

Noch schwieriger ist ein Vergleich für die Anlagekosten einer Säurefabrik nach beiden Verfahren, wenn man Gebäude und Grundfläche mitberücksichtigen will. Die Erstellungskosten einer Kontaktanlage im Vergleich zu einem Turnusystem liegen wohl auch heute noch zugunsten einer Turmanlage, besonders dann, wenn man sich mit der Herstellung von Schwefelsäure mit höchstens 75%  $H_2SO_4$  zufrieden gibt, die man nach dem Verfahren von *Gaillard* in ungefüllten Turmkamniern herzustellen vermag. Sehr groß sind jedoch die Unterschiede in den Anlagekosten einer Fabrik nach den beiden Verfahren nicht mehr.

Bei der Entscheidung, ob man an Stelle einer ausgedienten Kammeranlage eine Kontaktfabrik errichten soll, werden allgemeine Gesichtspunkte eine größere Rolle spielen als der geringere Anschaffungspreis für eine Kammeranlage. Eine Superphosphatfabrik wird vermutlich eine Turmanlage oder eine *Gaillard*-Anlage aufstellen, weil für die Super-

phosphatfabrikation die Qualität der Säure eine untergeordnete Rolle spielt. Ein Werk, das die Säure als solche im freien Markt abzusetzen hat, muß bestrebt sein, sowohl hinsichtlich der Reinheit als auch in der Konzentration die beste Qualität zu erzeugen, damit die Säure für alle Verwendungszwecke geeignet ist. In diesem Punkt ist das Kontaktverfahren dem Kammerverfahren überlegen, besonders wenn man die Frachtersparnis durch höhere Konzentration mit in den Kreis der Betrachtung zieht. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß wehrpolitisch die Kontaktanlage gegenüber der Kammeranlage Vorteile aufzuweisen hat. Es ist deshalb aus den verschiedensten Gründen zu erwarten, daß das Kontaktverfahren das alte Bleikammerverfahren auch weiterhin verdrängen wird und daß dessen Verbreitung sich im wesentlichen auf diejenigen Werke beschränken wird, die sich überwiegend mit der Superphosphatherstellung befassen.

[A. 77.]

## Versuche zur Gewinnung von Zink aus Gichtstaub von Eisenhochöfen<sup>1)</sup>.

Von Dr. OTTO JOHANNSEN.

Röchlingsche Eisen- und Stahlwerke A.-G., Völklingen a. d. Saar.

(Eingeg. 6. Juni 1936.)

Beim Hochofenbetrieb reichert sich das Zink mit den anderen flüchtigen Bestandteilen der Beschickung im Gichtstaub an, und zwar besonders in den leichtesten Fraktionen, deren feinste Teilchen ultramikroskopische Abmessungen haben<sup>2)</sup>. Dieser feine Staub wird erst in den Filteranlagen (Bethfilter oder elektrische Gasreinigung) ausgeflockt und abgeschieden.

Über das Verhalten des Zinks im Hochofenbetrieb gibt nachstehende Zinkbilanz der Hochöfen der Röchlingschen Eisen- und Stahlwerke in Völklingen/Saar (Monat Juni 1933) Auskunft:

Eingebracht mit der Beschickung .....	244 t Zink
Ausgebracht:	
41000 t Roheisen mit 0,15% Zn .....	62 t Zink
35000 t Hochofenschlacke mit 0,2% Zn.....	70 t Zink
400 t Filterstaub mit 28% Zn .....	112 t Zink
Summe	244 t Zink

Der Zinkgehalt des Roheisens ist hiernach fast ebenso hoch wie derjenige der Schlacke. Das Zink aus dem Roheisen beim Verblasen in der Thomasbirne zu gewinnen, ist theoretisch möglich, da das Zink im Konverter verbrennt, und zwar schon bei Beginn der Blasazeit. Dieses Verfahren käme aber erst dann in Frage, wenn das Problem des kontinuierlichen Verblasens gelöst wäre. Die Gewinnung des Zinks aus der Schlacke dürfte selbst dann unwirtschaftlich sein, wenn das Zink ein Nebenprodukt wäre. Für die Zinkgewinnung kommt somit nur der Filterstaub in Betracht, in dem das Zink am stärksten angereichert ist. Die Zinkgehalte des Filterstaubes der Völklinger Hochofen betragen durchschnittlich: 1932 34%, 1933 27%, 1934 18%, 1935 17%, 1936 (Jan.-April) 17%.

