

reduzieren ammoniakalisches Silbernitrat und Fehling'sche Lösung, geben mit Naphthoresorcin die Tolensche Glucuronsäurereaktion¹⁾ und entwickeln beim Destillieren mit Salzsäure Furfurol. Es liegt ein Gemisch von Glucuronsäure mit einer dunklen Säure vor. Diese läßt sich von der Glucuronsäure dadurch trennen, daß man sie in essigsaurer Lösung mit Bleizucker fällt, während Glucuronsäure erst durch den basischen Bleiessig niedergeschlagen wird. Die dunkle Säure kann

¹⁾ Die Reaktion tritt am besten ein, wenn man die Abscheidung der Säuren nicht mit Natronlauge, sondern mit Ammoniak wie folgt vornimmt: Die feingepulverte Kohle wird mit 1%igem Ammoniak eine Zeitlang im Wasserbade erwärmt, dann dampft man in einer Schale zur Trockne, bis der Ammoniakgeruch völlig verschwunden ist, nimmt mit wenig Wasser auf, filtriert, säuert mit verd. Salzsäure an, filtriert nochmals und verwendet das so erhaltene Filtrat.

man künstlich aus Glucuronsäure herstellen, indem man eine wäßrige Glucuronsäurelösung in Gegenwart von Alkali auf Watte verteilt und unter einer Glasglocke Sauerstoff einwirken läßt. Mithin ist die dunkle Säure ein Oxydationsprodukt der Glucuronsäure. Beide Säuren sind in den Kohlen nicht frei vorhanden, liegen vielmehr wasserunlöslich in Form gepaarter Glucuronsäuren vor.

Die Huminketone kondensieren sich mit Phenylhydrazin und Semicarbazidchlorhydrat, sie werden durch schmelzendes Kali unter Bildung von Huminsäuren zerlegt und spalten beim Erhitzen Kohlenoxyd ab.

Der Preußischen Geologischen Landesanstalt sei auch an dieser Stelle für Überlassung der hauptsächlichsten Kohlentypen verbindlich gedankt.

[A. 17.]

Neue Verfahren zur elektrolytischen Zinkausbringung aus kupferreichen und kupferarmen Kiesabbränden¹⁾.

Von Prof. Dr. H. PAWECK und Dr. techn. H. WENZL.

Institut für technische Elektrochemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingeg. 21. Dezember 1926.)

Die vorliegende Arbeit behandelt die Zinkgewinnung aus Kiesabbränden durch Laugung und Elektrolyse. Verfahren hierfür haben sich je nach der Beschaffenheit der Kiese für die Kupfer- oder Zinkmetallausbringung oder für beide entwickelt. Für die Gewinnung von Zink daraus sind spezielle Verfahren schon in großer Zahl, namentlich auf nassem Wege, ausgearbeitet worden. Unter diesen hebt sich eine besondere Gruppe, die der Sulfitverfahren, hervor. Von diesen erweckt das Kellner'sche (östr. Pat. 5484 (1901)) insofern ein besonderes Interesse, als es dem Sonderzwecke dienen sollte, im Anschluß an Cellulosefabriken einerseits für die Cellulosebleiche Chlor, andererseits für die Wirtschaftlichkeit dieses Betriebes sowohl Zinkmetall als auch Glaubersalz zu liefern, bei gleichzeitiger Verwertung der in den Cellulosefabriken abfallenden Schwefeldioxydgase. Es liegt somit eine glückliche Kombination von einzelnen Phasen im Kreisprozeß und eine gewinnbringende Verwertung von Abfallstoffen vor. Immerhin weist dieses Kellner-Verfahren neben seinen Vorzügen Schwierigkeiten auf, so daß es sich lohnte, hierfür eine praktische Lösung zu finden. Das Kellner-Verfahren ist nämlich nur dann anwendbar, wenn das Ausgangsmaterial, nämlich die Kiesabbrände, keine oder minimale Mengen von Kupfer enthalten, wovon Kellner keine Kenntnis haben konnte, da er nur mit fast kupferfreiem Ausgangsmaterial arbeitete. Beim Kellner-Verfahren besteht übrigens auch die Schwierigkeit in der Oxydation des als Zwischenprodukt sich ergebenden Zinkmonosulfits, die zu umgehen auch Gegenstand vorliegender Arbeit war. Dies führte schließlich zu einem neuen Verfahren für die Verarbeitung von Kiesabbränden aller Art mittels schwefliger Säure und Elektrolyse, auch bei Gegenwart erheblicher Kupfermengen.

Für derlei metallurgische Zwecke der Zinkausbringung liegen schon frühzeitig die verschiedensten Vorschläge vor, welche bis in das Jahr 1780 zurückreichen (M. Sanderson, engl. Pat. 1243). Es soll auf die historische Entwicklung all dieser Verfahren nicht eingegangen werden; speziell die Sulfitverfahren gelangten verhältnismäßig spät in der Metallurgie zur Anwendung. So haben erst 1852 Taylor und Philipps (Engl. Pat. 1069) abgeröstete Erze mit schwefliger Säure aus-

gelaugt. Es soll auch hier nicht die ganze Reihe diesbezüglicher Verfahren angeführt werden, da mit Ausnahme von drei Methoden auf die Zuhilfenahme des elektrischen Stromes verzichtet wird. Die Anwendung der Elektrolyse findet sich bei L'Etrange im engl. Pat. 3211 (1881) vor, nach welchem die Bisulfitleuge, durch Auslaugen der gerösteten Kiese mit den erhaltenen Röstgasen gewonnen, direkt elektrolysiert wird. Im Jahre 1890 haben Lange und Kosmann im D. R. P. 57 761 ein Verfahren angegeben, nach welchem die Gewinnung von Zink aus Abbränden mittels schwefliger Säure bis zur Elektrolyse vollständig durchgeführt erscheint. Der bei der Elektrolyse an der Anode auftretende Sauerstoff dient dabei für die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure. Laugung und Elektrolyse geschehen in einem und demselben Apparat. Wie ersichtlich, wird in beiden genannten Verfahren die beim Prozeß erhaltene Zinkbisulfitleuge direkt elektrolysiert. Hierzu sei bemerkt, daß eine direkte Elektrolyse von Zinkbisulfitleösungen zu keinem praktischen Ergebnis führt (wie sich auch V. Engelhardt „Metall u. Erz“ X. N. F. I. 1912/13 H. 2, S. 72 abfällig äußert), da hier höhere Spannungen und kathodische Reduktionserscheinungen wie bei der Kupfersulfitelektrolyse auftreten; die nach der Zinkfällung zurückbleibende, noch zinkhaltige Sulfatsulfitleuge müßte weggeworfen werden, falls man bei der neuerlichen Auslaugung auf reine Sulfitlelösung hinarbeiten wollte. Würde man die bei der Elektrolyse zurückbleibende Endlauge zur Auslaugung jedoch weiterbenützen und im Kreislauf andauernd verwenden, so käme man schließlich ohnehin zu einer Zinksulfatlauge, so daß eigentlich das Sulfitverfahren dadurch illusorisch wäre. Dieser Übelstand macht sich auch bei dem jetzt zu besprechenden Kellner-Sulfitverfahren geltend, abgesehen davon, daß, wie bereits eingangs erwähnt, dieses Verfahren nur für äußerst kupferarme Kiesabbrände anwendbar ist. Endlich besteht auch der Nachteil, daß in der Prozeßphase der Umwandlung des gefällten Bisulfits in Sulfat die hier durchzuführende Oxydation nicht einfach möglich ist. Das Prinzip des ganzen Kellner-Prozesses ist aus dem östr. Pat. 5484, Kl. 40, vom 10. 10. 1901 zu entnehmen. H. Paweck hat, als damaliger Chefchemiker beim Dr. C. Kellner-Syndikat in Wien, die experimentellen Unterlagen dazu geschaffen und ist in der Lage, Daten und ein-

¹⁾ Aus einer Dissertationsarbeit.

gehendere Mitteilungen als in der Patentschrift geben zu können, was als Ausgangspunkt vorliegender Arbeit zwecks Vervollkommnung und zur Ermittlung eines neuen Verfahrens diente.

