle anderen Metalle. Schon 1906 waren, da die Bleiproduktion einen Rückgang aufwies, bei der gesteigerten Nachfrage die Bleipreise von ca. $16\frac{1}{2}$ bis $19\frac{3}{4}$ Pfd. Sterl. gestiegen, und der Jahresdurchschnitt mit 17,7,0 war in den letzten 30 Jahren der höchst erreichte. Der Jahresdurchschnitt von 1907 hat nun den von 1906 mit 19,1,10 Pfd. Sterl. noch weit hinter sich gelassen, weil der Bedarf hoch blieb, und keine entsprechende Vermehrung der Erzeugung bemerkbar war. Die Erschütterung des Kupfermarktes hatte sogar für Blei keine weiteren Folgen. Der Bleipreis begann mit ca. 19,14,0, stieg beständig weiter und erreichte im September mit 21 Pfd. Sterl. seinen Höchststand; nachher trat ein rasches Sinken und im Dezember ein ziemlich bedeutender Preisfall bis auf 14,0,0 Pfd. Sterl. ein. Im Herbste überschritt der Bleipreis sogar den des Zinks.

In Transvaal⁷²⁾ sind die Edendalegruben die einzigen Bleigruben, sie lieferten 1906 nur 13 342 t Bleiglanz, sollen aber jetzt etwa das Dreifache fördern, auch soll eine Bleihütte, die erste in Transvaal, dort errichtet werden.

Die berühmten Silberbleigruben von Eureka⁷³⁾, Nevada, sollen wieder in Betrieb kommen. Von 1870—1890 fand dort ein großartiger Abbau und gleichzeitig Verhüttung statt, und Eureka war 1869 bis 1879 das wichtigste Bleigebiet der Vereinigten Staaten, bis zum Aufblühen von Leadville.

Über die Verhältnisse der Bleiindustrie in Britisch-Kolumbien hat im Auftrage einer Kommission Ingalls⁷⁴⁾ eingehend berichtet. Es sind vier Bleihütten (zu Trail, Nelson, Marysville und Pilot Boy) in Betrieb, die im allgemeinen die Bleierze nach der in den Vereinigten Staaten üblichen Weise verschmelzen. Delprat⁷⁵⁾ gibt eine eingehende Beschreibung der Bleihütte zu Port Pirie und des zur Verschmelzung der Broken Hillerze angewandten Verfahrens.

Ein merkwürdiges Weißbleierzvorkommen in Colorado ist das der Terriblegrube zu Ilse, Custer County; mit dem Erz kommen weder Sulfide noch sonst in Bleierzen gewöhnlich vorhandene Verunreinigungen vor. Das Vorkommen wurde 1880 entdeckt, dann wurden etwa 250 000 t Erz gefördert und als 60—70% Konzentrate weiter gegeben. Aus diesem Material stellte, wie Brinsmade⁷⁶⁾ mitteilte, die Crystal Lead Company in sehr eigenartiger Weise Bleiglätte her. Die Konzentrate wurden in einem Flammenofen so hoch erhitzt, daß die Kohlensäure wegging, Bleiglätte tropfte durch einen Eisenrost auf den Herd des Ofens, nur einen geringen Rückstand von kieseliger Gangart und etwas Bleioxyd hinterlassend. Der Ofen lieferte 6 t pro Tag. Diese Glätte war natürlich frei von Metalleinschlüssen.

Die in den letzten Jahren hinsichtlich der Bleiverhüttung gemachten Fortschritte bestehen hauptsächlich in der Entwicklung und dem weiteren Ausbau der sog. Kalkröstverfahren,

