

## Fortschritte der hüttenmännischen Gewinnungsverfahren der wichtigsten Metalle während des Krieges und nach dem Kriege.

Von Dr.-Ing. K. L. MEISSNER, Essen.

(Eingeg. 20./6. 1923.)

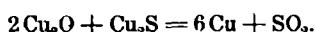
Der Beginn des Weltkrieges stellte die deutsche Metallhüttenindustrie vor schwierige Aufgaben. Die fast völlige Absperrung von der Zufuhr ausländischer Rohstoffe und Metalle zwang Deutschland, den außerordentlich gestiegenen Bedarf an Metallen zur Herstellung von Munition und anderem Kriegsmaterial, so gut es eben ging, aus seinen inländischen Bodenschätzen und durch weitgehende Verwendung von Altmaterial zu befriedigen. Solche Metalle, die in nicht genügender Menge in Deutschland gewonnen werden konnten, und deren Bedarf vor dem Kriege überwiegend durch Einfuhr aus dem Auslande gedeckt wurde, mußten durch andere Metalle ersetzt werden. So war Deutschland schon nach kurzer Zeit genötigt, seine metallurgischen Verfahren in der Richtung zu verbessern, daß vor allem eine höhere Gesamtproduktion erzielt wurde, und die verhütteten Erze möglichst restlos ausgebeutet werden konnten. Ein interessantes Beispiel hierfür konnte der Verfasser im Jahre 1915 auf einer der bedeutendsten Kupferhütten Deutschlands kennenlernen: es handelte sich um die Wiederverhüttung alter, als nicht mehr der Ausbeute würdig abgesetzter Haldenausschläge mit einem Gehalt von etwa 0,5% Kupfer, die in verbesserten Öfen von wesentlich größerem Durchsatz noch einmal verschmolzen wurden.

Im folgenden soll, soweit es im Rahmen dieses Aufsatzes möglich ist, einiges über die hüttenmännischen Gewinnungsverfahren der wichtigsten Metalle und die hierin gemachten Fortschritte seit dem Kriege mitgeteilt werden.

### I. Metallurgie des Kupfers.

Eine unmittelbare Verarbeitung der in der Natur vorkommenden Kupfererze auf Metall ist nur in einigen seltenen Ausnahmefällen möglich. Im allgemeinen gehen der Gewinnung des metallischen Kupfers noch Anreicherungsarbeiten voraus, die in der stufenweisen Überführung in immer kupferreichere Verbindungen bestehen. Die Grundlage für diese Anreicherungsarbeiten bildet die große Verwandtschaft des Kupfers zum Schwefel, der von allen in Kupfererzen vorkommenden Metallen zuerst vom Kupfer zur Bildung der sehr beständigen Verbindung  $Cu_2S$  in Anspruch genommen wird. Die dem ersten Verschmelzen vorausgehende Röstung der Erze bezweckt nur eine teilweise Verbrennung des Schwefels, wobei die den Schwefel abgebenden Metalle — vor allem kommt dabei Eisen in Betracht — in oxydische Form übergeführt werden. Bei dem nachfolgenden Verschmelzen des gerösteten Erzes im Schachtofen werden diese Oxyde durch Zugabe von Kieselsäure verschlackt, während das Kupfer zusammen mit einem dem Schwefelgehalt des Röstgutes entsprechenden Rest des Eisens den sogenannten Kupferstein oder Rohstein bildet, der also aus einem Gemisch von  $Cu_2S$  und  $FeS$  besteht. Kupferstein und Schlacke sind auch in flüssigem Zustande kaum ineinander löslich, sondern setzen sich nach Maßgabe ihrer spezifischen Gewichte in zwei Schichten übereinander ab. Auf diese Weise wird das Kupfer zunächst auf einen etwa 40% Kupfer enthaltenden Stein angereichert. Durch eine Wiederholung dieses Verfahrens, nämlich Abrösten des Kupfersteines und Verschmelzen des gerösteten Steines im Flammofen, gelangt man zu dem etwa 70% Kupfer enthaltenden Spurstein. Letzterer wird vollständig abgeröstet, wobei das Sulfid in Oxyd übergeführt wird und darauf reduzierend im Flammofen verschmolzen. Das dabei erhaltene Produkt ist Rohkupfer oder Schwarzkupfer. Dieses wird im Flammofen, nach Bedarf auch noch durch Elektrolyse raffiniert.

Ein anderer Weg der Weiterverarbeitung des Kupfersteins besteht im Verblasen des Steins im Konverter nach Art der Bessemerbirne. Das sich hierin abspielende Verfahren besteht darin, daß durch die flüssige Masse hindurchgeblasene Luft eine energische Verbrennung des Schwefels bewirkt. Das entstehende Eisenoxydul wird durch die saure Auskleidung des Konverters verschlackt. Das Kupfer wird als flüssiges Metall gewonnen, denn soweit es oxydiert wird, setzt es sich sofort mit noch unzersettem Kupfersulfür um, nach der Gleichung:



Da, wie erwähnt, die saure Konverterauskleidung zur Verschlackung des Eisenoxyduls aufgebraucht wird, hält ein solcher Konverter nur eine sehr beschränkte Anzahl von Chargen aus und muß nach verhältnismäßig kurzer Zeit mit einer neuen Auskleidung versehen werden. Um diesem Übelstande abzuhelpfen, ging man einige Zeit vor dem Kriege dazu über, die saure Auskleidung durch eine basische aus Magnesitsteinen zu ersetzen und die zur Verschlackung des Eisens erforderliche Kieselsäure direkt beizugeben. Hierdurch ist die Lebensdauer der Konverter ganz wesentlich verbessert worden, namentlich seitdem man noch im Jahre 1914 die Haltbarkeit des basischen Futters durch einen glasurartig wirkenden Schutzüberzug aus Magnetit weiter erhöht hat.

