

1708. 1717.

Hüttenwesen.

Kurze Übersicht
über die heutigen Verfahren zur Gewinnung
der wichtigeren Metalle

von

Alhelms
Dr. W. Borchers,

Geh. Regierungsrat, o. Professor der Metallurgie und Vorstand des Laboratoriums für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen.

Mit 218 Abbildungen.

A 430



Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1908.

Vorwort.

Die metallurgische Literatur ist nicht arm an guten Werken, welche in umfassender Weise sowohl Einzelgebiete wie die Gesamtheit des Hüttenwesens behandeln; der Studierende jedoch, oder der in der Praxis stehende Ingenieur, welcher sich schnell über das Wesen dieses oder jenes der heute in Großbetrieben in Anwendung befindlichen Verfahren zur Gewinnung der wichtigeren Metalle unterrichten will, wird dies vielfach nicht ohne erheblichen Zeitaufwand erreichen. Gerade diejenigen Werke, in denen die Erfahrungen der Hüttenbetriebe die beste und eingehendste Berücksichtigung gefunden haben, stellen meist auch wieder an die Erfahrung des Lesers ziemlich hohe Anforderungen, sobald es sich darum handelt, entweder einen Gesamtüberblick über diesen oder jenen Zweig der metallurgischen Technik zu gewinnen oder für einen bestimmten Fall die richtige Auswahl zu treffen.

Bei der Bearbeitung des vorliegenden kleinen Hilfsbuches ist es meine Absicht gewesen, den Studierenden, wie den in Hüttenbetrieben oder in den für die metallurgische Technik arbeitenden Maschinenfabriken und Konstruktionsbureaus tätigen Ingenieuren die erste Orientierung in den mannigfaltigen Zweigen des jetzigen Hüttenwesens dadurch zu erleichtern, daß ich unter Ausscheidung alles dessen, was heute, selbst wenn es vereinzelt noch in Anwendung ist, vorwiegend historisches Interesse bietet, nur die wichtigeren Metallgewinnungsverfahren der Gegenwart und, soweit sich dies bereits voraussehen ließ, der nächsten Zukunft in möglichster Kürze und Übersichtlichkeit zusammengefaßt habe. Um diesen Zweck zu erreichen, war es natürlich nötig, die Grenzen des Buches sehr eng zu stecken. Da es bereits gute und kurze Abhandlungen und Bücher über die mechanische Aufbereitung gibt, so brauchte ich die in dieses Gebiet fallenden Vorarbeiten für die Metallgewinnung nur anzudeuten und hoffe, daß die Kürze und Übersichtlichkeit auch dadurch noch gewonnen hat. Auch auf die Legierungen brauchte ich nur so weit einzugehen, wie sie für die Metallgewinnung in Frage kommen, da dieses Gebiet in der kürzlich erschienenen siebenten Auflage des Abrisses der Legier- und Löttechnik von F. Wüst besonders klar und übersichtlich unter Berücksichtigung der neuesten Anschauungen bearbeitet worden ist.

Nach der regen Tätigkeit der wissenschaftlichen Laboratorien besonders derjenigen Hochschulen, auf denen das Hüttenwesen gepflegt wird, war es endlich möglich, zahlreiche in der metallurgischen Literatur noch vorhandene Widersprüche in den Anschauungen über das Wesen vieler Hüttenprozesse und die Natur wichtiger Hüttenprodukte zu beseitigen. Seitdem den Technischen Hochschulen das Pro-

motionsrecht verliehen ist, ist den dortigen Vorstehern der metallurgischen Laboratorien eine so große Zahl eifriger Mitarbeiter erwachsen, daß schon der kurze Zeitraum seit 1900 eine über alle Erwartungen hinausgehende Fülle von segensreichen Wirkungen dieses Fortschrittes mit sich gebracht hat. In den letzten Jahren sind wir mit den Aufklärungsarbeiten über die Vorgänge und Erzeugnisse der Hüttenbetriebe weiter gekommen, als früher in der zehnfachen Spanne Zeit, und ohne Überhebung kann gesagt werden, daß es wenige Gebiete gibt, welche dem Studierenden mehr Anregung zu selbständiger Arbeit und größere Befriedigung über die damit zu erreichenden Fortschritte bietet, als das Studium des Hüttenwesens in allen seinen Richtungen. Ich habe es daher auch für meine Pflicht gehalten, auf die Ergebnisse der aufklärenden Forschungsarbeiten des letzten Jahrzehntes mit ganz besonderem Nachdruck hinzuweisen, und sollte es mich freuen, wenn damit dem Studium des Hüttenwesens eine noch größere Zahl jüngerer Kräfte gewonnen würde, denn es bleibt noch sehr viel zu tun übrig.

Für das weitgehende Entgegenkommen des Herrn Verlegers in der typographischen Ausstattung des Buches möchte ich an dieser Stelle auch öffentlich meinen Dank aussprechen. Nur dadurch, daß die Apparatur durch eine sehr große Zahl meist nach genauen Konstruktionszeichnungen ausgeführter Abbildungen in klarer Weise dargestellt werden konnte, ist es möglich gewesen, dem Texte die Kürze zu geben, die er schließlich erhalten hat. Da das Buch für den studierenden und praktischen Ingenieur bestimmt ist, so konnte ja mit der Wiedergabe von Konstruktionszeichnungen eine viel deutlichere und schnellere Übersicht über die Apparatur geboten werden, als dies durch die beste und kürzeste Beschreibung möglich gewesen wäre. Die Abbildungen der Metallgefüge sind nach den Mikrophotographien der in der Metallurgie (1906 und 1907) erschienenen interessanten Arbeiten von P. Goerens-Aachen und W. Campbell-New York ausgeführt worden.

Nach den bei meinen Vorträgen über Hüttenwesen an der Königl. Techn. Hochschule zu Aachen gewonnenen Erfahrungen hat sich die Besprechung der Metalle in der Reihenfolge ihrer Reaktionsfähigkeit, d. h., da die Metallreaktionen fast ausnahmslos elektrochemische Reaktionen sind, in der Reihenfolge ihrer Elektroaffinitäten als besonders zweckmäßig erwiesen. Ich habe daher diese Reihenfolge, und zwar beginnend mit dem Metalle schwächster Elektroaffinität, Gold, auch für dieses Buch beibehalten.

Es haben nur diejenigen Metalle Berücksichtigung gefunden, welche in selbständigen metallurgischen Betrieben, den sogen. Hüttenwerken, unter Einschluß der neueren elektrischen Schmelzhütten gewonnen werden.

Aachen, im Juni 1908.

W. Borchers.

Inhaltsverzeichnis.

| | Seite |
|-----------------------|-------|
| Gold | I |
| Platin | 20 |
| Silber | 22 |
| Quecksilber | 41 |
| Kupfer | 44 |
| Wismut | 78 |
| Blei | 85 |
| Zinn | 95 |
| Antimon | 106 |
| Nickel | 113 |
| Eisen | 125 |
| Chrom | 156 |
| Wolfram | 160 |
| Kadmium | 162 |
| Zink | 163 |
| Mangan | 176 |
| Aluminium | 178 |

GOLD.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Gediegen; dann legiert mit Platinmetallen, *Ag, Hg, Cu, Fe*, als Berggold, in Quarz und anderem älteren Gestein. — Primäre Ablagerungen.
Seifengold, Alluvial- oder Waschgold. — Sekundäre Ablagerungen.
Vererzt selten, dann vorwiegend in Telluriden; auch in vielen sulfidischen, besonders Kupfererzen, ob frei oder als Sulfid, ist selten nachweisbar.

Sonstige Rohstoffe:

Edelmetallhaltiger Stein, besonders aus dem Kupferhüttenbetriebe und dem Pyrit-Steinschmelzen.
Edelmetallhaltige Legierungen (Rohmetalle) aus anderen Hüttenbetrieben.
Abfälle von der Goldverarbeitung, auch stets Legierungen, wie endlich auch die alten Goldwaren und vergoldeten Waren.

A) Rohgold-Gewinnung.

Aufbereitung.

Rein mechanische Aufbereitung fast nur als erstes Raubsystem bei Auf- findung neuer Goldlagerstätten in Anwendung.

Elektromagnetische Aufbereitung, als vorbereitende Anreicherung für magnetitführende Sande angewandt.

Lösen des Goldes in Metallen. Als Lösungsmittel kommen in Betracht: Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber.

Verkupferung, geht in den meisten Kupferhüttenbetrieben ohne weiteres vor sich, wenn goldhaltige Kupfererze oder Hüttenprodukte auf Kupfer verschmolzen werden: beim Pyrit-Steinschmelzen, bei der Verwendung goldführender Quarze als Schachtofen-, Konverter- und Herdauskleidung im Kupferhüttenbetriebe; bei der Entkupferung edelmetallhaltigen Werkbleies, endlich bei der Verarbeitung alter Goldwaren, vergoldeter Waren, Abfällen aus Goldarbeiter-Werkstätten. (Vergl. Kupfer.)

Verbleiung. Verschmelzen edelmetallhaltiger Erze mit Bleierzen, bezw. mit metallischem Blei, mit darauf folgenden Scheidungsarbeiten. (Vergl. Silber.)

Amalgamation. Lösen der freien und aus ihren chemischen Verbindungen in Freiheit zu setzenden Edelmetalle in Quecksilber, mechanische Reinigung der entstehenden Amalgame und Scheidung der Edelmetalle vom Quecksilber durch Destillation. Da an den chemischen Vorgängen vorwiegend Silberverbindungen beteiligt sind, wird auch die Übersicht über die Amalgamationsarbeiten unter „Silber“ gegeben werden.

Versilberung erfolgt bei der Verarbeitung von *Au*- und *Ag*-haltigen Erzen während der meisten Verarbeitungsmethoden ohne weiteres Zutun; wird außerdem für *Au-Ag*-Scheidearbeiten durch Verschmelzen herbeigeführt.

Chemische Lösung und Fällung des Goldes.

Chloration. Überführung des freien, bezw. durch vorgängiges Rösten freigelegten Goldes in Chloride durch gasförmiges Chlor auf feuchtes Erz (Plattner) oder durch gelöstes Chlor auf Erzschlamm. Letztere von Thies, Rothwell u. a. vervollkommnete Arbeitsweise wird in neueren Werken meist angewandt.

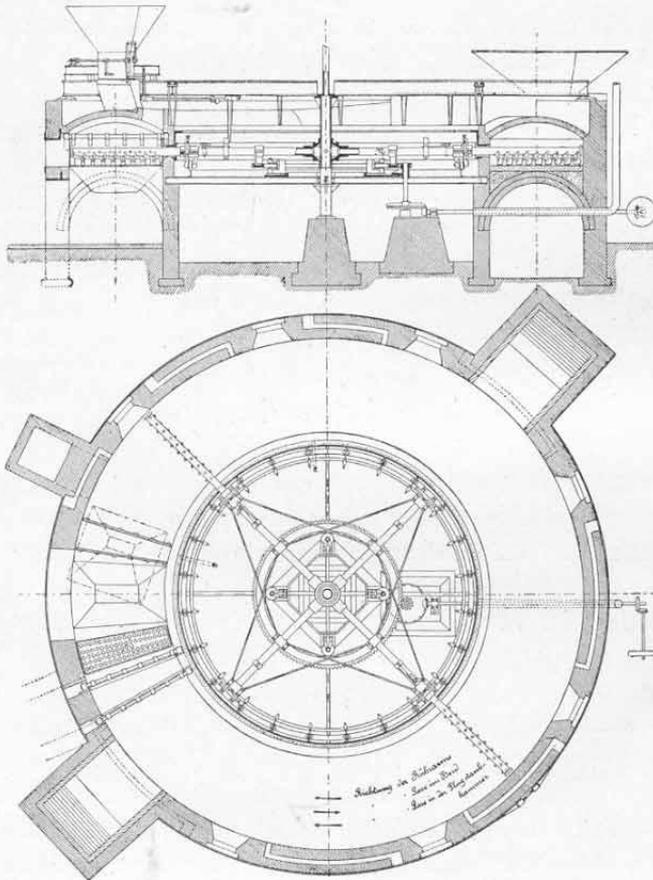


Fig. 1 u. 2. Pearce-Ofen, Ringherd (1/150).

Geeignete Erze: Solche, welche frei oder arm an *Cl* verbrauchenden Stoffen (*Cu*, *Pb*, *Zn*, *As*, *Sb*, *Te*, *S*, *CaO*, *MgO*) sind. Eventuell vorgängige Röstung.

1. Zerkleinerung, verbunden mit Probenahme: Aufbrechen in Steinbrechern bis auf Maximal-Stückgröße von 60 mm. Sieben, Abscheiden des Erzkleines (unter 15 mm). Stückerz auf Walzwerken weiter zerkleinern. — Probenahme, nötigenfalls Möllern.
2. Trocknen in Flammöfen mit mechanischen Rührwerken oder mit Drehherden.
3. Weiterzerkleinerung auf Feinwalzwerken (drei bis acht Maschen pro Zentimeter).
4. Rösten in Wethey-, Pearce-Öfen u. a. Leistungen der Pearce-Öfen: 100 Tonnen Erz erfordern 100 bis 140 qm Herd, 7 qm Rostfläche 10 bis 15 Tonnen Steinkohlen. Temperatur: 400 bis 850°.

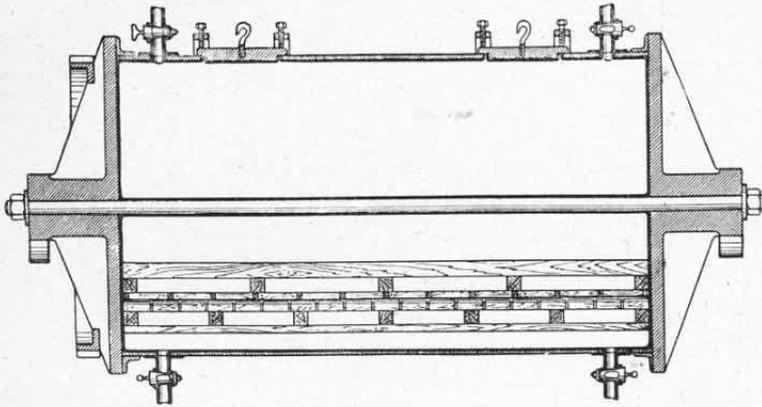


Fig. 3.

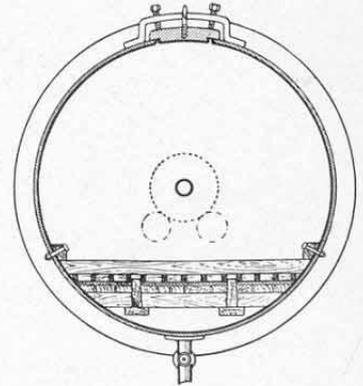


Fig. 5.

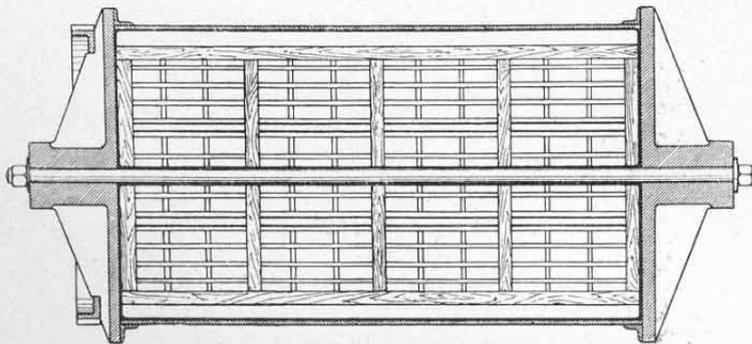


Fig. 4.

Amerikanische Chlorationstrommel, Maßstab 1:60.

5. Chloration: Drehbare Trommeln aus Eisenblech (16 mm Wandstärke) mit Bleiauskleidung (10 mm), Länge 1650 bis 1700, Durchmesser 4250 bis 4900 mm, mit Filter, fassen 10 Tonnen Erz und 5 Tonnen Wasser (Fig. 3, 4 u. 5). Zur Chlorentwicklung: 90 bis 180 kg

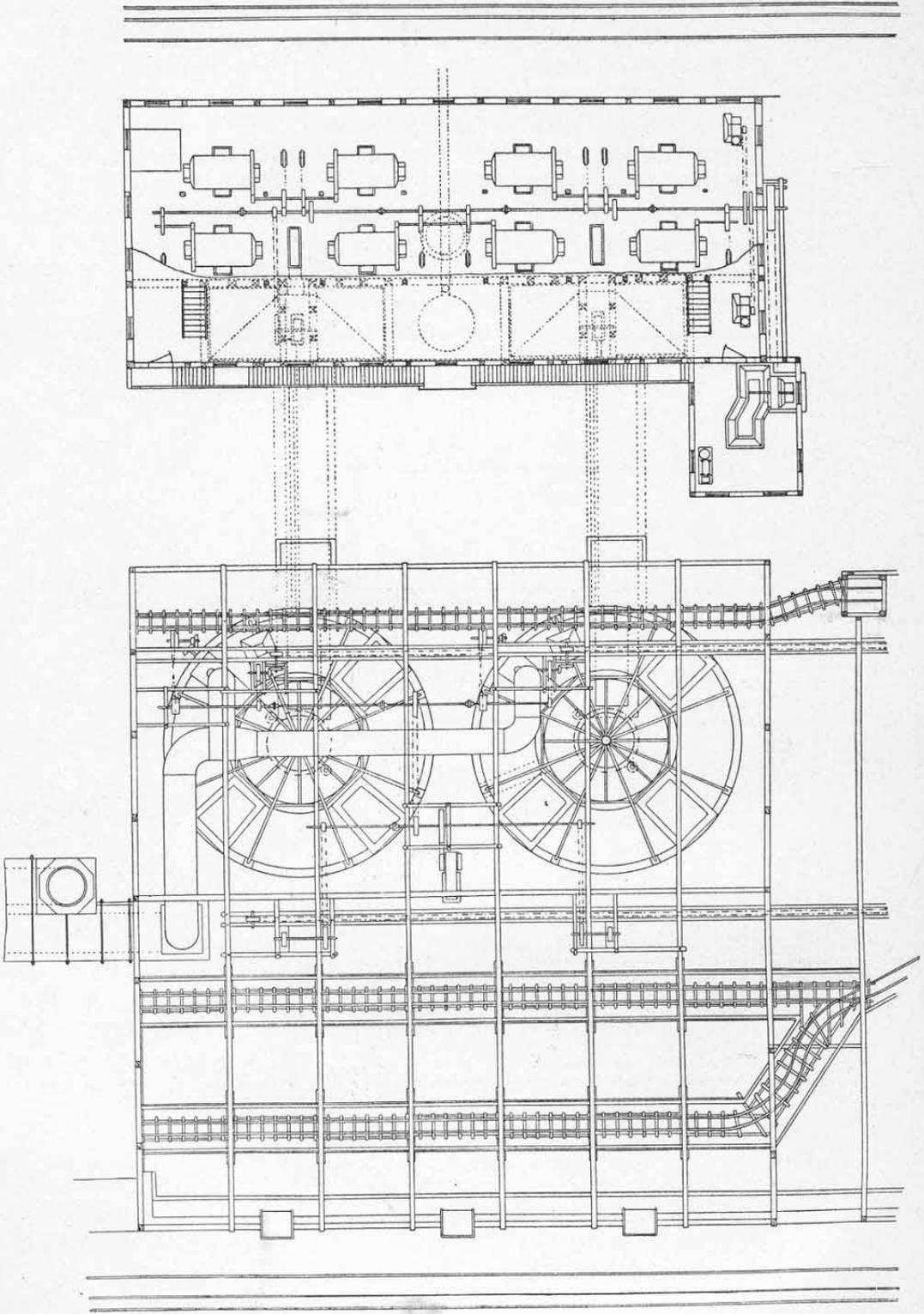
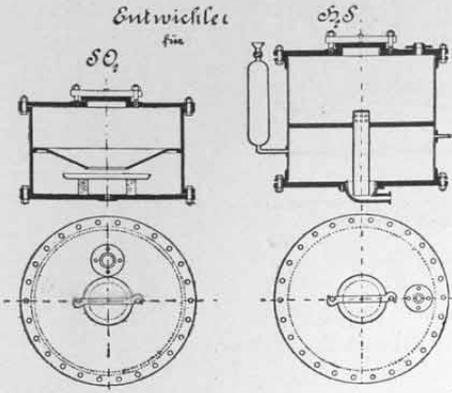
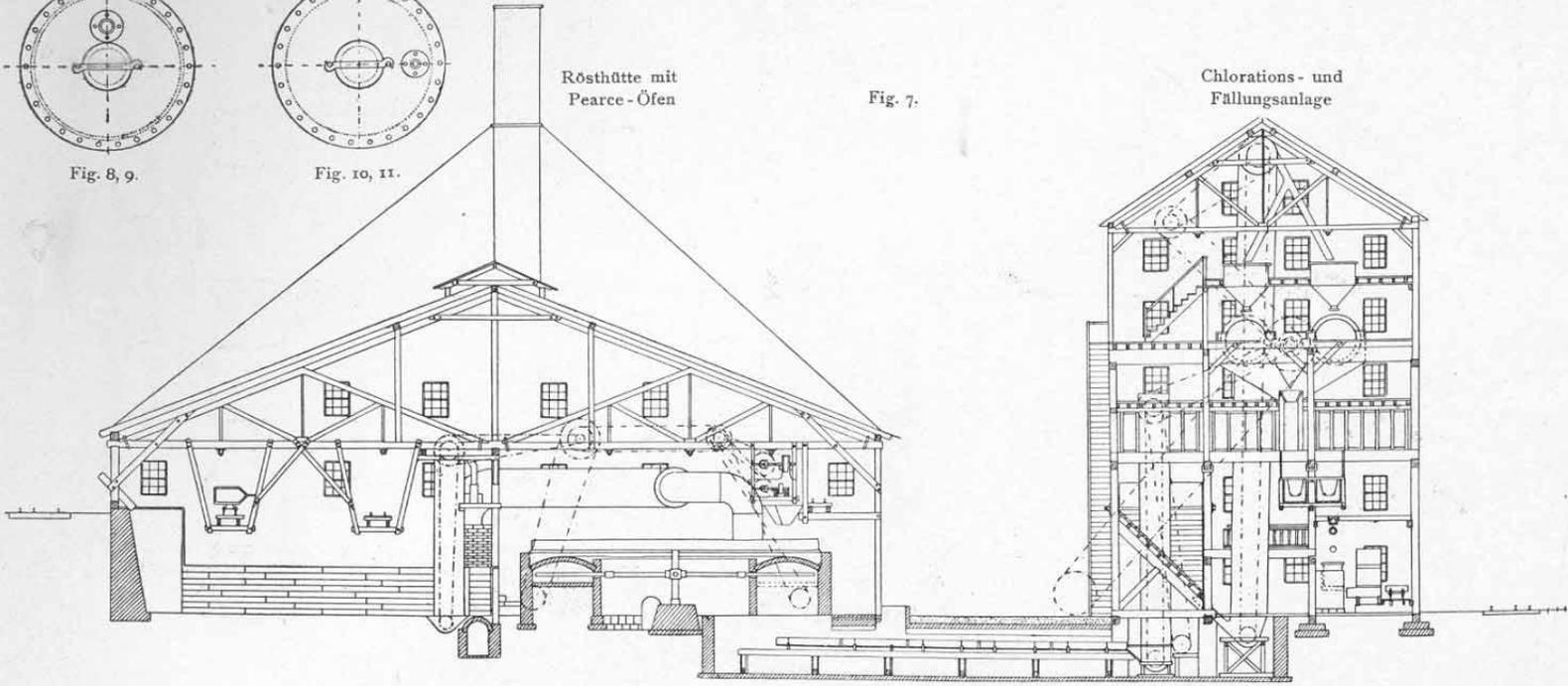