Während das Zink im Gichtstaub der oberschlesischen Hüttenwerke von dem hohen Zinkgehalt der dortigen Eisenerze herrührt, erklärt sich das ungleichmäßige Zinkvorkommen bei den Völklinger Hochöfen durch die Verhüttung wechselnder Mengen von eisenreichem Gichtstaub aus den Iothringer Hüttenwerken. Die Minette enthält 0,03- 0,04% Zink, das sich in dem schweren Gichtstaub der Minettehochöfen bis auf 0,3 - 0,4% Zink anreichert. Der Völklinger Filterstaub enthält das Zink also in zweimaliger Anreicherung.

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von stud. Jakob Willems.

<sup>2)</sup> Stahl u. Eisen 41, 1648 [1921] (nach einer Mitteilung von W. Spieth).

Der Filterstaub enthält etwa 10% wasserlösliche Chloride, und zwar neben etwas Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und Natriumchlorid größtenteils Kaliumchlorid. Die Chloride stören die weitere Verarbeitung des Filterstaubes und müssen durch Auslaugen mit heißem Wasser entfernt werden. Das Material läßt sich gut filtrieren, doch hält die Masse einen Teil des Chlors hartnäckig zurück, wie folgender Versuch zeigt:

200 g Filterstaub wurden 24 h mit  $\frac{1}{2}$  l Wasser unter Umrühren auf dem Wasserbad erhitzt. Der Rückstand wurde abgesaugt und 10 mal mit heißem dest. Wasser ausgewaschen. Da sich noch immer Chlor nachweisen ließ, wurde der Rückstand von neuem in  $\frac{1}{2}$  l Wasser aufgeschlämmt und 2 h auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde wieder abgesaugt und der Rückstand noch 4 mal ausgewaschen. Der Rückstand wurde nun mit verd. Schwefelsäure behandelt. Die Lösung enthielt 1,23 g Chlor entsprechend 0,62% Cl, bezogen auf das Ausgangsmaterial.

Der Gasfilterstaub enthält wechselnde Mengen organischer Bestandteile, und zwar größtenteils adsorbierte Mineralöle, die von der Verhüttung ölhaltiger Abfälle (Drehspäne u. dgl.) stammen. Es ist verständlich, daß bei der starken Verdünnung der Dämpfe im Hochofen auch schwer siedende Stoffe verdampfen. Im übrigen stellt der Gichtstaub eine durch Zink und mechanisch mitgerissene Teilchen der Beschickung verunreinigte Schlacke dar, die durch Verflüchtigung von Mineralbestandteilen unmittelbar vor den Windformen entstanden ist und sich von der normalen Hochofenschlacke durch den geringeren Kalk- und höheren Phosphorgehalt unterscheidet. Der Staub enthält das Zink größtenteils als Zinkoxyd, bei hohen Zinkgehalten kann aber auch bis zur Hälfte des Zinks in metallischem Zustand vorliegen<sup>3)</sup>.

Die Gewinnung des Zinks kann auf trocknem oder nassem Wege erfolgen. Während in Oberschlesien der zinkreiche Gichtstaub unmittelbar in der Zinkmuffel verarbeitet wird, ist das vorliegende Material für die direkte Verhüttung zu arm. Die Anreicherung durch das Wälzverfahren wäre möglich, nachdem man das Material in stückige Form gebracht hat. Trotzdem würde der Verstaubungsverlust beträchtlich sein.