Grundsätzlich verschieden von der bisher beschriebenen Gewinnung auf trockenem Wege ist die Verarbeitung auf nassem Wege die hauptsächlich für kupferärmere Erze Anwendung findet. Sie besteht darin, daß das in den Erzen enthaltene Kupfer, nötigenfalls nach vorheriger Röstung, durch Auslaugen mit Wasser, Säuren oder Alkalien gewonnen wird. Aus diesen Laugen wird das Kupfer durch Ausfällen mittels eines unedleren Metalls, z. B. Elsen, oder auch durch Elektrolyse abgeschieden.

Bereits vor dem Kriege hatte die Kupfergewinnung auf trockenem Wege eine solche Höhe der Entwicklung erreicht, daß grundlegende Neuerungen kaum noch zu erwarten waren. Die Verbesserungen betrafen daher fast ausschließlich den weiteren Ausbau bereits bekannter und bewährter Arbeitsverfahren zwecks Erzielung größerer Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit. Aus den Erfahrungen langer Jahre haben sich auf fast allen Gebieten der Kupferverhüttung, je nach dem vorliegenden Erz und den sonstigen Verhältnissen des betreffenden Hüttenwerks, für die einzelnen Operationen des Röstens, des Verschmelzens im Schacht- oder Flammofen, des Verblasens, der Flugstaubgewinnung usw. die jeweils günstigsten Typen herausgebildet. So hat sich z. B. in Amerika für den Röstprozeß ein aus mehreren Etagen bestehender Röstofen mit mechanischer Fortbewegung des Röstgutes und Luftkühlung (Wedge ofen) als besonders vorteilhaft und leistungsfähig erwiesen. Die früher üblichen Ziegelherde wurden durch Betonherde verdrängt. Die Zahl der Herde wird nach Möglichkeit vergrößert, wodurch die untere Grenze des Schwefelgehaltes der Erze, bis zu der man keinen fremden Brennstoff anzuwenden braucht, herabgedrückt wird. Das Bestreben, möglichst wenig Wärme zu verlieren, führte zu einer besseren Isolierung der Öfen gegen Wärmeausstrahlung.

Im Verlauf der letzten Jahrzehnte hat namentlich in Amerika die Verwendung des Flammofens zum Verschmelzen der gerösteten Erze an Stelle des Schachtofens immer mehr Eingang gefunden. Die Gründe hierfür liegen in den großen Fortschritten, die im Flammofensmelzen erzielt wurden. Vor allem war es die Einführung der Kohlenstaubfeuerung, die eine wesentliche Verringerung der Flammofenkosten und eine wirtschaftlichere Ausnutzung der Ofenhitze zur Folge hatte. Dadurch wurde es ermöglicht, selbst bei hochprozentigem Erz nach vorhergehender Aufbereitung durch Verschmelzen im Flammofen billiger zu arbeiten als nach der bisher üblichen Methode des direkten Verschmelzens im Schachtofen.

Auch beim Schachtofen sind seit etwa 1919 in Amerika aussichtsreiche Versuche im Gange, den Koks durch eingeblasene Staubkohle zu ersetzen, jedoch sind hier noch einige Schwierigkeiten zu überwinden, die vor allem auf dem Fehlen einer zuverlässigen mechanischen Beschickungsvorrichtung für den Brennstoff beruhen. Von der Verwendung heißen Gebläsewindes ist man abgekommen und bläst jetzt die Luft kalt in den Ofen, jedoch sind neuerdings wieder Versuche durchgeführt worden, den Wind durch die Abhitze des Schachtofens auf etwa 100°C vorzuwärmen. Auch hat man versucht, die gewaltigen Wärmemengen, die in der Hochofenschlacke stecken und früher unausgenutzt verlorengegangen, für Dampfturbinen nutzbar zu machen, jedoch sind auch hier noch gewisse Schwierigkeiten zu überwinden.

Während des Krieges ging die Mansfeldsche Gewerkschaft, Deutschlands bedeutendstes Kupferhüttenwerk, dazu über, den Kupferschiefer, der bislang seines Bitumengehaltes wegen vor dem Verschmelzen im Schachtofen wochenlang gebrannt wurde, ungebrannt in neuen, von Krupp gebauten großen Wassermantelöfen zu verschmelzen und auf diese Weise den im Bitumen steckenden Brennstoff teilweise auszunutzen. Dieses Verfahren hat sich bewährt.

In dem Bestreben, möglichst wirtschaftlich zu arbeiten und alle Verluste auf ein Mindestmaß herabzudrücken, hat man eine Verbesserung

nung in der Absetzung des Kupfersteins unter der Schlacke zu erreichen verstanden. Um dem Kupferstein Gelegenheit zu geben, sich möglichst vollständig von der Schlacke zu trennen, läßt man in Amerika beide aus dem Ofen durch fünf hintereinanderliegende Absetzkästen laufen, von denen die beiden letzten für zwei Öfen gemeinsam sind. Der starke Schlackenstrom hält auch diese letzten Kästen noch heiß genug. Der Kupfergehalt in der Schlacke ist dadurch wesentlich heruntergegangen. Zur Vermeidung von Staubverlusten durch starken Wind beim Transport des Röstgutes zwischen Röst- und Schmelzöfen verwendet man jetzt bedeckte Rinnen, bedeckte Wagen usw.