Experimenteller Teil.

Das Kellner-Verfahren war für eine große Zellstofffabrik in Deutschland bestimmt, in welcher Meggener Kiese für die Herstellung der für den Celluloseprozeß erforderlichen Calciumbisulfitlösung verwendet wurden. Diese Kiese enthielten 11–13% Zink. Kellner stellte sich die Aufgabe, das im abfallenden Kiesabbrand enthaltene Zink mittels Anwendung des in der Fabrik zur Verfügung stehenden Schwefeldioxydgases auszulaugen und durch Kombination mehrerer Prozesse, gleichzeitig mit Benutzung von Kochsalz, Chlor zur Cellulosebleiche, Zink als Reinmetall, Natriumsulfat für Glasfabriken und verhüttungsfähiges Eisenerz als Endprodukte zu gewinnen. Das Verfahren gliedert sich in sechs Phasen.

1. Auslaugung der fein gemahlene Kiesabbrände, welche in einem geeigneten, abgedichteten Apparat mit Schwefeldioxydgas unter gründlicher Rührung behandelt werden; dabei wird das Zink neben Kupfer und Eisen als Bisulfit gelöst.
2. Die vom Rückstande unter Luftabschluß abgezogene klare, zinkhaltige Lauge wird unter Luftabschluß gekocht, wobei Zinkmonosulfit ausfällt und die schweflige Säure im Kreislauf zur Auslaugung frischer Abbrände verwendet wird.
3. Das Zinkmonosulfit wird durch Filtration bei Luftabschluß von der Mutterlauge getrennt, letztere wieder zur frischen Laugung benützt. Der Rückstand wird im geeigneten Apparat energisch mit atmosphärischer Luft behandelt oder auf Hürden ausgebreitet oder im Wasser mit geringen Mengen Schwefelsäure aufgenommen, und Luft durchgeblasen, so daß das Zinkmonosulfit zu Sulfat oxydiert wird.
4. Aus der erhaltenen Zinksulfatlösung wird das als Verunreinigung enthaltene Eisen durch Chlorkalk und Zinkoxyd entfernt.
5. Die gereinigte Lösung wird entsprechend mit Natriumchlorid versetzt, und nach dem Eindampfen Glaubersalz in der Kälte zur Kristallisation gebracht; eventuell mitgerissenes Zinksulfat kann mittels heißer Natriumcarbonatlösung aus dem in wenig Wasser gelösten Salze entfernt werden.
6. Elektrolyse der gewonnenen Chlorzinklauge und dadurch Gewinnung von Zinkreinmetall und Chlor als Endprodukte. Die disponible schweflige Säure bleibt im Kreislauf; nur der Teil der im Zinkmonosulfit vorhandenen schwefligen Säure geht verloren.

Durch dieses Verfahren wird die chlorierende Röstung des Kiesabbrandes umgangen; ebenso auch die damals noch unwirtschaftliche Zinksulfatelektrolyse, da Kellner das Elektrolytchlor als Hauptprodukt zur Cellulosebleiche benötigte und daher die Zinkchloridelektrolyse zur Anwendung bringen mußte. Die ökonomische Ausgestaltung der Zinksulfatelektrolyse hat erst später unter anderen auch Paweck auf seine Art mittels seines Ziegeltondiaphragmas gelöst.

Nach einem der Laugungsversuche Kellners ergibt sich bezüglich der maximalen Ausbringung von Zink, daß von 0,4 kg Abbrand mit einem Gehalt von 13,61% Zink bei dreimaliger aufeinanderfolgender Behandlung mit je 3 kg frischen Wassers vom Zinkgehalt des Ausgangsmaterials zuerst 71,9% dann 21% und schließlich 5% extrahiert wurden. Einer der Ankonzen-

trierungsversuche ergab bei sechsmaliger Verwendung frischer Abbrände für ein und dieselbe Lauge eine Endzinkkonzentration von 180 g Zink, wobei beim Absaugen vom Rückstand Zinkmonosulfit beträchtlich ausfiel. Da

Kupfer nur in Spuren vorhanden war, handelte es sich praktisch darum, die Trennung von Zink und Eisen in einfacher Weise durchzuführen. Verschiedene Methoden zeigten kein befriedigendes Ergebnis. Daher arbeitete Paweck damals die Methode der Fällung von Zinkmonosulfit in luftfreiem, gasverdünntem Raume aus (die jetzt erst hier veröffentlicht wird). Bei Nichteinhaltung dieser Bedingung fällt immer Eisen in Form basischer Salze mit.

Die Durchführung dieser Fällungsmethode und die entsprechende Apparatur seien im nachfolgenden gekennzeichnet:

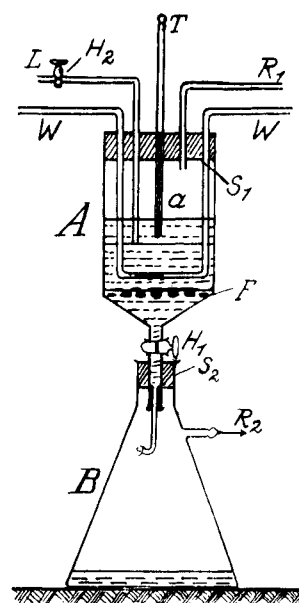


Abb. 1.