die fast alle dem Huntington-Heberleinschen Verfahren ihre Anregung verdanken. Die Vorteile der Kalkröstung sind allerdings auch derartig in die Augen springend, daß ihre Bedeutung nicht übersehen werden kann; sie bestehen hauptsächlich in einer größeren Durchsatzleistung des Bleischachtofens beim Verschmelzen des verblasenen Produktes, Verringerung der Bleisteinbildung und der Metallverluste. Der ursprüngliche Huntington-Heberleinsche Prozeß, bestehend in einer Abröstung des mit Kalkstein gemischten Bleiglanzes in beliebigen Röstöfen und darauf folgendem Verblasen der Masse, ist bereits in fast allen bleierzeugenden Ländern eingeführt. Das Carmichael-Bradfordsche Verfahren, wonach der Bleiglanz mit 30—35% Gips vermischt, und dieses Gemisch ohne vorhergehende Röstung verblasen wird, wurde auf der Hütte in Port Pirie ausprobiert und ist auch in Nordamerika in Anwendung. Der Vorteil soll in den reicheren Abgasen liegen, die auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Das einfachste Verfahren scheint die Abänderung von Savelsberg zu sein, die auf deutschen Hütten in Anwendung steht, wonach das Erz mit 15—20% Kalkstein gemischt, mit 5% Wasser befeuchtet und das Gemisch direkt verblasen wird. Inzwischen sind noch einige Abänderungen des Huntington-Heberleinschen Verfahrens bekannt geworden, nämlich die Topfröstungsmethode der Amer. Smelting and Refining Co. und eine von Robinson auf den Bingham-Junction-Werken eingeführte Modifikation. Geteilt sind bis jetzt jedoch noch die Ansichten über die chemischen Vorgänge dieser Verblaseentschwefelung. Die eigentlichen Erfinder hatten die Bildung eines Calciumperoxyds als Sauerstoffüberträger angenommen; Clark und später Borchers glaubten die Wirkung auf eine intermediäre Bildung von Calciumplumbat zurückführen zu sollen. Gegen die Calciumplumbattheorie wenden sich Huntington und Heberlein, sie zeigen, daß auch Eisenoxyd ebenso wirke wie Kalk. Hutchins⁷⁷⁾ wies dem Kalk die Rolle des Sauerstoffüberträgers zu, da auch Calciumcarbonat sich ähnlich verhalte. Auch er hat an praktischen Versuchen die beschleunigende Wirkung von Eisenerzzuschlägen bestätigen können. Die zu verblasenden Erze enthalten nun entweder von Hause aus Kieselsäure, oder man schlägt sowohl nach den Angaben von Carmichael-Bradford, wie nach Savelsberg quarzige Erze zu. Austen hat deshalb schon vor längerer Zeit auf die wichtige Rolle der Kieselsäure oder der Silicate bei dem Verfahren hingewiesen. Hutchins⁷⁸⁾ macht jetzt diese Ansicht zu der seinen und behauptet, daß die Möglichkeit der Ausführung an einen gewissen Kieselsäuregehalt gebunden sei. In allen Fällen ist die Endreaktion eine vollständige Verschlackung des Materials unter Zersetzung des Sulfats durch Kieselsäure und die Bildung von Silicaten; wobei sowohl Gips wie Bleisulfat zerlegt wird. Beim Huntington-Heberleinschen Verfahren bildet sich Gips, beim Carmichael-Bradfordschen Prozeß schlägt man noch Gips zu, wo-

⁷²⁾ L'Echo des Mines, 14./10. 1907; Eng. Min. Journ. **84**, 917 (1907).

⁷³⁾ Eng. Min. Journ. **84**, 1051 (1907).

⁷⁴⁾ Metallurgie 1907, 533.

⁷⁵⁾ Eng. Min. Journ. **83**, 516 (1907); Metallurgie 1907, 507.

⁷⁶⁾ Eng. Min. Journ. **83**, 844 (1907).

⁷⁷⁾ Eng. Min. Journ. **80**, 726 (1905).

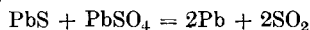
⁷⁸⁾ Eng. Min. Journ. **83**, 201 (1907).

