

schwererer Reduzierbarkeit wegen höher wie bei Galmei und werden meist mit 6 M je 100 kg eingesetzt und auch höher, wenn die Qualität der Blende es rechtfertigt. Bei manchen langfristigen Abschlüssen wird der Hüttenkostenabzug in gewissem Umfange mit dem Zinkpreise schwankend — also nach gleitender Skala vereinbart; je höher der Zinkpreis, desto kleiner ist verhältnismäßig dieser Hüttenkostenabzug und umgekehrt, größer bei niedrigem Zinkpreis —.  $V = \text{Erzpreis für 100 kg}$  —.

Als Beispiel diene 45%ige Zinkblende bei einem Zinkpreise von 24 Pfd. Sterl. 12 sh. 6 d. = 24,625 Pfd. Sterl. und einen Hüttenkostenabzug von 6,00 M für 100 kg; das Erz ist frachtfrei Hütte zu liefern:

$$\frac{0,95 \cdot 49,25 \cdot (45 - 8)}{100} - 6 = 11,31 \text{ M}$$

für 100 kg dieser Blende.

Für die Wertberechnung des Galmeis ist dieselbe Formel in Anwendung, die Hüttenkostenabzüge stellen sich dann, der Natur des Erzes entsprechend, niedriger und variieren je nach dem Zinkgehalt zwischen 4—5 M, bei reichem Galmei sind sie geringer, bei armen Geschicken höher. Zinkblenden werden gewöhnlich bis zu 30% Zink genommen, bei gutartigen Blenden, also wenn sie nicht zuviel Eisen und Kalk enthalten, und bei nicht zu niedrigen Zinkpreisen geht die unterste Zinkgehaltsgrenze bis auf 25% herab. — Bei Galmei lassen die Hütten als unterste Grenze einen Zinkgehalt von 20% für gewöhnlich gelten, bei guten Zinkpreisen wohl auch einige Prozente darunter.

In Frankreich und Belgien sind bei Bewertung der Zinkerze folgende Abzüge üblich: 1. Acht Einheiten des Zinkgehalts in Prozenten, 2. 5% vom ermittelten Zinkmarktpreise, 3. 65—70 Frs. für 1000 kg Galmei und etwa 15 Frs. mehr für rohe Blende als Hüttenkosten.

Die hier angegebenen Formeln sind nicht immer bei Erzkäufen streng maßgebend, oft ändern sich die Elemente nach Übereinkunft zwischen Käufer und Verkäufer. [A. 19.]

## Darstellung von Gefäßen aus Zirkonerde.

Von RICHARD BAYER.

Ausgeführt im Laboratorium von Professor  
Walther Hempel.

Technische Hochschule zu Dresden.

(Eingeg. 3./2. 1910.)

Nachdem vor einigen Jahren in Poços de Caldas bei Sao Paulo (Brasilien) freie Zirkonerde in größeren Lagern entdeckt worden ist, hat man sich bemüht, dieselbe, welche bis dahin nur zu Beleuchtungs Zwecken Anwendung fand, auch anderweitig technisch zu verwerten. Da die Zirkonerde gegen chemische Einflüsse sehr widerstandsfähig ist und einen äußerst hohen Schmelzpunkt besitzt, lag es nahe, sie als feuerfestes Material anzuwenden. In den letzten Jahren sind auch verschiedene Erfolge

in dieser Hinsicht erzielt worden; bei allen Methoden wird die Zirkonerde jedoch mit Hilfe eines fremden, nicht flüchtigen Bindemittels geformt.

Von dem Gedanken ausgehend, daß es mittels des gallertartigen Zirkonoxxyhydrates vielleicht möglich wäre, plastische Massen herzustellen, welche in dieser Hinsicht die Eigenschaften der natürlichen Tone teilten, wurden die in nachstehendem mitgeteilten Versuche angestellt. Die Vermutung hat sich vollständig bestätigt; es hat sich gezeigt, daß Gemische von Zirkonoxxyhydrat mit roher oder gereinigter natürlicher Zirkonerde und etwas Stärkekleister sehr ähnlich den plastischen Tonen formbar sind und bei höchster Temperatur gebrannt, feste und gegen Temperaturwechsel vollständig unempfindliche Gefäße geben, die für Arbeiten bei sehr hohen Temperaturen von unvergleichlicher Widerstandsfähigkeit sind.