Die bei der Auslaugung erhaltene, unter Luftabschluß filtrierte Bisulfitlösung wird durch L (Abb. 1, S. 1107) beim geschlossenen Hahn H_1 in den bereits vorher mit Schwefeldioxydgas gefüllten Raum a gebracht. Der Apparat A besteht aus einem cylindrischen Gefäß, das unten trichterförmig ausgebildet ist. Knapp oberhalb des Trichters ist ein Siebboden angebracht und darüber Filterpapier eventuell in mehreren Lagen oder ein Filtertuch gelegt. Ein Kautschukstopfen S_1 , als oberer Verschluss, ist mit 5 Öffnungen versehen. Eine dient für den Laugenzufluß L, eine für die Gaszu- oder -abfuhr R, zwei für das Heizrohr W und eine für das Thermometer T. Der mit Hahn H_1 versperre Trichter ist auf die Saugflasche B mittels des Kautschukstopfens S_2 aufgesetzt. Bei R_2 kann angesaugt werden. Die Apparatur A und B wurde mit Schwefeldioxydgas gefüllt, hierauf die Lauge durch L nach A gesaugt oder gedrückt. H_1 ist geschlossen. Durch Erhitzen mittels Wasserdampfes durch das Heizrohr W wurde, unter gleichzeitigem Absaugen des entweichenden Schwefeldioxydgases bei R_1 , Zinkmonosulfit und Gips gefällt, während Eisen (Ferro-) vollständig in Lösung blieb. Durch darauffolgendes Saugen bei R_2 bei geöffnetem Hahn H_1 gelangte die eisenhaltige Mutterlauge in die Saugflasche B und konnte wieder zur neuerlichen Laugung frischer Kiesabbrände nach dem geschilderten Gegenstromprinzip verwendet werden, während das Zinkmonosulfit nach dem Abdecken als reines, weißes, kristallinisches Pulver zurückblieb. Das Zinksulfit wurde in Sulfat verwandelt, dann mit Natriumchlorid in der Kälte versetzt und bei -6 bis -10°C , je nach der Konzentration der Lösung, zinkfreies Glaubersalz auskristallisiert erhalten und aus der reinen Mutterlauge das Zink elektrolytisch gewonnen.

Paweck hat diesen letzteren komplizierten Teilprozeß noch dahin vereinfacht, daß das entsprechende Zinksulfat-Natriumchlorid-Gemisch direkt der Elektrolyse unterworfen wurde, wobei Natriumsulfat auskristallisierte und sich die reinen Elektrolysenprodukte, Chlor und Zink, ergaben, welcher Vorgang aber in der Patentschrift nicht erscheint. Im Patent ist die Überführung des Zinksulfits in Sulfat in dreierlei Weise ausgeführt. Einmal kann die Oxydation durch Leiten eines Luftstromes durch die Bisulfitlauge erfolgen oder das Monosulfit in geeigneten Apparaten mit Luft oder im Wasser unter geringem Zusatz von Schwefelsäure und Luftstrom oxydiert werden; schließlich ist auch mittels Luft durch Ausbreiten auf Hürden die Oxydation des Monosulfits auf langsamen Wege erreichbar. Paweck

hat gefunden, daß 18 g Zinkoxyd in Form von Bisulfit durch den Luftstrom erst nach 27 bis 30 Stunden in Sulfat verwandelt werden. Aus diesen Angaben ist zu ersehen, daß die Oxydation des Zinkbisulfits bzw. Zinkmonosulfits in Sulfat nach einer der genannten Methoden keine leichte, wohl aber eine langwierige und unwirtschaftliche ist und daher einer Vervollkommenung bedarf.

Hier setzte unsere gegenwärtige Arbeit ein. Während das Kellner-Verfahren vornehmlich den Zweck verfolgte, elektrolytisch Chlor für die Cellulosebleiche zu erhalten und dabei allerdings als wertvolles Nebenprodukt insbesondere das Zink aus den Kiesabbränden zu gewinnen, gleichzeitig mit wertvollem Abfall an Glaubersalz, verfolgten wir den Zweck, von der Kellner-Methode ausgehend, dieselbe speziell für die elektrometallurgische Zinkgewinnung aus Kiesabbränden aller Art zu verwerten und von der Chlorproduktion ganz abzusehen. Zunächst fand nochmals eine Orientierung bezüglich der Oxydation von Zinkmonosulfit mittels Luft statt. Versuche in dieser Richtung zeigten, daß erst nach 16 Stunden 140 g Zinkmonosulfit, in einem hohen Standglas in Wasser suspendiert und energisch mit Luft (480 Liter pro Stunde) behandelt, zu Zinksulfat oxydiert waren. Ein Säurezusatz begünstigte die Oxydation. Von dieser weniger befriedigenden Oxydationsmethode wurde Abstand genommen, indem es gelang, auf kurzem und einfachem Wege Monosulfit in Sulfat umzusetzen, wie es dem Zwecke für die elektrolytische Metallgewinnung am besten entspricht. Die Methode besteht darin, Monosulfit mittels der stöchiometrischen Menge an Schwefelsäure direkt in Sulfat zu verwandeln, was leicht vonstatten geht. Die Schwefelsäure hierzu wird aus dem Kreisprozeß der nachfolgenden Zinksulfatelektrolyse im Diaphragmenapparat nach Paweck anodisch gewonnen.

Je nach der Konzentration der elektrolytisch zurückgewonnenen Schwefelsäure wird das Monosulfit in entsprechenden Zeiten in Lösung gebracht, und zwar lösen sich 1,46 g Zinksulfit, kristallisiert, trocken in

10%iger Schwefelsäure nach mehrmal. Umschütteln innerh. 2 Min.	
5%iger	5 "
2%iger	8 "
1.25%iger	60 "

wobei nicht alles freiwerdende Schwefeldioxyd ganz entweicht. Da, wie gezeigt werden wird, bei der geeigneten Prozeßführung der Zinksulfat-Elektrolyse anodisch eine 10%ige Schwefelsäure gewonnen wird, so ergeben sich im vorliegenden Falle für die Sulfatgewinnung günstige Verhältnisse. Gefälltes Monosulfit wird am besten noch im feuchten Zustande mit der Schwefelsäure in Sulfat verwandelt. Jedenfalls soll es keine Trocknung über 40° erfahren, denn es verwandelt sich sonst die leicht lösliche Form in eine schwer lösliche; beispielsweise konnte ein bei 110° C 4 Stunden lang getrocknetes Monosulfit selbst mit konzentrierter Schwefelsäure nicht in geraumer Zeit aufgeschlossen werden. Somit stellt sich im Prinzip unser neues Verfahren für die elektrometallurgische Zinkgewinnung, und zwar als Kreisprozeß, folgendermaßen dar:

1. Auslaugung des Kiesabbrandes mit schwefliger Säure;
2. Abscheidung des Monosulfits bei Luftabschluß und Erwärmung;
3. Umsetzung des Monosulfits mit der stöchiometrischen Menge 10%iger Schwefelsäure in der Wärme. Das entweichende Schwefeldioxydgas wird wieder zur Laugung benutzt;

4. Elektrolyse der Zinksulfatlösung im Diaphragmenapparat nach Paweck und neuerliche Verwendung der anodisch gewonnenen Schwefelsäure zur Umwandlung des Monosulfits in frischen Zinksulfatelektrolyten.

Auf diese Weise wurden Kiesabbrände der Witkowitz Eisenwerke verarbeitet. Es stellte sich heraus, daß sowohl das Kellner-Verfahren als auch das eben geschilderte nur dann zum Erfolg führt, sobald ein kupferfreier oder ein äußerst kupferarmer Kiesabbrand vorliegt. Es bestand daher eine weitere Aufgabe darin, ein Verfahren mit Zugrundelegung der Schwefligsäure-Laugerei und elektrometallurgischer Zinkausbringung auch für kupferhaltige Abbrände zu finden, was auch gelang. Es soll nun zuerst die Arbeitsweise bei der Aufarbeitung stark kupferhaltiger und dann kupferarmer oder kupferfreier Kiesabbrände erläutert werden.