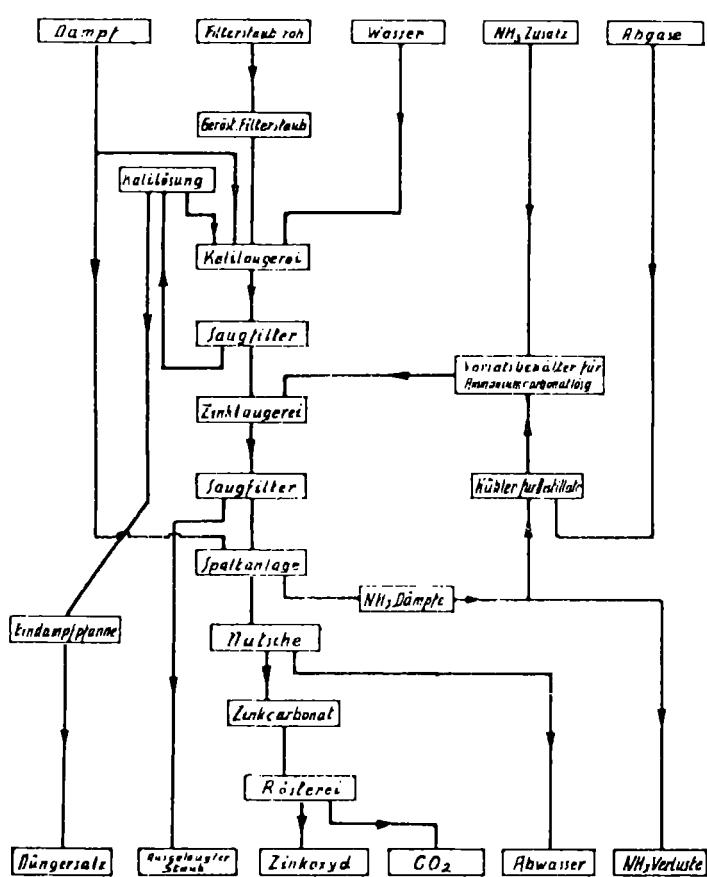
Für die Naßaufbereitung kommen verschiedene Verfahren in Frage. Beim Aufschluß mit verd. Schwefelsäure geht das Zink bis zu 90% in Lösung, doch wird dabei auch die Silicatmasse des Staubes angegriffen. Es scheidet sich Kieselsäure ab, Eisen und Tonerde gehen in Lösung, so

<sup>3)</sup> H. Eckstein, Stahl u. Eisen 50, 1270 [1930].

daß eine nachherige Oxydation der Lösung mit Braunstein und eine Fällung mit Kalk erforderlich sind. Nach Laboratoriumsversuchen muß mit einem Schwefelsäureverbrauch von 230% gegenüber dem theoretisch zur Zinkextraktion erforderlichen gerechnet werden.

Es ist vorgeschlagen worden, zur Extraktion von Zink eine Lösung von Salmiak zu verwenden. Das Verfahren dürfte für Betriebszwecke ungeeignet sein, wenn auch eine 28%ige Salmiaklösung sich als gutes Extraktionsmittel für Gasfilterstaub erwiesen hat. Aussichtsreich erscheint dagegen die Extraktion mit ammoniakalischer Ammoniumcarbonatlösung. Nach diesem Verfahren, das in den siebziger Jahren von Prof. Carl Schnabel

## Stammbaum für die Verarbeitung von Gichtstaub nach dem Schnabelverfahren.



ausgearbeitet und in Lautenthal/Harz und Hoboken angewendet worden ist<sup>4)</sup>, wird das zinkhaltige Gut bei gewöhnlicher Temperatur (besser bei 30–40°) mit einer ammoniakalischen Ammoniumcarbonatlösung behandelt; es bildet sich leichtlösliches Zinkammoniumcarbonat. Beim Erhitzen der Lösung spaltet sich dieses in basisches Zinkcarbonat, das sich in grobkristallinischer Form ausscheidet, und in Wasser, gasförmiges Ammoniak und Kohlensäure. Ammoniak und Kohlensäure werden aus den Dämpfen niedergeschlagen und von neuem zum Extrahieren verwendet, so daß das Ammoniak einen Kreislauf macht.