Die erste Aufgabe beruhte deshalb darauf, die in den Handel kommende Zirkonerde von ihren Verunreinigungen möglichst zu befreien, dann auch, einen bequemen Weg zur Darstellung des Zirkonhydrates ausfindig zu machen.

### Reinigungsmethoden.

Die Zirkonerde kommt als ein feines, gelbbraunes Pulver in den Handel, welches im wesentlichen folgende Zusammensetzung hat: 88,7%  $\text{ZrO}_2$ ; 7,4%  $\text{SiO}_2$ ; 4,1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,6%  $\text{TiO}_2$ .

Behandelt man dieses Pulver mit Salzsäure, so gehen über 5% seiner Verunreinigungen in Lösung, in der Hauptsache wohl das Eisen. Die so gereinigte Zirkonerde enthielt 1,86%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — Nach dem Glühen kann man mit Salzsäure noch weiteres Eisen lösen, doch ergab eine Analyse der dann erhaltenen Zirkonerde (1,65%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), daß diese noch nicht genügend eisenfrei ist, um praktisch verwertet zu werden.

Mit Schwefelsäure wird eine Zirkonerde von ähnlichem Reinheitsgrade erhalten.

Andere Reinigungsmethoden, die vielleicht in Betracht kommen könnten, sind sämtlich umständlicher, ohne ein wesentlich reineres Produkt zu ergeben. — Über ein dem Leblancschen Soda-prozeß ähnliches Verfahren berichtet Lehmann<sup>1)</sup> sehr ausführlich. Er erhitzt mit Natriumsulfat und Kohle in gut ziehendem Windofen. Als Flußmittel setzt er ein Drittel der Menge Chlornatrium zu und empfiehlt einen geringen Zusatz von Natriumbisulfat (20%). Durch Auskochen der Schmelze mit Wasser bringt er Kieselsäure und Titan in Lösung, durch darauffolgendes Behandeln mit Salzsäure Eisen und Aluminium. Die zurückbleibende, durch überschüssige Kohle grauschwarz gefärbte Masse glüht er, wodurch sie hellgeb wird. Sie enthält 1,03 bis 0,59%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dieses Verfahren ist so umständlich, daß demselben wohl stets ein Aufschluß vorgezogen werden wird, wodurch man die Zirkonerde leicht viel reiner erhalten kann.

Für die Praxis wird in vielen Fällen eine Zirkonerde genügen, welche nur mit Säure gereinigt ist.

### Aufschlußmethoden.

Will man eine reine Zirkonerde erhalten, so ist ein Aufschluß kaum zu vermeiden. Die in der

<sup>1)</sup> Dissertation, München 1908.

Literatur angegebenen Methoden lassen sich in vier Gruppen einteilen:

1. Aufschluß mit Flußsäure oder ihren Salzen,
2. durch Überführung in das Carbid,
3. Aufschluß mit Schwefelsäure oder Bisulfat,
4. durch alkalische Schmelze.

Von den Aufschlußmethoden, welche Flußsäure oder ihre Salze anwenden, ist diejenige von *Marnac* am besten. Er schmilzt mit der dreifachen Menge Kaliumbifluorid und löst das gebildete Kaliumzirkoniumfluorid durch Auskochen mit Wasser, welchem man nach *Wöhler* noch vorteilhaft einige Tropfen Flußsäure zusetzt; hierbei bleibt das Kaliumsiliciumfluorid fast quantitativ zurück; beim Abkühlen erhält man das Zirkoniumdoppelsalz in farblosen Krystallen, welche zur vollständigen Reinigung umkrystallisiert werden können. Der Aufschluß ist quantitativ, die Ausbeute sehr gut. — Um aus diesem Doppelsalz das Zirkonhydrat oder das Oxyd zu gewinnen, raucht *Hornberger* mit Schwefelsäure bis zur Trockne ab, löst das erhaltene Zirkoniumsulfat in Wasser und fällt die Zirkonerde mit Ammoniak. Da der so erhaltene Niederschlag stets Alkali enthält, löst er ihn in Säure und fällt wiederum mit Ammoniak.