Als Kiesabbrände standen von den Witkowitz Eisenwerken 3 Muster zur Verfügung, deren Metallgehalt aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

	I	II	III
Cu	1,30 ^{0/100}	0,496 ^{0/100}	0,069 ^{0/100}
Zn	1,42 ^{0/100}	2,174 ^{0/100}	10,59 ^{0/100}
Fe ₂ O ₃	83,52 ^{0/100}	83,61 ^{0/100}	73,88 ^{0/100}
Unlöslich. — PbSO ₄	7,85 ^{0/100}	3,55 ^{0/100}	9,67 ^{0/100}

I.

Aufarbeitung von kupferhaltigen Kiesabbränden.

Um ein Bild über die Laugung zu erhalten, wurden Serien von Laugungsversuchen durchgeführt, und zwar so, daß in einem Falle eine Anreicherung im Gegenstromprinzip stattfand, indem die Lauge bei folgender Laugung mit frischem Abbrand und Schwefeldioxyd in Berührung kam, im anderen Falle der Abbrand von der Lauge getrennt, mit frischem Wasser und Schwefeldioxyd behandelt, also totgelaugt wurde. Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß bei der ersten Laugungsart der Kupfer- und Zinkgehalt bei jeder weiteren Laugung den beiden Metallgehalten proportional in der Lösung ansteigt, während die Aufnahme von Eisen abnimmt. Eine stärkere Rührung oder eine größere Zufuhr von Schwefeldioxydgas in die Lösung hatten keinen erheblichen Einfluß auf die Erhöhung der Zinkausbeute. Hingegen ist die Korngröße des Materials maßgebend.

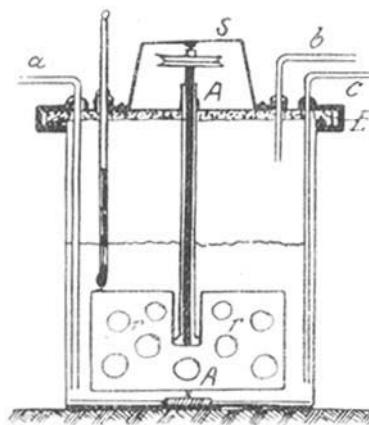


Abb. 2.

In einem Auslaugegefäß, Abb. 2, von 10 Liter Fassungsraum wurden immer je 2 kg eines fein gepulverten Kiesabbrandes, welcher durch ein Drahtsieb von 144 oder 324 Maschen pro Quadratcentimeter gesiebt wurde, eingetragen. Der Verschluss dieses Gefäßes bestand aus einem Eisedeckel E, der auf seiner Unterseite mit einem Betonfutter ausgestattet war und mittels Eisenklammern an den Randwulst des Glasgefäßes gepreßt und außerdem mit Asphaltgoudron abgedichtet war. In dem Deckel waren die Gaszuführung a, die Gasableitung b, sowie ein Rohrc zur Entnahme der fertigen Lauge nach Absetzen des Laugungsrückstandes. In der Mitte des Deckels befand sich das Lager für den Rührer r, der aus einem perforierten Rührflügel samt Antriebsstiel aus Hartgummi oder Schiefer und einer Antriebsscheibe bestand. Zur Führung des Stieles diente ein im Deckel fest montiertes Glasrohr. Das untere Glasrohr tauchte behufs Gasabsperzung bis unter den Flüssigkeitsspiegel, das Gestell S

diente zur oberen Fixierung der Achse, während am Gefäßboden eine Hartgummiegegenlagerung angebracht war. Die Rührgeschwindigkeit war zwischen 40 und 180 Umdrehungen pro Minute regelbar. Ebenso konnte die Zuströmungsgeschwindigkeit des Schwefeldioxydgases aus einer Bombe mittels eines Reduzierventils entsprechend geändert werden. Es würde zu weit führen, die vorgenommenen umfangreichen Laugungsversuche aller drei Witkowitz Abbrandsorten mit den gewonnenen Tabellen und Kurven hier anzugeben, da sich das eigentliche Interesse auf die Neuheit der ausgearbeiteten Verfahren richtet.

Da die bisherigen bekannten, einschlägigen Verfahren für die Kupfer-Zink-Trennung bei vorliegenden Bisulfitlaugen technisch oder ökonomisch nicht befriedigten und auch das Kellner-Verfahren hierzu nicht geeignet war, so mußte ein anderer gangbarer Weg gesucht werden. Sechs Jahre nach Kellner findet sich im engl. Pat. 22 534 (1906) von Sulman die Angabe, daß aus einer reinen Zinkbisulfitlösung durch Behandlung mit Luft bei gewöhnlicher Temperatur Zinkmonosulfit ausfällt. Da auch eine Kupferzementation erwähnt wird, liegt offenbar eine Kupfer-Zink-Trennung vor. Sie wurde von uns überprüft, und es ergab sich als Befund, daß nur dann das Zinkmonosulfit kupferfrei ausfällt, wenn der Kupfergehalt der Lauge maximal 0,3% Kupfer, und die Zinkkonzentration den Minimalwert von rund 1,6% besitzt. Um das Verfahren näher kennenzulernen, wurden zunächst reine Zinkbisulfitlösungen verwendet; die Ergebnisse hierüber sind aus folgender Tabelle II und Kurve Abb. 3 ersichtlich.

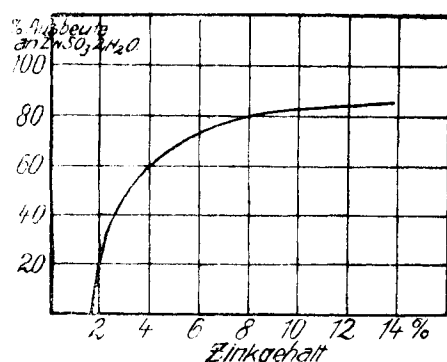


Abb. 3.

Tabelle II.

Lösg. I	enthält	8,52 g Zn als Bisulfit in 100 ccm	= 8,32%	Ausbeute in 100 ccm	Rest Zn
II	4,16 g Zn	" " 100 "	= 4,16%	79,96%	1,6670
III	2,08 g Zn	" " 100 "	= 2,08%	69,26%	1,527
IV	1,66 g Zn	" " 100 "	= 1,66%	28,06%	1,600
V	1,04 g Zn	" " 100 "	= 1,04%	1,00%	1,6446
VI	0,46 g Zn	" " 100 "	= 0,46%	0,00%	1,040
				82,59%	1,647

Man sieht deutlich, wie beim Durchleiten von Luft die Ausbeute mit steigender Konzentration von Zinkbisulfit rasch ansteigt und sich einem Wert von ungefähr 85% an gefälltem Zinkmonosulfit nähert. Bei abnehmender Konzentration ist die Fällung nur bis zu einer etwa 1,6%igen Zinklösung herab möglich (kritische Lösung).