durch beim Verblasen im letzteren Falle die Menge der schwefligen Säure in den Gasen eine viel größere ist. Die Umsetzung zwischen CaSO_4 und PbS denkt sich H u t c h i n s s o, daß PbS sich oxydiert, CaSO_4 zu CaS reduziert und immer wieder vom Luftstrom aufoxydiert wird. Schwefelblei wird so leichter, schneller und bei niedriger Temperatur oxydiert, als allein. Die Mitwirkung der Kieselsäure erscheint dem Ref. von außerordentlicher Wichtigkeit zu sein. — Eine experimentelle Studie über die von S a v e l s b e r g angegebene Modifikation des Verblaseprozesses veröffentlichten H. O. H o f m a n, R e y n o l d s und W e i l s⁷⁹⁾, sie haben den Einfluß wechselnder Kalkmengen bei verschiedenen Windverhältnissen auf Entschwefelung, Schmelzbarkeit und Metallverluste untersucht. Die maximale Entschwefelung wird mit 20—26,7% Kalk erreicht, bei mehr als 24% Kalk verschlackt die Masse aber nicht mehr, sondern bleibt pulverig. Bei niedrigem Winddruck betragen die Silberverluste 0,6—0,8%, die des Bleies 0,08—1,5%. Zur Anwendung kamen Singulo- und Subsilicate. Bei weiteren Versuchen von P a c k a r d⁸⁰⁾ mit Bleikonzentraten wurde gefunden, daß sich bei Chargen mit viel Kalk und wenig Kieselsäure eine Menge Blei als Metall ausscheidet. Mit 12% Sandstein wurden noch 0,39% Blei, mit 17% und dem zur Erzeugung einer Singulosilicatschlacke nötigem Kalk wurde kein Bleimetall mehr ausgeschieden; die Entschwefelung betrug dabei 62,74%. P a c k a r d meinte, es könnte nützlich sein, möglichst viel Blei gleich metallisch abzuscheiden, dem widerspricht H o f m a n, weil dadurch nachher große Bleiverluste entstehen.

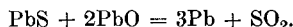
Ein anderes den Verblaseverfahren hinzuzurechnendes Verfahren hat seinerzeit L o t t i⁸¹⁾ angegeben, welches darin besteht, geschmolzene Schlacke und Erz in einen Konverter zu bringen und zu verblasen, wodurch ebenfalls eine Entschwefelung erreicht wird. Wie C h a i n e⁸²⁾ mitteilt, wird dieses Verfahren von der Soc. des mines de Bormettes mit Erfolg ausgeführt.

Bei den Verblaseverfahren sowohl, wie bei den sonstigen Bleihüttenprozessen spielt die Kieselsäure bzw. ihre Einwirkung auf das Bleioxyd eine wichtige Rolle. Man nahm bisher an, daß folgende Verbindungen zwischen Bleioxyd und Kieselsäure existieren: $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, das Singulosilicat, und $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, das Bisilicat. W. C. M o s t o w i t s c h⁸³⁾ hat die Bleisilicate einer näheren Prüfung unterzogen und hat gefunden, daß Bleioxyd und Kieselsäure bei 700—800° Silicate bilden. Diese Silicate sind Lösungen von PbO im Bleiglase; die Löslichkeit wächst und fällt mit der Temperatur; die Bleisilicate sind leicht zerlegbar und bei 500 bis 600° leicht reduzierbar. Durch diesen Befund werden allerlei Erscheinungen bei der Röstung erklärlich. Wird Schwefelblei bei Gegenwart von Kieselsäure geröstet, und die Temperatur hat 700—750° erreicht, so wird Bleioxyd von der Kieselsäure gebunden, das Silicat löst weitere Bleimengen und

schützt diese dadurch vor Sulfatation durch Röstgase (SO_2 , SO_3); dieser Vorgang tritt sowohl bei gewöhnlichem Flammofenrösten wie beim Verblasen ein. Beim Rösten beobachtet man häufig eine Ausscheidung von metallischem Blei, dessen Entstehung einerseits auf die Reaktion $2\text{PbO} + \text{PbS} = 3\text{Pb} + \text{SO}_2$ andererseits auf eine Reduktion entstandener Bleisilicate durch Flammgase zurückzuführen ist. R. S c h e n k und W. R o ß b a c h⁸⁴⁾ haben die Reaktionen des Bleiröstreaktionsprozesses studiert. In der Hauptsache kommen dafür folgende Reaktionen in Betracht:



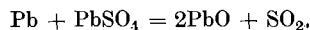
und ferner:



Bei den Verblaseprozessen kommt noch hinzu:



und möglich wäre noch:



Zu Gleichgewichten führen nur die ersten beiden Reaktionen, nur sie sind umkehrbar, die anderen verlaufen nur in einer Richtung. D o e l t z und M o s t o w i t s c h⁸⁵⁾ haben den Schmelzpunkt der Bleiglätte zu 906° festgestellt.