Die Konverter zum Verblasen des Kupfersteins haben allmählich immer größere Dimensionen erhalten. Die Einführung einer geeigneten Spritzvorrichtung für kieselsäurehaltiges Material, bestehend in einer Luftpumpe, mit der die Kieselsäure durch das Ende des Konverters eingeblasen wird, ermöglicht einen gleichmäßigeren Betrieb bei niedrigerer Temperatur und hat eine höhere Lebensdauer der basischen Auskleidung zur Folge.

Die Gewinnung von Schwefelsäure aus den Röstgasen hat sich jetzt allgemein in Amerika auf allen größeren Kupferhütten eingeführt. An einigen Stellen wird aus den Konverterabgasen flüssige schwefelige Säure hergestellt. Auch die Ausnutzung von Gasen mit schwachem Schwefeldioxydgehalt durch Einwirkenlassen auf erhitztes Erz, zwecks sulfatisierender Röstung für nachträgliches Auslaugen, ist versucht worden.

Für die Gewinnung des Flugstaubs hat sich das Verfahren der elektrostatischen Abscheidung nach Cottrell immer mehr Eingang verschafft.

In Amerika hat man der Verarbeitung Cu-armen und oxydischer Erze auf nassem Wege während des Krieges ein immer steigendes Interesse zugewandt. Die Aufarbeitung ungeheurer Mengen oxydischer Erze, deren Verhüttung bisher zurückgestellt worden war, wurde begonnen. Durch Einführung neuer Methoden der Auslaugung, sowie durch Verbesserungen im Ausfällen des Kupfers mittels Eisenschwamm oder auf elektrolytischem Wege, unter Anwendung von Magnetitanoden, wurden bemerkenswerte Fortschritte erzielt.

## II. Metallurgie des Zinks.

Die für die Gewinnung des Zinks hauptsächlich in Betracht kommenden Erze sind die Zinkblende (Zinksulfid) und der Galmei (Zinkcarbonat). Beide Erze müssen vor der eigentlichen Verarbeitung auf Zink zuerst in Zinkoxyd übergeführt werden. Zu diesem Zweck wird die Blende abgeröstet, während der Galmei zur Austreibung der Kohlensäure gebrannt wird. Das in beiden Fällen gewonnene Zinkoxyd wird mit Kohle zu metallischem Zink reduziert. Nun erfolgt die technische Reduktion des Zinkoxyds, jedoch erst bei einer Temperatur, die annähernd  $400^{\circ}\text{C}$  über dem Siedepunkt des Zinks liegt. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Temperatur bei der Zinkgewinnung so weit zu steigern, daß das Zink in dampfförmigem Zustand überdestilliert und in einer besonderen Vorlage wieder kondensiert werden muß. Diese Kondensation der Zinkdämpfe zu flüssigem Zink ist nur zwischen ganz bestimmten Temperaturen und nur dann möglich, wenn die Zinkdämpfe nicht zu stark durch andere Gase verdünnt sind.

Die Notwendigkeit, bei der Zinkgewinnung eine den Siedepunkt des Zinks übersteigende Temperatur anzuwenden, die leichte Oxydierbarkeit der Zinkdämpfe durch Luft, Kohlensäure und Wasserdampf, die Schwierigkeit der Verflüssigung der Zinkdämpfe, ferner die Nachteile des unterbrochenen, periodischen Betriebes der noch heute meist gebräuchlichen Reduktion in liegenden Muffeln mit der großen Anzahl zu bedienender kleiner Gefäße, die umständliche und zeitraubende Entleerung und Neubeschickung der Muffeln mit der unvermeidlichen Abschreckung der Gefäßwandungen durch die kalte, angefeuchtete Beschickung, schließlich der häufige Ersatz der Muffeln, machen die Zinkgewinnung zu einem der schwierigsten und unvollkommensten metallurgischen Prozesse. Gerade auf diesem Gebiete des Metallhüttenwesens sind daher zahlreiche Verbesserungsversuche unternommen worden.

Während bei den Kupfererzen, wie erwähnt, die Abröstung nur bis zu einem gewissen Grade durchgeführt wird, um für die Steinbildung genügende Mengen Schwefel im Röstgut zu belassen, muß bei der Zinkblende die Abröstung soweit wie irgend möglich getrieben, d. h. die Erze „totgeröstet“ werden. Aus der entwickelten schwefeligen Säure wird meist nach dem bekannten Bleikammerverfahren Schwefelsäure gewonnen. Das völlige Aufhören der Einfuhr des für das Bleikammerverfahren erforderlichen Salpeters aus dem Auslande bei Beginn des Krieges, und die Beschlagnahme der deutschen Salpetervorräte für die Sprengstoffindustrie machten die Einführung neuer Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure ohne Verwendung von

natürlichem Salpeter erforderlich. Diese Aufgabe wurde durch das Verfahren nach Frank-Caro gelöst, welches im wesentlichen darin besteht, daß in besonderen kleinen Apparaten Ammoniakgas durch Luft beim Durchströmen durch ein engmaschiges, auf dunkle Rotglut erhitztes Platinblech, welches als Katalysator dient, zu Stickoxyden und Wasser verbrannt wird. Die Stickoxyde wurden entweder auf dem kürzesten Wege direkt in die erste Bleikammer eingeführt oder aber besser zur Herstellung von flüssiger Salpetersäure verwendet.