Zu den Versuchen wurde eine Lösung benutzt, die auf 1 l Wasser 224 g käufliches Ammoniumcarbonat, entsprechend 79 g NH<sub>3</sub>, sowie 47 g freies Ammoniak enthielt. Hierzu wurden 250 g zur Extraktion von 100 g 25–30%igem Gasfilterstaub verwendet. Nachdem 2 h gerührt worden war, enthielt die Lösung 85% des im Staub enthaltenen Zinks. Da anzunehmen war, daß das metallische Zink nicht in Lösung geht und der Ölgehalt des Staubes die Extraktion

<sup>4)</sup> Eine genaue Beschreibung findet sich in Schnabels Lehrbuch der Metallhüttenkunde, 2. Aufl. Bd. I, S. 713ff.

des Zinks behindert, wurde der Staub bei den späteren Versuchen durch Glühen bei schwacher Rotglut einer Oxydation unterworfen. Dieser Vorgang vollzieht sich i. allg. ohne künstliche Wärmezufuhr, nachdem der Staub von selbst oder durch Anzünden an einer Stelle in Brand geraten ist. Aus dem abgebrannten Staub ließen sich mit der Ammoniumcarbonatlösung 90% des vorhandenen Zinks ausziehen.

Das aus dem Carbonat durch Glühen erhaltene Zinkoxyd stellt wegen seiner Kompaktheit einen guten Rohstoff für die Zinkgewinnung in der Muffel dar, zumal es frei von Blei und Cadmium ist. Als Farbstoff ist es ungeeignet, da es keine Deckkraft hat. Auch ist es bei den Versuchen gewöhnlich eisenhaltig gewesen. Allerdings ergab gut abgebrannter Staub bisweilen ein fast rein weißes Zinkoxyd. Es wurde versucht, leichtes Zinkoxyd durch hydrolytische Spaltung der Lösung zu gewinnen, doch muß die Lösung wegen des hohen Gehaltes an freiem Ammoniak so stark verdünnt werden, daß dieses Verfahren für Betriebszwecke ungeeignet ist.

Es ist interessant, festzustellen, ob auch dieses nasse Verfahren, ähnlich der Elektrolyse, bei der Zinkgewinnung eine Rolle spielen kann.

Über die Betriebskosten der Zinkgewinnung läßt sich folgendes sagen:

Von den Kosten der Auslaugung der Chloride mit Wasser kann hier abgeschenken werden, da diese bei allen Verfahren erforderlich ist. Bei der Verarbeitung von monatlich 400 t, entsprechend täglich 16 t Filterstaub mit einem nutzbaren Zinkgehalt von 3,6 t, würden bei einem Ausbringen von 4,4% K<sub>2</sub>O täglich 700 kg K<sub>2</sub>O entfallen. Ein wesentlicher Gewinn ist hieraus nicht zu erzielen, doch würde der Erlös aus dem Kali die Verarbeitungskosten decken.

Nach den Versuchen sind bei einer Verarbeitung von 16 t/24 h Staub 40 m<sup>3</sup> ammoniakalische Ammoniumcarbonatlösung erforderlich. Die Behandlung dauert 2 h, während das in Hoboken verarbeitete Material 12 h extrahiert werden mußte. Das Abfiltrieren macht keine Schwierigkeit; nach Versuchen der Maschinenfabrik Imperial in Meißen ist zum Abfiltrieren ein Trommelfilter mit einer Filterfläche von 10 bis 12 m<sup>2</sup> erforderlich.

Die Ammoniak-Abtreibung (Spaltanlage) muß einschließlich 10 m<sup>3</sup> Waschwasser 50 m<sup>3</sup>/24 h verarbeiten.

### Berechnung des Dampfverbrauchs:

Erhitzen der Lauge um 100°:	50000 × 100	= 5000000 kcal
Verdampfen von $\frac{1}{10}$ der Lauge	$50000 \times 530$ 10	= 2650000 kcal
Austreiben von 6040 kg NH <sub>3</sub>		
(1 g Mol NH <sub>3</sub> = 8,8 kcal)	$6040 \times 1000 \times 8,8$ 17	3100000 kcal
		Summe 10750000 kcal

Diese Wärmemenge würde etwa 20 t/24 h Dampf entsprechen. Der Gesamtverbrauch an Dampf dürfte täglich 25 t betragen.