Diese Methode, welche keine Schwierigkeiten bietet, ist wohl für Laboratoriumsversuche die bequemste; in der Technik jedoch ist es außer der Gefäßfrage hauptsächlich der Preis des Kaliumbifluorids, welcher ihre Anwendung erschwert.

Durch Erhitzen mit Kohle im elektrischen Ofen, welches zuerst von *Troost*, später von *Moissan* und *Lengfeld*, *Wedekind* u. a. ausgeführt worden ist, wird die Zirkonerde quantitativ in das Carbid übergeführt, besonders leicht, wenn man nach *Wedekind* Kalk zusetzt. Das erhaltene Zirkoniumcarbid ist jedoch chemisch sehr widerstandsfähig; es löst sich nur langsam in Königswasser. — Da durch die hohe Temperatur die meisten Verunreinigungen, wie Eisen und Kieselsäure, fast vollständig verdampfen, erhitzt *Lehmann* das Carbid oxydierend an der Luft; den sich hierbei abscheidenden Graphit entfernt er durch Schlämmen und erhält dann Zirkondioxyd mit einem Eisengehalte von 0,18%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Bei den Versuchen, die Zirkonerde mit Schwefelsäure oder Bisulfaten aufzuschließen, wurde durch einmaligen Prozeß nie ein vollständiger Aufschluß erzielt, selbst nicht, als das Mineral in äußerster Zerkleinerung (geschlämmt) angewandt wurde.

Gleiche Resultate ergaben Aufschlüsse mit Natriumcarbonat mit oder ohne Salpeterzusatz, sowie Natron- oder Kalischnmelzen. In allen Fällen zeigte es sich, daß das Schmelzmaterial zu leicht flüchtig war, d. h., daß es schon vor der Temperatur, welche zu seiner Reaktion mit der Zirkonerde nötig ist, so dünnflüchtig war, daß das schwerere Mineral zu Boden sank und sich so entmischte. — Es wurde deshalb versucht, mit einem schwerer schmelzbaren Erdalkalicarbonat die Zirkonerde aufzuschließen.

Der Aufschluß mit Bariumcarbonat.

In der Literatur finden sich kaum Angaben über den Aufschluß des Zirkons oder der Zirkon-

erde mit Erdalkalicarbonaten. *Berthier* ist der einzige, welcher das Zirkon durch Schmelzen mit Quarz und Marmor (10 Zirkon; 3,3 Quarz; 11,1 Marmor) im Kohletiegel aufschließt. Hierbei soll das Eisen reduziert werden und sich als metallischer Regulus absondern lassen. — *Wedekind* wendet Kalk bei der Überführung in das Carbid an. Hierbei wirkt das Erdalkali jedoch nicht als Aufschlußsubstanz, sondern soll nur, in das Carbid übergeführt, die Umwandlung in das Zirkoniumcarbid beschleunigen.

Es wurden nur Versuche mit Bariumcarbonat gemacht, weil dieses selbst bei der hohen, zur Reaktion notwendigen Temperatur nicht in das Oxyd übergeht.

Die beim Aufschluß auftretenden Reaktionen sind folgende:

- 1)  $\text{ZrO}_2 + \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{ZrO}_2\text{Ba} + \text{CO}_2$ ;
- 2)  $\text{ZrO}_2 + 2\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{ZrO}_2\text{Ba}_2 + 2\text{CO}_2$ .

Welche von beiden in der Hauptsache auftritt, wurde nicht untersucht. Nach der zweiten Gleichung sind zum Aufschlusse von 1 Teil Zirkonerde 3,3 Teile Bariumcarbonat notwendig. Es wurde stets die vierfache Menge  $\text{BaCO}_3$  angewandt, um sicher zu sein, daß dieses im Überschuß vorhanden war.

In einem Platintiegel wurde die Mischung innerhalb einer halben Stunde auf  $1400^\circ$  erwärmt und eine gleiche Zeitlang bei dieser Temperatur gehalten. Hierdurch wurde die Zirkonerde stets quantitativ aufgeschlossen.