Fig. 6



Amerikanische Chlorationsanlage (System Thies-Rothwell).
Maßstab 1:300.



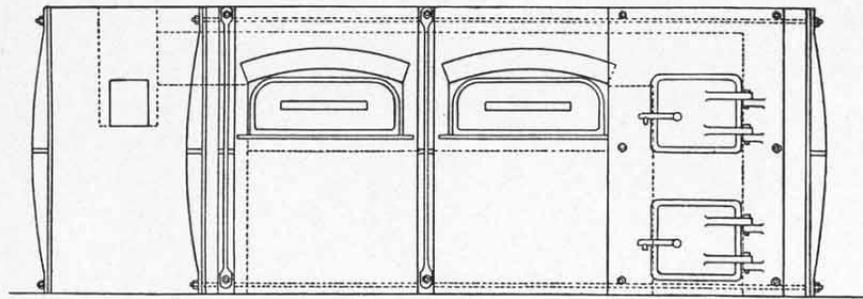


Fig. 12.

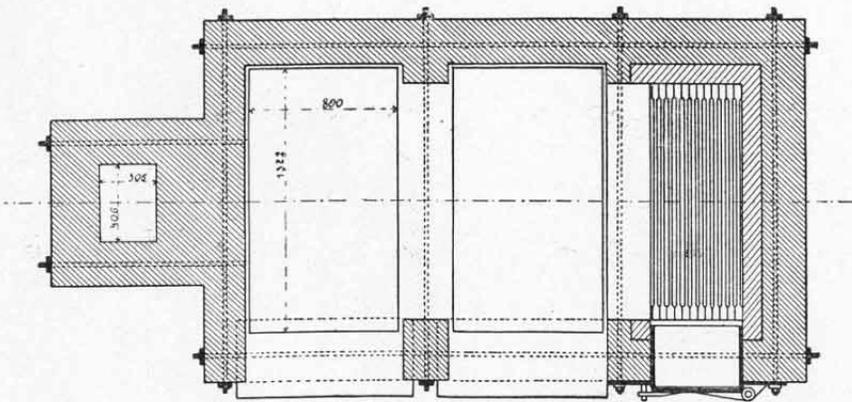


Fig. 13.

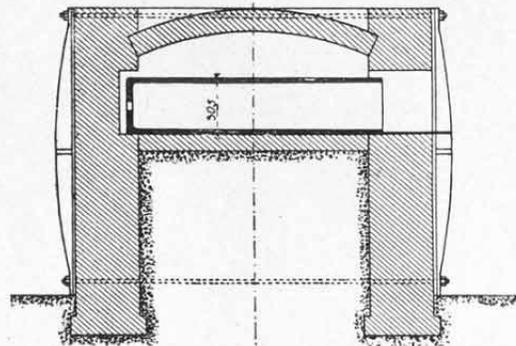


Fig. 14.

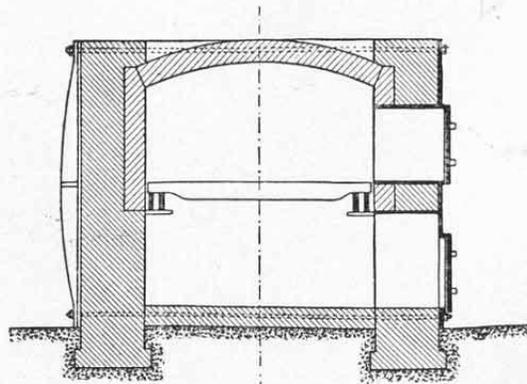
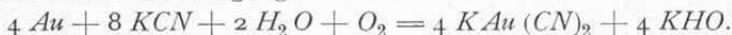


Fig. 15.

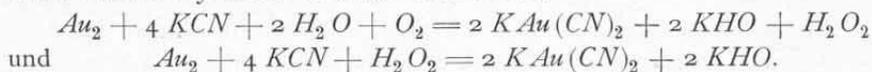
Muffelofen. — Maßstab 1:40.

- H_2SO_4 und 45 bis 90 kg Chlorkalk. Zeit: 2,5 bis 4 Stunden bei 3,5 bis 4,5 Umdrehungen per Minute. Ein kleineres Faß von 1400 mm Länge, 1000 mm Durchmesser, faßte 1 Tonne Erz und 0,6 bis 0,75 cbm Wasser. Zur Chlorentwicklung wurden 8 bis 18 kg Chlorkalk und 9 bis 23 kg Schwefelsäure zugesetzt. Zwölf Umdrehungen per Minute.
6. Filtration innerhalb der Trommel und Nachfiltrieren mit Wasser von 2 bis 3 Atmosphären Überdruck. (2,5 bis 4 Stunden.)
 7. Fällung, Vorbehandlung mit SO_2 zur Beseitigung freien Chlores kommt heute vielfach in Fortfall. Fällung des Goldes mit H_2S in mit Blei ausgekleideten Fässern. (Chlorationsanlage, SO_2 - und H_2S -Entwickler, siehe Fig. 6 bis 11, S. 4 u. 5.)
 8. Filtration in Filterpressen. Nachfiltrieren des Filtrates über Sandfilter.
 9. Filterkuchen nebst Tüchern werden in eisernen Trögen in Muffelöfen abgeröstet, dann mit Soda, Borax und Salpeter gemischt (Fig. 12 bis 15).
 10. in Graphittiegeln in Windöfen geschmolzen und
 11. in Formen vergossen.

Cyanidlaugerei und Fällung, beruht auf der durch Elsner im Jahre 1844 entdeckten Löslichkeit des Goldes in Alkalicyanidlösungen bei Gegenwart von freiem Sauerstoff, direkt oder indirekt oxydierend wirkender Stoffe. — Nach Elsner ist der Vorgang:



Nach Bodländer (1896) und Christy (1900) verläuft die Bildung des Gold-Kalium-Cyanides in zwei Reaktionen:



Der Cyanidlaugereiprozeß ist, wo die Erze überhaupt für denselben geeignet sind, die idealste Ergänzung der Amalgamation. — Die Amalgamation verlangt ein grobes Korn, das schnell genug zu Boden fällt, um von Quecksilber aufgenommen zu werden, während der Erzschlamm den Aufbereitungsapparat passiert; die Cyanidlaugerei verlangt feinste Verteilung des Goldes zur schnellen Durchführung des Lösevorganges, denn nach dem Massenwirkungsgesetze sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bis auf die einer jeden Reaktion eigentümlichen Geschwindigkeitskonstanten von der Anzahl von Zusammenstößen der reaktionsfähigen Moleküle, also von der Anzahl der im freien Zustande sich bewegenden Massenteile, abhängig.

Geeignete Erze: Erze, welche frei sind von Cyan fällenden, Cyan zerstörenden und Gold fällenden Stoffen (Eisensalze, organische Säuren, Metalle höherer Lösungstension, wie *Cu*, *Zn*). *Te*-, *As*-, *Sb*-haltige Erze erfordern Vorröstung. Lockere, saure Erze erfordern neutralisierende Zusätze (Kalkmilch). Erze mit reduzierend wirkenden Stoffen erfordern oxydierend wirkende Zusätze (Kaliumferricyanid, Permanganat, Peroxyde, Brom u. s. w.).

Der ältere, teilweise noch heute befolgte Laugereibetrieb ist, einschließlich der Vorarbeiten, folgender:

1. Vorbrechen der Erze auf Steinbrechern.
2. Weitere Zerkleinerung und Beginn der Amalgamation in Naßpochwerken.
3. Amalgamation in flachen, mit amalgamierten Kupferplatten belegten Gerinnen.

Fig. 16.

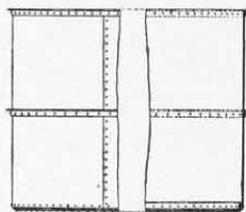
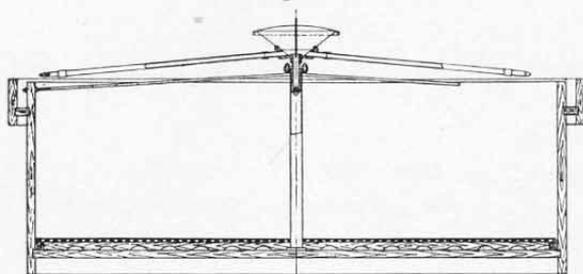
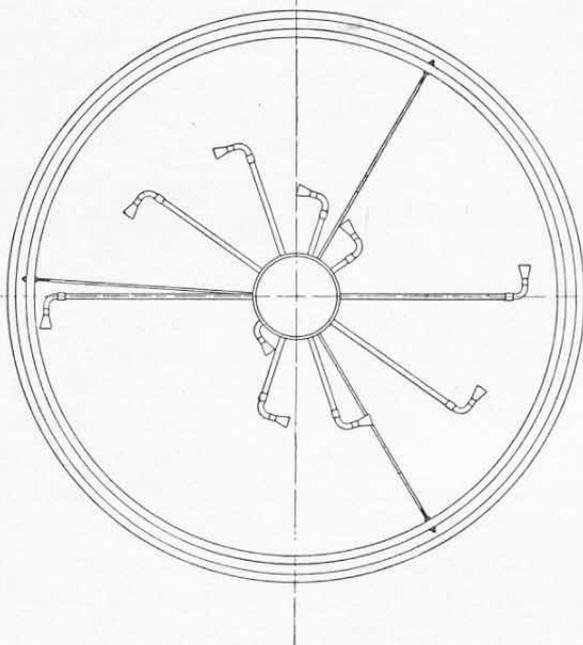
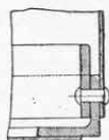


Fig. 18. Eisenkonstruktion.

Fig. 17.
Filter- und Überlaufbottiche.Fig. 19.
Eisen-
konstruktion.

4. Aufbereitung auf Stoßherden. Zweck: Ausscheidung der Konzentrate (spezifisch schwere Pyrite und grobkörnigere Sande). Dieselben werden nötigenfalls nach Abröstung der Cyanidlaugerei in Filterbottichen unterworfen.
5. Scheidung von Sand und Schlamm aus der von den Stoßherden ablaufenden Trübe mittels Spitzluten oder Überlaufbottichen (Fig. 16)

bis 19). Die aus den Spitzluten unten ausgetragenen, bezw. in den Überlaufbottichen zurückbleibenden Sande gelangen in Filterbottiche und die Schlämme in mit Rührwerken versehene Bottiche. Liegen saure Erze vor, so erfolgen jetzt Zuschläge von Kalkmilch oder Alkalilösung.

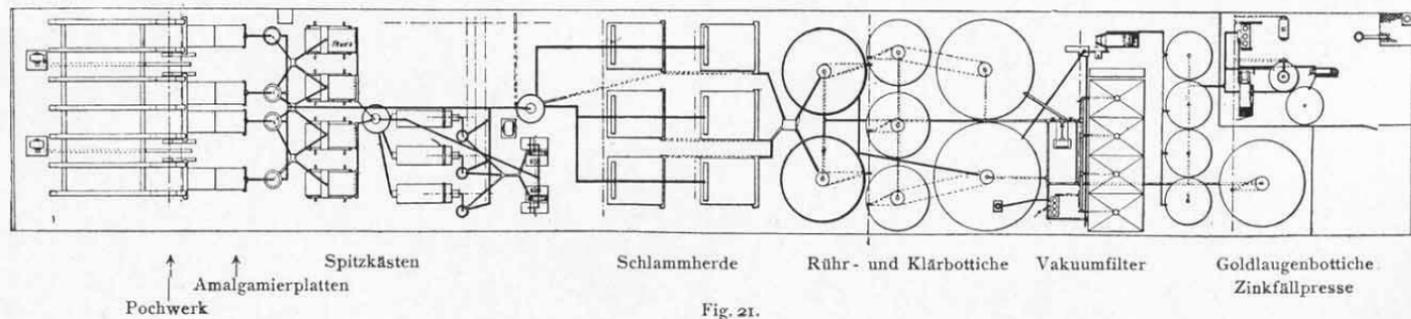
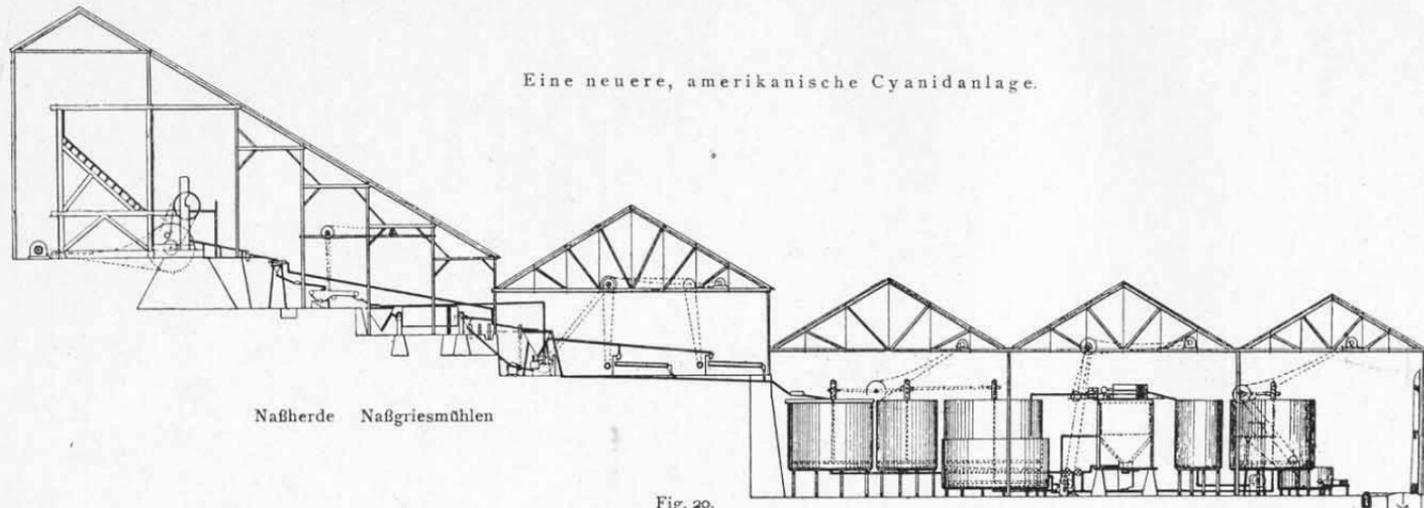
6. Entwässern der Sande oder Konzentrate innerhalb der Filterbottiche.
7. Einführung starker Cyanidlösung. (Vergl. untenstehende Tabelle.)
8. Abziehen der Cyanidlösung. Mehrstündige Einwirkung der Luft.
9. Nachwaschen mit dünnen Laugen. Dies wird nötigenfalls mehrfach wiederholt, indem man nach Abziehen der Laugen eine Zeit lang Luft einwirken läßt.
10. Nachwaschen mit Wasser, nötigenfalls zweimal.
11. Die Schlämme werden nach Zusatz von Cyanid in mit Rührwerken (meist Zentrifugalpumpen) versehenen Bottichen in Bewegung gehalten, also mit Luft in Berührung gebracht bis zu erfolgter Lösung des Goldes.
12. Scheidung von Schlamm und Lösung durch Dekantieren und Pressen.

Die Gründe für die getrennte Verarbeitung der Konzentrate, Sande und Schlämme ergeben sich aus nachstehender Tabelle:

| Die unten bezeichneten Gemengteile der Amalgamationsrückstände | erfordern | |
|--|-------------------------------------|------------------------------|
| | Konzentration des Lösungsmittels | Zeit zum Lösen des Goldes |
| Konzentrate | 0,01 — 0,1 % <i>KCy</i> | 2 — 3 Stunden |
| Sande | 0,01 % <i>KCy</i> | 5 — 7 Tage |
| Schlämme | 0,01 % <i>KCy</i> | 8 — 12 Stunden |

Neuerer Laugereibetrieb. Die besseren Ausbeuten aus Schlämmen und die Schnelligkeit der Laugerei der letzteren haben zuerst im Kalgoorli-Distrikt in Australien, jetzt auch in Afrika und Amerika dazu geführt, alles, wie es aus den Pochwerken und Nachamalgamatoren kommt, auf Schlammfeinheit zu zerkleinern und in dieser Form zu laugen. Der Erfolg wurde durch die zuerst von der A.-G. Fried. Krupp, Grusonwerk, gebauten Naßgriesmühlen und die folgende, von Diehl empfohlene Arbeitsweise herbeigeführt:

1. Vorzerkleinerung auf Steinbrechern.
2. Weitere Zerkleinerung und Beginn der Amalgamation in Pochwerken.
3. Nachamalgamation.
4. Weitere Zerkleinerung in Naßgriesmühlen, Eisentrommeln mit Stahlplatten innen und rundgewaschenen Flintsteinen als Füllung. Lichtenmaße der Trommeln: Durchmesser 1100 bis 1750 mm, Länge 4000 bis



6000 mm. 30 bis 24 Umdrehungen pro Minute. Kraftbedarf 24 bis 28 P. S. Leistung: Eine 24 P. S.-Mühle verarbeitete in 24 Stunden 65 Tonnen Erz auf einen Feinheitsgrad von 100 Maschen/cm.

