

Verwertung der Schwefelkies-Abbrände-Laugen.

Von Prof. Dr. H. REISENEGGER, Charlottenburg.

(Eingeg. 3.1. 1922.)

Um aus den Abbränden der insbesondere Kupfer und Zink enthaltenden Schwefelkiese diese Metalle zu gewinnen, gibt es im allgemeinen zwei Wege. Den ersten beschreitet die sogenannte chlorierende Röstung der Abbrände, welche im allergrößten Maßstabe in der Duisburger Kupferhütte ausgeführt wird. Der zweite Weg ist die direkte Auslaugung mit Wasser der in den Abbränden enthaltenen oder sich bei der Auslaugung bildenden Sulfate von Kupfer und Zink.

Aus diesen auf beiden Wegen gewonnenen Laugen wird das Kupfer durch Eisen (Schrott) gefällt, und die nach dem Abscheiden des Kupferpulvers verbleibende Flüssigkeit nennt man Kiesabbrändelaugen. In ihnen befinden sich das in den Abbränden enthaltene und das dem gefällten Kupfer entsprechende Ferri- und Ferrosulfat, das Zinksulfat und in kleinerer Menge die etwa in Lösung gegangenen sonstigen Begleitmetalle der Kiese. In allen Fabriken, in denen solche Laugen entstehen, ist die Beseitigung, die unschädlichmachung derselben eine ständige Forderung der Gewerbeinspektion, da diese Laugen in dem Vorfluter Flora und Fauna abtöten können. Alle Versuche, die angestellt wurden, um auf chemischem Wege diese Laugen unschädlich zu machen, z. B. durch Fällen mit Kalk, sind an der Unwirtschaftlichkeit der Verfahren gescheitert, und meines Wissens laufen auch heute noch alle diese Laugen in den Vorfluter, wenn auch unter ganz bestimmten Bedingungen, ab. Diese bestehen darin, daß sie niemals schußweise, sondern innerhalb 24 Stunden gleichmäßig mit anderen unschädlichen Fabrikabwässern gemischt und so verdünnt dem Vorfluter zugeführt werden.

Ich habe mich während meiner langjährigen Tätigkeit in der chemischen Industrie viel mit diesem Problem beschäftigt und ich glaube jetzt der Industrie ein Verfahren unterbreiten zu können, welches eine einfache chemische Aufarbeitung der Laugen mit wirtschaftlichem Nutzen gestalten dürfte.

Wie erwähnt, enthalten die Laugen im wesentlichen Ferro- und Zinksulfat. Eine technisch anwendbare Trennung des Eisens als Ferro-Verbindung vom Zink ist mir nicht bekannt, dagegen gelingt diese Trennung sehr leicht und quantitativ, wenn man nicht eine Ferro- sondern eine Ferri-Verbindung vom Zink zu trennen hat. In einem solchen Falle braucht man die Lösungen der beiden Salze nur mit Zinkoxyd- oder -hydroxyd zu behandeln, das Eisen fällt in leicht filterbarer Form als Eisenhydroxyd quantitativ aus, und die äquivalente Menge Zink geht in Lösung. Aus der vollkommen eisenfreien Lösung kann man Zinksalz, oder durch Fällen mit Ammoniak Zinkhydroxyd erhalten. In letzterem Falle bekommt man sämtliche an das Zink gebundene Säuren als wertvolle Ammoniaksalze für Düngzwecke. Es ist also zur Durchführung des Verfahrens nur nötig, das in den Abbrändelaugen enthaltene Ferrisulfat in Ferrisalz überzuführen. Das gelingt technisch sehr leicht, wenn man in die erwärmten Endlaugen Chlorgas einleitet. Diese Oxydationsmethode hätte noch den Vorteil, daß man ziemliche Mengen Chlorgas noch wirtschaftlich verneinen könnte, um elektrolytisch mehr Ätznatron zu erzeugen.

Diese Ausführungen sind zum Teil durch das Patent Nr. 317702 geschützt, und es sollte mich freuen, wenn diese Veröffentlichung Veranlassung gibt, daß die chemische Industrie das Verfahren auf seine technische Ausführbarkeit und Wirtschaftlichkeit prüft.

