

Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute

vom 2.—6. September 1954 in München

Aus dem Vortragsprogramm:

E. EBERIUS, Duisburg-Hamborn: Die Bestimmung des Zinkoxyds im Zink.

Das in Zinkhütten zu untersuchende Material weist sehr unterschiedliche Gehalte an Sauerstoff auf. Dementsprechend sind genaue Analysen mit einem einzigen Bestimmungsverfahren nicht zu erwarten. Da allgemein die bisher gebräuchlichen Analysenmethoden unbefriedigende Ergebnisse lieferten oder apparativ zu umständlich waren, sind zwei Verfahren ausgearbeitet worden, von denen das eine für Materialien mit relativ hohem Sauerstoff-Gehalt, wie Zinkstaub, und das andere für metallisches Zink mit Gehalten von Tausendstel Prozent Sauerstoff bestimmt ist. Zur Oxydbestimmung in Sauerstoff-reichen Stoffen, zu denen neben Zinkstaub auch Krähen und Aschen gehören, wird die Probe in einem wasserfreien Säuregemisch gelöst. Das dabei gebildete Wasser wird durch Titration mit Karl-Fischer-Lösung bestimmt.

Bei der Sauerstoff-Bestimmung in kompaktem Zink wird durch das Metall Wasserstoff geleitet und der Sauerstoff als Wasser gebunden. Das Wasser wird mit Säure oder Ammoniak abgebenden Mitteln umgesetzt und diese werden potentiometrisch gemessen. Die Feuchtigkeit, das Kapillarwasser und das Reaktionswasser können nacheinander bestimmt werden. Aus der Menge an Reaktionswasser wird der Sauerstoff-Gehalt errechnet.

E. FALLER, Bonn: Die Analyse des Reinstaluminiums unter besonderer Berücksichtigung der Anforderungen aus der Praxis.

Die in den Normblättern geforderten Reinheitsgrade für Aluminium sind für hochentwickelte Legierungen oft nicht ausreichend. Sorgfältige Untersuchung des Materials auf alle Bestandteile einschließlich der Spurelemente ist erforderlich. Im praktischen Betriebe kommt es nicht nur darauf an, ein exaktes Ergebnis zu erzielen, vielmehr muß auch der dafür benötigte Zeitaufwand möglichst gering sein. Einschlägige Verfahren wurden zusammengestellt.

O. RÖSNER, Düsseldorf: Gewinnung und Hochreinigung von Germanium.

Rohstoffquellen sind neben dem Germanit Zwischenprodukte der Zinkgewinnung sowie Aschen und Flugstäube bestimmter Kohlesorten. Grundsätzlich ist zunächst eine Anreicherung des Germanium-Inhaltes notwendig. Hierfür kommt die Verflüchtigung als GeO oder GeS in Frage oder man trennt die anderen Bestandteile des Ausgangsmaterials ab und beläßt das Germanium in der stabilen Form des GeO₂ im Rückstand. Aus dem auf die eine oder andere Weise erhaltenen Konzentrat wird das Germanium nach Chlorierung verflüchtigt. Gegebenenfalls wird durch wiederholte Destillation eine weitgehende Reinigung erreicht. Hydrolytische Zersetzung des Germaniumchlorids führt zum Oxyd, das mittels Wasserstoff reduziert wird. Von besonderer Wichtigkeit für die Verwendbarkeit des Metalls ist die weitgehende Raffination, für die sich insbesondere das Zonenschmelzen bewährt hat.

W. RADMACHER, Essen: Die internationale Klassifikation der Steinkohlen.

Für die internationale Klassifikation der Steinkohle wurde ein Code-System gewählt, in dem die Steinkohlen in Klassen nach dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und bei flüchtigen Bestandteilen über 30 % nach der Verbrennungswärme, die Klassen in Gruppen nach dem Backvermögen und die Gruppen in Untergruppen nach dem Kokungsvermögen unterteilt sind, so daß jede Steinkohle durch eine dreiziffrige Code-Nummer gekennzeichnet wird. Das Backvermögen wird durch den Blähgrad (Swelling-Index) oder durch die Backzahl nach Roga gekennzeichnet. Der Kokungsgrad kann nach dem Dilatometer-Verfahren oder nach dem Gray-King-Verfahren ermittelt werden.