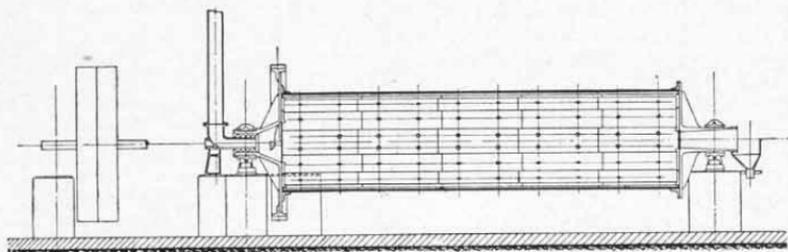


Fig. 22.

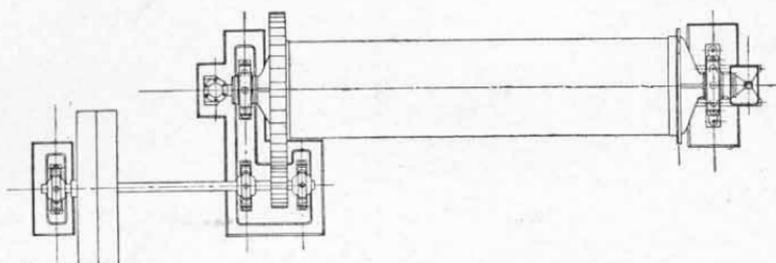


Fig. 23.

Naßgriesmühle der A.-G. Fried. Krupp, Grusonwerk.
Maßstab 1:100.

5. Ausscheidung der Sande in Spitzluten und Zurückführung der ersteren in die Griesmühlen.
6. Verrühren mit Cyaniden, nötigenfalls unter Zusatz von Oxydationsmitteln. Bei Benutzung von 0,2 % KCN mit 0,05 % Br hat Diehl sogar Telluride ohne Röstung erfolgreich ausgelaugt.
7. Gewinnung der Goldlösung durch Dekantation und Filtration, bzw. Filtration allein, mittels Filterpressen (Fig. 24 bis 34, S. 12, 13 u. 14), Butters (Fig. 35 u. 36, S. 15) oder Moore-Filtern (Metallurgie 1907, 4, 599).

Die **Goldfällung aus den Cyanidlaugen** geschieht entweder durch Zink, angewandt in Form von blanken Spänen (ältere Arbeitsweise), durch verbleite Zinkspäne (neueres Verfahren von Betty und Carter), durch Elektrolyse (zuerst von Siemens & Halske eingeführt) oder durch Elektrolyse und Zink nacheinander.

Zinkfällung geschieht in der Weise, daß die Goldlösung durch lange hölzerne Kästen geführt wird, in denen das Zink auf Siebböden kleinerer, durch Doppelzwischenwände gebildeter Zellen liegt, in denen der Laugestrom aufwärts geführt wird, während ihn die hohlen Zwischenwände wieder abwärts und unter die Siebböden der folgenden Zellen führen. Beim Ausräumen der Zellen wird der Niederschlag mechanisch von größeren Zinkstücken, chemisch von kleineren

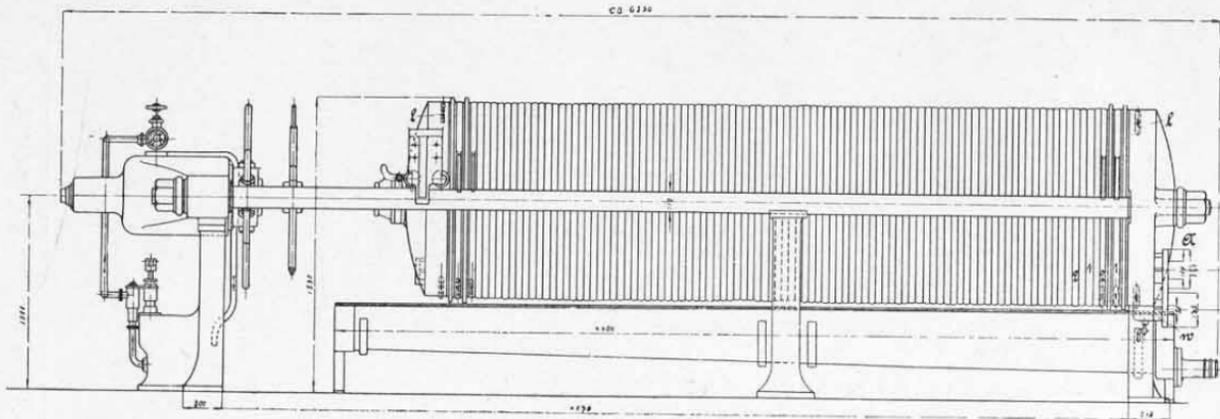


Fig. 24. Seitenansicht.

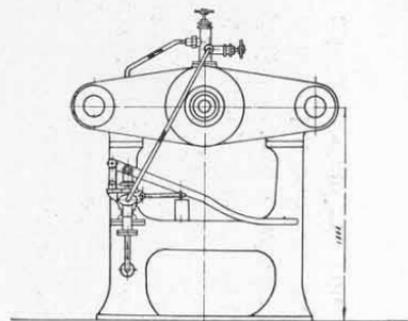


Fig. 26. Vorderansicht.

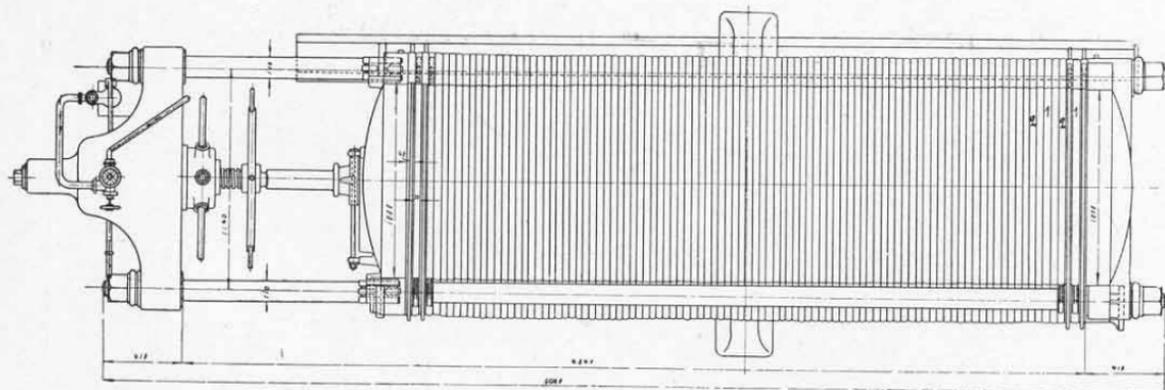


Fig. 25. Grundriß.

Eiserne Rahmen-Filterpresse, System Klein, Schanzlin & Becker, Frankenthal (Pfalz).
Maßstab 1:40.

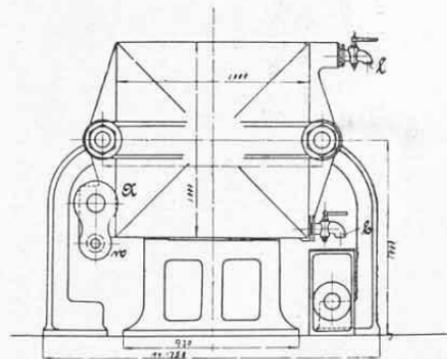


Fig. 27. Endplatte.

Fig. 30. Filterplatte.

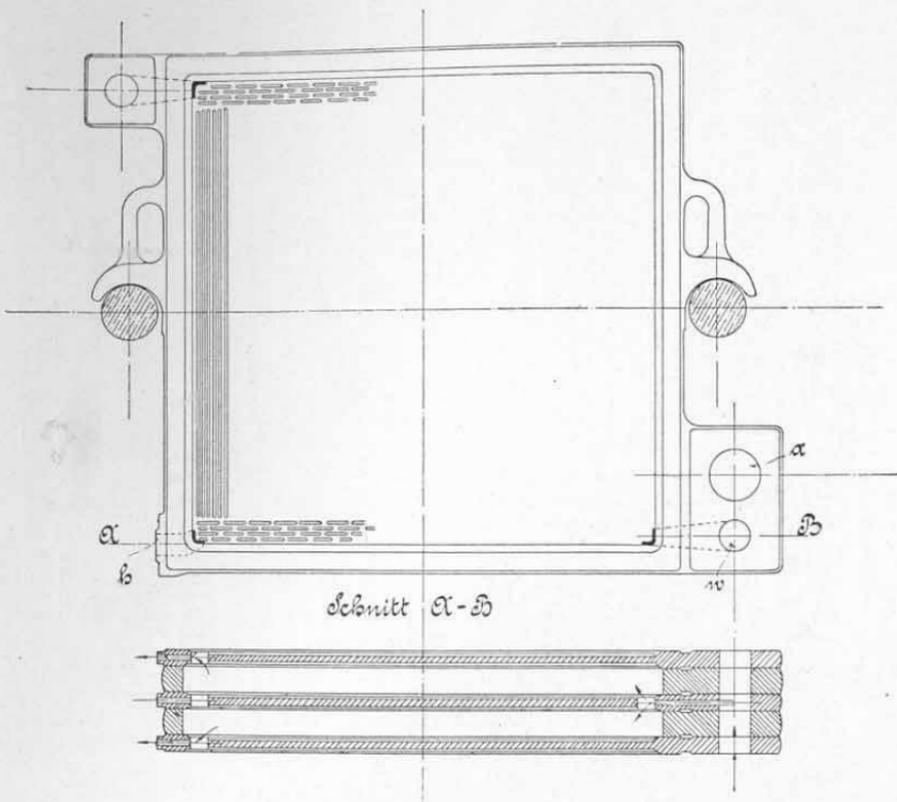


Fig. 31. Filterplatten und -Rahmen.

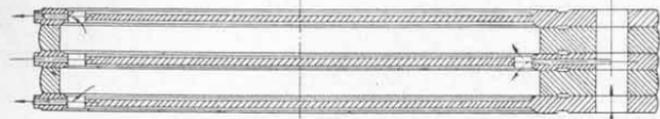


Fig. 28. Filterrahmen.

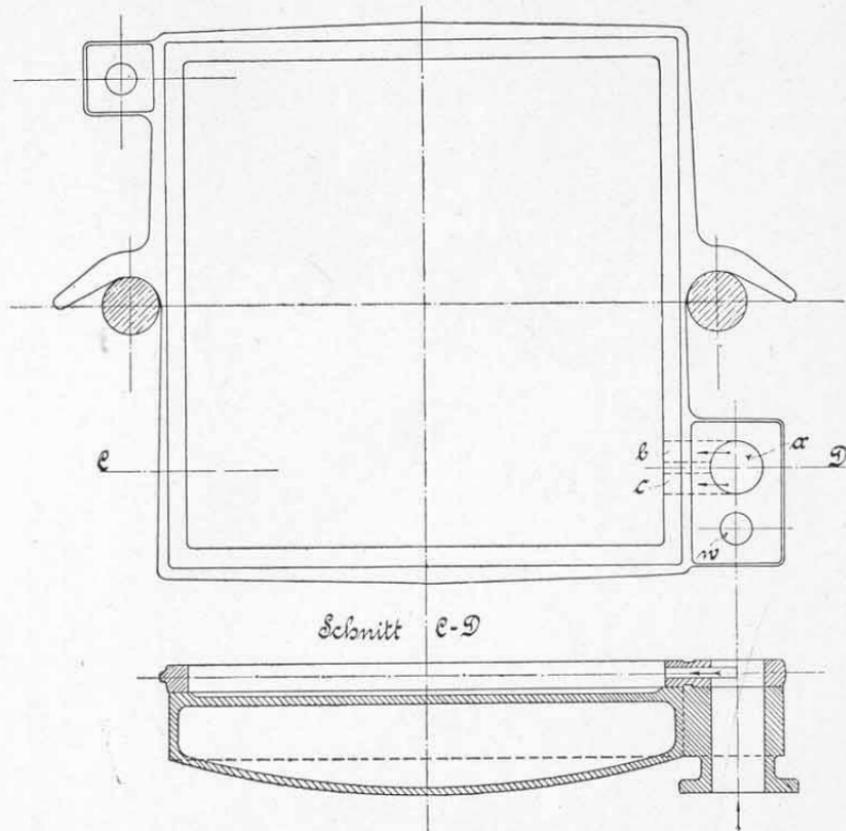


Fig. 29. Kopffilterplatte mit erstem Filterrahmen.

Maßstab 1:15.

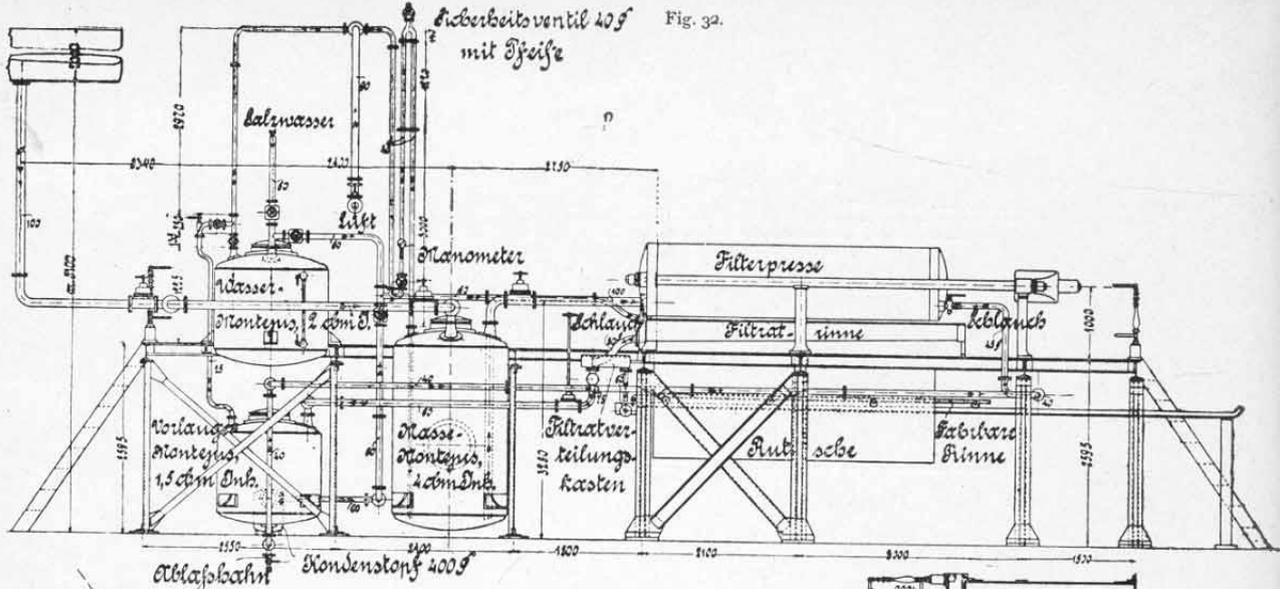


Fig. 32.

Filterpressen-Anlage der London und Hamburg
Gold Recovery Co. Ltd. in London.

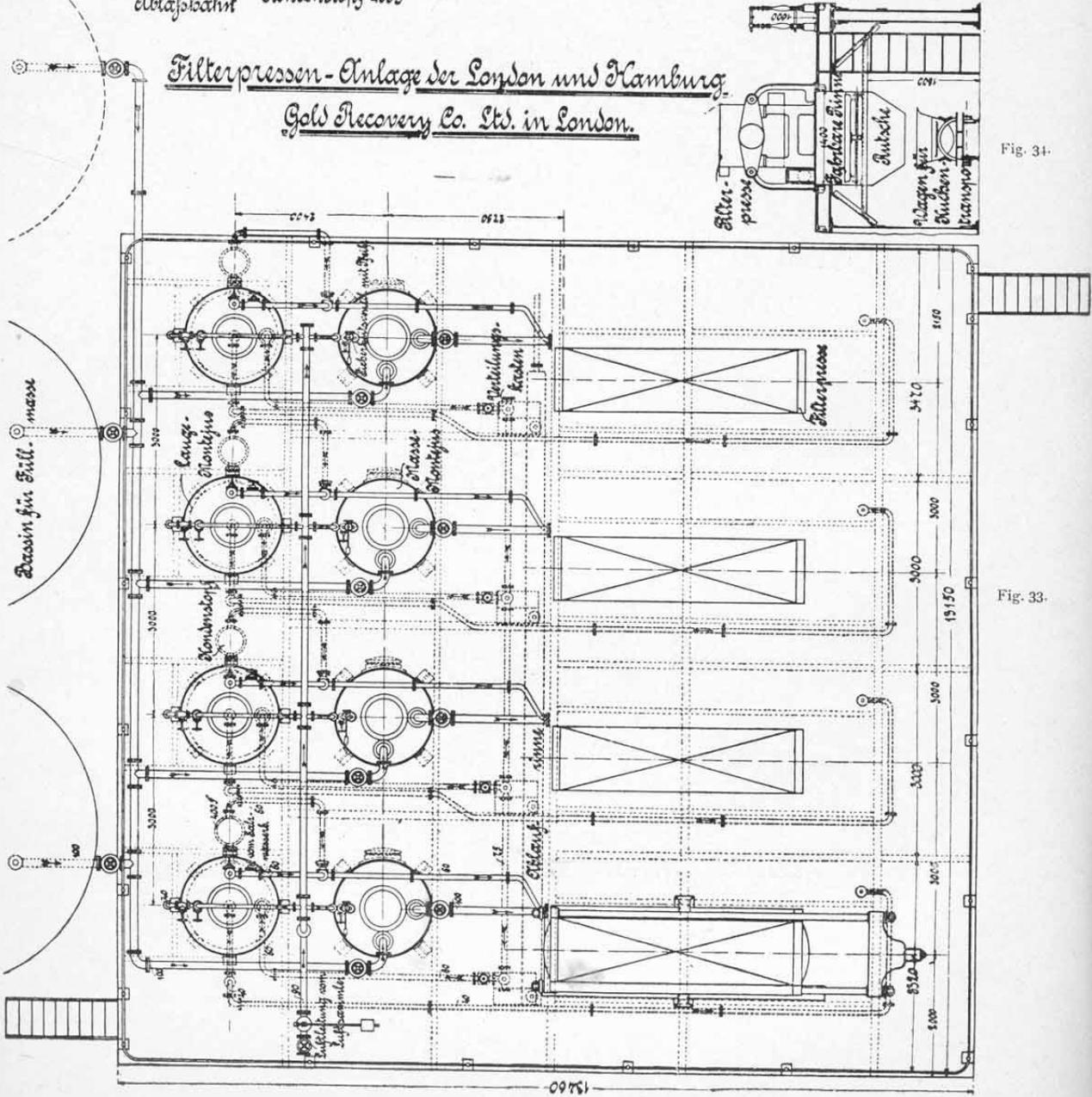


Fig. 31.

Fig. 33.

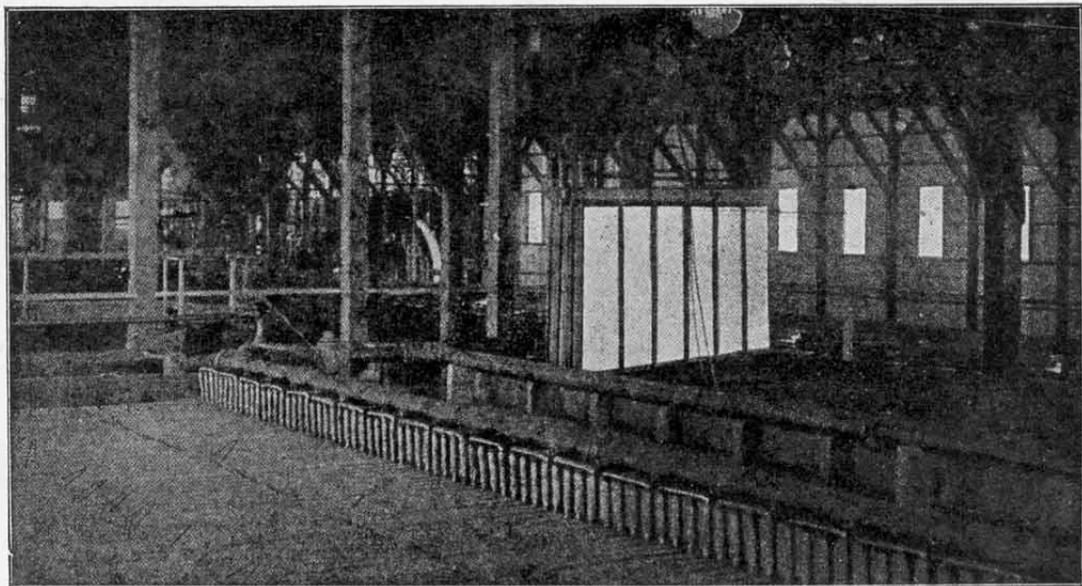


Fig. 35.