Durch stärkeres Erhitzen den Aufschluß schneller herbeizuführen, ist nicht ratsam, weil dann die gesinterte Masse infolge ihres außerordentlich geringen Wärmeleitungsvermögens leicht einen unaufgeschlossenen Kern enthält.

#### Weiterverarbeitung der aufgeschlossenen Substanz.

Die bei dem Aufschlusse erhaltene gesinterte Masse, welche sich ohne Flüssigkeit vollständig aus dem Tiegel entfernen läßt, wird mit Salzsäure (1 konz.; 2 Wasser) behandelt, wobei sie unter lebhaftem Aufschäumen in Lösung geht.

Zur Abscheidung der Kieselsäure dampft man zur Trockne ein und löst nach Versetzen mit Salzsäure in Wasser. Es bleiben hierbei nur ganz geringe Mengen Zirkonoxychlorid mit der Kieselsäure zurück. Die in Lösung gegangene Zirkonerde enthält jedoch stets noch Spuren Kieselsäure (ca. 0,2%).

Die Hauptschwierigkeit bei der Darstellung reiner Zirkonerde liegt in ihrer Trennung vom Eisen. — *Berthier* und *Wöhler* lösen aus dem erzeugten Niederschlag von  $\text{FeS}$  und  $\text{Zr(OH)}_4$  ersteres durch Behandeln mit schwefeliger Säure; *Hermann* und *Stromeyer* fällen die Zirkonerde mit Natriumthiosulfat; *Dietrich* und *Freund* reduzieren das Eisen in schwach mineralaurer Lösung und kochen nach Zugabe von Natriumacetatlösung unter Luftabschluß, wodurch nur das Zirkonhydrat gefällt wird. — Mit Wasserstoffsuperoxyd wird nach *Baily* in saurer Lösung die Zirkonerde gefällt, während das Eisen gelöst bleibt; *Geisow* und *Hockheimer* geben  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkalischer Lösung zu, um die Zir-

konerde in Lösung zu halten; Hillebrand fällt die Zirkonerde in schwach saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und Dinatriumphosphat. — Dubois und Silveira, sowie Wöhler lösen mit Oxalsäure das Eisen aus dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlag. — Berzelius fällt mit einer heiß gesättigten Kaliumsulfatlösung das Zirkonium als Doppelsalz. — Seidel fällt die Zirkonerde als Fluorid. — Hauser löst das durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhaltene Sulfat in Wasser, verdünnt stark und erhält allmählich einen Niederschlag eines basischen Zirkoniumsalzes, welcher 66,7% der vorhandenen Zirkonerde enthält.

Die schärfste Trennung von Eisen und Zirkonium bietet eine Methode von Berzelius in der von Wedekind angegebenen Modifikation: Nach Zusatz von Weinsäure fällt in ammoniakalischer Lösung das Eisen durch Schwefelwasserstoff quantitativ aus ohne eine Spur von Zirkonerde. Diese Methode, welche für die Analyse fast allein in Betracht kommt, wird wegen des Preises der Weinsäure und wegen der Umständlichkeit der Weiterverarbeitung keine technische Anwendung finden können.

Für präparatives Arbeiten scheint die zuerst von Wedekind angegebene Methode am vorteilhaftesten zu sein, durch fraktionierte Krystallisation aus Salzsäure die Zirkonerde als Oxychlorid vom Eisen zu trennen. Das Barium, welches durch den Aufschluß in der Lösung enthalten ist, erschwert diese Methode nicht. Die ersten Krystallisationen enthalten dieses in der Hauptmenge, die späteren nur noch spurenweise. Dieses verunreinigende Barium wird bei der Umwandlung des Oxychlorids in das Hydroxyd äußerst leicht entfernt. Man löst die erhaltenen Krystalle in Wasser, fällt heiß mit Ammoniak und dekantiert das erhaltene Zirkonhydroxyd mit Wasser. Dieses läßt sich leicht durch Erwärmen und Glühen in das Oxyd überführen.