F r i e d r i c h⁸⁶⁾ hat ein Schmelzdiagramm des Systemes Bleiglanz-Magnetkies und Bleiglanz-Schwefelsilber aufgenommen. Beide bestehen aus je zwei Kurvenästen und einer eutektischen Geraden. Der eutektische Punkt liegt im ersten Falle bei 863° und bei 70% Schwefelblei und 30% Magnetkies, im anderen Falle bei 630° und 77% Schwefelsilber.

In sehr übersichtlicher Weise hat B o r c h e r s⁸⁷⁾ die Abmessungen und Leistungen verschiedener Bleischachtofen zusammengestellt.

W a l d e c k⁸⁸⁾ hat bei seiner Beschreibung der Bleihütten des Oberharzes einen Vergleich zwischen den Leistungen des Raschette- und Rundofens angestellt. Der Raschetteofen setzt doppelt soviel durch und spart ein Drittel der Arbeitslöhne. Der alte P a t t i n s o n - Prozeß zur Entsilberung von Werkblei wird noch in der als R o z a n - Verfahren bekannten Modifikation angewendet. Eine Verbesserung dieses Verfahrens hat T r e d i n n i k⁸⁹⁾ eingeführt. Die Kessel haben einen Mantel von Mauerwerk, zwischen Mantel und Kessel wird Heizgas verbrannt, die Kessel werden hydraulisch gehoben, das Ausschöpfen fällt weg, man arbeitet nach dem Drittsystem, die Kosten betragen für 1 t nur 2,56 M.

Neue Untersuchungen von W e i c h b l e i - proben verschiedenster Herkunft⁹⁰⁾ beweisen, auf welcher Höhe der Bleihüttenprozeß steht, der H a n d e l s b l e i mit einer Reinheit von 99,958 bis 99,989% Blei in dauerndem Betriebe liefert.

Die direkte Gewinnung und Affinage des Bleies durch E l e k t r o l y s e beleuchtet E s c a r d⁹¹⁾

⁸⁴⁾ Metallurgie 1907, 455.

⁸⁵⁾ Metallurgie 1907, 289.

⁸⁶⁾ Metallurgie 1907, 470.

⁸⁷⁾ Metallurgie 1907, 100.

⁸⁸⁾ Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **55**, 352 (1907).

⁸⁹⁾ Metallurgie 1907, 123.

⁹⁰⁾ Eng. Min. Journ. **83**, 1179 (1907).

⁹¹⁾ Electricien **34**, 387 (1907).

⁷⁹⁾ Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1907, 37.

⁸⁰⁾ Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1907, 603.

⁸¹⁾ Eng. Min. Journ. **80**, 580 (1905).

⁸²⁾ Moniteur scient. **21**, 102 (1907).

⁸³⁾ Metallurgie 1907, 647.

durch Beschreibung der Verfahren von Salom, Keith, Betts, Tommasi, Lodygine. Eine eingehende Beschreibung der elektrischen Bleiraffinationsanlage in Trail nach dem Verfahren von Betts gibt A. G. Wolf⁹²⁾. Die Anlage in Trail liefert ca. 70 t raffiniertes Blei täglich. Die Bettsche Bleielektrolyse ist inzwischen auch nach England gekommen, und auch in Deutschland ist eine größere Versuchsanlage in Betrieb.

(Schluß folgt.)

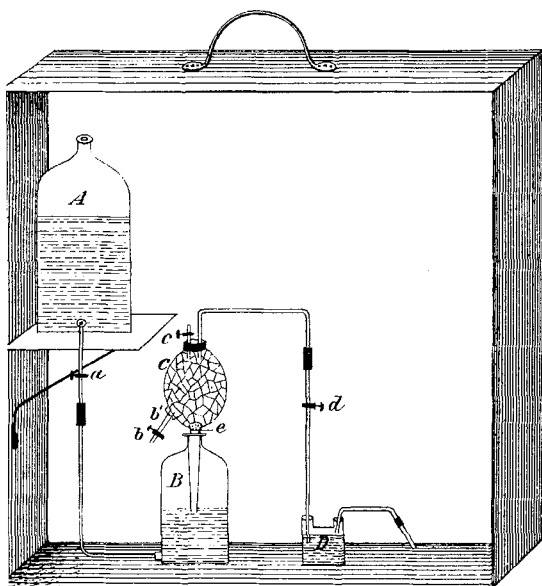
Gasentwicklungsapparat nach Erper.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der elektrochemischen Fabrik Kempen. Rhein.