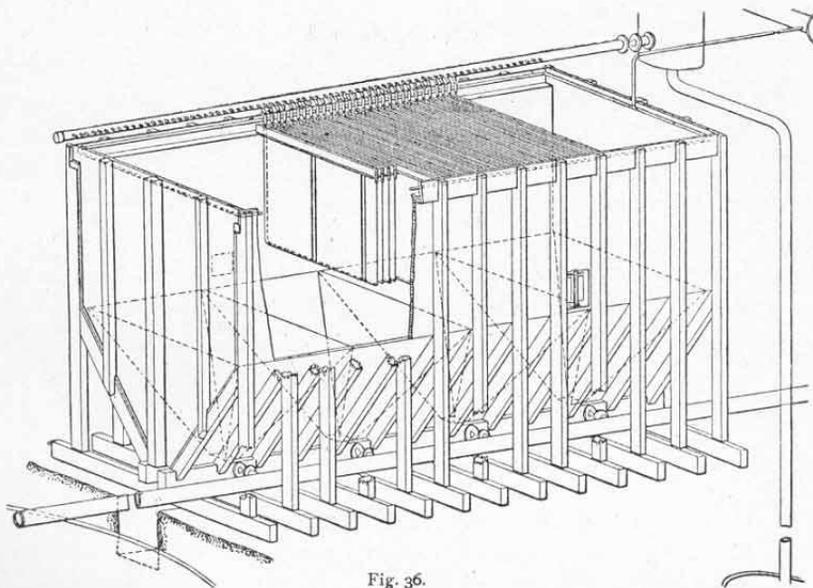


Fig. 36.

Butters Vakuumfilter.

Eisenrohrrahmen, überzogen mit Kanvas, Hohlräume mit Kokosmasse gefüllt.
Die gelochten Eisenrohre sind an Vakuumleitungen angeschlossen.

Betrieb des Filters: Füllen des Bottichs mit Schlamm. — Ansaugen. — Lösung tritt in die Filterrahmen, bis die außen sich ansetzenden Filterkuchen zu schwer durchlässig werden. — Ablassen des dünnen Schlammes aus dem Bottich. — Füllen des Bottichs mit Wasser. — Ansaugen zwecks Auswaschens der Filterkuchen. — Abstoßen der ausgewaschenen Filterkuchen durch Einpressen von Luft oder Wasser in die Filterrahmen.

Zinkteilen durch Schwefelsäure gereinigt, verbleit und durch Abtreiben (vergl. Treibprozeß unter Silber) auf Rohgold verschmolzen.

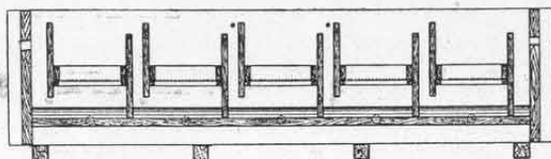


Fig. 37.

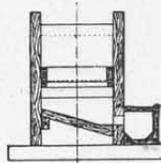


Fig. 38.

Elektrolyse, altes Siemens & Halske-Verfahren: Anoden: Eisen bleche. Kathoden: Bleistreifen, angeordnet in durch hohle Zwischenwände gebildete Zellen langer Holzbottiche. Der Laugenstrom geht in den Zellen aufwärts, in den Hohlwänden abwärts. 7000 mm lange, 1500 mm breite und 1000 mm tiefe Bottiche sind in 6 bis 8 Zellen geteilt, brauchen etwa 100 Amp. Gesamtstromstärke bei einer Stromdichte von 0,5 Amp/qm und 2 Volt Spannung pro Zelle und verarbeiten täglich 50 cbm Lauge. Bei entsprechender Stärke des Goldniederschlages auf den Kathoden werden dieselben aus den Bädern gehoben, getrocknet, eingeschmolzen und auf Rohgold (850 bis 900 fein) abgetrieben.

Elektrolyse, neuere Ausführungsarten: Für kupferarme Laugen benutzt man nach Butters Weißblechkathoden, von denen das gefällte Gold ständig abfällt und aus den als Spitzluten ausgebildeten Fällgefäßen am Boden durch einen kleinen Flüssigkeitsstrom ausgetragen und durch Filtration außerhalb der Fällgefäße gewonnen wird. — Da bei kupferreichen Laugen der Niederschlag kompakter ist, ist Ch. P. Richmond (Näheres über diese Anlage in der Metallurgie 1907, 4, 502) zu Bleikathoden zurückgekehrt, hebt die mit *Au* und *Cu* stark genug bedeckten Kathoden aus in ein saures Bad, wo sie als Anoden in Zellen aus Filtertuch elektrolysiert werden. *Au* bleibt als Schlamm zurück, *Cu* geht zur Kathode, von der es bei hohen Stromdichten aber auch abfällt und als Schlamm gleich dem Zementkupfer gewonnen und weiter wie letzteres zu gute gemacht wird. Der Anodenschlamm wird wie oben auf Rohgold verschmolzen.

Lösen oder Verschmelzen des Nichtgoldes. Gold als Rückstand. Die größte Zahl der sogen. Edelmetall-Scheideprozesse besteht in einer Auflösung, sei es in wässrigen Lösungen, sei es in Schmelzen der neben Gold in Legierungen enthaltenen Metalle. Von der großen Zahl dieser Scheideprozesse befinden sich noch folgende in praktischer Ausführung.

| | |
|---|-------------------------------|
| Salpetersäurescheidung, Quartation. | } Näheres unter Silber. |
| Schwefelsäurescheidung, Affinerie. | |
| Sulfierendes Schmelzen, Rößler-Verfahren. | |

Elektrolytische Scheidung und Reinigung anderer Metalle. Vergl. *Ag, Cu, Ni*.

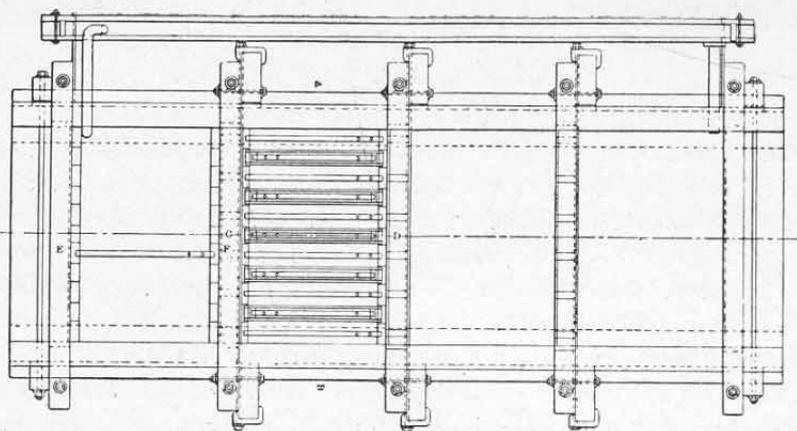


Fig. 39. Ansicht von oben.

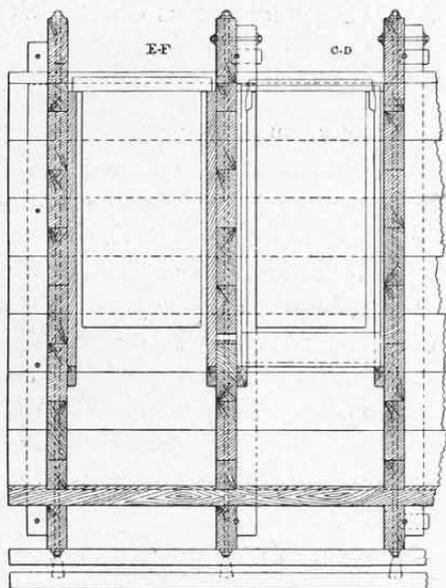


Fig. 40. Schnitte EF und CD.

Anoden: 3 mm dicke Bleiplatten mit PbO_2 -Überzug, — Kathoden: 1,5 mm dicke Bleiplatten in Holzrahmen eingehängt.

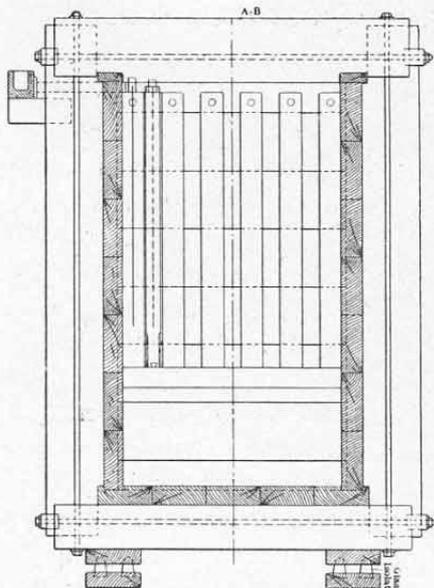


Fig. 41. Schnitt A B.

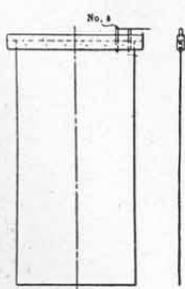


Fig. 42. Anode.

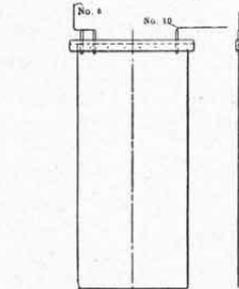


Fig. 43. Kathode; im zweiten Teile des Prozesses Anode.

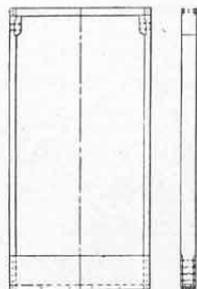


Fig. 44. Holzrahmen.

Teile eines Elektrolysierbottichs zur Fällung von Gold aus Cyanidlauge nach Richmond.
Maßstab 1:25.

B) Feingold.

Lösung und Fällung des Goldes.

Chlorierendes Lösen. Chlor, bezw. chlorentwickelnde Flüssigkeiten, unter diesen besonders Königswasser, bilden das vorwiegend angewandte Lösungsmittel für die letzte Goldreinigung. Für die Lösung des Goldes genügt ein verdünntes Königswasser (2 Teile konzentrierte Salzsäure, 1 Teil konzentrierte Salpetersäure, 3 Teile Wasser). Apparate: Porzellengefäße. Filtration der Goldlösung vom Unlöslichen (*AgCl*). Hieran schließen sich folgende Arbeiten: Fällung mit Ferrosalzen. Abfiltrieren, Auswaschen, Trocknen und Einschmelzen des Goldschlammes in Graphittiegeln unter Glas- und Boraxdecke. Bei Anwendung von Platinmetall werden letztere aus der abfiltrierten Lösung durch metallisches Eisen gefällt.

Elektrolytische Goldscheidung, angewandt bei platinhaltigem Golde. Wohlwill.

Anoden: Platinhaltiges Gold.

Kathoden: Feingoldbleche. Elektrodenentfernung 30 mm.

Elektrolyt: Saure Goldchloridlösung, enthaltend 25 bis 30 g *Au* und 20 bis 50 g Salzsäure von 1,19 im Liter. Bei Bleigehalt der Anoden Zusatz von etwas H_2SO_4 . Der hohe Gehalt des Elektrolyten an freier Salzsäure ist erforderlich, weil an der Anode Gold nur so lange in Lösung geht, wie die Bedingungen zur Bildung von $HAuCl_4$ gegeben sind: $Au + 3Cl + HCl = (AuCl_4)H$. Hieraus ergibt sich ferner: Je größer die Stromdichte, desto mehr freie *HCl* muß im Bade gehalten werden. Hohe Stromdichte aber liegt gleichzeitig im Interesse eines schnellen Goldumsatzes. Elektrolytische Lösung des Goldes wird ferner durch Temperaturerhöhung gefördert; es ergeben sich also als Bedingungen der Elektrolyse:

Stromdichte: 1000 Amp/qm, zeitweise sogar bis 3000 Amp/qm steigend.

Spannung: 1 Volt.

Temperatur: 60 bis 70 °.

Elektrolysiergefäße: Steinzeug- oder Porzellanbecher in Wasserbädern, mit Vorrichtungen zum automatischen Ersatz der Verdampfungsverluste in den Bädern, wozu in erster Linie die Spülwässer der Kathoden und des Anodenschlammes Verwendung finden.

Platin, obwohl allein als Anode in *HCl*-Lösung unlöslich, geht mit Gold größtenteils in Lösung, wird aber nicht wieder gefällt, solange der *Pt*-Gehalt der Lösung nicht mehr als doppelt so groß wird, wie der *Au*-Gehalt. Aus platinreichen Elektrolyten wird *Pt* mit NH_4Cl gefällt, ebenso *Pd*, welches elektrolytisch gelöst, aber nicht wieder gefällt wird. *Ag* geht in unlösliches *AgCl* über.

Die Erzeugnisse dieser elektrolytischen Scheidung sind: Feingold 999,8 bis 1000, Platinmetalle, Silberchlorid.

Lösen oder Verschlacken des Nichtgoldes.

Schwefelsäurereinigung besteht aus wiederholtem Auskochen mit konzentrierter Schwefelsäure. Sonstige Behandlung des zurückbleibenden Goldschlammes wie beim chlorierenden Lösen (S. 18).

Salpetersäurereinigung, wiederholtes Auskochen mit Salpetersäure (siehe Silber, *Ag-Au*-Scheidung).

Reinigendes Schmelzen: Gold mit geringeren Mengen von Verunreinigungen, auch das Fällgold des unter B, S. 18, zuerst beschriebenen Prozesses, welches ohnehin verschmolzen und zu Barren vergossen werden muß, erhält vor dem Einschmelzen in Graphittiegeln Zusätze von Borax und Glas, nötigenfalls Oxydationsmitteln, wie Salpeter.

Eigenschaften des Feingoldes.

Spezifisches Gewicht 19,3.

Farbe: Gelb, stark glänzend.

Festigkeitseigenschaften:

Sehr zäh; das dehnbarste aller Metalle.

Bruch, hakig.

Gefüge (Fig. 45).

Schmelzpunkt 1064 °C.

Verdampft bei 2000 °.

Elektrizitätsleitfähigkeit

0,6 bis 0,7, bezogen auf $Ag = 1$.

Legierbar mit den meisten

Metallen. Für Vorkommen und Gewinnung wichtig sind die Legierungen des *Au* mit *Pt*, *Ag*, *Hg*, *Cu*, *Pb*, *Zn*.

Chemisch wenig reaktionsfähig, geringe Lösungstension, Verbindungen leicht dissociierbar. Für die *Au*-Gewinnung wichtige chemische Lösungsmittel *Cl*, *Br*, *Cy*.

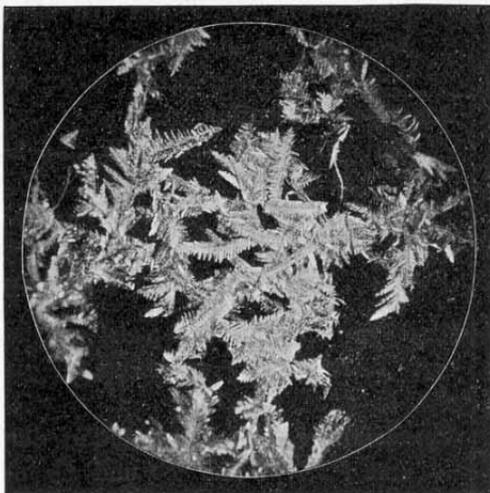


Fig. 45. Kristalle gefällten Goldes (Vergr. 35fach).

PLATIN.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Gediegen, legiert mit den übrigen Platinmetallen *Fe*, *Cu*, *Au*.

Vererzt, an *As* gebunden (*PtAs₂*, Sperrylit) selten, aber gelöst in *Ni*, *Cu*- und *Au*-Erzen, wenn auch in geringen Mengen, häufiger.

Sonstige Rohstoffe:

Hüttenprodukte: Stein und Legierungen aus *Pt*-haltigen *Ni*, *Cu*- und *Au*-Erzen.

Altmetall und Abfälle von der *Pt*-Verarbeitung.

Rohplatin.

Aufbereitung, und zwar meist nur mechanische nasse Aufbereitung bildet das erste Anreicherungsverfahren für platinführendes Alluvium.

Lösen in Metallen.

Verbleien, vereinzelt ausgeführt durch Verschmelzen von Platinerz mit *PbO* und *PbS*, wobei *Fe* und *Cu* des Erzes in einen Stein, die *Pt*-Metalle in eine *Pb*-Legierung übergehen. Letztere wird abgetrieben (siehe Silber, Treibprozeß S. 26, 28, 29).

Vernickeln } diese Lösungsvorgänge gehen bei der Verarbeitung *Pt*-haltiger
Verkupfern } *Ni*-, *Cu*- und *Au*-Erze vor sich. Vergl. diese Metalle und
Vergolden } deren elektrolytische Scheidung.

Chemische Lösung und Fällung des *Pt*.

Chloration in wässriger Lösung durch *Cl* entwickelnde Gemische, besonders Königswasser, wird bei der Scheidung von Legierungen angewandt, aus denen das *Pt* entweder durch Eisenabfälle (vergl. *Pt-Au*-Scheidung) oder durch Salmiak gefällt wird.

Feinplatin.

Chemische Lösung und Fällung wird zur direkten Verarbeitung des Erzes wie zur Scheidung von Legierungen oder unreinen Rohplatin angewandt. Auch hier kommt nötigenfalls noch

Vorreinigung mit Salzsäure, welche nur einen geringen Salpetersäurezusatz erhalten hat, damit nur die Nichtedelmetalle chloriert werden, fast nur die

Chloration in wässrigen Lösungen in Frage, welche soeben schon erwähnt wurde. Enthält die Lösung *Au*, so kann dieses durch Ferrosalz oder

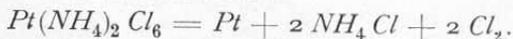
elektrolytisch gefällt werden. Die Scheidung von den mitgelösten *Pt*-Metallen erfolgt meist durch

Partielle Fällung mit Salmiak, nötigenfalls nach vorgängiger Reduktion der *Pd*- und *Ir*-Chloride zu Chlorüren. Salmiak fällt das Platin als Platinsalmiak $Pt(NH_4)_2Cl_6$.

Letzteres wird nach

Trennung von der Lösung durch Dekantieren, Filtrieren, Waschen und Trocknen durch

Glühen in Platinschwamm verwandelt:



Verschmelzen des Platin zum Zwecke der Herstellung dichter Platinmassen aus dem gefällten Pulver oder Schwamm, auch zum Zwecke der Entfernung der letzten Spuren von Verunreinigungen erfolgt in Öfen aus Kalkstein durch Knallgasgebläse.

Eigenschaften des Platin.

Spezifisches Gewicht 21,5.

Farbe: Grauweiß, stark glänzend.

Festigkeitseigenschaften:
weich dehnbar, von sehr hoher Zugfestigkeit, zu den feinsten Drähten und dünnsten Blechen (Platinfolie) auszuarbeiten.

Gefüge siehe Fig. 46.

Schmelzpunkt 1745 °.

Elektritätsleitfähigkeit
0,08, derjenigen des Silbers.

Legierbar mit den meisten, besonders den leichter schmelzbaren Metallen auch mit *H*.

Chemisch wenig reaktionsfähig, geringe Lösungstension, Verbindungen leicht dissociierbar. Für die *Pt*-Gewinnung wichtigstes chemisches Lösungsmittel *Cl*.

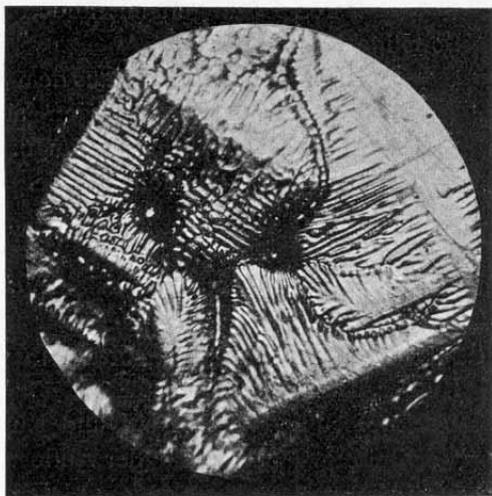


Fig. 46. Platinregulus, Oberfläche (Vergr. 33fach).