Die nach der letzten Methode erhaltene Zirkonerde ist sehr rein. Das Aluminium bleibt mit dem Eisen quantitativ in der Mutterlauge zurück, ebenso alles Titan, welches sich nicht mit der Kieselsäure abgeschieden hatte.

#### Technische Darstellung reiner Zirkonerde.

Um die Möglichkeit der Verwendung des Bariumaufschlusses für die Technik zu prüfen, wurde ein Versuch in größerem Maßstabe ausgeführt:

700 g brasilianische Zirkonerde wurden nach Behandeln mit Salzsäure mit 2,8 kg Bariumcarbonat gemischt und in einem passenden Graphittiegel im Gebläseofen erhitzt; die Masse war nur im unteren Teile des Tiegels gesintert, während oben noch das pulverförmige Gemisch vorhanden war. Dieses ließ sich leicht mechanisch absondern. Es wurde ohne irgend einen weiteren Zusatz im Windofen 1 Stunde lang erhitzt. Die Zeit schien zu kurz gewesen zu sein, denn die gesinterte Masse enthielt einen eigroßen, pulverförmigen Kern, der durch Erhitzen in einem Gasgebläseofen quantitativ aufgeschlossen wurde.

Sicher wird man bei allmählichem Anheizen und längerem Erhitzen, z. B. durch Einsetzen in einen Steinzeug- oder einen Porzellanofen selbst bei

noch größeren Mengen einen quantitativen Aufschluß durch einmaligen Prozeß herbeiführen. Von Wichtigkeit dürfte es auch sein, daß die benutzten Tiegel durchaus nicht angegriffen waren.

Die Weiterverarbeitung gestaltete sich entsprechend dem oben Gesagten. Die Masse wurde in Salzsäure gelöst, zur Trockne eingedampft, mit Salzsäure und Wasser aufgenommen und von der ungelöst gebliebenen Kieselsäure abfiltriert. Nach Zugabe von Salzsäure wurden durch fraktionierte Krystallisation zuerst derbe Krystalle erhalten, die fast nur aus Bariumchlorid bestanden, später kleine Tafeln von Zirkoniumoxychlorid, welches nur noch durch geringe Mengen Bariumchlorid verunreinigt war. Auf diese Weise läßt sich fast alles Zirkonium gewinnen, wenn man in die letzte Mutterlauge unter Kühlung Salzsäuregas einleitet. Der hierbei entstehende Niederschlag ist jedoch sehr schwer filtrierbar, außerdem muß zur Entfernung des in der Lösung stark angereicherten Eisens mit so viel Salzsäure ausgewaschen werden, daß sich dessen Gewinnung nicht lohnt. Die erhaltenen Krystalle wurden in vielem Wasser gelöst und heiß mit Ammoniak übersättigt, wobei sich das Zirkonhydroxyd sehr voluminös abschied. In großen Glaszylindern wurde der Niederschlag mit Wasser dekantiert, um verunreinigendes Ammoniumchlorid und Bariumhydrat zu entfernen. Durch Schicken durch die Hempelsche Filterpresse wurden feste Kuchen eines stark wasserhaltigen Zirkonhydrats erhalten. Der Gehalt dieser Gallerte an  $ZrO_2$  schwankte zwischen 7,70% und 8,38%. Im ganzen wurden 497 g (als  $ZrO_2$  berechnet) erhalten, also eine Ausbeute von etwa 80% erzielt. Diese läßt sich, wie oben gesagt, noch verbessern.

Die Analysen der erhaltenen Substanz ergaben an Verunreinigungen 0,19—0,25%  $SiO_2$ ; unter 0,01%  $Fe_2O_3$ ; keine Tonerde; kein Titan. Das erhaltene Zirkonhydrat war also sehr rein.

Es muß noch bemerkt werden, daß das Zirkonhydrat, obwohl aus kochender Lösung gefällt, in Säuren vollkommen löslich war.