G. ROESNER, Frankfurt/M.: Anwendung des Wirbelschichtprinzips auf die Röstung sulfidischer Erze.

Nach der grundsätzlichen Einleitung¹⁾ behandelte der Vortr. u. a. ein neues Verfahren der New Jersey Zinc Co. (Fluid Column), das den Staubanfall erheblich verringert und die Röstleistung beim Totröhren noch weiter verbessern soll. Hierbei wird ein Röster verwendet, in dem mehrere Wirbelbetten durch Ein-

blasen von Luft an verschiedenen Stellen der Apparatur übereinander aufrechterhalten werden. — Auf Hüttenwerken sind nach dem Wirbelschichtverfahren vorteilhaft Konzentrate mit 10—50 % S abgeröstet worden. In der Cellulose-Industrie hat man auch Schwefel-Gestein mit 70 % S einwandfrei verarbeitet.

C.-A. MAELZER, Frankfurt/M.: Einstufige Kupfergewinnung im Elektro-Ofen.

Die Kupferhütte der Montanwerke Brixlegg ist mit ihrem in Zusammenarbeit mit der Lurgi-Gesellschaft für Chemie und Hüttenwesen entwickelten einstufigen elektrothermischen Kupfergewinnungsverfahren von der Standardmethode der Kupfererzeugung grundsätzlich abgewichen. Üblicherweise wird Kupfer durch Verschmelzen teilweise gerösteter Konzentrate im Flamm- oder Schachtofen mit anschließender Konverterarbeit und Raffination gewonnen. Demgegenüber führt man beim einstufigen elektrothermischen Verfahren die Reduktion zu Rohkupfer im Elektroofen nach vorgegangener Totröstung aus. Die Kupfersteinstufe wird also übersprungen und die Koverterarbeit entfällt. Der gesamte Schwefelinhalt des Konzentrates wird beim Röstprozeß verflüchtigt und nutzbar gemacht. Kohle wird nur als Reduktionsmittel benötigt, während die thermische Arbeit der elektrische Strom leistet, weshalb das Verfahren insbes. für Länder, die über relativ billigen Wasserkraftstrom verfügen und keine oder wenig Kohle besitzen, geeignet ist. Das im Elektroofen erzeugte, edelmetallhaltige Rohkupfer geht unmittelbar zur Raffination, wo es wie sonst das Schwarzkupfer aus dem Konverter behandelt wird. Auf der Brixlegger Hütte, wo das neue Verfahren zufriedenstellend arbeitet, werden zur Erzeugung von 1 t Cu 2400 kWh Strom und 20 kg ungebrannte Elektrodenmasse verbraucht. Der thermische Wirkungsgrad beträgt 80 %; der $\cos \varphi$ wird mit 0,88 bis 0,94 berechnet. Die Anlage ist für eine Tagesleistung von 20—25 t Rohkupfer ausgelegt.

H. BORCHERS, München: Gewinnung und Raffination von Metallen nach dem Quecksilber-Extraktionsverfahren.

Von H. Borchers und Mitarbeitern wurde 1939 im Institut für Metallurgie und Metalkunde der Technischen Hochschule München das sog. Quecksilber-Extraktionsverfahren zur Trennung von Aluminiumlegierungen ausgearbeitet. Nach diesem Verfahren wird entweder eine geeignete Aluminium-Vorlegierung oder Aluminiumschrott im Autoklaven unter Druck bei erhöhten Temperaturen mit Quecksilber behandelt. Dabei wird das Aluminium vom Quecksilber gelöst. Nach Abtrennen vom Rückstand wird das Quecksilber durch Destillation vom Aluminium geschieden. Im Rückstand verbleiben vor allem Eisen, Silicium und Titan. Geht man von Aluminium-Silicium-Vorlegierungen aus, was aus technischen und wirtschaftlichen Gründen nahe liegt, so fällt fein verteiltes Silicium in großen Mengen an. Um das Verfahren lukrativ zu gestalten, muß für dieses Nebenprodukt eine geeignete Verwendungsmöglichkeit gefunden werden. Gewisse Mengen kann die Magnesium erzeugende Industrie aufnehmen. Ein weiteres Absatzgebiet ist die Silicone-Herstellung.