Diese Ergebnisse könnten zu einem Trennungsverfahren führen, doch sind entsprechende Schwierigkeiten zu bedenken. Das Zinkmonosulfit ist nur dann gut fällbar, wenn eine entsprechende Konzentration vorhanden ist und nur dann mit hinreichender Ausbeute, wenn mindestens 6,5% Zink (gleich 75% Ausbeute) darin enthalten sind. Das aber bedingt zinkreiche Kiesabbrände und ein feingemahlenes Produkt; außerdem muß dem Zinkfällungsprozeß bei hohem Kupfergehalt eine Kupferfällung vorausgehen. Immerhin wurden mit diesem Verfahren noch weitere Trennungsversuche vorgenommen. Bei Behandlung der Lauge mit geringem

Kupfergehalt vom Abbrand II bei gewöhnlicher Temperatur wie oben angegeben mit Luft, trat die sofortige Oxydation des Ferrobisulfits zu Ferribisulfit ein, welches jedoch in Lösung verblieb, und ebenso hatte die geringe Menge Kupfer keinen störenden Einfluß, da es mit Zink nicht ausgefallen war. Die Lösung verfärbte sich im Laufe der Reaktion von Grün bis Tieftrotbraun, und es setzte sich weißes Zinkmonosulfit ab. Die Ausbeuten an Zink waren befriedigend, doch wurden die Zahlen Sulmans-London, nicht erreicht. Der ursprüngliche Gehalt einer zinkarmen Lauge war 2,84% Zink und die verbleibende Mutterlauge zeigte 1,13% Zink, das ist eine Ausbeute von bloß 16,18%. Eine andere aus frischen Kiesabbränden hergestellte zinkreichere Bisulfitlauge hatte den Gehalt von 5,21% Zink und ergab bei dem angewendeten Prozeß eine Ausbeute von 80,76% Zink.

Nachdem bei den obigen Versuchen das Kupfer als Ursache der Komplikation beim Fällen des Zinksulfit erkannt war und zu seiner Entfernung keine entsprechende technologische Methode bestand, blieb noch die Möglichkeit offen, eine teilweise Trennung von Zink und Kupfer mit Anwendung von Temperaturunterschieden zu bewirken. Bei einem qualitativen Vorversuch wurde gefunden, daß eine Kupferfällung als Kupfersulfid aus einer Bisulfitlösung in 2 Phasen geschieht und zwar bei 48 bis 55° C und dann bei 60 bis 75° C, ohne daß dabei Zinkmonosulfit anfällt. Nach dieser letzten partiellen Kupferfällung bleibt nur ein kleiner Teil von Kupfer als Sulfat in Lösung, welches leicht durch Zementation entfernt werden kann. Mag die Lauge beliebigen Zinkgehalt haben, so erfolgt immer zuerst die Kupfersulfidfällung. Ein Übergreifen beider Fällungen ist nicht vorgekommen. Das Eisen bleibt während des ganzen Prozesses als Ferro-Ion in Lösung, da eventuell entstandenes Ferri-Ion durch das entweichende Schwefeldioxydgas sofort wieder reduziert wird. Aus der vom restlichen Kupfer befreiten Lösung kann das Zink eisenfrei nahe der Siedehitze und bei Luftabschluß gefällt werden und zwar bei geringer Zinkkonzentration als Zinkhydroxyd und bei konzentrierteren Laugen (ungefähr von 1,6 bis 1,8% aufwärts) als Zinkmonosulfit. In beiden Fällen bleibt immerhin ein gewisser Prozentsatz an Zink in Lösung, die für weitere Auslaugung im Kreisprozeß Verwendung findet. Das Eisen fällt erst dann mit dem Zink, wenn die Lösung arm an Schwefeldioxyd geworden ist, so daß in der Siedehitze aus der Lösung kein Gas mehr frei wird, daher keine Reduktion des an freier Luft sich bildenden Ferri-Ion erfolgt und infolge Hydrolyse das Ferri-Ion in Form basischer Salze ausfällt.

Sind also stark kupferhaltige, nicht chlorierend geröstete Kiesabbrände vorhanden, so kann man diese nach dem früher geschilderten Kellner-Verfahren zwecks Gewinnung von Zink nicht behandeln, da eben nahe der Siedehitze das Zinkmonosulfit nicht kupferfrei ausfällt. Es ist also vorher eine Kupferabscheidung notwendig, wozu eben der gekennzeichnete aufgefunden einfache Gang dienen kann.

Unser Neuverfahren besteht nun in folgenden Operationen, wie sie sich im Kleinversuch ergeben haben: 160 ccm einer aus Kiesabbränden erhaltenen Bisulfitlauge wurden langsam erwärmt und öfters geschüttelt. Dabei wurde Luftzutritt vermieden, doch ist besonderer Luftabschluß hier nicht notwendig. Bei 48° C tritt eine Verfärbung der blaugrünen Lösung nach braun ein, bei 55° C wird die Lösung dunkel, und es bilden sich schwarze Flocken von Kupfersulfid, die sich als ziemlich schwer im geballten Zustand absetzen. Die Lösung klärt sich und zeigt eine rotviolette bis bläuliche Opaleszenz, die auf

sulfidischen Charakter hindeutet. Dann tritt bis 60° C keine weitere Fällung oder Veränderung der Lösung auf. Über 60° C hinaus setzt eine zweite Phase des Prozesses ein. Die Lösung trübt sich neuerdings, wird zunächst braun, und es fallen wieder die schwarzen Flocken aus. Diese Phase reicht bis 75° C und ist hier beendet. Den Niederschlag, der leicht filtrierbar war, ließ man absitzen. Gemäß der Analyse ergaben sich in 160 ccm ursprünglicher Lauge 0,4736 g Kupfer, im daraus erhaltenen Kupfersulfidniederschlag 0,2739 g Kupfer gleich 58,28% Kupfer vom Anfangsgehalt des Ausgangsmaterials. Ein weit besseres Resultat ergab sich bei einem Versuch mit rascher Erhitzung gleich auf 75° C mit Hinweglassung der fraktionierten Fällung. Das freiwerdende Schwefeldioxydgas zeigte hierbei eine stärkere Reduktionswirkung, und zwar gaben 158 ccm ursprünglicher Lauge mit einem Anfangsgehalt von 0,4647 g Kupfer als Kupferbisulfit einen Sulfidniederschlag mit 0,3146 g Kupfer, das sind 67,26% Kupfer, also um 9% mehr bei einer um die Hälfte höheren Erhitzungsgeschwindigkeit. Beim langsamen Erhitzen zerfällt das Bisulfit nach und nach in Monosulfit und Schwefeldioxyd. Dieses reduziert das in Lösung befindliche Kupfermonosulfit und Bisulfit zu Kupfersulfid und zum kleinen Teil zu Kupfersulfat; dabei bildet sich Schwefelsäure. Diese reagiert mit Kupferbisulfit oder -sulfit zu Kupfersulfat und Schwefeldioxyd neben Wasser. Bei raschem Erhitzen auf 75° C ist bei dieser Temperatur der Zerfall von Kupferbisulfit zu Monosulfit noch nicht soweit vorgeschritten. Infolgedessen wirkt das entstandene und das vom Anfang an gelöste Schwefeldioxydgas vornehmlich auf das Kupferbisulfit ein, so daß eine größere Menge Kupfersulfid durch Reduktion entsteht. Die dabei intermediär entstehende Schwefelsäure wirkt daher vornehmlich auf Kupferbisulfit ein, wobei doppelt soviel Schwefeldioxydgas frei wird, welches abermals seine Reduktionswirkung betätigt, so daß schließlich bei diesem rascher erfolgenden Prozeß mehr Kupfersulfid entsteht. Es ist also mit rascher Temperatursteigerung die Ausbeute an ausfällbarem Kupfer größer. Das Kupfersulfid wird unter Luftabschluß filtriert, damit die Oxydation des im Filtrat enthaltenen Eisens und ein Ausfällen von basischen Eisenoxysalzen vermieden wird.