[A. 15.]

Bericht über wichtige Untersuchungen der wissenschaftlichen anorganischen Experimentalchemie aus den Jahren 1917—1920.

Von I. KOPPEL, Berlin-Pankow.

(Eingeg. 11. 1. 1922.)

(Fortsetzung von Seite 54.)

1. Gruppe der Metalle: Alkalimetalle. Die Hydride der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle waren im System der chemischen Verbindungen bisher nur schlecht einzuordnen; ihren äußeren Eigenschaften nach haben sie den Charakter von Salzen; durfte man sie aber als Salze des Wasserstoffs betrachten, da dieser doch bisher ausschließlich als positiver Bestandteil von Verbindungen bekannt war? Eine experimentell gut begründete Antwort auf diese Frage zu finden, hat K. Moers auf Veranlassung von Nernst⁶⁰⁾ unternommen, und zwar bei dem verhältnismäßig beständigen Lithiumhydrid, das sich bei einiger Sorgfalt nicht allzuschwierig rein aus den Elementen herstellen läßt. Die Kristalle sind wahrscheinlich regulär; nach Dichte, spezifischer Wärme und Bildungswärme läßt sich LiH den Halogenverbindungen anschließen. In siedendem Quecksilber löst es sich unter Entwicklung

⁶⁰⁾ Z. f. anorg. Chem. 113, 179 [1920].

Angew. Chemie 1922. Nr. 10.

von Wasserstoff, also nicht metallisch. Entscheidung über die Natur des Lithiumhydrids brachten jedoch erst die elektrischen Messungen. Sein Leitvermögen, das bei Zimmertemperatur praktisch Null ist, steigt allmählich bei Erwärmung und nimmt beim Schmelzpunkt (etwa 680°) erhebliche Werte an; der positive Temperaturkoeffizient spricht für „elektrolytisches“ Leitvermögen; außerdem aber zeigten sich bei der Elektrolyse Polarisationserscheinungen, die auf Zersetzung des Elektrolyten deuten. Schließlich ist es dann auch gelungen, die Entwicklung von Wasserstoff bei der Elektrolyse und die Abscheidung des Lithiums an der Kathode unmittelbar nachzuweisen, woraus folgt, daß der Wasserstoff nur an der Anode auftreten kann. Damit ist der entscheidende Beweis für den Salzcharakter des Lithiumhydrids und für das Auftreten des Wasserstoffs als Anion (H⁻) erbracht: LiH ist das Lithiumsalz der allerdings sehr schwachen Wasserstoff-Wasserstoffsäure, die den Halogen-Wasserstoffsäuren an die Seite gestellt werden kann. Wasserstoff hat demnach amphoteren Charakter. Anknüpfend an diese Versuche hat Nernst⁶¹⁾ die elektrolytische Dissoziation des gelösten Wasserstoffs berechnet. Betrachtet man die Wasserstoffmolekel als H₂E₂, wo E das Elektron bedeutet, „daß ein chemisches Element so gut wie jedes andere ist“, so wird die thermische Dissoziation dargestellt durch H₂E₂ ⇌ HE + HE, die elektrolytische aber durch H₂E₂ ⇌ H⁻ + HE₂ [= H⁺]. Für dies Gleichgewicht gilt: K[H₂] = [H⁻][HE₂] und K ergibt sich zu 0,55 · 10⁻³ c₀ wo c₀ die nicht bestimmbarer Löslichkeit von LiH in Wasser bedeutet. Das ist allerdings die Dissoziationskonstante einer äußerst schwachen Säure, und man wäre geneigt, das Rechnen mit derartigen Größen für gewagt zu halten, wenn nicht die Thermochemie in langen Jahren den Beweis für die Zuverlässigkeit ihrer Schlüsse immer wieder erbracht hätte.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit der Arbeit von Moers über LiH zeigt eine Untersuchung von Wöhler und Stang-Lund⁶²⁾ über die Schmelzelektrolyse von Natrium- und Kaliumamid, die allerdings von ganz anderen Gesichtspunkten aufging. Nachdem Versuche zur Darstellung von Hydrazin aus den Amiden durch Abspaltung von Alkalimetall auf chemischem Wege fehlgeschlagen waren, sollte die Vereinigung der NH₂-Reste durch Elektrolyse herbeigeführt werden; auch dies gelang nicht, wahrscheinlich infolge einer durch Natriumamid katalytisch beschleunigten Zersetzung des zuerst gebildeten Hydrazins. Die Herstellung der reinen Amide aus Alkalimetall und Ammoniak erfolgte in einem völlig geschlossenen Ofen; ihre Schmelze leitet elektrolytisch und enthält als Anion NH₂⁻, das an der Anode nach 6NH₂⁻ + 6O₂ = 4NH₃ + N₂ reagiert. Die Auffassung von Ammoniak als Amid-Wasserstoffsäure, die bisher vorwiegend auf der Existenz der Metallamide beruhte, hat damit eine sichere Stütze gefunden. Zur näheren Charakterisierung der reinen Amide wurde ihr Schmelzpunkt, das Leitvermögen und die Zersetzungsspannung bestimmt. — Das Natriumamid unterliegt in Gegenwart von O₂ der Autoxydation und geht dabei etwa zur Hälfte in Nitrit über, während die andere Hälfte durch das entstehende Wasser in Natriumhydroxyd und Ammoniak verwandelt wird. Primär bildet sich, wie Schrader⁶³⁾ gefunden hat — sofern der Sauerstoff nicht ganz trocken und dann überhaupt unwirksam ist —, ein gelbrotes, an trockener Luft beständiges „Moloxyd“, etwa NaNH₂ · O₂, dessen Lösung Superoxydreaktionen zeigt. Bei erhöhter Temperatur konnten etwa 10% dieses Primoxydes erhalten werden.