Das laufend weiterentwickelte Quecksilber-Extraktionsverfahren ist nicht nur zur Aluminiumraffination, sondern auch zum Aufarbeiten von Schwermetalllegierungen und -schrott anwendbar, so zur Trennung von Kupfer-Nickel- oder Blei-Antimon-Legierungen und zur Abtrennung des Zinns aus den sog. Härtlingen und von Weißblechabfällen. Interessant dürfte das Verfahren z.B. für die Aufarbeitung von Monel sein, wobei mit Temperaturen zwischen 400—500 °C gearbeitet wird, um das Kupfer vom Nickel zu trennen.

G. WENDT, Töging: Synthetische Kryolith in der Aluminiumhütte.

Kryolith dient als Flußmittel zum Lösen der Tonerde bei der Aluminiumgewinnung durch Schmelzflußelektrolyse. Man muß mit einem Verlust von 50 kg Kryolith pro t Al rechnen. Natürlicher Kryolith findet sich nur bei Ivigtut auf Grönland. Die dort geförderten Mengen reichen bei weitem nicht mehr aus und es muß synthetischer Kryolith benutzt werden. Aber auch die Rohstoffe für synthetischen Kryolith stehen nicht unbegrenzt zur Verfügung. Die anorganische und organische Fluor-Industrie verbrauchen in zunehmendem Maße vor allem Säurespat, so daß mit dessen Verknappung, zumindest aber Verteuerung in Zukunft ge-

¹⁾ Vgl. zum Thema Chem.-Ing.-Technik 24, Heft 2 [1952].

rechnet werden muß. Eine Verringerung der bei der Tonerde-Elektrolyse erforderlichen Kryolithmenge ist bislang praktisch nicht erreichbar. Deshalb sucht man nach Möglichkeiten, die Kryolith- bzw. Fluor-Verluste in der Hütte aufzufangen und die Produkte zu regenerieren. Neuere Methoden der Gaswaschung und Waschlaugenverarbeitung sowie der Abraumaufarbeitung dienen diesem Zweck.

F. BAUMANN, Bonn: *Über einige Probleme zum Glanzvorgang bei Aluminium und Aluminiumlegierungen.*

Obwohl das elektrochemische oder chemische Glänzen von Aluminiumoberflächen das mechanische Polieren teilweise verdrängt hat, sind die Vorgänge dabei noch wenig geklärt. Nach den bisherigen Untersuchungen scheint festzustehen, daß es sich um elektrochemische Vorgänge an der Grenzschicht zwischen Bad und Metall handelt, wobei im Falle des elektrochemischen Glänzens eine äußere Stromzuführung notwendig ist, während beim chemischen Glänzen Lokalelemente den elektrolytischen Effekt auslösen. Grundsätzlich wird die polierte Oberfläche durch eine Folge von chemischen Auf- und Abbaureaktionen erreicht. Im Erft-Werk der VAW werden dicke Oxydschichten aufgebracht und wieder abgelöst. Nach diesem sog. Ablöseverfahren wird ein guter Glanzeffekt erreicht. Verstärkende Einflüsse auf den Glanzvorgang über Schwermetallsalze wie Bleinitrat und

Kupfernitrat aus. Depolarisatoren wirken im gleichen Sinne. Auf Verunreinigungen des Metalles bzw. Legierungsbestandteile reagieren die Glänzbäder sehr unterschiedlich, besonders in Abhängigkeit von der Bindungsform des oder der Zusatzmetalle. Die Erkenntnis der Vorgänge beim Glänzen von Legierungen ist naturgemäß noch schwieriger als bei Reinstaluminium.

„Reinigen von Abgasen in der Hüttenindustrie“

Mit diesem Thema befaßte sich ein Cyclus von fünf Kurzvorträgen, die im Fachkreis Hüttenwesen gehalten wurden und im Zusammenhang mit der anschließenden Diskussion einen Abriß über den gegenwärtigen Stand auf diesem für den Metallhütteningenieur außerordentlich wichtigen Gebiete geben sollte.