SILBER.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Gediegen, legiert mit *Au*, *Cu*, *Hg*.

Vererzt, vorwiegend in Verbindung mit Halogenen und Schwefel.

Hornsilber, *AgCl*. Bromargyrit, *AgBr*. Jodargyrit *AgJ*: — Silberglanz, *Ag₂S*, frei, sowie in Sulfosalzen (Rohgültig- und Fahlerze) und festen Lösungen mit anderen Sulfiden.

Sonstige Rohstoffe:

Kiesabbrände, Stein aus dem Kupfer- und Bleihüttenbetriebe, Schlacken,

Gekrätz, Legierungen aus anderen Hüttenbetrieben (Rohkupfer,

Werkblei, Zinkschaum u. s. w.).

Altmittel und Metallabfälle.

A) Rohsilbergewinnung.

Aufbereitung. Fast ausschließlich in Verbindung mit der Amalgamation (S. 29 u. f.) ausgeführt.

Lösen des Silbers in Metallen. Als Lösungsmittel kommen in Betracht: Kupfer, Blei, Quecksilber.

Verkupferung (vergl. Gold und Kupfer).

Verbleiung. Besteht in der Auflösung freien und aus Erzen ausscheidenden Silbers in geschmolzenem Blei, und darauf folgender Scheidung von Silber und Blei. Silberarme Rohstoffe (unter 10 % *Ag*) werden mit Bleierzen verschmolzen (vergl. Blei). Silberreichere Rohstoffe (über 10 % *Ag*) tränkt man in geschmolzenes Blei ein (vergl. Treibprozeß, S. 26, 28, 29).

Für die Verbleiung eignen sich die meisten sulfidischen Erze unmittelbar oder nach vorgängigem Rösten, ausgenommen bleifreie edelmetallhaltige Kupfererze (Verkupferung). Antimon- und arsenhaltige Erze roh, bezw. geröstet; auch die meisten sonstigen, nicht zu kupferreichen Rohstoffe.

Die **Verbleiungsarbeiten** sind folgende:

1. Verschmelzen *Ag*-armer Rohstoffe mit Bleierzen auf ein *Ag*-armes (etwa 1 % *Ag*) Werkblei. Direktes Verschmelzen auf ein reicheres Werkblei kann zu großen Verschlackungsverlusten führen.

2. Vorreinigung des Werkbleies:

Einschmelzen in Flammöfen mit tiefen Herden (Fig. 47) bei niedriger Temperatur. Abziehen mechanisch eingeschlossener Verunreinigungen

Kellen, in einen Nachbarkessel, bis auf etwa $\frac{1}{3}$ des ersten Kesselinhaltes. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird entweder in dem gleichen oder in einem Nachbarkessel mit Blei gleichen Silbergehaltes aufgefüllt und in gleicher Weise behandelt. Ebenso die ausgeschöpften, noch nicht genügend entsilberten Bleikristalle, so daß an den beiden Enden einer Kesselreihe das eine die silberreiche Legierung (1,5 bis 2 $\frac{0}{0}$ Ag), das andere das entsilberte Werkblei liefert.

Abzapfarbeit, Luce Rozan-Verfahren (Fig 49 u. 50, S. 25): Einschmelzen des Werkbleies in kippbaren Kesseln; Überführung in die Kristallisierkessel. Einblasen von Wasserdampf in letztere bis etwa $\frac{2}{3}$ des *Pb* kristallisiert sind. Abzapfen des flüssigen *Pb Ag*. Anheizen des Kristallisierkessels zur Wiederverflüssigung der Bleikristalle. Auffüllen des Kessels mit Werkblei gleichen Silbergehaltes. Wiederholung des Kristallisationsverfahrens. Fortsetzung dieser Arbeiten, bis die im Kessel zurückbleibenden Kristalle weit genug entsilbert sind. Nochmalige Verflüssigung. Abzapfen in Formen.

Zinkentsilberung beruht auf der beschränkten Löslichkeit von *Zn* in *Pb* und umgekehrt von *Pb* in *Zn* einerseits, und der schwereren Schmelzbarkeit von *Zn Ag Pb*-Legierungen gegenüber *Pb* andererseits.

Bei 350° löst *Pb* 0,6 $\frac{0}{0}$ *Zn*; bei 650° löst *Pb* 3 $\frac{0}{0}$ *Zn*.

Die Einzelarbeiten der Zinkentsilberung sind nun folgende:

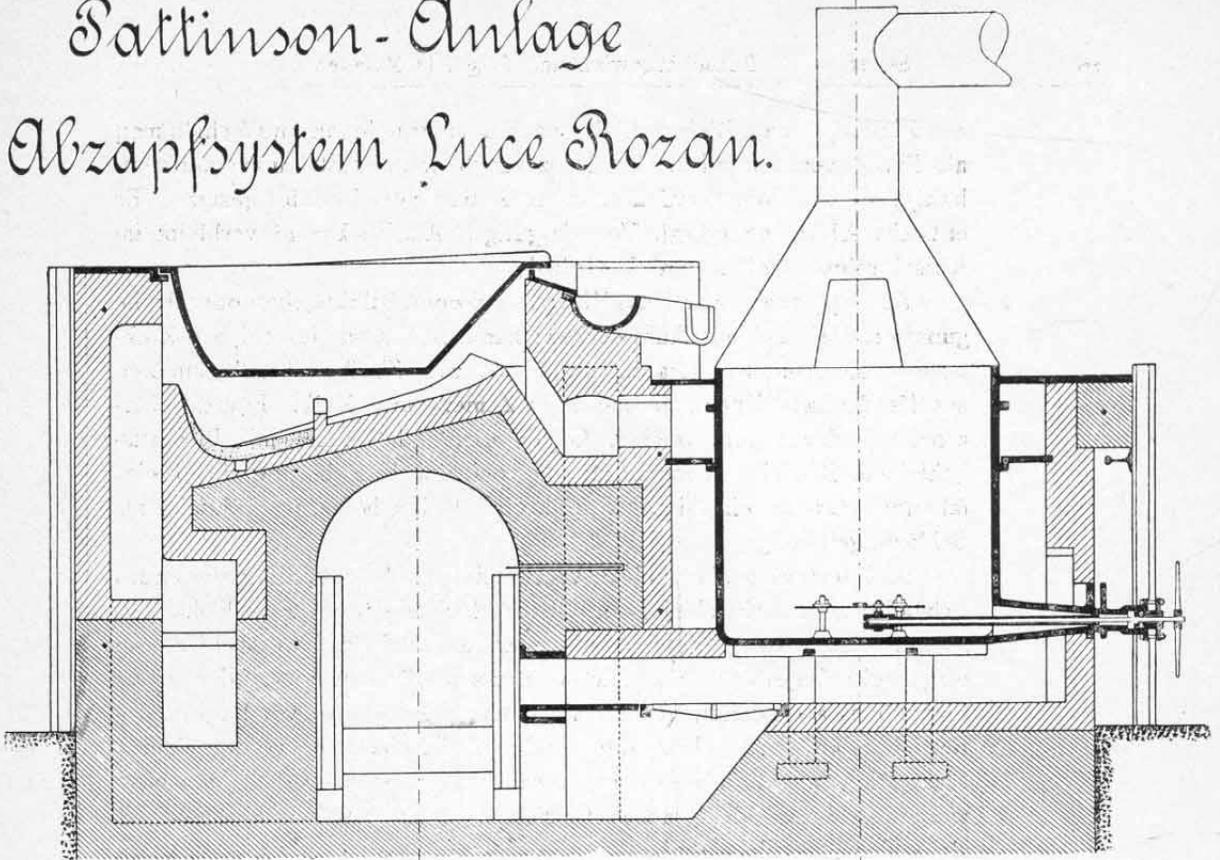
Entkupferung des vorgereinigten, geschmolzenen Werkbleies durch einen geringen Zinkzusatz (0,2 $\frac{0}{0}$). Abkühlen. Ausschöpfen der auskristallisierten Legierungen. Der Kupferschaum wird, sobald hinreichende Mengen davon vorhanden sind, gesaigert und ergibt ausgesaigertes Werkblei, welches zu dem entkupferten Werkblei zurückgeht und eine bleiärmere Kupferlegierung, Kupferstaub. Der Kupferstaub wird geschmolzen und mit Wasserdampf oxydiert. Er scheidet sich hierbei in ein edelmetallreiches Werkblei, Reichwerke, und Oxyde des Kupfers und anderer Metalle, reiche Oxyde. Diese reichen Oxyde werden mit Schwefelsäure gelaugt und liefern eine Lösung von Kupfer und Zinksulfat, einen Rückstand, bestehend aus eingeschlossen gewesenen Kugeln von Reichwerkblei. Aus der Lösung wird Kupfer mit Zinkabfällen gefällt. Die entstehende Lösung von Zinksulfat ergibt beim Eindampfen Zinkvitriol.

Das entkupferte Werkblei wird nun wieder höher erhitzt und durch einen größeren Zinkzusatz in Form von reinem Zink und Armschaum zum größten Teil entsilbert. Die auskristallisierende Legierung, Zinkschaum, wird ausgeschöpft und in einem anderen Kessel gesaigert. Das aussaigernde Blei, Armblei, geht in die Entsilberungskessel zurück. Der Rückstand, reicher Zinkstaub, wird destilliert und ergibt Reichwerkblei und Zink.

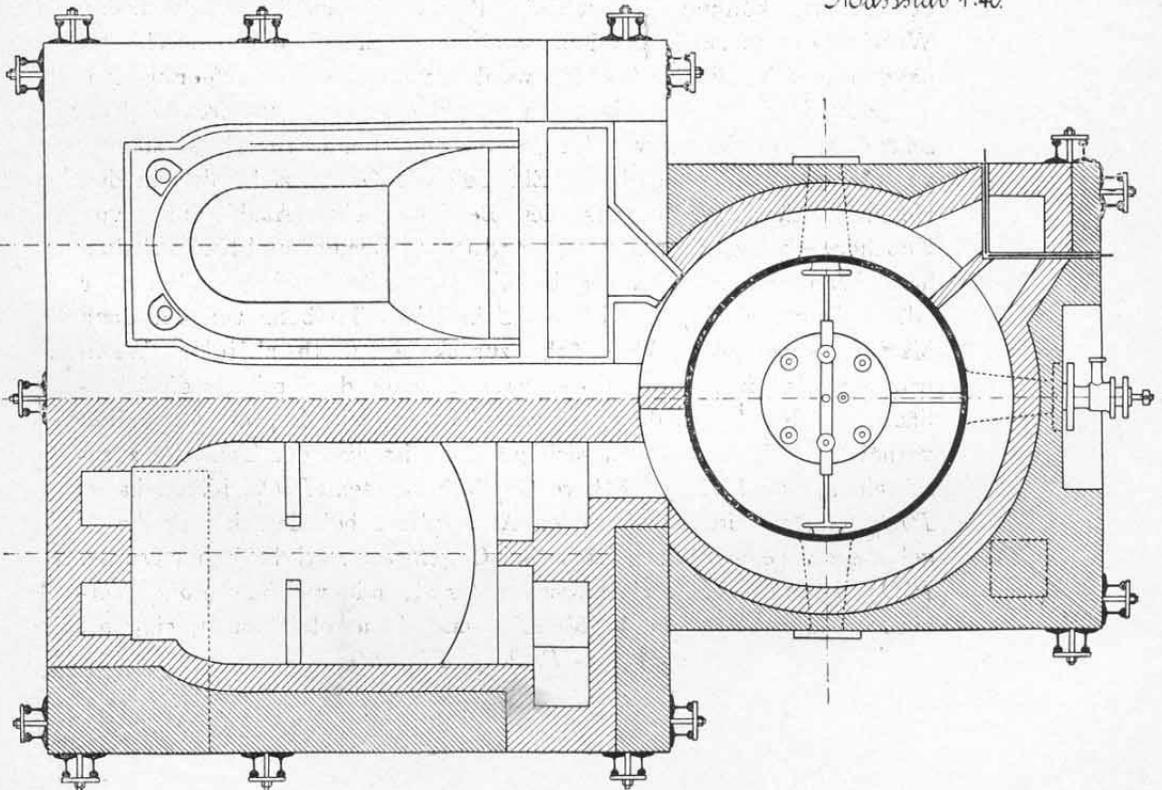
Das entsilberte Blei wird durch Einblasen von Wasserdampf entzinkt, hierbei entsteht ein auf dem Metall schwimmendes Gemisch

Sattinson-Anlage

Abzapfsystem Luce Prozan.



Maßstab 1:40

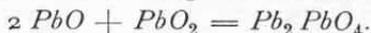


aus Zinkoxyd und Bleioxyd, das nach dem Abnehmen und Schlämmen als Farbe verkauft wird. Ist das zurückbleibende Blei noch antimonhaltig, so wird die Oxydation unter Zutritt von Luft fortgesetzt. Es entsteht Abstrich (vergl. Vorreinigung). Als Rückstand verbleibt im Kessel reines Blei, sogen. Weichblei.

Als Apparate zur Entsilberung dienen halbkugelige oder flache gußeiserne Kessel mit Rührwerken; zur Destillation des reichen Zinkstaubes Retorten aus Graphit und Ton, zum Treiben Herdflämmöfen mit Herden aus Knochenasche oder Zement und Kalk. Für die Verarbeitung der sogen. reichen Oxyde dienen hölzerne, mit Blei ausgekleidete Bottiche, endlich für die bei der Entsilberung des Bleies fallenden Oxyde ein Siebsatz und eine Reihe hölzerner Bottiche als Schlämmegefäße.

Reichwerke (silberreiche Werkbleie) werden durch oxydierendes Schmelzen, Treibarbeit, in Bleioxyd (Bleiglätte) und Rohsilber, sogen. Blicksilber, geschieden. Man unterscheidet deutsche und englische Treibarbeit. Für die deutsche Treibarbeit werden große Flämmöfen angewandt, welche die ganze Beschickung vor Beginn des Betriebes erhalten. Für die englische Treibarbeit werden kleine Flämmöfen angewandt, deren Herde durch Nachsetzen von Reichwerken während des ganzen Betriebes gefüllt gehalten werden, bis sie voller Rohsilber sind.

Liegt nicht vorgereinigtes Werkblei vor, so entstehen, wie bei der Vorreinigung, zuerst Abzug, dann Abstrich. — Nach Entfernung des letzteren können silberreiche Rohstoffe in das geschmolzene Werkblei eingetränkt werden. Die Nichtedelmetalle dieses Zuschlages oxydieren sich, die Edelmetalle werden von dem Blei aufgenommen. — Jetzt beginnt das eigentliche Treiben, das oxydierende Verschmelzen des Bleies, wobei man die entstehende Bleiglätte ständig aus dem Ofen abfließen läßt. Ein Teil der Glätte zieht sich in den Herd, welcher vor Beginn des Betriebes eine Auskleidung von Knochenasche (wenig noch angewandt) oder Zement und Kalk erhalten hat. Während des Treibens ist die Metallfläche mit gelbglühender Glätte dicht bedeckt, die sich am Schluß des Treibens von der dann bläulich leuchtenden Silberfläche zurückzieht (Silberblick). Wenn trotzdem, daß fast während der ganzen Dauer des Treibens die Oberfläche des Bleies mit dieser Oxydschicht bedeckt ist, die Oxydation verhältnismäßig schnell vor sich geht, so ist dies der Tatsache zuzuschreiben, daß Bleioxyd höhere Oxydationsstufen (PbO_2) bilden kann. PbO_2 entsteht in oxydierender Atmosphäre bei den im Treibofen gehaltenen Temperaturen leicht bei Gegenwart stark basischer Oxyde. PbO ist aber ein stark basisches Oxyd, mit welchem PbO_2 Verbindungen, z. B. das in der Mennige enthaltene Bleiplumbat, eingeht:



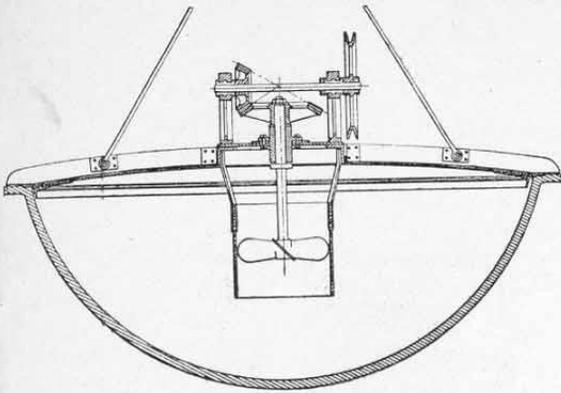


Fig. 51.

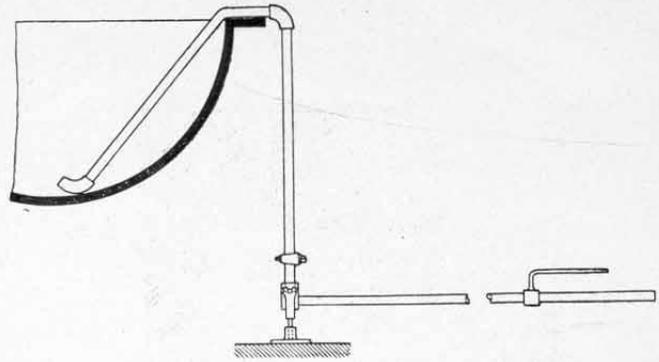


Fig. 52.

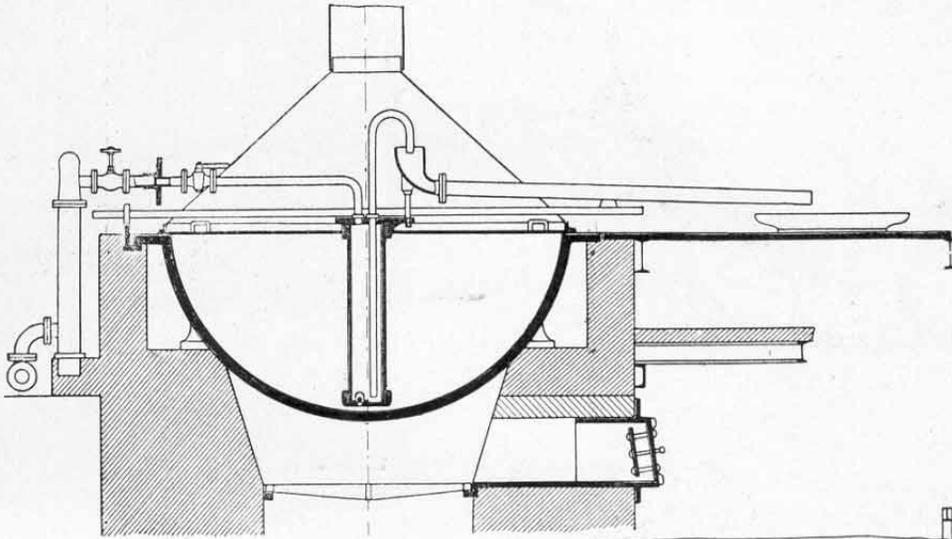


Fig. 53.

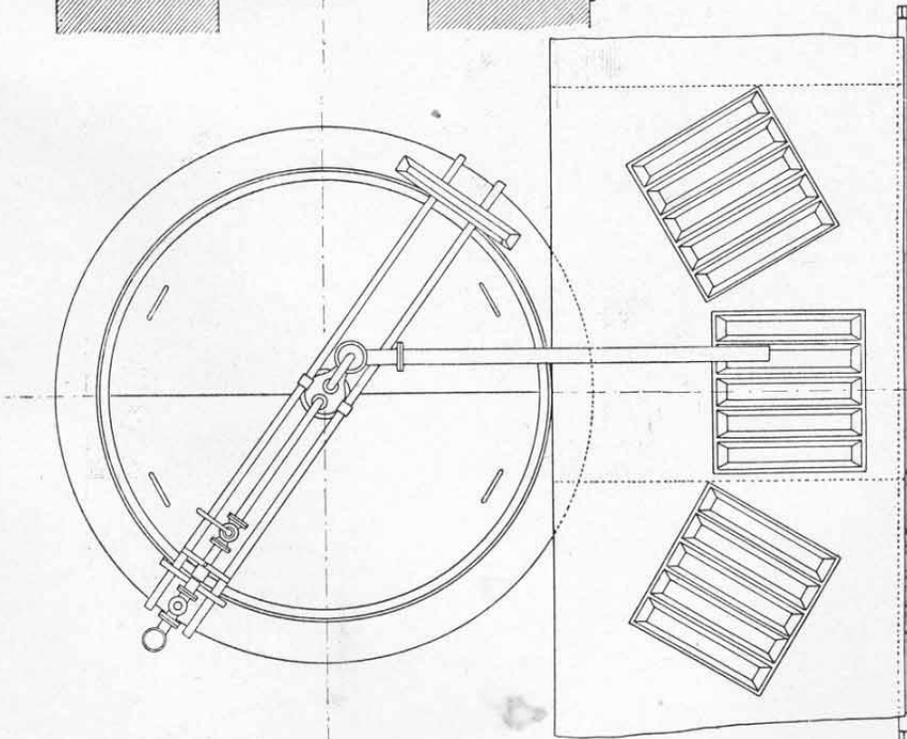


Fig. 54.