Von Dr. L. GUTMANN.

(Eingeg. 7./7. 1908.)

Der nebenstehend abgebildete Apparat ist für solche Laboratorien geeignet, die größere Mengen an Kohlensäure, Schwefelwasserstoff usw. benötigen, und ist deshalb von großem Vorteil, weil er



bei ständiger Benutzung eine vollkommenere Ausnutzung der Säure und ein bequemes Ablassen der verbrauchten Säure gestattet, ohne daß der Apparat auseinandergenommen werden muß.

Der Apparat besteht aus: Säurebehälter A, Nachentwicklungsflasche B, Behälter C zur Auf-

⁹²⁾ Metallurgie 1908, 68.

nahme von Marmor, Schwefeleisen usw., Waschflasche D, Glashähnen a, b, c, d und Ablaßrohr b'. Das Steigrohr des Behälters C ist bei e durch einen mehrfach durchbohrten Gummistopfen oder eine Porzellanplatte abgeschlossen.

Beim Ablassen der verbrauchten Säure im Behälter C werden die Hähne a und d geschlossen, b und c geöffnet; Hahn d dient zum Unterbrechen des Gasstromes. Bei der Erneuerung des Materials im Behälter C wird Hahn a geschlossen.

Filtrierspirale.

Von H. STOLTZENBERG, Halle.

(Eingeg. d. 24./7. 1908.)

Die Trichter mit Riffeln, die zum schnellen Filtrieren jetzt allgemein üblich sind, haben den Nachteil, daß bei glatt anliegenden Filtern die durchgedrungene Flüssigkeit an den Stellen, wo die Erhöhungen der Riffeln liegen, vom Filter selbst am Hinunterlaufen gehindert wird. Faltenfilter legen sich nach kurzer Zeit an die Wandungen der Trichter und hindern an ihrem unteren Teile, wo die Falten dicht liegen, die Flüssigkeit am Abfließen.

Diese Nachteile vermeidet die Filtrierspirale.

Man legt ein einfaches oder Faltenfilter in sie wie in einen Trichter hinein und hält an dem oberen schräg aufwärts gerichteten Ende fest oder setzt das Ganze in einen gewöhnlichen Trichter und filtriert.

Die Flüssigkeit dringt an den freien Stellen zwischen den Windungen durch das Papier hindurch und läuft herunter, bis sie auf die Spirale trifft, an der entlang sie im schnellen Strome nach unten geführt wird, ohne sich jemals zu stauen, wie dies bei Faltenfiltern oder den sogen. Patenttrichtern eintritt. Flüssigkeit, die sich einmal an den Spiralen gesammelt hat, kommt nicht wieder mit dem Filter in Berührung. Die Schnelligkeit des Filtrierens wird also erhöht.

Die einzelnen Spiralwindungen sind, wie aus der Figur ersichtlich, oben weit und unten eng gehalten, um an der Stelle des größeren Druckes auch dem Papier mehr Halt zu verleihen. Die letzte nach unten gebogene Windung der Filtrierspirale unterstützt den schwächsten Punkt des Filters, so daß ein Durchreißen der Spitze nicht leicht eintritt.

Die Filtrierspirale wird von der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, Carolinenstr. 13, angefertigt.



Referate.

I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

E. Wörner. Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Nahrungsmitteln. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 732—734. 15./6. 1908. Posen.)

1—5 g Substanz werden im Rundkolben mit 10 ccm einer Mischung gleicher Raumteile Schwefel- und Salpetersäure gelinde erwärmt, bis Dunkelfärbung eintritt, dann langsam tropfenweise Salpetersäure weiter unter Erwärmen zugesetzt, bis keine Dunkelfärbung mehr auftritt, bis zum Entwickeln von Schwefelsäuredämpfen stark erhitzt, nach dem Er-