Ein weiterer Fortschritt in der Durchführung des Bleikammerverfahrens wurde während des Krieges dadurch erzielt, daß man in die Bleikammern an Stelle von Dampf feinverteiltes Wasser einführt. Hierdurch wurde eine wesentliche Verbilligung und Vereinfachung des Betriebes erreicht. Das Wasser wird unter Druck den Spritzdüsen zugeführt, aus denen es in Form eines Flüssigkeitsnebels von höchster Feinheit austritt. Diese nebelartige Feinheit der Wasserteilchen ermöglicht die gute Durchmischung des Wassers mit den Gasen, die für die Herstellung der Schwefelsäure wesentlich ist. Die feine Zerstäubung des Wassers wird dadurch erreicht, daß das Wasser im Innern der Düse durch eine geeignete Vorrichtung in rotierende Bewegung versetzt wird. Dieses rotierende Wasser zerfällt dann beim Austritt aus einer entsprechend klein gehaltenen Öffnung zu einem feinen Flüssigkeitsnebel. Das einzuspritzende Wasser wird zweckmäßig auf etwa  $60-70^{\circ}\text{C}$  vorgewärmt, wodurch ein besseres Arbeiten der Kammer gewährleistet wird.

Das Abrösten der Zinkblende erfolgte früher in Fortschaufelungsöfen (Hasenciever-Öfen), in denen das Röstgut durch lange von Hand bediente Schaufeln im Ofen von einer Herdsohle zur anderen weitergeführt wurde. Diese ziemlich zeitraubende und anstrengende Arbeit bedingenden Öfen wurden mehr und mehr durch mechanische Röstöfen ersetzt. Kurz vor dem Kriege wurde von de Spirlet ein neuer Röstofen konstruiert, der auch noch heute als der beste und zweckmäßigste Ofen zum Abrösten von Zinkblende angesehen werden darf. Der Ofen enthält mehrere wagerecht liegende, kreisrunde Röstkammern übereinander, die durch abwechselnd in der Mitte und am Umfang angeordnete Falllöcher verbunden sind. Die Herdplatten des Ofens sind abwechselnd feststehend und vom Umfang aus in Drehung versetzbare gebaut. In die gewölbte Decke einer jeden Kammer sind Krälzhäne aus feuerfestem Material eingebaut, die so angeordnet sind, daß sie je nach der Lage des Fallochs das Röstgut allmählich auf der Herdplatte nach der Mitte oder dem Umfang weiterschieben. Die Erzaufgabe, sowie die Entleerung des abgerösteten Gutes aus dem Ofen geschieht selbsttätig und kontinuierlich. Alle dem Verschleiß ausgesetzten Teile des Ofens sind leicht auswechselbar. Der Ofen besitzt älteren Konstruktionen gegenüber eine ganze Reihe von Vorteilen: er ermöglicht infolge bedeutend herabgesetzter Röstzeiten einen wesentlich größeren Durchsatz, die Abröstung ist weitergehend, die Bedienung erfordert weniger Leute, die erheblich leichtere Arbeit verrichten, der Kohlenverbrauch ist geringer, die Zusammensetzung der Röstgase gleichmäßig und von höherer Konzentration. Infolge seiner mannigfaltigen Vorteile hat der Spirlet-Ofen sowohl in Deutschland als auch im Auslande auf vielen Zinkhütten ältere Konstruktionen verdrängt.

Versuche, den noch heute meist in Anwendung stehenden diskontinuierlichen Betrieb in liegenden Muffeln, mit seinen vielfachen Nachteilen, durch einen ununterbrochenen Betrieb in stehenden Muffeln zu ersetzen, sind schon früher mehrfach unternommen worden, blieben jedoch zunächst ohne Erfolg. Eine grundzüglich befriedigende Lösung dieses Problems gelang erst kurz vor dem Kriege durch das Verfahren von Roitzheim und Remy. Sie verwandten ein beiderseits offenes, stehendes Reduktionsgefäß, welches unten durch einen wassergekühlten gußeisernen Fuß abgeschlossen wird, innerhalb welchem ein Mechanismus von Zeit zu Zeit einen Teil der reduzierten Rückstände auflockert und nach außen befördert. Da diese Rückstände in abgekühltem Zustand in die Wagen gelangen, fällt die Belästigung der Arbeiter, ein Überstand bei früheren Versuchen, fort. Oben ist die Retorte mit einem Aufsatz versehen, der die Vorwärmung der Beschickung bewirkt. Im übrigen ist ein oberer Abschluß der Retorte nicht erforderlich, da sich oberhalb der Reduktionszone eine Zinkhaut bildet, die sich beim Niedergehen der Beschickung in der Muffel immer wieder erneuert, so daß ein gasdichter Abschluß dadurch erreicht wird. Die Ergänzung der reduzierten niedersinkenden Beschickung erfolgt von selbst aus dem Aufsatz. Die Vorlage zur Verflüssigung des Zinkdampfes schließt sich rechtwinklig an die Retorte an. Sie liegt in einer Nische vor dem Retortenraum des Ofens, wo die richtige Temperatur für die Verflüssigung eingehalten werden kann. Die Vorteile dieses technisch in der Ausbildung begriffenen Verfahrens bestehen in einer größeren Ertragsfähigkeit, wesentlich leichterer Arbeit und verminderter Abhängigkeit von der Arbeiterschaft.