#### Formversuche mit Zirkonerde.

Das erhaltene wasserhaltige Zirkonhydrat wurde anfangs allein als Bindemittel versucht. Die Gefäße waren jedoch beim Trocknen so empfindlich, daß es sich als praktisch herausstellte, ein weiteres Bindemittel zuzugeben. Hierzu eignete sich besonders eine Stärkekleisterlösung, welche mit dem Hydrate innig gemischt und dann mehrere Stunden an der Luft getrocknet wurde, so daß sie 9—10%  $ZrO_2$  enthielt. Die Zugabe des Stärkekleisters, welcher die Masse während des Trocknens fester machte, konnte für den Tiegel selbst von keinem Nachteil sein, weil der Stärkekleister ja schon bei schwacher Rotglut vollständig fortbrennt.

Die Gallerte wurde mit geglühtem Zirkondioxyd oder mit brasilianischer Zirkonerde, welche durch Behandeln mit Salzsäure gereinigt war, derart gemischt, daß eine gut knetbare Masse entstand.

Als Form bewährte sich nach verschiedenen Versuchen am besten eine solche aus Gips, welche mit Wasser angefeuchtet war, um ein zu schnelles Trocknen des Tiegels zu verhüten; sie wurde zweckmäßig noch mit Graphitpulver ausgerieben. Ein

hölzerner Stempel, welcher mit Stanniol überzogen war, wurde mittels einer Bohrmaschine genau zentral in diese Form gepreßt, herausgehoben, und das zurückbleibende Stanniol mit einer Pinzette leicht entfernt. Nach 1—2 Stunden ließ sich der Tiegel aus der Form entfernen, wurde einen Tag an feuchter, eine gleiche Zeit an freier Luft getrocknet, auf 50°, dann 100°, schließlich höher erhitzt und stark geglüht.

#### Brennen der Tiegel.

Da Versuche gezeigt hatten, daß die gewöhnliche Brenntemperatur für die Zirkontiegel durchaus nicht ausreichte, was ja auch aus dem ganzen Verhalten der Zirkonerde anzunehmen ist, wurden einige Tiegel auf höhere Temperatur erhitzt. Hierzu bewährte sich der H e m p e l'sche elektrische Widerstandsofen außerordentlich gut. In diesem wurden die Tiegel einer Temperatur von über 2000° ausgesetzt; einmal wurde sogar eine Temperatur von 2300° erzielt, mit optischem Pyrometer gemessen. Der Erfolg war überraschend: Die vorher sehr zerbrechlichen Tiegel waren vollständig fest geworden, besonders diejenigen aus roher Substanz. Die Tiegel aus reiner Zirkonerde zeigten oberflächliche Carbidbildung, waren auch noch etwas brüchig; vielleicht war für sie die Brenntemperatur noch zu niedrig gewesen, wahrscheinlich jedoch sind zur festen Bindung Spuren von Eisen und Kieselsäure notwendig.

Diese Tiegel aus roher Zirkonerde, welche gegen mechanische Einflüsse ziemlich widerstandsfähig und chemisch nur äußerst schwer angreifbar sind, erwiesen sich besonders unempfindlich gegen Temperaturschwankungen. Sie können kalt mit scharfer Gebläseflamme erhitzt werden, hellglühend können sie in Wasser getaucht werden, ohne daß sie irgendwie Schaden nehmen.

Von besonderem Interesse mußte es natürlich sein, den Schmelzpunkt des Tiegelmateriale zu bestimmen. Hier konnte jedoch kein genaues Resultat erzielt werden, weil die einzige Wärmequelle, in der die Substanz sichtbar zum Schmelzen gebracht werden konnte, der direkte elektrische Flammbogen war. Für die Verwendung als feuerfestes Material dürfte es genügen, daß die Tiegel Temperaturen von 2300° aushalten, ohne irgendwelche Schmelzerscheinungen zu zeigen.

Die Zirkonerde ist hiernach eines der feuerfestesten Materialien, die wir kennen; nur Kohle und Graphit übertreffen sie an Schwerschmelzbarkeit, doch wird man der Zirkonerde in vielen Fällen wegen ihrer geringeren Reaktionsfähigkeit bei hohen Temperaturen den Vorzug geben müssen. Besonders ist die Zirkonerde der einzige, bis jetzt bekannte Isolator für elektrische Ströme von mäßiger Spannung bei Temperaturen von 2000°.