Die in der Lösung in Form von Kupfersulfat verbliebene verhältnismäßig geringe Menge Kupfer wird mit Abfallzink auszementiert²⁾. Das dabei sich bildende Zinksulfat würde wohl bei dem genannten Kellner'schen Verfahren einen Verlust an Zink bedeuten, bei unserem Verfahren ist dies aber ganz gleichgültig, weil die Weiterbehandlung eine andere ist, wie später noch ausgeführt wird. Das ausgefällte Kupfer wird filtriert, die Lösung enthält nunmehr Ferromonosulfit, Ferrobisulfit, Zinkbisulfit und Zinksulfat. Das Eisen geht, wie erwähnt, leicht in die Ferristufe über, doch bewirkt das freiwerdende Schwefeldioxyd wieder die Reduktion zu Ferrosalz. Die Oxydation der Bisulfite von Eisen und Zink geschieht durch Zusatz von Chlorkalk und Einleiten eines starken Luftstromes in der Siedehitze durch etwa 6 Stunden. Gleichzeitiger Zusatz von hoch zinkoxydhaltigem Zinkstaub bringt Eisen als Ferrihydroxyd zur Fällung, während in der Lauge das ganze Zink als Zinksulfat zurückbleibt. Die heiße Lösung

²⁾ Interessant ist ein in Metall u. Erz 7, 176 [1927] beschriebenes Verfahren, bei welchem aus einer durch Erzauslaugung mittels Schwefelsäure erhaltenen Kupfersulfatlösung durch Behandlung mittels Schwefeldioxyd im Autoklaven bei einer Temperatur von 152° C und einem Druck von 7 Atm. bei dreistündiger Behandlung 57% metallisches Kupfer zur Ausfällung gelangen.

wird filtriert. Die eisenfreie Zinksulfatlösung enthält geringe Mengen von Chloriden, wie Calciumchlorid, Zinkchlorid, welche aber bei der weiteren Behandlung nicht hinderlich sind.

Ist ein höherer Eisengehalt als ungefähr 1% in der Ursprungslauge vorhanden, so ist es besser, nach festgestelltem Schwefeldioxyd-Gehalt der Lauge, durch die berechnete Menge an Schwefelsäure und Luftdurchleiten in der Kälte und nachheriges Erhitzen die schweflige Säure zu entfernen. Die notwendige Schwefelsäure erhält man durch den Anolyt, welcher bei der später zu besprechenden Zinkelektrolyse erhalten und, falls diese Menge nicht genügt, durch Zusatz von reiner Schwefelsäure ergänzt wird. Dadurch verringert sich auch die Menge an Oxydationsmittel, und der Chlorgehalt ist hier gleich Null. Dann wird das Eisen, wie oben beschrieben, gefällt. Die Menge an Zinkstaub richtet sich nach dem Gehalt an vorhandener freier Säure und dem Eisengehalt, welcher in manchen Fällen erheblich sein kann. Allerdings ist die Löslichkeit der im Kiesabbrand enthaltenen Eisenoxyside in der verdünnten schwefligen Säure bei der Laugung nicht so groß, um eine übermäßige Menge an Zinkstaub zur Fällung verwenden zu müssen. Im vorliegenden Falle, wo eine eisenreiche Lauge zur Verarbeitung gelangte, wurde durch die Verwendung von Zinkstaub zur Eisenfällung der Gehalt der Ursprungslauge an Zink von 1,85% auf 2,5% gesteigert.

Diese fertige, klare, farblose Zinksulfatlauge wurde nunmehr der Elektrolyse unterworfen. Hierbei kam das von H. Paweck ausgearbeitete elektrometallurgische Verfahren, ein besonderes Diaphragmenverfahren, zur Anwendung³⁾. Nach diesem Verfahren benötigt man aus wirtschaftlichen Gründen einen neutralen Katholyten von rund 10% Zink, und es ist beim Auslaugeprozeß im Gegenstromprinzip auf eine diesbezügliche Ankonzentrierung an Zink in der zu erhaltenden Lauge Rücksicht zu nehmen. Es findet in diesem Sinne auch bei der erwähnten Behandlung mit Luft und Chlorkalk oder mit Anolytschwefelsäure, welche sich nach beendeter Elek-

trolyse mit etwa 4% Zink und 10% Schwefelsäure ergibt, eine Erhöhung der Zinkkonzentration statt. Als Anfangsanolyten verwendet man die bei vorhergegangener Elektrolyse als Katholyt verwendete Lauge, welche etwa 4% Zink und 5% Schwefelsäure enthält. Als Elektrolysengefäß diente ein Trog mit eingebauten Ziegeltondiaphragmen nach Paweck⁴⁾.

Die Anordnung war entsprechend der nebenstehenden Abb. 4. Der

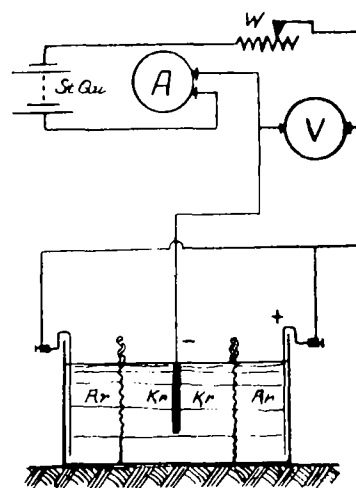


Abb. 4.

Der Trog ist durch 2 Diaphragmen in 3 Räume geteilt, von denen der mittlere der Kathodenraum, die beiden

³⁾ Ztschr. Elektrochem. 1921, S. 16–21.

⁴⁾ Eingehende Untersuchungen über dieses Diaphragma werden demnächst in einer besonderen Publikation mitgeteilt. Seit jeher bestand eine gewisse Abneigung gegen die bekannten Diaphragmen in der Metallurgie, und daher wurde ihre Anwendung womöglich gemieden. H. Paweck bemühte sich, die Mängel zu beseitigen, und fand ein direkt aus Rohstoff erzeugtes Diaphragma mit allen Vorzügen in technischer und ökonomischer Hinsicht. Insbesondere hat es sich bei der Zinkelektrolyse

äußeren die Anodenräume sind, wobei das Volumen der beiden Anodenräume zusammen gleich dem Volumen des Kathodenraumes entspricht. Blei dient als unlösliches Anodenmaterial, blankes Stahlblech als Kathode. Die Abdichtung der Diaphragmen im Trog erfolgt durch Asphaltgoudron.