In den letzten Jahren sind auch erfolgreiche Versuche unternommen worden, das sehr lästige und zeitraubende Laden der Muffeln mit frischer Beschickung sowie das Ausräumen der reduzierten Rückstände aus den Muffeln nicht wie bisher von Hand, sondern durch geeignete Maschinen auszuführen. Das Laden der Muffeln mittels einer mechanischen Beschickungsmaschine verkürzt die Ladezeit und ermöglicht außerdem eine dichtere Ladung, d. h. also eine bessere Ausnutzung der einzelnen Muffel. Gegen Ende des Krieges wurden auch Versuche durchgeführt, das Ladegewicht der Muffel, namentlich bei armen Erzen, durch Brikettieren der Beschickung zu erhöhen. Es konnte festgestellt werden, daß die Reduktionsfähigkeit der brikettierten Ladung nicht schlechter ist als die eines losen Erzgemisches, und daß auch die Lebensdauer der Muffeln durch dieses Verfahren günstig beeinflußt wird. Allgemein eingeführt hat sich jedoch dieses Verfahren bisher nicht.

Die Lebensdauer der Muffeln wird auch bei der Verwendung von Muffelräummaschinen erhöht. Diese Maschine besteht aus endlosen Ketten, die mit Kratzern versehen sind, welche die Rückstände aus den Muffeln entfernen. Die Maschine ist auf einem Wagen montiert, der auf einem Gleis vor den Öfen entlangfahren kann.

Eine bemerkenswerte Neuerung wurde im Jahre 1917 auf einem amerikanischen Zinkhüttenwerk eingeführt. Dort wurden große Mengen gerösteter bleihaltiger Blende in Muffeln, unter Verwendung relativ kleiner Mengen von Reduktionskohle, verarbeitet, wobei man sich mit einer Zinkausbeute von 60% begnügte. Die an Blei und Zink noch reichen Muffelrückstände wurden auf Rosten verbrannt und weiter verarbeitet. Auf diese Weise wurde schließlich eine im ganzen höhere Zinkausbeute auf einfacherem und billigerem Wege als sonst erzielt.

In den letzten Jahren hat auch die Gewinnung des Zinks auf elektrothermischen Wege große Fortschritte gemacht. Es gelang die früher auftretenden Schwierigkeiten zu überwinden, die hauptsächlich in der schwierigen Verdichtung des Zinkdampfes, der zu starken Bildung von Zinkstaub, zu hohen Zinkverlusten und zu großem Kraftverbrauch bestanden. Bei der elektrothermischen Zinkgewinnung mußten verschiedene Punkte berücksichtigt werden, die bei früheren Versuchen in dieser Richtung nicht genügend beachtet worden waren. So muß z. B. der Ofen während des Reduktions- und Destillationsvorganges praktisch luftdicht abgeschlossen sein. Für die entwickelten Gase und Dämpfe muß eine geregelte Abführung vorgesehen sein. Die Beheizung der Beschickung durch den elektrischen Strom muß möglichst gleichmäßig und allmählich erfolgen, wobei die Höchsttemperatur möglichst  $1300^{\circ}$  nicht übersteigen soll. Aus diesem Grunde kann die Beheizung durch den elektrischen Lichtbogen nicht zum Ziele führen, da hierbei eine viel zu hohe Temperatur erreicht wird, vielmehr kann nur eine reine Widerstandsheizung dieser Anforderung genügen. Schließlich muß das elektrothermische Verfahren einen ununterbrochenen Betrieb ermöglichen. Die Konstruktion des Ofens muß derart sein, daß die entstehenden Zinkdämpfe sich allmählich und nicht stürmisch entwickeln, und daß sie möglichst rasch abgeführt werden, ohne eine Gelegenheit zur Wiederoxydation zu finden und durch indifferente Gase verdünnt zu werden, die ihre Kondensation erschweren. Ein mit Berücksichtigung dieser verschiedenen Anforderungen vorgeschlagener Ofen ist der mit reiner Widerstandsheizung arbeitende Elektrozinkofen von Natusius, der zweifellos einen grundsätzlichen Fortschritt in der Entwicklung der elektrothermischen Zinkgewinnung bedeuten würde. Die Vorteile der elektrothermischen Gewinnungsmethode gegenüber dem alten Muffelbetrieb sind vor allem der ununterbrochene Betrieb, ferner die Ersparnis an feuerfestem Material, geringere Metallverluste infolge vollständiger Reduktion der Beschickung, und Entstehen geringerer Mengen von Zinkstaub, Fortfall der umständlichen Lade- und Räumarbeiten, bessere Durchheizung der Beschickung und Ersparnis an Reduktionskohle, Raumersparnis und Vereinfachung der gesamten Anlage, Möglichkeit einer ökonomischen Verhüttung ärmerer Erze, Ausnutzung der Wärme der Abgase, gute Betriebsüberwachung und bessere Hygiene.

Der Natusius-Ofen wird sich auch für die Raffination des Rohzinks eignen. Diese wurde bisher fast ausschließlich durch nochmalige Destillation des Rohzinks im Muffelofen bewerkstelligt, ein Verfahren, welches allmählich so weit vervollkommen worden ist, daß ein Feinzink von 99,93—99,95% Zink erzeugt werden kann. In den Rückständen wurden dabei in Amerika einige seltene Elemente wie Gallium, Indium und Germanium gefunden.

Wertvoll ist auch die Gewinnung des Zinks auf nassem, elektrolytischem Wege geworden, bei der sich namentlich die Firma Siemens & Halske (Direktor Engelhardt) Verdienste erworben hat. Man röstet die Zinkblende sulfatisierend, laugt sie mit verdünnter Schwefelsäure aus und elektrolysiert mit unlöslichen Anoden

aus Mangansuperoxyd. Diese Anoden sind in allerneuester Zeit von Siemens & Halske wesentlich verbessert worden. Der Energieverbrauch soll geringer sein als bei der elektrothermischen Zinkgewinnung.