Wie aus dem vorher Gesagten hervorgeht, ist die Aufarbeitung der Zirkonerde nicht so umständlich, wie man vielfach annimmt. Der Aufschluß mit Bariumcarbonat, der im Laboratorium einige Schwierigkeiten macht, ist in großen Öfen sehr einfach auszuführen. — Wahrscheinlich wird man als Bindemittel ohne merklichen Nachteil auch die Gallerte anwenden können, welche man erhält, wenn man die Lösung des Bariumaufschlusses sofort mit Ammoniak übersättigt und abfiltriert.

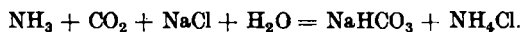
Hierdurch würde die zur Trennung vom Eisen notwendige fraktionierte Krystallisation vermieden, welche ziemlich viele Arbeit macht. Immerhin muß man bedenken, daß nur etwa  $\frac{1}{20}$  der zum Formen anzuwendenden Zirkonerde aufgeschlossen und weiterverarbeitet werden muß, während die Hauptmenge nur mit Säure behandelt wird. Die Schwierigkeit bei der Darstellung von Gefäßen aus Zirkonerde liegt in der äußerst hohen Temperatur, die zu ihrem Brennen notwendig ist. Um eine feste Masse zu erhalten, ist diese Temperatur jedoch unbedingt erforderlich.

Diese Arbeit wurde unabhängig von einer kürzlich erschienenen Abhandlung von L. Weiß<sup>2)</sup> gemacht. Dieser gibt außer den vorn erwähnten Aufschlüssen noch eine Methode mit Flußspat und Schwefelsäure an. In geschlossenem Gefäße wird die Zirkonerde durch die sich bildende Flußsäure aufgeschlossen und durch Erhöhung der Temperatur das entstandene Fluorid in das Sulfat umgesetzt, so daß die frei werdende Flußsäure wieder auf unaufgeschlossene Substanz einwirken kann und demgemäß nur wenig Flußspat angewandt zu werden braucht. Von den übrigen Methoden wird als die einfachste diejenige mit Natriumbisulfat erwähnt; hierbei wird jedoch auch erst durch mehrmalige Wiederholung ein vollständiger Aufschluß erzielt. — Bei ausführlichen Versuchen zur Herstellung von Zirkontiegeln setzt Weiß der Zirkonerde einmal 10%ige Phosphorsäure, ein anderes Mal Ton als Bindemittel zu, wobei in beiden Fällen Tiegel erhalten werden, die gegen chemische, wie physikalische Einflüsse sehr widerstandsfähig sind. Durch Brennen bei 1900° gelingt es, die Phosphorsäure bis auf 2,82% zu entfernen. — Auch die Allgem. Elektr. Ges. Berlin scheint bei der Darstellung von Gefäßen aus reiner Zirkonerde, die sie bis vor kurzem in den Handel brachte, ein fremdes Bindemittel benutzt zu haben, weil diese Tiegel nach Weiß 0,38% Magnesia und 4,15% Alkali (als K<sub>2</sub>O berechnet) enthalten. [A. 26.]

### Die Chemie des Ammoniaksodaprozesses.

Von Wm. Mason.

Der Ammoniaksodaprozeß, wie er gegenwärtig zur Ausführung kommt, besteht bekanntlich in der Behandlung einer Lösung von Natriumchlorid zunächst mit Ammoniakgas und darauf mit Kohlensäure. Das Endergebnis dieses Prozesses ist: Natriumbicarbonat wird gefällt, und Chlorammonium geht in Lösung, entsprechend der Gleichung:



Es ist einleuchtend, daß bei dieser Operation das Chlornatrium unter dem Einfluß von Ammoniak und Kohlensäure zersetzt wird, indem das Ammoniak als Zwischenträger wirkt, der die Kohlensäure absorbiert und wieder an das Chlornatrium abgibt, wobei sie dieses zersetzt und Natriumbicarbonat bildet durch Mitwirkung der Elemente des Wassers. Der technische Erfolg dürfte deshalb

<sup>2)</sup> Z. f. anorg. Chemie **65**, 178—227.