Zinkentsilberungskessel mit verschiedenen Einrichtungen (Maßstab 1:40).
 Fig. 51 mit Rührer. — Fig. 52 mit Bleiheber. — Fig. 53 u. 54 mit Rösingscher Bleipumpe und Formen.

Schnitt a-b, c-d

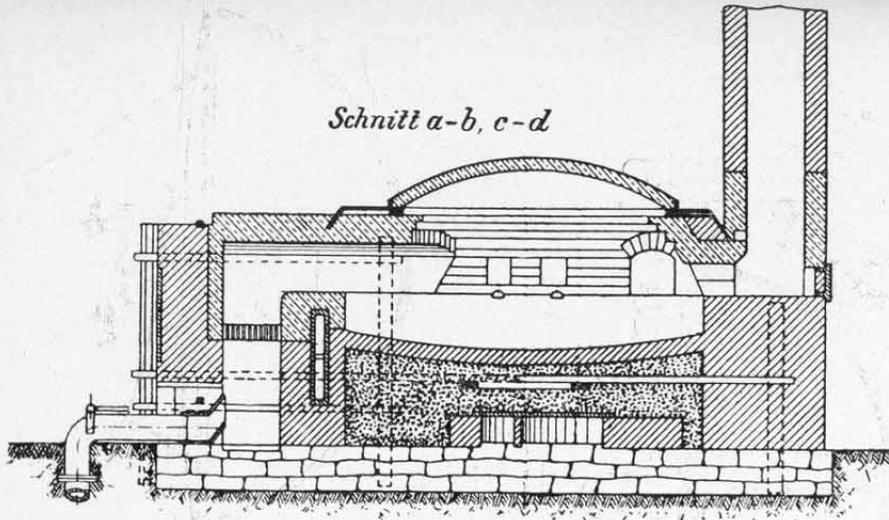


Fig. 55.

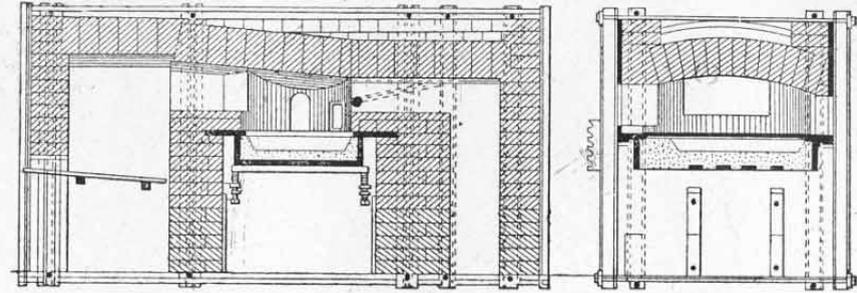


Fig. 57.

Fig. 58.

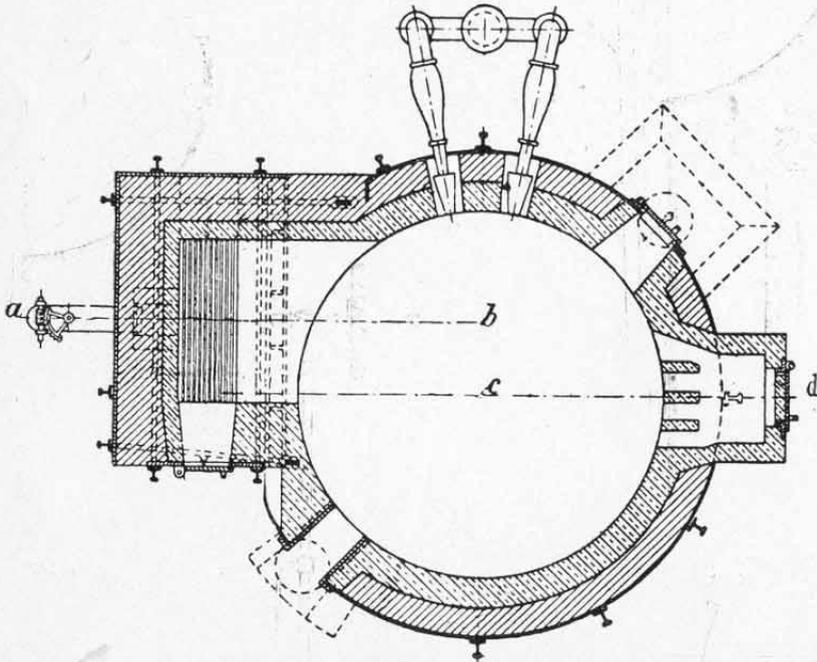


Fig. 56.

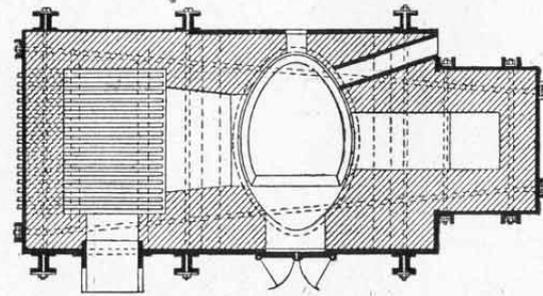


Fig. 59

Treiböfen.

Fig. 55 und 56: Deutscher Treibofen } Maßstab 1:50.
 Fig. 57, 58, 59: Englischer Treibofen }

Diese Verbindung überträgt einen größeren Teil des Sauerstoffes der Luft durch die Glätteschicht auf das Blei. Ohne sie würde die Oxydation des Bleies viel langsamer verlaufen oder außer den auf das Blei gerichteten kräftigen Windströmen noch anderer Vorrichtungen bedürfen, um stets frische Flächen Blei mit Luft in Berührung zu bringen.

Die beim eigentlichen Treiben entstehenden Erzeugnisse sind: Bleiglätte, PbO , Herd, die mit Bleioxyd durchtränkte Herdauskleidung, Bleirauch, das verflüchtigte und in Flugstaubkammern wieder aufgefangene Bleioxyd, das auch andere flüchtige Substanzen enthält, und als letztes das Rohsilber, Blicksilber genannt. Dasselbe kann noch geringe Mengen Blei, Wismut, Kupfer u. s. w. enthalten, ist bei Gegenwart anderer Edelmetalle in den verarbeiteten Erzen stets auch mit diesen Metallen legiert. Glätte, Herd- und Bleirauch gehen zum Erzschnmelzen zurück.

Amalgamation. Lösen der freien und aus ihren chemischen Verbindungen in Freiheit zu setzenden Edelmetalle in Quecksilber, mechanische Reinigung der entstehenden Amalgame und Scheidung der Edelmetalle vom Quecksilber durch Destillation.

Amalgamation ohne Reagentien. — Anwendbar für Erze, welche die Edelmetalle frei, zum geringeren Teil auch in durch Quecksilber zersetzbaren Verbindungen enthalten; auch im ersten Fall ist eine nicht zu weit gehende Verteilung des Edelmetalles in der Bergart Voraussetzung. Auch festhaftende Überzüge anderer Metallverbindungen auf den Edelmetallteilchen können die zur Lösung der letzteren erforderliche unmittelbare Berührung mit dem Quecksilber hindern. — Für diese Art von Amalgamation gibt es folgende Ausführungsarten:

Amalgamation während der Zerkleinerung und weiteren mechanischen Aufbereitung. — Diese Arbeiten unterscheiden sich nur dadurch von den bekannten Aufbereitungsmethoden, daß in die Zerkleinerungs- und sonstigen Aufbereitungsapparate Quecksilber als solches oder in Form von Kupfer- und Silberamalgam, im letzteren Falle auf eventuell vorher versilberten Kupferplatten eingeführt wird. Die Apparatur der Aufbereitungsanlagen erleidet dadurch keine wesentliche Veränderung, so daß wir unter diesen Amalgamationsmethoden unterscheiden:

Hydraulischen Abbau in Verbindung mit Schlammgerinnen-
Amalgamation (Hg wird auf den Böden der Schlammgerinne
zwischen den Pflasterfugen gehalten).

Pochwerksamalgamation }
Naßmühlensamalgamation } an beide schließen sich als

Amalgamfänger und Nachamalgamatoren: amalgamierte
Kupferplatten, als Böden flacher Schlammgerinne oder weitere
mühlenartige Amalgamatoren: z. B. System Laszlo an, deren

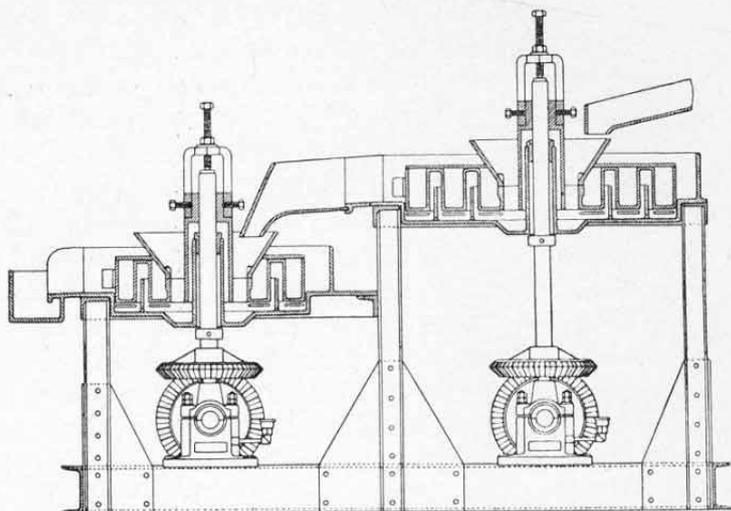


Fig. 60.

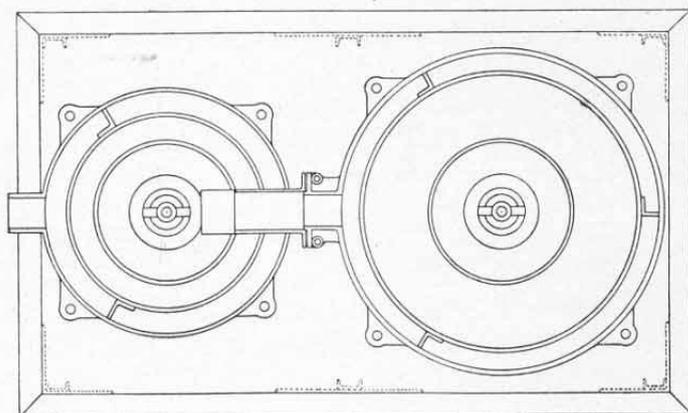


Fig. 61. Laszlo-Amalgamator.

Abgänge unter Umständen noch auf Stoßherden der Systeme, Frue, Wilfley und Ferraris, besonders zur Ausscheidung von Pyriten, Arsenkiesen und dergl. aufbereitet werden.

Zerkleinerung und Amalgamation getrennt. In diesem Falle verrichten die Amalgamatoren lediglich die Funktionen von Erz-Quecksilbermischern, nach deren Form wir unterscheiden:

Mörseramalgamation.

Naßmühlen-, bzw. Pfannenamalgamation: Schemnitzer Quickmühle, Laszlo-Amalgamator, amerikanische Amalgamierpfannen, amalgamierte Kupferplatten als Böden flacher Schlammgerinne und verschiedene Schlammgerinne mit Quecksilberzuführungen und Amalgamsammelvorrichtungen.

Amalgamation mit Reagentien. Ohne vorgängige Röstung werden die Erze verarbeitet durch das

Patio-Verfahren oder die alte amerikanische Haufenamalgamation. Dasselbe setzt sich aus folgenden Arbeiten zusammen:

1. Vorzerkleinerung der Erze auf Kollergängen oder Pochwerken.
2. Nachzerkleinerung auf Naßmühlen, sogen. Arrastras (Fig. 62 und 63).
3. Teilweises Entwässern des Schlammes in niedrigen, durch Sanddämme abgegrenzten Haufen.
4. Herstellung der Amalgamhaufen (tortas) durch Ausbreiten des nun dicken Schlammes auf durch Steine abgegrenzten Plätzen: Durchmesser 7000 bis 15000 mm; Höhe 150 bis 300 mm.
5. Einstampfen (durch Maultiere) nacheinander von 2 bis 5 % Salz (NaCl , Prozent des Erzgewichtes); 0,25 bis 0,5 % CuSO_4 , 5 aq in Form CuSO_4 und CuCl_2 haltiger Pyritröstprodukte, des sogen. Magistrals; 6 bis 8 kg Hg per kg in den Erzen enthaltenen Silbers.
6. Nasse Aufbereitung des Schlammes nach beendeter Amalgamation.
7. Scheidung des Amalgams siehe unten.

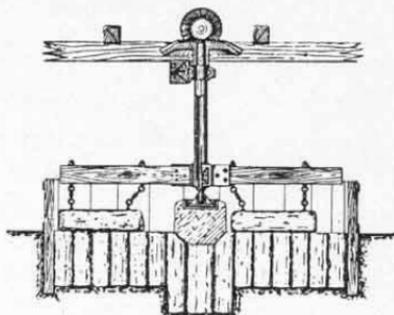


Fig. 62.

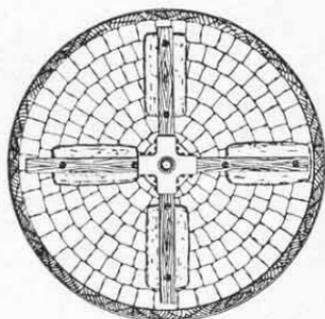


Fig. 63. Arrastra.

Das Patio-Verfahren ist trotz seines hohen Alters (300 Jahre bereits in Ausübung) eine sehr wenig entwickelte Arbeitsweise, welche nur bei Erzen, die durch Verwitterungsprozesse dazu vorbereitet waren, befriedigende Resultate, stets aber unter beträchtlichen Quecksilberverlusten (200 % des ausgebrachten Ag) ergeben hat. Chemische Vorgänge siehe Kröhnke-Verfahren.

Kröhnkes Verfahren, geeignet für Erze, welche die Edelmetalle frei und in Sulfiden oder Chloriden enthalten, und aus welchen nur die Edelmetalle gewonnen werden sollen. — Andere Metalle bleiben in den Amalgamationsrückständen.

Reagentien: Kupferchlorür, gelöst in Salzlauge; Metalle, welche elektropositiver als Silber sind (Zn , Pb , Cu) und sich in Form von Amalgamen anwenden lassen; endlich Quecksilber.

Wirkung der Reagentien: Cu_2Cl_2 (bezw. $CuCl$) in heißer konzentrierter $NaCl$ -Lösung gelöst, setzt sich mit frisch gefälltem Ag_2S vollständig um:



Bei den praktisch erreichbaren Zerkleinerungsgraden natürlich vorkommender, einfacher oder zusammengesetzter Sulfide geht die Umsetzung über 80 % des als Sulfid vorhandenen Silbers nicht hinaus. Durch das Massenwirkungsgesetz erklärlicher Reaktionsstillstand ist hier ausgeschlossen. Verlangsamung der Wirkung des $CuCl$ ist dem mechanischen Widerstande der auf den Ag_2S -Körnern entstehenden Cu_2S -Kruste zuzuschreiben. $CuCl$ allein ist somit unzureichend in seiner Wirkung als Aufschließungsmittel des Ag_2S zur Amalgamation.

Die Silber gegenüber noch elektropositiven Metalle, wie Zn , Pb , Cu zerlegen auch durch etwaige, auf Ag_2S entstehende Krusten anderer Sulfide (Cu_2S) oder Salze hindurch die Ag -Verbindungen zu Ag . Cu_2S bildet unter diesen Umständen kein Hindernis mehr für die vollständige Umsetzung; es leitet metallisch, vermittelt den Energieaustausch zwischen positiven Metallen und Ag , bildet also mit diesen und der Lösung ein galvanisches Element, in welchem Zn Anode, Ag_2S Kathode ist.

Fehlt es zu Beginn der Arbeit an Cu oder $CuCl$, so wirkt Zn auf Ag_2S in folgender Weise:



Trotzdem in diesem Falle das Ag ziemlich vollständig aus Ag_2S abgeschieden wird, macht sich ein anderer Übelstand, eine sehr mangelhafte Amalgamation bemerkbar. ZnS , sehr schwer löslich, umhüllt Ag , verhindert also dessen Amalgamation. Bei Anwendung von Zn und Hg in reiner $NaCl$ -Lösung blieben bis 50 % des durch Zn in den metallischen Zustand übergeführten Ag unamalgamiert. Cu wirkte günstiger, und zwar, wie Kröhnke nachwies, durch Bildung von $CuCl$. $CuCl$ wirkt bei der Zersetzung von Ag_2S mit, $ZnCl$ nicht. Aber, wie oben schon festgestellt wurde, ist $CuCl$ allein auch kein vollkommen wirkendes Aufschließungsmittel für Ag_2S und die Lösungstension des Cu ist schwächer als die des Zn . Sorgt man nun dafür, daß von vornherein $CuCl$ vorhanden ist, und bringt dann Zn hinzu, so erfolgt ohne ZnS -Bildung folgende Umsetzung:



Cu_2S hindert die Amalgamation nicht; es ist spröder als ZnS ; bei entsprechender mechanischer Bewegung des Schlammes wird die Silberoberfläche dem Quecksilber leicht bloßgelegt.

Technik des Krönke-Verfahrens:

1. Erzzerkleinerung: Naßkollergänge, sogen. chilenische Mühlen.
2. Sammeln des Erzschlammes in Systemen von Klärsümpfen von je 114 cbm (100000 kg Erz) Fassungsraum, in denen das Wasser durch Versickern und Verdunsten entfernt wird.

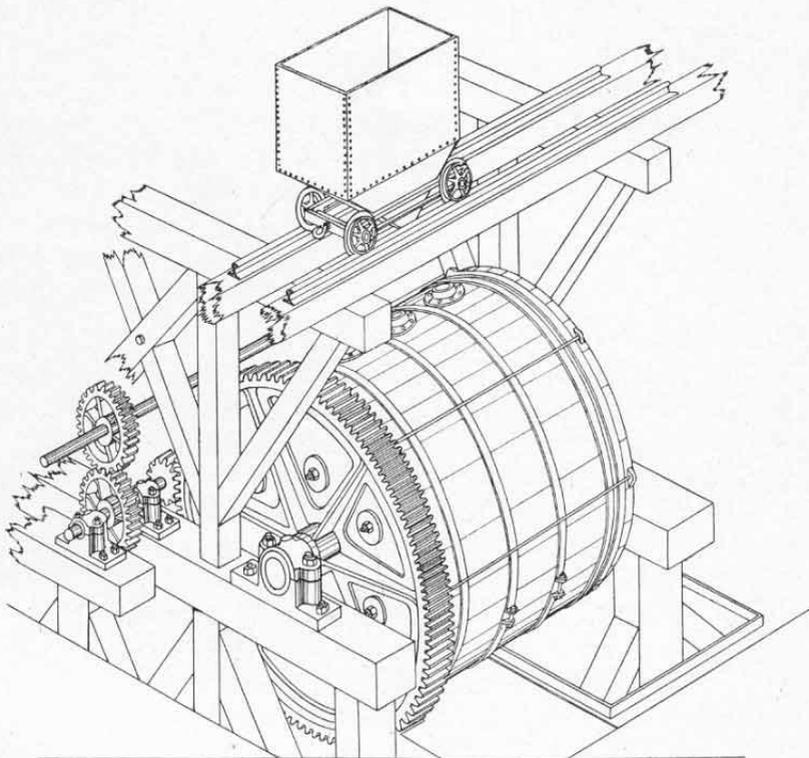


Fig. 64.

Amalgamfässer: Holzkonstruktion von 1680 mm Durchmesser, 1800 mm Länge, aus 75 mm dicken Pitch Pine-Bohlen, der Länge nach von Boden zu Boden von Holzstäben (früher Eisenstäben) durchzogen, um ein Zusammenballen der Massen zu verhindern. Fassungsvermögen: 3000 kg Erz, außer den Zuschlägen.