Auf dem Gebiet der Zinkgewinnung haben so die letzten Jahre recht bemerkenswerte Fortschritte gebracht, die vielleicht zwar noch nicht die Lösung eines der schwierigsten metallurgischen Probleme bedeuten, jedenfalls aber eine wesentliche Verbesserung der früheren, technisch noch recht unvollkommenen Verfahren darstellen.

### III. Metallurgie des Bleis.

Für die hüttenmännische Gewinnung des Bleis bildet der Bleiglanz (Bleisulfid) das wichtigste Erz; neben ihm spielen andere Bleierze, wie Bleivitriol, Weißbleierz (Bleicarbonat) u. a. nur eine untergeordnete Rolle. Der Bleiglanz enthält fast stets einen gewissen Silbergehalt, der in einigen Arten bis zu 0,1% beträgt. Die Gewinnung des Silbers stellt daher für alle Bleihütten einen wichtigen Nebenbetrieb dar. Die große Rolle, die der Bleiglanz auch für die Silbergewinnung spielt, geht wohl am besten aus der Tatsache hervor, daß etwa die Hälfte allen auf der Erde gewonnenen Silbers aus dem Bleiglanz herstammt.

Für die Bleigewinnung selbst kommt neben den älteren Methoden der Niederschlagsarbeit und der Röst- und Reaktionsarbeit, die wohl heute kaum noch in Anwendung stehen, praktisch nur noch die Röst- und Reduktionsmethode in Betracht. Wie schon der Name besagt, besteht diese Methode darin, daß der Bleiglanz zunächst durch einen Röstprozeß in Bleioxid übergeführt, und letzteres durch Verschmelzen im Schachtofen zu metallischem Blei reduziert wird. Das erhaltene Roh- oder Werkblei wird durch verschiedene Reinigungsverfahren, wie Saigern und oxydierendes Einschmelzen im Flammofen, von dem größten Teile seiner Verunreinigungen befreit. Danach folgt die Gewinnung des Silbers, die auf der Mehrzahl aller Bleihüttenwerke nach dem Verfahren von Parkes erzielt wird.

Das Abrösten des Bleiglanzes erfolgte früher in Fortschaufelungsöfen, die später durch mechanische Röstöfen ersetzt wurden. Auch diese sind in neuerer Zeit mehr und mehr durch zwei Röstverfahren verdrängt worden, die heute auf allen modernen Bleihütten verwendet werden. Es sind dies das Verblaseröstverfahren nach Huntington-Heberlein (kurz H.-H.-Verfahren genannt) und das Saugröstverfahren nach Dwight-Lloyd.

Das H.-H.-Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß das mit Kalk und Kieselsäure gemischte Erz zunächst in einem mechanischen Vorrötofen auf etwa die Hälfte seines Schwefelgehaltes abgeröstet und danach in einem Konverter durch Verblasen mit Luft ohne Verwendung von Brennstoff fertigeröstet wird. Dadurch wird die exotherme Reaktion, die die Oxydation des Bleisulfides zu Bleioxid darstellt, ausgenutzt und eine große Ersparnis an Brennstoff erzielt. Ferner sind die früheren starken Bleiverluste seit der Anwendung des H.-H.-Verfahrens erheblich zurückgegangen. Jedoch haften auch dem H.-H.-Verfahren noch gewisse Mängel an, die hauptsächlich in der Notwendigkeit einer Zerkleinerung des fertigen Röstkuchens und ferner in dem Umstande bestehen, daß das H.-H.-Verfahren einen ununterbrochenen Betrieb darstellt.

Diese beiden Nachteile werden beim Saugröstverfahren nach Dwight-Lloyd vermieden. Bei diesem Verfahren wird die Luft durch eine verhältnismäßig dünne Erzschicht hindurchgesaugt. Das Erz wird in ununterbrochenem Betriebe auf eine sich drehende Trommel aufgegeben und das fertig geröstete Gut an einer anderen Stelle der Trommel von eisernen Stäben abgestrichen und direkt in die zur Schachtofengicht gehenden Wagen gefüllt. Das beim Dwight-Lloyd-Verfahren gewonnene Röstgut ist von anderer Beschaffenheit als das Produkt des H.-H.-Verfahrens und weist im allgemeinen eine poröse, zellenartige Struktur auf, während das Röstgut nach H.-H. zu größerer Dichte und Festigkeit neigt. Von vielen Hochofenfachleuten wird daher das Sinterprodukt nach Dwight-Lloyd für günstiger gehalten, da es sich seiner porösen Beschaffenheit wegen leichter im Schachtofen reduzieren lassen soll. Eingehende Versuche in dieser Richtung haben jedoch erwiesen, daß dies nicht der Fall ist. Nach den langjährigen Erfahrungen, die inzwischen mit den beiden Röstmethoden gemacht werden konnten, dürfte im allgemeinen dem Dwight-Lloyd-Verfahren der Vorzug gegeben werden. Neben den bereits erwähnten Vorteilen des ununterbrochenen Betriebes und des Fortfalls der lästigen Zerkleinerungsarbeiten des fertigen Röstgutes, sind es vor allem die geringeren Anlagekosten und der geringere Raumbedarf, geringere Metallverluste, der hygienisch bessere Betrieb infolge vollständig rauch- und staubfreien Arbeitens, die Nutzbarmachung der schwefeligen Säure zur Schwefelsäureherstellung, die Möglichkeit der Verarbeitung von feinem Material u. a., die dem Dwight-Lloyd-Apparat einen gewissen Vorzug gegenüber dem Verblaseröstverfahren geben.