Zum Spalten des komplexen Zinkammoniumcarbonats und zum Abtreiben des Ammoniaks genügt nach den Laboratoriumsversuchen 1 h (in Hoboken 12 bis 15 h). Um Dampf zu sparen, würde es zweckmäßig sein, den in Hoboken benutzten Kochkessel durch eine Batterie von mehreren Kesseln zu ersetzen, durch die der Dampf im Gegenstrom zur Lösung hindurchgeführt wird. Die üblichen Ammoniakabtriebkolonnen sind für diesen Zweck nicht geeignet, da das ausfallende schwere Zinkcarbonat die Kolonnen verstopft.

Zum Abfiltrieren des Niederschlags genügt eine einfache Nutsche, die zweckmäßig kippbar ist. Das Carbonat müßte dann wie in Hoboken in einem kleinen Flammofen calciniert werden. Die Wiedergewinnung der Kohlensäure ist möglich, einfacher ist der Ersatz durch Einleiten schwefelfreier Abgase, die auf den Hochofenwerken in den Abgasen der Gasmaschinen und Winderhitzer in genügender Menge zur Verfügung stehen.

Die Ammoniakverluste sind durch Laboratoriumsversuche wie folgt festgestellt worden:

Ammoniakverluste je 100 g Zink:

Im ausgelaugten Filterstaub . . . . .	1,27 g NH <sub>3</sub>
im Zinkcarbonat . . . . .	0,15 g NH <sub>3</sub>
im Abwasser der Spaltanlage . . . . .	0,05 g NH <sub>3</sub>
Summe	1,47 g NH <sub>3</sub>

Bei einer Tageserzeugung von 3600 kg Zink gehen also  $1,47 \times 3600 = 53$  kg NH<sub>3</sub> verloren. Da es sich um Laboratoriumsversuche handelt, dürfte diese Zahl ein Höchstwert sein.

Die Ausgaben für Dampf und Ammoniak ergeben sich also wie folgt:

Je Tag	Je 1000 kg Zink
25 t/24 h Dampf zum Preise von 2,50 RM./t	62,50 RM.
55 kg/24 h NH <sub>3</sub> zum Preise von 0,50 RM./kg	27,50 RM.
Summe	90,00 RM. 25,00 RM.

Die sonstigen Betriebskosten der Anlage dürften mäßig sein, zumal nur mit einem geringen Materialverschleiß zu rechnen ist. Hiernach dürfte das einfache und elegante Verfahren von C. Schnabel bei der Verarbeitung von Abfällen, in denen das Zink als Oxyd in ungebundener Form vorliegt, den thermischen Verfahren gegenüber Vorteile bieten. [A. 75.]

## Zur Systematik der chemischen Elemente im Unterricht.

Von Dozent Dr. EGON WIBERG.

Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eintrag. 15. Juni 1936.)

Das Periodische System der Elemente ist ein unentbehrliches Hilfsmittel bei der systematischen Behandlung der Elemente im chemischen Unterricht. Von den zahllosen im Laufe der Jahrzehnte entwickelten Formen dieses Systems<sup>1)</sup> haben sich bis heute nur zwei eingürteln können: die sogenannte kurzperiodige und die sogenannte langperiodige Form. Beide weisen eine Reihe von Vorzügen, aber auch eine Reihe von Mängeln auf. Daher pflegen im Unterricht gewöhnlich beide Arten nebeneinander benutzt zu werden.

Die vorliegende Abhandlung befaßt sich mit der Frage, ob es nicht möglich ist, durch geeignete Verschmelzung der beiden Formen ihre Vorzüge zu vereinen und ihre Mängel zu beseitigen, ohne dabei die bewährte äußere Form des Mendelejeff-Meyerschen Systems aufzugeben. Sie bringt zugleich eine geeignete — seit mehreren Jahren im chemischen Hochschulunterricht bewährte — derartige kombinierte Form des Periodischen Systems der Elemente in Vorschlag.

Einer der Hauptmängel des kurzperiodigen Systems ist die Ineinanderschachtelung von Haupt- und Nebengruppen, die nicht nur zu einer gewissen Unübersichtlichkeit führt, sondern auch Verwandtschaften vortäuscht, die in Wirklichkeit nicht vorhanden oder mehr formaler Natur sind. So finden sich z. B. die unedlen Alkalimetalle mit den edlen Metallen Kupfer, Silber, Gold zu einer Gruppe zusammengefaßt; Mangan, Masurium, Rhenium stehen bei den chemisch ganz anders gearteten Halogenen; die Eisen- und Platinmetalle bilden mit den Edelgasen eine Gruppe für sich.