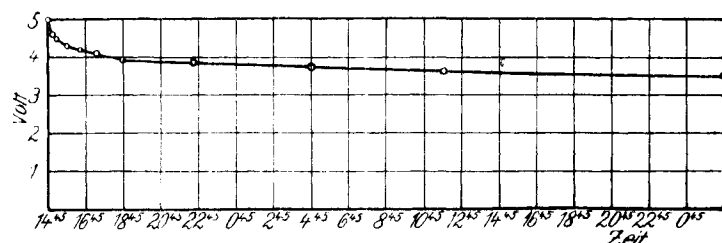


Abb. 5.

Das Ergebnis der Elektrolyse ist in beigegebener Tabelle III und Abb. 5 dargestellt, und Abb. 6 ist ein Bild einer Kathode elektrolytisch gefällten Zinks.

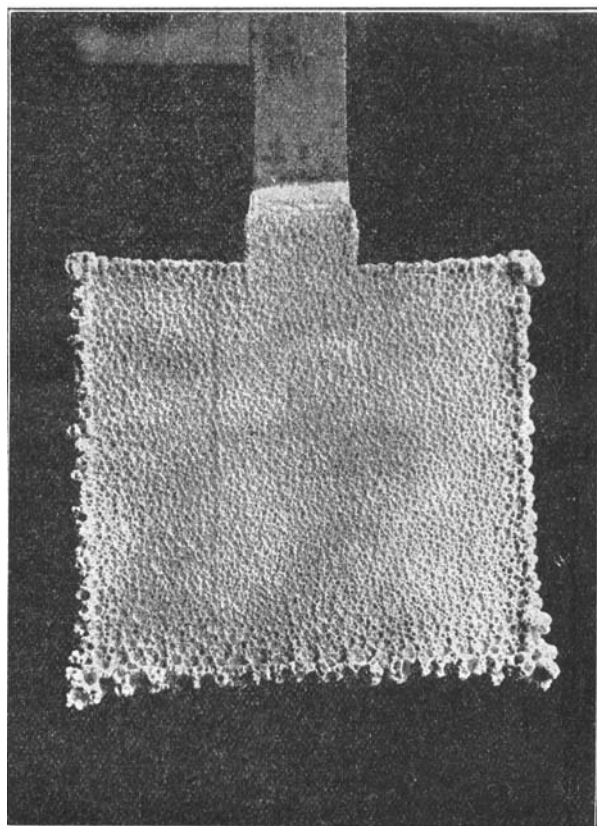


Abb. 6.

Tabelle III.

Zeit	Gesamte Stromstärke	Spannung
14,45	1,6	5,0
15,45	1,6	4,4
16,45	1,6	4,2
17,45	1,6	4,0
18,45	1,6	3,9
19,45	1,6	3,9
22,30	1,6	3,8

bewährt. Im hiesigen elektrochemischen Laboratorium wird es anstandslos seit zehn Jahren verwendet. Da gegenwärtig noch über die Verwendung des Diaphragmas auf anderen Gebieten gearbeitet wird, können erst demnächst Einzelheiten veröffentlicht werden. Für die Praxis ist ein besonderer Kathodendiaphragmentrog vorgesehen, bei welchem die Diaphragmenplatten wie Fensterscheiben, leicht auswechselbar, in Rahmen eingesetzt sind.

Zeit	Gesamte Stromstärke	Spannung
2,00	1,6	3,75
6,00	1,6	3,7
9,00	1,6	3,65
11,00	1,6	3,6
18,00	1,6	3,55
1,10	1,6	3,5
Stromdichte		157 A/qm
Dauer der Elektrolyse		34 St. 35 Min.
Verbrauchte Wattstunden:		
bei der Durchschnittsspannung des Versuches von 3,79 Volt		3,137 kWh/kg Zn
bei kontinuierlichem Betrieb wird die Spannung bei 3,5 Volt liegen und dabei werden		2,91 kWh/kg Zn verbraucht.
Temperatur des Bades		13° C
Ruhender Elektrolyt.		
Gewicht des Elektrolytzinks s. Kathodenblech		95,30 g
Gewicht des Kathodenbleches allein		28,78 g
Abgeschiedenes Zink (praktisch)		66,52 g
" " (theoretisch)		67,11 g
Daher eine Stromausbeute von		99,12%

Der Katholyt, das ist die von der Kieselbrandlaugerei stammende, oxydierte und von den Fremdbestandteilen gereinigte Lauge, hatte bei dem hier in Betracht kommenden Versuch zu Beginn der Elektrolyse einen Zinkgehalt von 10,88% und war neutral, am Ende der Elektrolyse 4,26% Zink und 6,25% freie Schwefelsäure. Der Anolyt hatte zu Beginn 4,23% Zink und 8,63% freie Schwefelsäure und am Ende 4,09% Zink und 12,07% freie Schwefelsäure. Praktisch wird als Anolyt immer der nach jeder Elektrolysenperiode zurückbleibende Katholyt verwendet und als Katholyt eine frische Charge, ungefähr 10%ige Zinksulfatlauge benützt. Der jeweils nach einer Elektrolysenperiode zurückbleibende Anolyt wird behufs Ausnützung anderweitig verwendet, nachdem für die Auslaugung der Kiesabbrände ein anderes Laugungsmittel, Schwefeldioxyd, verwendet wird. Der Anolyt dient daher vor allem zur Umwandlung der Bisulfite zu Sulfaten sowie zur Auslaugung oxydischer, zinkhaltiger Erze, beziehungsweise zur Aufarbeitung von Zinkstäuben, wodurch die Kiesabbrandverwertung noch rentabler sich gestaltet.

Die höhere Anfangsspannung bei der Elektrolyse von 5 Volt und das rasche Abfallen auf 4,2 Volt finden bloß bei der Inbetriebsetzung eines neuen Diaphragmas statt, indem darauf die oberflächliche dünne Glasur durch den elektrolytischen Prozeß erst zerstört werden muß und die neuen Diaphragmen sich erst mit dem Elektrolyt sättigen müssen. Für den Dauerbetrieb entfallen selbstverständlich diese Anfangswiderstände, die die Höhe der Spannung verursachen. Zum Vergleiche des eben beschriebenen Verfahrens diene folgende tabellarische Übersicht:

Tabelle IV.

Elektrometallurgische Zinkgewinnungsverfahren.

Verfahren	Badspannung Volt	Stromausbeute	Energiebedarf von kWh pro 1 kg Zn	
Engelhardt	3,8	80	4	⁵⁾
Anaconda Copper Mining Co.				
Great Falls	3,6—3,8	72—75	4	⁶⁾
Tainton (Bunker Hill & Sullivan)	3,6—3,9	90	3,52	⁶⁾
Laczynski	4	94	3,49	⁵⁾
Paweck	3,8—3,65	99,08	3,38	⁵⁾
Paweck-Wenzl	3,65—3,5	99,12	2,91—3,137	

⁵⁾ Ztschr. Elektrochem. 1921, Band 27, S. 18.

⁶⁾ Metall u. Erz 1926 XXII (XIII), S. 151.