Auf der anderen Seite weist auch das H.-H.-Verfahren einige Vorteile auf, die besonders darin bestehen, daß es vom Schwefelgehalt des Erzes vollkommen unabhängig ist und auch für schwefelärmeres Erze angewendet werden kann, da es die Hitze im Konverter besser zusammenhält, während das Saugröstverfahren an einen gewissen Mindestschwefelgehalt der Erze gebunden ist. Außerdem dürften die Röstkosten beim H.-H.-Verfahren etwas geringer sein trotz der Mehrkosten für die Zerkleinerung des Röstkuchens. Eine Abart des Dwight-Lloyd-Verfahrens, die Saugröstung nach v. Schlippenbach, steht auf vielen europäischen Bleihütten in Anwendung.

Während des Krieges wurde die Röstleistung der Dwight-Lloyd-Apparate durch die Einführung der sogenannten doppelten Behandlung erhöht. Sie besteht darin, daß der Austrag der Apparate auf einen siebförmigen Rost fällt, wodurch das feine Material ausgesondert und noch einmal zum Sintern aufgegeben werden kann.

Während beim Verblaserösten das aus dem Vorrötofen kommende Gut ohne weiteren Brennstoff im Konverter fertig geröstet werden kann, muß beim Saugröstverfahren die Beschickung entzündet werden. Dies geschieht gewöhnlich mittels eines Ölzerstäuberbrenners. Neuere Versuche nach dem Kriege sind mit Kohlenstaub ausgeführt worden, wie überhaupt die Verwendung des Kohlenstaubs bei hüttenmännischen Prozessen sich einer steigenden Beliebtheit erfreut. Nach einem Vorschlage von Adams im Jahre 1919 soll die Entzündung noch einfacher dadurch erreicht werden, daß man vor Eintritt der Beschickung in den Saugkasten des Dwight-Lloyd-Apparates eine dünne Schicht bereits gesinterten, hellrot glühenden Gutes mit noch ausreichendem Schwefelgehalt ausbreite.

Zusammenfassend kann über den Röstprozeß gesagt werden, daß die beiden erwähnten Verfahren bereits vor dem Kriege technisch so weit vervollkommen waren, daß seitdem ohne grundlegende Neuerungen nur noch Fortschritte in einzelnen Teilen der Verfahren erzielt und im übrigen hauptsächlich an Hand von Betriebsergebnissen Vergleiche zwischen beiden Verfahren angestellt wurden.

Der Abröstung des Bleierzes folgt die Reduktion des Oxyds zu metallischem Blei im Schachtofen. Als solche werden heute auf modernen Bleihüttenwerken wohl nur Ofen mit doppelreihigen stählernen Wassermänteln, die von der Tiegelhöhe bis zur Beschickungsbühne reichen, angewendet. Die obere Wassermantelreihe führt viel mehr Wärme ab als die früher üblichen dicken gemauerten Wände. Weitere Vorteile dieser Neuerung sind ein bequemeres Be- seitigen der Ofenansätze und ein leichteres Aus- und Wiederanblasen des Ofens. Seit der Einführung der erwähnten Röstverfahren ist auch die ganze Reduktionsarbeit im Schachtofen bedeutend erleichtert worden, da das nach diesen Verfahren gewonnene Röstgut größere Durchsatzleistungen eines Ofens bei geringerem Gebläsedruck und verminderter Koksverbrauch zur Folge hatte und ferner die Mäntel und Schachtwände des Ofens weniger zerstörte, als dies früher der Fall war.

Auch bei der Reduktion des Bleioxyds im Schachtofen hat man nach dem Kriege versucht, den früher ausschließlich verwendeten Koks durch Staubkohle zu ersetzen. Diese Versuche sollen befriedigend ausgefallen sein, namentlich erhofft man bei der Verarbeitung zinkhaltiger Bleierze durch die Verwendung von Staubkohle die Schwierigkeiten zu beseitigen, die in der Festsetzung von Krusten am Tiegel des Bleiofens beruhen. Das Ansetzen solcher Krusten ist vermutlich auf ein Sinken der Temperatur zurückzuführen, ein Umstand, der seinerseits darin seinen Grund hat, daß sich die Kokszenen mit Zinkoxyd zustopfen, so daß eine befriedigende Verbrennung verhindert wird.

Eine grundsätzliche Neuerung im Verschmelzen des Erzes wurde von Newman durch die Einführung eines Erzherdes geschaffen, der mit einer mechanischen Vorrichtung zur Durcharbeitung der Beschickung versehen ist. Dieser Herd steht seit dem Kriege auf einigen amerikanischen Bleihütten in Anwendung.

Der Abführung des Staubes und Rauches, die bei den verschiedenen Operationen der Bleigewinnung, z. B. dem Verblaserösten und dem Verschmelzen im Schachtofen, auftreten, wurde früher von den Bleihütten wenig Beachtung geschenkt. Die Folge davon war, daß die Arbeiter leicht bleikrank wurden und durch andere ersetzt werden mußten. In dieser Hinsicht sind nun in den letzten Jahren bemerkenswerte Fortschritte erzielt worden. An allen Stellen, wo Staub beim Zerkleinern und Probenehmen oder Rauch beim Rösten oder Verschnüren auftritt, sind Vorrichtungen zur Abführung der schädlichen Produkte an der Entstehungsstelle vorgesehen. Der mitgeführte Flugstaub wird entweder in Sackfiltern aufgefangen oder nach dem bereits bei der Kupferverhüttung erwähnten Verfahren von Cottrell niedergeschlagen. Die praktische Erfahrung hat gezeigt, daß diese Maßnahmen zwar unmittelbar erhöhte Ausgaben bedeuten, daß sie sich jedoch, abgesehen von der besseren Hygiene, letzten Endes durch die

Wiedergewinnung großer Mengen von Flugstaub bezahlt machen. Außerdem hat sich der Erfolg durch eine starke Abnahme der Krankheitsfälle unter den Arbeitern bemerkbar gemacht.