Mehrere Doppelamide der Alkalimetalle hat Franklin⁶⁴⁾ im Anschluß an frühere ähnliche Untersuchungen hergestellt; er beschreibt die Verbindungen: NaNH₂ · 2KHNH₂ — NaNH₂ · RbNH₂ — NaNH₂ · 2RbNH₂ — LiNH₂ · 2KHNH₂ — LiNH₂ · RbNH₂, die mehr oder weniger gut kristallisiert sind und durch Einwirkung der entsprechenden Metalle oder Amide in flüssigem Ammoniak erhalten werden können. Franklin zieht für diese Stoffe die Formulierung [Na(NH₂)₃]K₂ usw. vor, indem er sie als „Ammonosalze“ betrachtet, ganz wie er früher Ba(NH₂)₂KNH₂ als [Ba(NH₂)₃]K, Kaliumammonobariat, auffaßte.

Im Rahmen einer vor längerer Zeit begonnenen Versuchsreihe „Die Natur der Nebenvabenzenen“, von der später noch die Rede sein wird, hat F. Ephraim⁶⁵⁾ auch die Polyhalogenide von Calcium und Rubidium in den Kreis der Betrachtung gezogen. Die Messung der Dampfspannungen dieser Verbindungen hat ergeben, daß die absolute Dissoziationstemperatur T (bei der der Dissoziationsdruck = 760 mm ist) gewisse Regelmäßigkeiten zeigt, so daß sich die Stabilität dieser Verbindungen — gemessen an T — rechnungsmäßig vorausbestimmen läßt. Ist v das Atomvolumen des Alkalimetalls, so wird T/Vv bei analogen Verbindungen von Rubidium und Calcium gleich. Ferner ist für sämtliche Verbindungen (XJ₃ — XBr₃ — XI₂Br — XJ₂Br₂ — XC₁Br₂ — XCl₂Br) der Quotient T_{Cs}:T_{Rb} = 1,12. Aus diesen Regeln lassen sich auch Schlüsse über die Stabilität der Polyhalogenide anderer Alkalimetalle ziehen. Die Arbeit enthält eine Anzahl neuer Be-

⁶¹⁾ Z. Elektrochem. 26, 323 [1920]. ⁶²⁾ Z. Elektrochem. 24, 261 [1918].

⁶³⁾ Z. anorg. Chem. 108, 44 [1919]. ⁶⁴⁾ Journ. Phys. Chem. 23, 36 [1919].

⁶⁵⁾ Ber. 50, 1069 [1917].