W. Barth, Karlsruhe erläuterte einleitend die „physikalischen Grundlagen der Entstaubung“ und behandelte dann die „Reinigung mittels Zyklone“. Über die „Reinigung mittels Filter“ referierte **Th. Hansen**, Langenberg. **W. Möbus**, Frankfurt/M. sprach über die „elektrische Gasreinigung“ und **K. Eichfelder**, Essen über „Naßreinigung, insbes. mittels Venturi-Scrubber“. Über den Inhalt der Vorträge wird demnächst ein Bericht „Fortschritte bei der Reinigung von Abgasen in der Metallhüttenindustrie“ in Chem.-Ing.-Technik erscheinen.

R.-E. F.

[VB 610]

4. Clausthaler Chemietag

1. bis 3. Juli 1954

G. O. SCHENCK, Göttingen: *Ergebnisse und Probleme der präparativen Photochemie¹⁾.*

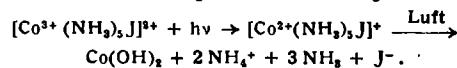
Vortr. beschrieb die Grundlagen verschiedener Photosynthesen, so des Askaridols aus α -Terpinen auf Diensynthese-Basis mit einem Farbstoff (Methylenblau, Eosin oder Akridin) als Sensibilisator, weiterhin die Photo-Dien-Synthese von Sulfinsäuren aus Thioharnstoff, von Phellandrenglycol, von Cantharidin mit 50 proz. Ausbeute, von Pinocarvol, von Myrtenöl und von den Peroxyden des Allocimens. Mit Hilfe von Diensynthesen ohne besondere Sensibilisator, bei denen der Ausgangsstoff (Anthrazene oder Naphthochinon) die Rolle des Sensibilisators selbst übernimmt, wurden Anthrazenperoxyd und Askaridin aus Diphenylcyclopentadien hergestellt und auf gleiche Weise die Addition von SO_2 an Phenanthrenchinon, die Reaktion Chloranil und Benzaldehyd und Chloranil und Tetralin aufgeklärt. Es wurde versucht, die Bedeutung des Chlorophylls in biologischen Photosynthesen, die auf einer Aufspaltung der Doppelbindungen beruht, nachzuweisen.

H. EBERT, London: *Strahlenchemie des Wassers, ein Wegweiser der Strahlenbiologie.²⁾*

M. LINHARD, Clausthal-Zellerfeld: *Lichtabsorption von Komplexverbindungen.*

Das auffallende Kennzeichen aller Komplexverbindungen ist ihre Farbe. Um eine Beziehung zwischen Lichtabsorption und Bau der Komplexe herzuleiten, wurden 200 Chrom- und Kobalt-Komplexsalze der Typen $[\text{MeA}_6]^{3+}$, $[\text{MeA}_5\text{X}]^{2+}$, *cis*- $[\text{MeA}_4\text{X}_2]^{+}$ und $[\text{MeA}_4\text{X}_3]^{+}$ — ($\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Cr}^{3+}; \text{A} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{en}; \text{X} = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-, \text{NH}_3\text{CH}_3, \text{ONO}_2^-, \text{NO}_2^-, \text{N}_3^-, \text{SCN}^-, \text{NCS}^-$) — hergestellt und optischen Reihenuntersuchungen unterworfen. Die Spektren der Co- und Cr-Amminperchlorat-Komplexe zeigen im Vergleich zu reinem NH_3 sehr hohe nach Rot verschobene Banden. Da die Co-Komplexe chemisch und thermisch stabiler und fester gebunden sind als die Cr-Komplexe, besitzen sie auch eine stärker verschobene Bande. Außerdem tritt für Cr-Komplexe mit der X-Komponente $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-$ in der Reihenfolge der Aufzählung eine Verschiebung nach Rot um $\sim 10 \text{ \AA}$ und für Co-Komplexe um $18,4 \text{ \AA}$ ein, so daß eine Gesamtdifferenz von $8,6 \text{ \AA}$ besteht und der Differenzenquotient sich aus dem Verhältnis $\text{Coversch.}/\text{Crversch.}$ ergibt. Die Verschiebung ist ungefähr gleich bei den X-Komponenten $\text{N}_3^-, \text{OH}^-$, Essigsäurechlorid, nicht aber bei Rhodanaten, Isorhodanaten und Nitrososalzen. Die Rotverschiebung der Ligandenbanden ist von der Ionisierungsspannung des Metalls und der Polarisierbarkeit der Liganden abhängig. Der Unterschied zwischen starken und schwachen Komplexen besteht damit nur aus einer graduellen Verschiebung der Banden und der chemischen Eigenschaften. Es wird die Annahme einer Edelgasschale bei Komplexen abgelehnt, da Ionen nachweisbar sind und bei den Cr-Komplexen z. B. 3 Elektronen fehlen. Das Verhalten von Komplexverbindungen an der Luft und ihre Lichtabsorption, die