Das langperiodige System vermeidet diese Mängel und ist zweifellos weit übersichtlicher, verfällt aber dafür in das entgegengesetzte Extrem, viele Analogien zu leugnen, die zumindest formal bestehen. So kommt in ihm — um bei den eben angeführten Fällen zu bleiben — z. B. nicht zum Ausdruck, daß die Elemente der Kupfergruppe gleich den Alkalimetallen einwertig auftreten, daß die Übermangan säure und ihre Salze der Überchlorsäure und den Perchloraten an die Seite zu stellen sind, daß sich die Reaktionsträigkeit der Edelgase im edlen Charakter der Platinmetalle widerspiegelt; Analogien, die ja gerade zur Aufstellung des kurzperiodigen Systems führten. Alle Versuche, durch Querverbindungsstriche, verschiedene Farben, kompliziertere räumliche Darstellungen u. dgl. diese entfernten Verwandtschaften wiederzugeben, können nur als unvollkommenen Behelf angesehen werden.

Zur Ableitung der im folgenden zu beschreibenden Kombination von kurz- und langperiodigem System geht

man zweckmäßig von der langperiodigen Form aus (vgl. Abb. 1). Diese ordnet die Elemente in zwei Achterreihen und vier weiteren langen Perioden. Von den Elementen

Abb. 1.

Langperiodiges System der chemischen Elemente.

He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

Ar	K	Cn	Sc	Tl	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	X
X	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	Sg	Rn
Rn	87	Ra	Ac	Th	Pa	U	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

der letzteren sind ihrem chemischen Verhalten nach auf der linken Seite die Elemente Argon, Krypton, Xenon, Radon dem Helium und Neon der Achterreihen zuzuordnen, die Elemente Kalium, Rubidium, Cäsium dem Lithium und Natrium, die Elemente Calcium, Strontium, Barium, Radium dem Beryllium und Magnesium, die Elemente Scandium, Yttrium, Lanthan, Aktinium dem Bor und Aluminium und die Elemente Titan, Zirkon, Hafnium, Thor dem Kohlenstoff und Silicium; auf der rechten Seite schließen sich die Elemente Krypton, Xenon, Radon dem Neon und Argon an, die Elemente Brom, Jod dem Fluor und Chlor, die Elemente Selen, Tellur, Polonium dem Sauerstoff und Schwefel, die Elemente Arsen, Antimon, Wismut dem Stickstoff und Phosphor und die Elemente Germanium, Zinn, Blei wieder wie die vorhergenannte Titangruppe dem Kohlenstoff und Silicium. In der Mitte der langen Perioden verbleibt eine Reihe von — in Abb. 1 durch weniger fetten Druck gekennzeichneten — Elementen, die in ihren Eigenschaften einen stetigen Übergang von der Titan- zur Germaniumgruppe bilden. Zugehörige Elemente der beiden Achtergruppen fehlen hier. Diese Übergangselemente — die „Nebengruppen“ der kurzperiodigen Form — werden zweckmäßig aus dem langperiodigen System herausgenommen und zusammen mit den Elementen der Titan- und Germaniumgruppe, die ihren Eigenschaften nach sowohl Haupt- wie Übergangselemente sind, in einem besonderen „Nebensystem“ unterhalb des „Hauptsystems“ für sich angeordnet. In ähnlicher Weise verfährt man ja auch mit der Gruppe der Seltenen

Abb. 2.

Kurzperiodiges System der chemischen Elemente.

He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

Ar	K	Cn	Sc	Tl	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	X
X	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	Sg	Rn
Rn	87	Ra	Ac	Th	Pa	U	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1)</sup> Vgl. etwa „Types of graphic classifications of the elements. I. Introduction and Short Tables, II. Long Charts, III. Spiral, Helical, and Miscellaneous Charts“ von G. N. u. M. B. Quam, J. Chem. Educat. 11, 27, 217, 288 [1934].