Das im Schachtofen gewonene Werkblei enthält noch gewisse Verunreinigungen, von denen es durch verschiedene Raffinationsverfahren gereinigt wird. Diese Verfahren beruhen teils auf dem Unterschied zwischen den Schmelzpunkten, teils auf der leichteren Oxydierbarkeit der Verunreinigungen. Aus diesem Teile der Bleiverhüttung sind bemerkenswerte Fortschritte in den letzten Jahren nicht zu verzeichnen.

Der Entfernung der unedleren Verunreinigungen folgt die Reinigung des Bleis von Edelmetallen, wie Silber und Gold. Das alte, umständliche Pattinson-Verfahren ist wohl überall durch die Zinkentsilberung von Parkes verdrängt worden. Das Pattinson-Verfahren wird lediglich noch als ergänzende Behandlung neben der Zinkentsilberung bei wismuthaltigem Blei angewendet. Entsilberungsanlagen zu ebener Erde sind nur noch vereinzelt in veralteten Bleihütten anzutreffen. Jede moderne Entsilberung ist etagenförmig angelegt, wobei auf die nötige Höhenabstufung beim Bau der Anlage gebührende Rücksicht genommen werden muß, wenn man später lästige Schwierigkeiten im Betrieb vermeiden will. Das Einröhren des Zinks in das Bleibad sollte unbedingt mittels einer mechanischen Rührvorrichtung geschehen, die jedoch noch keineswegs auf allen Hüttenwerken Eingang gefunden hat. Der Vorteil eines solchen Rührwerks liegt in einer gleichmäßigeren Verteilung des Zinks im Blei und einer Ersparnis an Arbeitskräften und an Zeit. Die besten Dienste leistet eine mehrflügelige gußeiserne Schiffsschraube.

Die Wiedergewinnung des Zinks aus dem Reichschaum erfolgt im allgemeinen durch Destillation im Ofen von Faber du Faur. Eine Neuerung wurde während des Krieges von einem amerikanischen Hüttenwerk eingeführt. Dort wurde der Reichschaum auf etwa 0,5 cm zerkleinert, mit feingepulvertem Ölkoks und Soda gemischt und im ölfgefeuerten Flammofen bei etwa 1000° verschmolzen. Dabei wurden 80—85% des Zinks verbrannt, in einem Sackhaus aufgefangen und das Zink durch Elektrolyse wiedergewonnen. Welche Verbesserung diese Neuerung gegenüber dem alten, bewährten Verfahren der Destillation in Retorten bedeuten soll, ist nicht ersichtlich.

Das entsilbernde Blei wird aus dem Entsilberungskessel in den tieferliegenden Entzinkungskessel abgehebert und wurde daselbst früher durch Wasserdampf von dem überschüssigen Zink befreit. Dieses Verfahren war wegen der großen Explosionsgefahr nicht ungefährlich. Eine wesentliche Verbesserung und Vereinfachung in dieser Hinsicht wurde erreicht, seitdem man nach einem Vorschlage von Savelberg Wasser statt Dampf zur Entzinkung verwendet.

Das Zinkentsilberungsverfahren von Parkes, das in seinen Grundlagen wohl allgemein bekannt sein dürfte, und dessen eingehendere Beschreibung auch den Rahmen des vorliegenden Aufsatzes überschreiten würde, steht auf dem weitaus überwiegenden Teile aller Bleihüttenwerke in Anwendung. Nur an wenigen Stellen wird nach dem Verfahren von Betts gearbeitet, das wie das Pattinson-Verfahren nur bei wismuthaltigem Blei angewendet wird und wegen seiner höheren Betriebskosten nur dann Vorteile bietet, wenn der Wismutgehalt hoch genug ist, um die Kosten zu decken. Im allgemeinen dürfte dies bei einem Mindestgehalt von 0,5% der Fall sein.

[A. 150.]

## Chaulmugraöl und dessen Derivate bei der Behandlung der Lepra.

Von HANS SCHLOSSBERGER, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 20.6. 1920.)

Während die meisten der als Infektionserreger in Betracht kommenden Protozoen einer medikamentösen Beeinflussung im erkrankten Organismus zugänglich sind, wie z. B. die therapeutische Wirkung des Chinins bei Malaria, die des Quecksilbers, Arsens (Salvarsans), Wismuts und Vanadiums bei der Syphilis und anderen Spirochätenkrankheiten, die des Emetins bei der tropischen Amöbindyse (L. Rogers), die des Trypanblans und Antimons bei manchen Leishmaniosen (Nuttal, Cristina und Caronia, Brahmachari u. a.) und endlich die des Atoxyls und besonders des neuen Bayerschen Heilmittels 205 bei den Trypanosomeninfektionen, vor allem bei der Schlafkrankheit des Menschen zeigen, haben sich die zur Klasse der Bakterien gehörenden Krankheitskeime einer derartigen chemotherapeutischen Behandlungsmethode gegenüber bisher als außerordentlich widerstandsfähig erwiesen. Es war daher sehr überraschend, als in den letzten Jahren englische und amerikanische Forscher im Anschluß an frühere Arbeiten von F. Engel-Bey über ausgezeichnete