aus der Aufnahme von Lichtquanten besteht, kann zu photographischen Prozessen nach folgender Formel ausgenutzt werden:



H. HARTMANN, Frankfurt/Main: *Physikalische Eigenchaften und chemische Bindung bei Komplexverbindungen³⁾.*

HERBERT MAYER, Clausthal: *Die Grenztemperatur für fortschreitende Kondensation von Fremdatomen auf Oberflächen als Mittel zur Bestimmung ihrer Bindungsfestigkeit.*

Bei der Kondensation von Metallatomen aus der Dampfphase auf isolierenden Trägern findet fortschreitende Kondensation erst dann statt, wenn der Träger unter eine u. U. weit unterhalb des Schmelzpunktes der Schichtatome gelegene Temperatur abgekühlt wird: „Grenztemperatur für fortschreitende Kondensation“, oft auch „kritische Kondensationstemperatur“ genannt. Zu einem Verständnis dieser Erscheinung kommt man durch Betrachtung des Gleichgewichts zwischen der Anzahl der auf die Oberfläche austreffenden und der von ihr wieder verdampfenden Atome. Es ergibt sich, daß auch oberhalb der Grenztemperatur Kondensation stattfindet, aber nur bis zu einer bestimmten weit unterhalb einer Monoschicht liegenden Gleichgewichtsdeckung. Ihre Messung in Abhängigkeit von der Temperatur gestattet die Berechnung der Bindungsenergie eines Ad-atoms an die Oberfläche. Fortschreitende Kondensation findet erst statt, wenn jene Gleichgewichtsdeckung so groß ist, daß sich in ausreichender Anzahl Zwillings, Drillinge usw. bilden können. Sind schon die Zwillings so fest an die Oberfläche gebunden, daß sie allein für den Fortschritt der Kondensation aufkommen, so ermöglicht die Messung der Grenztemperatur die Berechnung der Bindungsenergie eines Zwillings an die Oberfläche; bei Kenntnis der Bindungsenergie eines Einzelatoms (s. o.) kann die Bindungsenergie der Metallatome untereinander bestimmt werden.

H. SIEBERT, Clausthal: *Struktur der Nichtmetalloxyde und Sauerstoff/säuren.*

Strukturformeln anorganischer Substanzen, die bisher nach der Lewis'schen Oktettregel aufgestellt wurden, werden mit einer einfachen mathematischen Größe M , der Multiplizität der Bindungen, die sich aus dem Produkt $r \cdot f$ zusammensetzt, bewiesen und ihre Bindungsverhältnisse untersucht ($f = \text{Kraftkonstante}; r = \text{Kernabstand} = \text{Radius}$). M stellt ein Maß für den Bindungsgrad dar und ist für Benzol (1,56), Formaldehyd (1,99), CO_2 (2,34), CO (2,77), NO_2 (1,54), NO (2,06), N_2O (2,71 und 1,64), SO_2 (2), SO_3 (2), POCl_3 (2), SO_4^{2-} (1,53), SO_3^{2-} (1,29), ClO_4^- (1,5), PO_4^{3-} (1,41) und SiO_4^{4-} (1,19) berechnet worden. Die hohen M -Werte von CO_2 , CO und N_2O beruhen auf Mesomerieerscheinungen und Dreifachbindungen, während einfache Doppelbindungen bei SO_2 , SO_3 und POCl_3 vorliegen. Das SO_3^{2-} -Ion ist ein symmetrisches Ion mit 2 Doppelbindungen. Im SO_3^{2-} -Ion ist dagegen nur 1 Doppelbindung vorhanden. — Die Oktettregel ist nicht mehr im

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 12 [1952].

²⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.