3. Amalgamherstellung: *Zn* mit zehnfacher Menge von *Hg* unter angesäuertem Wasser erhitzen; *Pb* mit zweifacher Menge *Hg* ohne Säure; dann Filtration:

Zn-Amalgam enthält 14 bis 17 % *Zn*,
Pb-Amalgam „ rund 45 % *Pb*.

Zinkgehalte lassen sich auf 58 % steigern durch Erhitzen und langsames Abkühlen großer Massen; Filtration dann überflüssig.

Apparate: Gußeisenkessel, bei großen Betrieben Blechkessel (Boden aus einem Stück), Bodenränder außerhalb der Feuerung legen, um aussickerndes *Hg* zu retten.

4. Kupferchlorürlösung.

1 Gewichtsteil $CuSO_4$, 5 aq + 0,5 bis 1 % H_2SO_4 + 6 bis 20 Gewichtsteile gesättigte $NaCl$ -Lösung mit Cu -Abfällen ($CuSO_4 + 2 NaCl + Cu = Na_2SO_4 + 2 CuCl$) in Holzbottichen mit Dampf $1/2$ bis 2 Stunden kochen (mit $NaCl$ gesättigt halten), Holzbottiche doppelwandig; Zwischenraum zwischen Wänden mit Teer und pulverisiertem CaO vergießen.

5. Amalgamation wird in Fässern ausgeführt. Die Fässer (siehe Fig. 64) werden mit den folgenden Reagentien nacheinander beschickt: Kochende $NaCl$ -Lauge, Zn -Amalgam (eventuell Zn und Hg und Drehen bis zur erfolgten Lösung des Zn), dann $CuCl$ -Lauge, und nun sofort den grob zerklopften, lufttrockenen Erzschlamm zuschlagen, der sich in der Masse zu einem dicken Brei verteilt. Langsames Drehen (vier bis fünf Umdrehungen pro Minute) 4 bis 5 Stunden lang. Kraftverbrauch 8 bis 9 P. S.

6. Amalgamverarbeitung. Nach Vollendung der Amalgamation 1 bis 3 Stunden stehen lassen; dann kurze Zeit erst schnell, dann langsam drehen. Alles ablassen, Nachspülen und weiterer Wasserzusatz bis zur achtfachen Menge des Schlammes. Aufbereitung des dünnen Schlammes in Waschbottichen, aus denen der Erzschlamm allmählich von oben abgeführt, das Amalgam schließlich vom Boden aus abgezogen wird. Die chemische Reinigung des Amalgams, besonders von Kupfer, geschieht:

entweder durch Behandlung mit Ag_2S , auch $AgCl$,
oder durch Behandeln mit $CuCl_2$ - $NaCl$ -Lauge
oder durch Behandeln mit NH_3 und Luft.

Schließlich Filtration (Fig. 66), eventuell durch Zentrifugieren beschleunigt, und Destillation (Fig. 67 u. 68).

Caso- oder Kesselverfahren.

Reagentien: Kupfer, $NaCl$, Hg .

Apparate: Kupferkessel.

Anwendbarkeit und Ausführung: Nur für die selten noch verfügbaren reineren Ag - und $AgCl$ -Erze verwendbar, wird es fast gar nicht mehr ausgeführt.

Washoe-Prozeß.

Reagentien: $CuSO_4$, $NaCl$, Fe , Hg . Das Hauptreagens ist also, wie beim Kröhnke-Verfahren, $CuCl$ als Umsetzungsprodukt obiger Stoffe. Die Wirkung der Reagentien wird durch Reibung in Eisenpfannen zwischen Eisenplatten und durch Erwärmen der Pfannen mittels Dampfes beschleunigt.

Amalgamierapparate: Holz- oder Eisenbottiche mit auswechselbaren Boden- und Läuferplatten (Fig. 65).

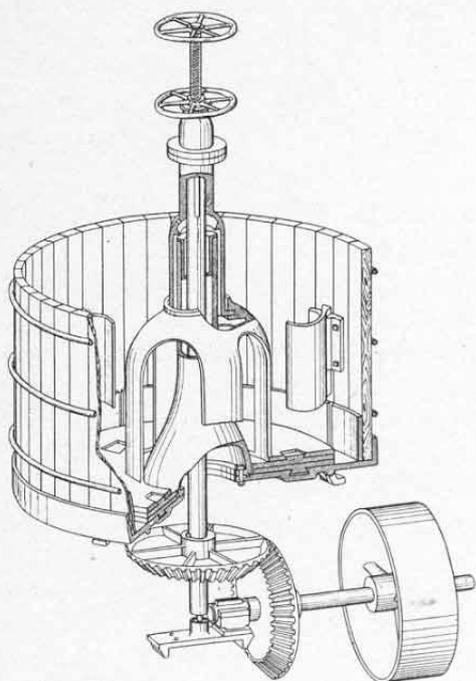


Fig. 65. Amerikanischer Amalgambottich.

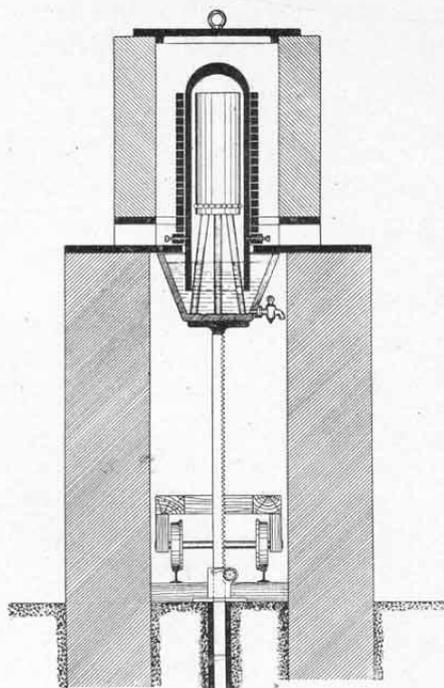


Fig. 67. Amalgam-Destillierofen nach Kröhnke.

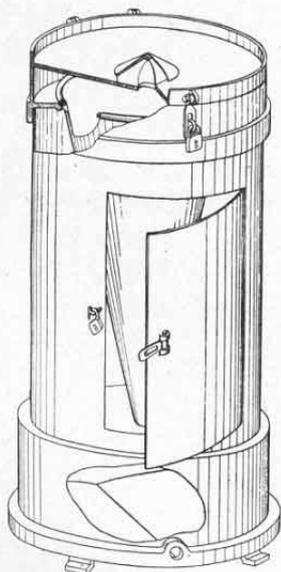


Fig. 66. Amalgamfilter.

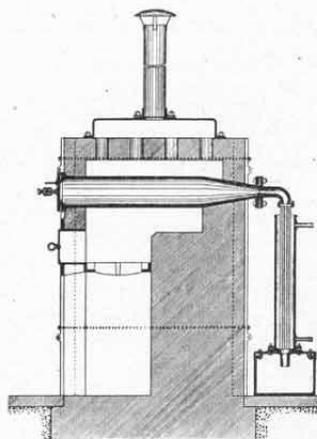


Fig. 68. Amalgam-Destillierofen,
System Fried. Krupp, Grusonwerk.

Ausführung: Erzzerkleinerung (in Pochwerken), teilweise Entwässerung in Sümpfen, Naßmühlen mit obigen Reagentien in geheizten Pfannen, Schlammaufbereitung, Amalgamreinigung, Destillation.

Nach vorgängiger chlorierender Röstung werden die Erze verarbeitet durch: Die Fässeramalgamation.

Die Pfannen- und die Bottich- (Tina-) Amalgamation.

Die Vorarbeiten sind für beide Verfahren im wesentlichen die gleichen:

Vorzerkleinerung (Steinbrecher), Trocknen (meist in rotierenden Trommeln), weitere Zerkleinerung unter Zumischung von Salz (Chloriden) in Pochwerken (Trockenpochen) oder anderen Zerkleinerungsapparaten (Kollergängen, Kugelmühlen), Chlorierendes Rösten in Herdflamöfen (mit festliegenden Herden und drehbaren Krählvorrichtungen: Pearce, Brown, Wethey; mit Drehherden: Brückner, White-Howell) oder in Schachtflamöfen (Stetefeld).

Die eigentliche Amalgamation erfolgt nun entweder in Fässern, in denen zuerst eine Behandlung mit Eisen und Wasser (Reduktion von Ferri- und Cupriverbindungen zu Ferro- und Cuproverbindungen, sowie von $AgCl$ zu Ag), dann Zusatz von Hg erfolgt, oder Pfannenamalgamation, wie beim Washoe-Prozeß, oder durch die Bottichamalgamation in Holzbottichen mit kupfernen Böden und kupfernen Läufern (hier wirkt das Kupfer als Reduktionsmittel für die Cupri- und Ferriverbindungen).

Amalgamverarbeitung wie oben.

Lösen des Silbers in chemischen Lösungsmitteln.

Ziervogel-Verfahren: Angewandt für silberreichen Kupferstein. Der Kupferstein wird auf 74 bis 75 % Cu konzentriert und enthält auf den Mansfelder Werken etwa 0,4 bis 0,5 % Ag . Bei höheren Konzentrationen scheidet sich Ag leicht in zu groben Körnungen im Stein aus, was für die Extraktion ungünstig ist. Das Verfahren bezweckt Überführung des Ag in Ag_2SO_4 , des Cu in CuO , Auslaugen und Fällern des Ag , Verschmelzen des CuO auf Cu . Die Einzelarbeiten sind:

1. Vorzerkleinerung des Steines von Hand.
2. Feinzerkleinerung in Kugelmühlen.
3. Erste Röstung in zweietagigen Röstöfen mit mechanischen Rührwerken auf $CuSO_4$.
4. Zweite Röstung in Öfen gleichen Systems auf CuO und Ag_2SO_4 .
5. Laugerei des Ag_2SO_4 mit warmem Wasser.
6. Fällung des Ag durch Kupfergranalien in kleinen Steinzeugkübeln mit eingesetzten Filterböden.
7. Waschen, Pressen, Trocknen und Einschmelzen des Ag .

8. Nachrösten des ausgelaugten Oxydes und weitere Behandlung, wie 5., 6., 7.
9. Die bei der *Ag*-Fällung entstehenden $CuSO_4$ -Lösungen werden durch Konzentrieren und Kristallisieren auf Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5H_2O$) verarbeitet.

Bei den folgenden Prozessen wird das *Ag*, wenn es nicht schon als *AgCl* in den Erzen vorhanden ist, durch chlorierendes Rösten in *AgCl* übergeführt, mit Chlorid- oder Hyposulfit-Lösungen ausgezogen und aus diesen gefällt. Von diesen Prozessen haben beschränktere Anwendung gefunden:

Das alte Okersche Verfahren: Laugerei der chlorierend gerösteten Pyrite mit Rieselwässern aus den Kondensationstürmen der Röstanlage. Fällung des *Ag* mit *NaJ*, des *Cu* mit *Fe*. Zurückgewinnung des *J* durch Umsetzen des *AgJ* mit Na_2S .

Das Augustin-Verfahren: Laugerei mit gesättigter *NaCl*-Lauge, 1 Liter gesättigte *NaCl*-Lauge löst bei 20° C. 1,27 g *Ag* (100 g *NaCl*: 0,4 g *AgCl*). Fällung des *Ag* durch *Cu*.

Kißverfahren: Laugerei mit CaS_2O_3 -Lösung. Fällung des *Ag* mit $Ca(HS)_2$.

Russel-Verfahren: Laugerei mit $4Na_2S_2O_3 \cdot 3Cu_2S_2O_3$ -Lösung, Fällung mit Na_2S .

Sehr ausgedehnte Anwendung hat:

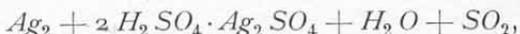
Das Patera-Verfahren, besonders in den von Ottokar Hofmann entworfenen und gebauten Anlagen gefunden. Das Patera-Hofmann-Verfahren setzt sich aus folgenden Einzelarbeiten zusammen:

1. Vorlaugen mit Wasser zur Entfernung der Chloride der unedlen Metalle. Apparate: Holzbottiche von 5000 bis 6000 mm Durchmesser, 1500 mm tief, mit eingelegten Filterböden aus Lattenwerk. Alle Holzteile mit Asphaltlack angestrichen.
2. Silberlaugerei mit einer Natriumhyposulfatlösung von 0,25 bis 0,5 % $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. — 100 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ lösen 40 g *AgCl* zu $Ag_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$. — Apparate wie für 1.
3. Fällung des *Ag* mit Na_2S - oder Calciumpolysulfiden, letztere durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel dargestellt. Die Calciumlösungen werden bevorzugt, weil sie die Anreicherung von Na_2SO_4 in den Lösungen verhindern. SO_4 wird als $CaSO_4$ gefällt. Das dadurch entstehende Na_2S oxydiert sich zu $Na_2S_2O_3$, so daß kein Ersatz dieses Salzes erforderlich wird.
4. Filtration. Niederschlag wird in einen Rührbottich und von hier aus in Druckfässer übergeführt, welche ihn in eine Filterpresse drücken.
5. Trocknen und Rösten in Flammöfen.
6. Eintränken in Bleibad mit Bleiglätte und Treiben.

Salpetersäurescheidung. Die unter dem Namen Quartation bekannte Ausführungsart dieses Verfahrens wird außer beim Probieren zur *Au-Ag*-Scheidung heute nur noch so weit angewandt, wie der Bedarf an $AgNO_3$,

das hierbei gebildet wird, zuläßt. *Ag* wird von HNO_3 gelöst, *Au* bleibt ungelöst zurück. Ist in der Legierung das Gewichtsverhältnis zwischen $Au : Ag = 1 : 3$ (daher der Name Quartation) bis $1 : 1,75$, so bleibt beim Auskochen der Legierung mit $AgNO_3$ das *Au* in zusammenhängenden Blechen zurück. Bei größerem *Au*-Gehalt bleibt *Au* auch bei wiederholter Behandlung mit HNO_3 *Ag*-haltig zurück; bei geringeren *Au*-Gehalten bleibt *Au* als Pulver zurück. Apparate: Glas, Porzellan oder Steinzeug, seltener Platin. Eine zur Salpetersäurescheidung goldhaltigen Anodenschlammes eingerichtete Anlage ist in Fig. 69 u. 70 dargestellt.

Schwefelsäurescheidung: Anwendbar für *Au-Ag*-Legierungen, welche nicht mehr als 1 g *Au* auf 2 bis 4 g *Ag* und weniger als 10% *Cu* enthalten. H_2SO_4 löst *Ag* und *Cu* zu Sulfaten:



wenn die granulierten Legierung mit überschüssiger H_2SO_4 gekocht wird. Für kleinen Betrieb: Porzellan-, für größere Betriebe: Gußeisenkessel. Saure Lösung in Bleigefäßen, mit Wasser verdünnt und von *Ag*-Teilchen geklärt, wird in anderen Bleigefäßen mit Kupfer- oder Eisenabfällen gefällt. Fällsilber wird gepreßt. Weitere Verarbeitung siehe Feinsilber. Verarbeitung des *Au* siehe Feingold, S 18.

Chlorierendes Schmelzen durch Einleiten von *Cl* in geschmolzene Legierungen von *Au-Ag* zur Überführung des *Ag* in $AgCl$ wird nicht mehr ausgeführt.

Elektrolyse von *Ag-Au-Cu*-Legierungen siehe *Cu*.

Lösen des Nichtsilbers (Silber im Rückstande). Je nach der Natur des Rohstoffes und der Arbeitsbedingungen nach einem der folgenden Verfahren:

Freiberger Schwefelsäurelaugerei, anwendbar für gerösteten Kupferstein.

Im Gegensatz zum Ziervogel-Prozeß wird so geröstet, daß *Cu* als CuO und *Ag* als Metall im Röstgute vorhanden ist. Durch H_2SO_4 wird CuO als Sulfat gelöst; *Ag* im Rückstande wird mit *Ag*-haltigen *Pb*-Erzen verschmolzen. Lösung wird auf Kupfervitriol verarbeitet.

Rößlers sulfierendes Schmelzen besteht in einem Verschmelzen von *Au-Ag-Cu*-Legierungen mit *S*. Es bleibt eine *Au-Ag*-Legierung, welche durch Schwefelsäurescheidung (siehe oben) oder durch Elektrolyse (siehe Feinsilber) geschieden wird. Das Cu_2S enthält noch Ag_2S , es wird oxydierend auf *Ag*-haltiges *Cu* verschmolzen, dann ebenfalls elektrolysiert.

Harzer Schwefelsäurelaugerei verarbeitet edelmetallhaltiges *Cu* auf Kupfervitriol durch Einwirkung von Luft und verdünnter Schwefelsäure auf die granulierten Legierung:



Die Lösung wird durch Klären und Konzentrieren auf Kupfervitriol verarbeitet: der edelmetallhaltige Schlamm wird nach dem Auswaschen und Trocknen beim Treiben (siehe S. 26) eingetränkt.

Elektrolytische Kupferraffination siehe Kupfer.

Elektrolytische Zinkschaumscheidung siehe Zink.

Gold-Silber-Scheideapparate.
Salpetersäurescheidung.

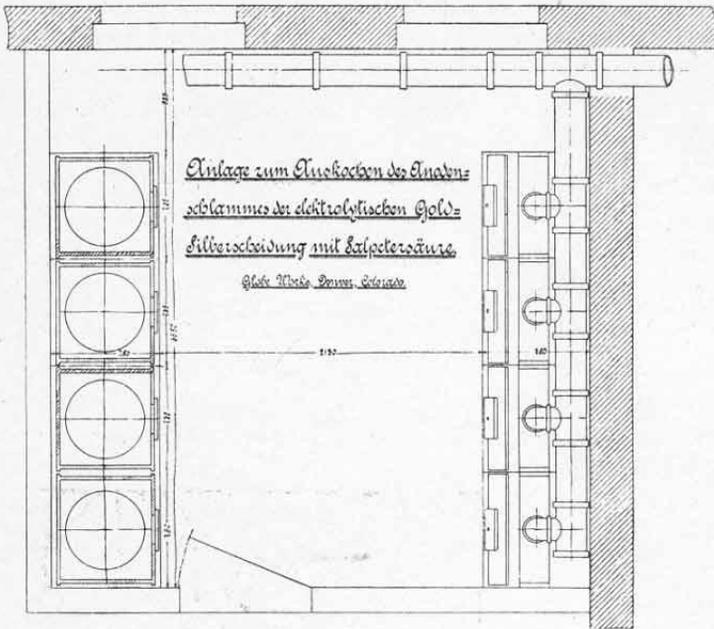


Fig. 69. Grundriß.

Elektrolyse. Möbius-Systeme.

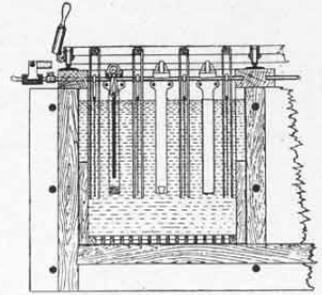


Fig. 71. Elektrolysezelle im Querschnitt.

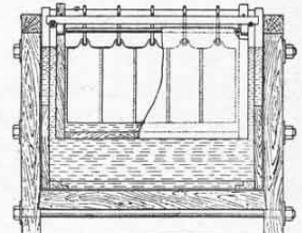


Fig. 72. Anodenzelle mit fünf Anodenplatten aus güldischem Silber.

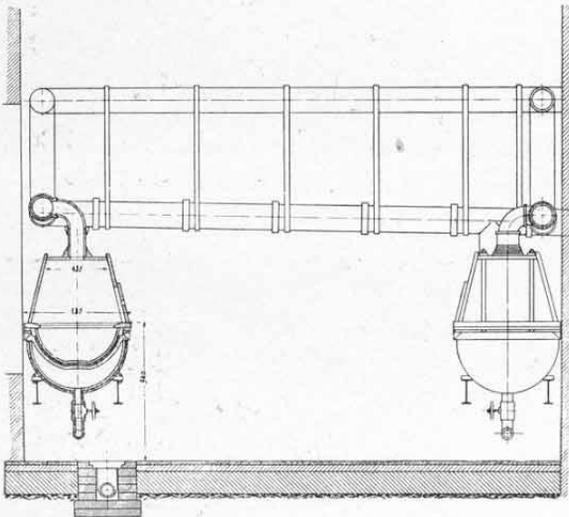


Fig. 70. Querschnitt.
Maßstab 1:50.