II. Aufarbeitung zinkreicher, kupferarmer oder kupferfreier Kiesabbrände.

Ist im vorhergehenden eine Methode zur Zinkausbringung für zinkarme und kupferreiche Kiesabbrände geschildert worden, so wird nunmehr ein weiteres neues Verfahren für die Aufarbeitung zinkreicher, aber kupferarmer Kiesabbrände angegeben, wobei jedoch die Schwierigkeiten, die Kellner bei der Zinkmonosulfitoxydation hatte, vermieden sind. Sie werden dadurch behoben, daß das nach C. Kellner und H. Paweck gewonnene Zinkmonosulfit direkt mit der Schwefelsäure des bei einer Elektrolysenperiode gewonnenen Anolyten leicht in Sulfat verwandelt wird. Zur Durchführung dieses Verfahrens kamen Kiesabbrände zur Verarbeitung, die nur 0,069% Kupfer und 10,69% Zink (Muster 3) enthielten. Die Laugung wurde im oben beschriebenen Anlaugegefäß mit Schwefeldioxyd durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle V zusammengefaßt.

Tabelle V.			
Größerer Kiesabbrand (144-Maschen-Sieb)	Gehalt der Lauge an		Gefälltes Zink in Form von Monosulfit
	Kupfer	Zink	
	o/o	o/o	o/o
I. Lauge	0,0075	4,23	69,71
II. Lauge	0,01	7,11	84,00
Feinerer Kiesabbrand (324-Maschen-Sieb)			
I. Lauge	0,009	5,836	77,3
II. Lauge	0,016	9,06	89,58

Temperatur 18° C, Laugungsdauer 30 Stunden unter lebhafter Rührung.

Die zweite Laugung (II) wurde durch Aufbringung der Lauge I auf frischen Kiesabbrand erhalten. Wirtschaftliche Ausbeuten an Monosulfit werden in der Praxis durch die Auslaugung mittels des Gegenstromprinzips erreicht. Die bei der Fällung sich ergebende Mutterlauge wird für neuerliche Auslaugung verwendet, da sie noch ungefähr 0,84% Zink enthält. Auch hier zeigt sich die Abhängigkeit der Ausbeute an Zinkmonosulfit von der Konzentration der zu behandelnden Lauge. Die erhaltenen Bisulfitlaugen wurden nun in den Fällungsapparat nach Paweck, wie oben bereits beschrieben, gebracht (Abb. 1 und 7). Bei der Fällung ist rasche Erhitzung notwendig, damit das in reinem Zustand schön kristallisierende, schwere Zinkmonosulfit sich auch rasch absetzt und die Filtration günstig vonstatten geht. Das Abdecken zwecks Reinigung und Waschung des Niederschlages erfolgt mittels heißen, schwach schwefligsäurehaltigen Wassers. Die Analyse des erhaltenen Zinkmonosulfits ergibt einen Zinkgehalt von 35,85%, der

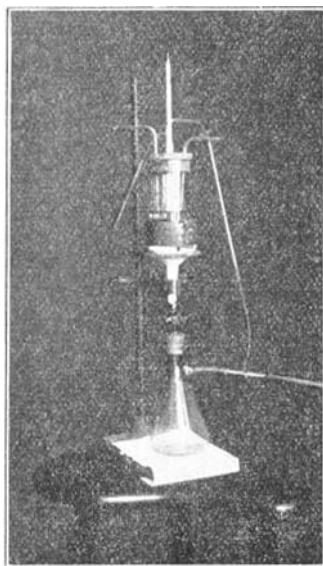


Abb. 7.

einem Zinkmonosulfit mit 2 aq entspricht, einem Befund, der sich durch Angaben in der Literatur bestätigt findet⁷⁾.

Der eben erhaltene Niederschlag wird behufs weiterer Aufarbeitung, wie bereits früher erwähnt, mit dem Anolyt von der Zinkelektrolyse, welcher 10 bis 12% freie Schwefelsäure enthält, in berechneter Menge versetzt, und zwar entsprechen 65,37 g Zink gleich 98,08 g freier Schwefelsäure. Der Niederschlag von Zinkmonosulfit setzt sich darin vollständig und leicht zu Sulfat um. Gleichzeitig wird die Lösung mit einem kräftigen Luftstrom behandelt und, wenn so die Beseitigung des Schwefeldioxydgases erfolgt ist, langsam, stufenweise zum Sieden erhitzt. Es ist vorteilhaft, bei ungefähr 50 bis 60° C längere Zeit zu verweilen und dann erst bei vollständiger Ablüftung des Schwefeldioxyds auf Siedetemperatur zu erhitzen. Das Schwefeldioxyd hat genügend Zeit, sich langsam aus der Lösung zu entfernen. Erhitzt man die Lösung ohne vorheriges Luftdurchleiten, so fällt in der Siedehitze ein feinpulveriges Zinkmonosulfit aus, das dieselben Eigenschaften zeigt (unlösliche Form) wie die bei höheren Temperaturen getrocknete Substanz. Dasselbe würde auch eintreten, wenn man von Anfang an das Zinkmonosulfit in der Siedehitze behandelt; es scheidet sich bald die unlösliche Form des Zinkmonosulfits aus. Die bei normaler Behandlung erhaltene Lösung von Zinksulfat ist neutral. Sollte die Lösung noch sauer sein, ist mit Zinkmonosulfit sogleich nachzusättigen und die schweflige Säure selbstverständlich wieder zu vertreiben. Allerdings wird die Lösung bei diesem Prozeß konzentriert. Sollte Salz ausfallen, so ergänzt man entsprechend das verdampfte Wasser, um die für die Elektrolyse notwendige Konzentration von minimal 10% Zink zu erhalten. Dieser hohe Zinkgehalt, womit gleichzeitig die Anwendung einer hohen Stromdichte gelingt, wie Paweck schon bei seinen früheren Arbeiten angibt, ist für eine hohe Stromausbeute und eine hohe Zinkausbringung aus der Lauge für die Elektrolyse erforderlich, welche Maßnahme seither in der Praxis anerkannt erscheint und z. B. in den neuesten Berichten über die Zinkdarstellung aus Erzen⁸⁾ besonders hervorgehoben wird.

Für den Behandlungsgang von der Monosulfitfällung bis zur Elektrolyse dient folgende Aufstellung: 100 g Zinksulfit ($\text{ZnSO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) mit 35,85% Zn benötigen 53,79 g freie Schwefelsäure, die in 445,6 ccm Anolyt enthalten und dessen gleichzeitiger Zinkgehalt 4,09% = 18,23 g Zink ist. Für die Elektrolyse ergibt sich aus der angewendeten Monosulfitmenge ein neutraler Katholyt mit 12,16% Zink. Die Durchführung der Elektrolyse ist dann dieselbe, wie bereits im Laufe dieser Abhandlung beschrieben wurde.

Es hat sich also gezeigt, daß die bekannten Sulfitverfahren nicht für alle Gattungen von Kiesabbränden Verwendung finden können, sondern daß der Kupfergehalt eine maßgebende Rolle spielt, technische Schwierigkeiten hervorruft und Modifikationen verlangt. Durch vorliegende Arbeit wurden nunmehr Verfahren aufgefunden, bei denen mit steter Bedachtnahme auf die Ökonomie das Ziel der Vereinfachung der technischen Durchführung und die zweckentsprechende Behandlung des Rohmaterials je nach seinem Kupfergehalt erreicht erscheint.

[A. 362.]

⁸⁾ Metall u. Erz 1926, S. 619/20.

⁷⁾ Gmelin IV, 1, S. 614.