Fig. 73. Kathode und Abstreichvorrichtung.
Maßstab 1:20.

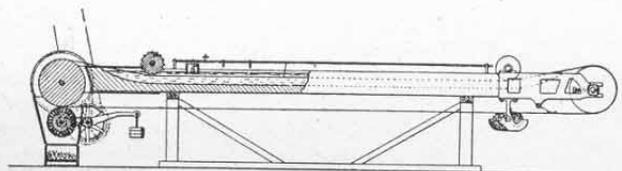


Fig. 74. Neuer Möbius-Nebel-Apparat.
Kathode, endloses Silberblechband unten mit Abbärst- und Einfettvorrichtung, wird durch einen flachen Bottich gezogen. — Anoden, Güldisch-Silberbaren in flachen Trögen mit porösen Böden.

B) Feinsilber.

Die Feinsilberarbeiten bezwecken die Entfernung der letzten Reste von Verunreinigungen, auch die Scheidung von anderen Edelmetallen; sie bestehen in einem oxydierenden Verschmelzen, wobei nicht nur der Luftsauerstoff, sondern auch oxydierend wirkende Zuschläge in Frage kommen, und bei Gegenwart anderer Edelmetalle in der Elektrolyse.

1. **Oxydierendes Verschmelzen des Rohsilbers**, entweder durch das sogenannte

Feinbrennen: Fortsetzung des Treibprozesses in kleinen Flammöfen mit oxydierender Flamme, oder durch

Verschmelzen mit Salpeter, wird in der Regel mit gefälltem, durch geringere Mengen *Fe* oder *Cu* verunreinigtem Fällsilber (Zementsilber) vorgenommen (Apparat: Tiegel), oder durch

Verschmelzen mit Ag_2SO_4 nach Rößler, wird für *Bi*-haltiges *Ag* ebenfalls in Tiegeln ausgeführt.

2. **Elektrolyse**: Nach Möbius und Wohlwill wird aus *Au*-haltigem *Ag* (sogen. güldischem Silber), das in Form von kleinen Platten oder Barren in eine wässrige Lösung von HNO_3 (bis 1 0/0), $AgNO_3$ (bis 0,5 0/0 *Ag*) und $Cu(NO_3)_2$ (bis 4 0/0 *Cu*) als Anoden eingebracht wird, das *Ag* gelöst und auf Feinsilberblech-Kathoden wieder gefällt. Stromdichte: 300 bis 200 Amp/qm. — EMK 1,5 bis 1,4 Volt. Apparate: Fig. 71, 72, 73 u. 74 (S. 39).

Eigenschaften des Feinsilbers:

Spezifisches Gewicht: 10,5.

Farbe: weiß, stark glänzend.

Festigkeitseigenschaften: zäh, sehr dehnbar.

Gefüge: regulär kristallinisch (siehe Fig. 75, 76 u. 77).

Schmelzpunkt: 961 0.

Verdampft schon stark bei 1200 bis 1500 0.

Wärme- und Elektrizitätsfähigkeit am besten von allen Metallen.

Legierbar mit den meisten Metallen. Für Vorkommen

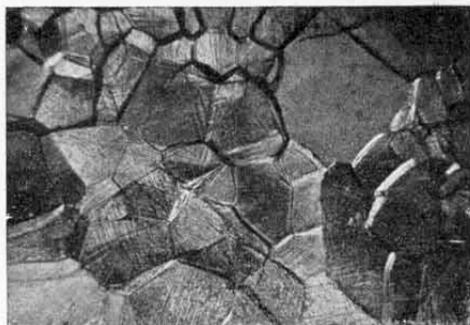


Fig. 75. *Ag*, geschmolzen, körnige Oberfläche. Vergrößerung 16.

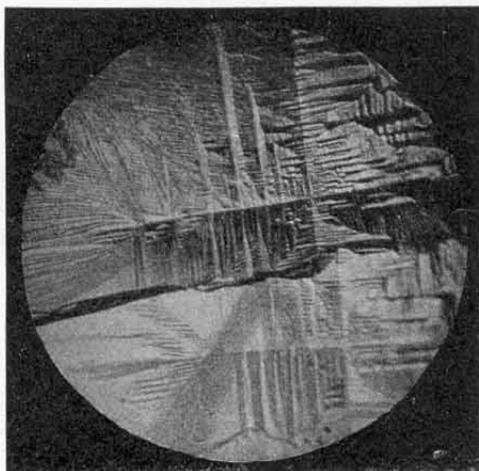


Fig. 76. *Ag*, geschmolzen, dendritische Oberfläche. Vergrößerung 33.

und Gewinnung wichtig:
Legierungen mit *Au*, *Hg*, *Cu*,
Pb, *Zn*.

Chemisch wenig reaktionsfähig,
wenn Lösungstension auch
größer als die des *Au*. Ver-
bindungen leicht dissoziierbar,
lichtempfindlich (Photogra-
phie). Von Lösungsmitteln
werden bei der Silbergewin-
nung besonders HNO_3 , H_2SO_4
konzentriert, für Silberchlorid
andere Metallchloride und
Hyposulfite angewandt.

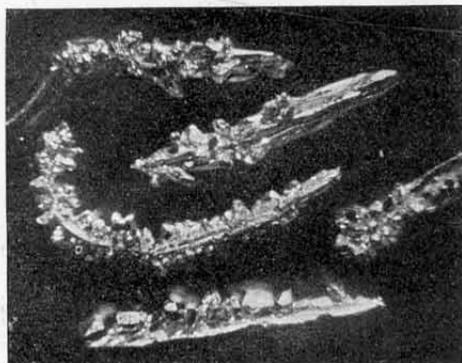


Fig. 77. Elektrolytsilber. Vergrößerung 16.

QUECKSILBER.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Gediegen meist *Ag*-, seltener *Au*-haltig.

Als Chlorid, $HgCl$, Quecksilberhornerz, selten.

Als Sulfid, HgS , Zinnober, wichtigstes Erz für die *Hg*-Gewinnung, durch
die Gangarten aber so weit verdünnt, daß der *Hg*-Gehalt nur wenige
Prozente beträgt. Mit anderen Sulfiden auch in Fahlerzen.

Sonstige Rohstoffe:

Amalgame, welche bei der Edelmetallgewinnung und beim Gebrauch
von *Hg* durch Berührung mit anderen Metallen entstehen.

Abfälle und durch Verunreinigung unverkäuflich gewordene Präparate
von der *Hg*-Farbenfabrikation (HgO und HgS).

A) Rohquecksilber.

Rösten verbunden mit Destillation.

Oxydierendes Rösten ist das meist angewandte Verfahren zur Verarbeitung
der *Hg*-Erze. Da die Dissoziationstemperatur des HgO sehr niedrig
liegt (400°), so wird beim Rösten bei höherer Temperatur direkt *Hg*
entstehen:



Apparatur:

Schachtöfen für stückiges oder brikettiertes Erz (Fig. 78 u. 79).

Schüttröstöfen für lockeres Erzklein (Fig. 80 bis 83).

Flammöfen für leicht zerfallende oder sinternde Erze.

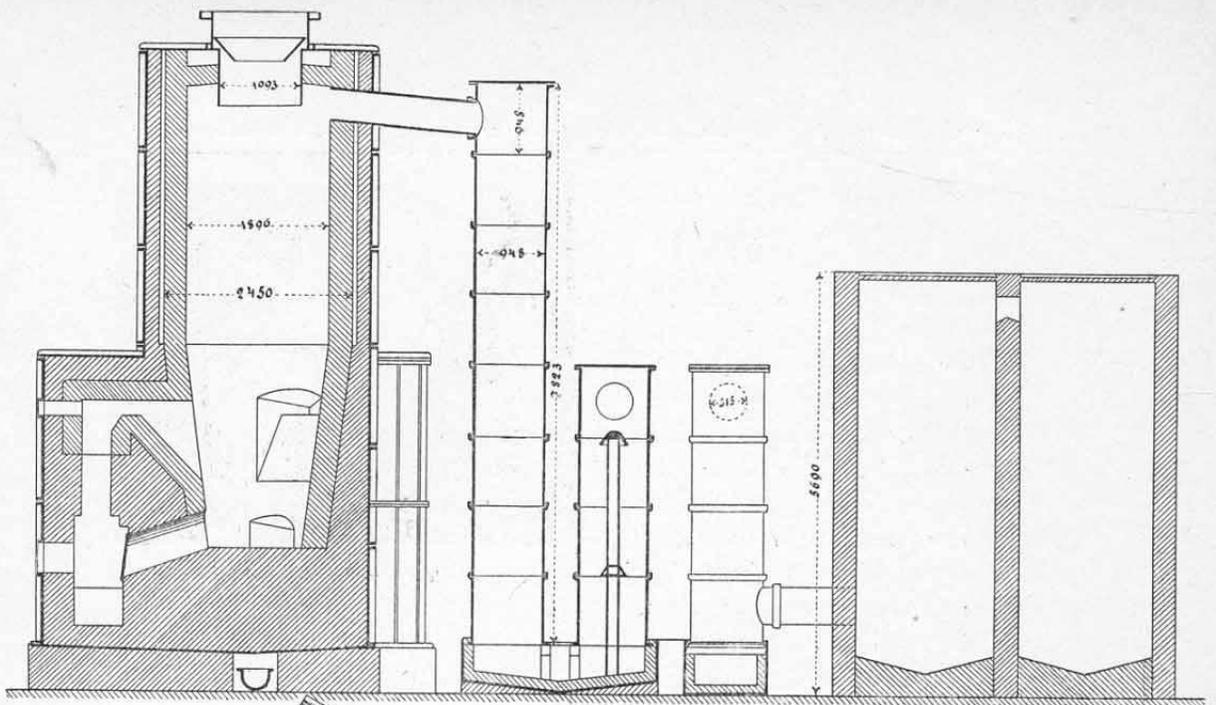


Fig. 78.

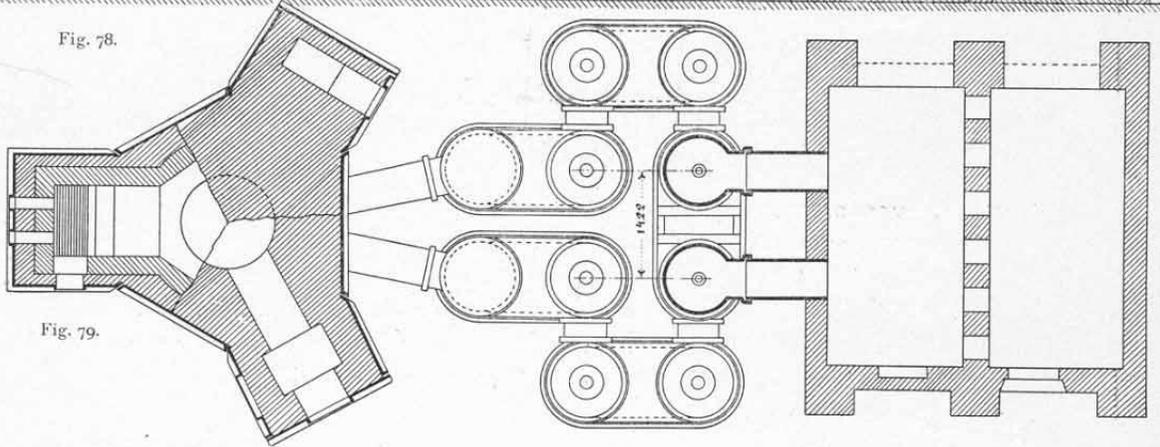


Fig. 79.

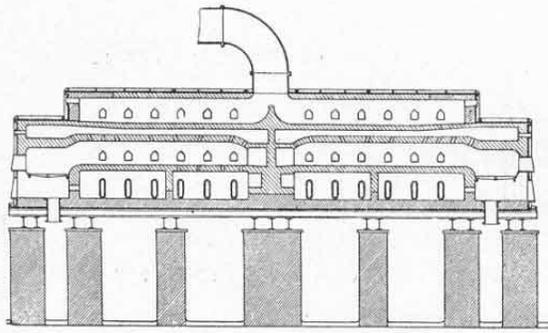


Fig. 80.

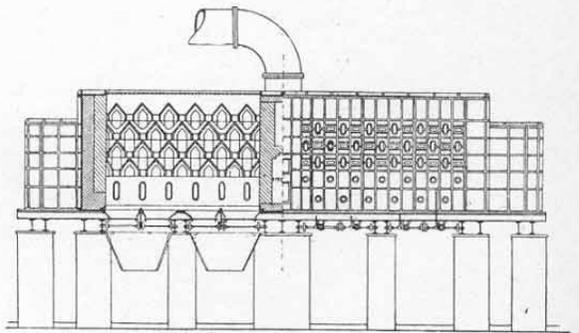


Fig. 81.

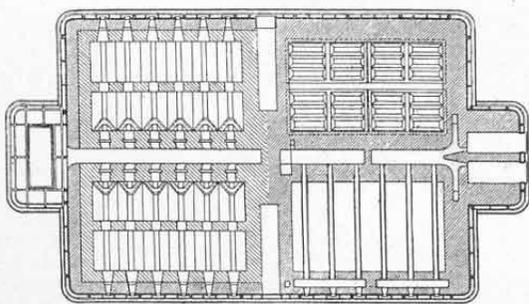


Fig. 82.

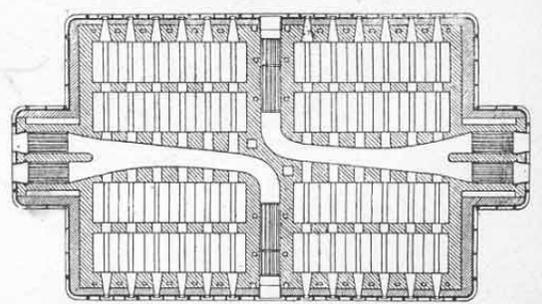


Fig. 83.

An alle diese Öfen schließen sich aus Eisen oder Ton hergestellte Kondensationsrohrsysteme, welche teils durch Luft selbsttätig, teils durch Wasser gekühlt werden.

Erzeugnisse dieser Arbeitsweise sind:

Zusammengeflossenes *Hg*, welches sich in den tiefsten Teilen der Dichtungsanlagen unter Wasser sammelt.

Stupp oder Soot: *Hg*-Kügelchen, welche durch Ruß, Sublimationsprodukte und Flugstaub aus den Erzen und *Hg*-Verbindungen (*HgO*, *HgS* und *HgSO₄*) am Zusammenfließen gehindert und mit diesen Stoffen an den Wandungen der Kondensationsrohre hängen geblieben sind.

Rösten mit entschwefelnden Zuschlägen (*Fe* und *CaO*) kommt nur für besonders reiches Erz oder für Abfälle aus der Zinnerfabrikation in Frage, für welchen Zweck u. a. auch Retorten Verwendung finden, wie sie bei der Amalgamdestillation (siehe Silber) schon erwähnt wurden.

B) Reinquecksilber.

Filtration des in den Kondensationsanlagen gewonnenen, zusammengeflossenen *Hg* genügt vielfach. Anwendung von Druck, Pressen ist bei der Verarbeitung des „Stupp“ oder „Soot“ erforderlich.

Destillation wird für Amalgame angewandt (Apparate siehe Silber).

Waschen mit Säuren wird zur Reinigung des für wissenschaftliche Zwecke zu verwendenden *Hg* angewandt.

Eigenschaften des Quecksilbers.

Spezifisches Gewicht: 13,5.

Farbe: bläulich-weiß.

Festigkeitseigenschaften: flüssig bei gewöhnlicher Temperatur.

Erstarrungspunkt: — 39,4.

Verdampft schon bei gewöhnlicher Tagestemperatur langsam.

Siedepunkt: 360 °.

Elektrizitätsleitfähigkeit: etwa 0,017 des *Ag*.

Legierbar mit *Au*, *Ag*, *Cu*, *Pb*, *Sn*, *Cd*, *Zn*, den Erdalkali- und den Alkalimetallen leicht, schwieriger mit den Metallen *Ni*, *Co*, *Fe*, *Mn*, *Cr*, *W* und den Erdmetallen.

Chemisches Verhalten: Die Affinität des *Hg* zu den Halogenen und zu *S* ist ziemlich groß, zu *O* geringer. Die Chloride *HgCl* und *HgCl₂* sowie *HgS* sind ohne Zersetzung sublimierbar. *HgO* bildet sich erst bei etwa 300 °, dissoziiert aber schon sehr lebhaft bei 400 °. Die besten Lösungsmittel sind *HNO₃* und Königswasser. *Hg* geht sowohl als einwertiges, wie als zweiwertiges Kation in Lösung.

KUPFER.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Gediegenes Kupfer: Gangarten, bzw. gemeinschaftliches Vorkommen:
Sulfidische und oxydische Kupfererze, Ton und Tonschiefer.

Rotkupfererz, Cuprit Cu_2O mit 88,8 % Cu . Gangarten: Sulfidische
Kupfererze, Brauneisenstein, Ton, bzw. Tonschiefer und Letten.

Schwarzkupfererz, Thenorit CuO , selten.

Kupferglanz Cu_2S , frei weniger verbreitet als:

Kupferkies, Chalkopyrit $Cu_2S \cdot FeS \cdot FeS_2$. Wichtigstes Kupfererz mit
34,6 % Cu Gangarten: Bleiglanz und Zinkblende, Kupferschiefer;
kristallinische Schiefer.

Buntkupfererz, Bornit $(Cu_2S)_3 \cdot FeS \cdot FeS_2$ in geringeren Mengen als
Kupferkies.

Kupfervitriol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; Verwitterungsprodukt der sulfidischen
Kupfererze, Gangart wie bei diesen.

Malachit: Verwitterungsprodukt anderer Kupfererze in dem Ausgehenden
dieser Lagerstätten. Gangarten gleich denen der sulfidischen Erze;
ebenso die Fundorte. $HO - Cu - CO_3 - Cu - OH$.

Kupferlasur: Azurit; Gangarten wie Malachit: $HO - Cu - CO_3 - Cu - CO_3 - Cu - OH$.

Sonstige Rohstoffe;

Kupferhaltige Steine, Speisen, Schlacken, und Legierungen aus
dem Blei- und Nickel-Hüttenbetriebe.

Altmetall und Metallbearbeitungsabfälle.

A) Anreicherungsarbeiten.

Die oben angegebenen Cu -Gehalte sind die der reinen, von Gangarten
freien Minerale. Durch die Gangarten wird der Cu -Gehalt in den meisten Erz-
massen auf wenige Prozente heruntergedrückt. Diese Erze, soweit sich aus den-
selben das Kupfer nicht durch wässrige Lösungen chemischer Agentien aus-
ziehen läßt, können auch durch mechanische Aufbereitung nicht so weit
angereichert werden, daß ein Verschmelzen auf Metall zu einem befriedigenden
Ergebnisse führen würde. Das erschmelzbare Metall würde so unrein ausfallen,
daß seine Raffination ausgeschlossen wäre. Es muß daher eine chemische Auf-

bereitung im Schmelzfluß eingreifen. Von allen hier in Betracht kommenden Erzmatalen hat Kupfer in geschmolzenen Sulfiden die größte Lösungstension; es wird also, sofern die Gesamtschwefelmenge einer im Schmelzflusse befindlichen Mischung von Sulfiden und anderen Verbindungen zur Bildung der niedrigsten Sulfierungsstufen aller Metalle nicht mehr ausreicht, den Sulfiden der übrigen Metalle den Schwefel entziehen. Auf dieser Erfahrung fußen die folgenden

Röst- und Schmelzarbeiten:

1. **Oxydierendes Rösten** bezweckt eine Entfernung des Schwefels sulfidischer Erze bis zu dem Maße, daß bei allen in dem darauf folgenden Stein-schmelzen vor sich gehenden Umsetzungen, an denen Sulfide teilnehmen und Schwefel noch fortgehen könnte, für die Bildung von Cu_2S immer noch reichlich Schwefel übrig bleibt. Für das Rohsteinschmelzen muß außer dem für das Kupfer erforderlichen Schwefel auch noch zur Bildung einer gewissen Menge FeS hinreichend Schwefel vorhanden sein, da zur Verhinderung der Verschlackung von Kupfer die durch die Formel $Cu_2S \cdot FeS$ gegebene Zusammensetzung beim Rohsteinschmelzen nicht überschritten werden sollte.

Für die Zerkleinerung der meist in Form von Derberzen zur Röstung angelieferten Erze ist zu beachten, daß, je feiner das Erz, desto größer die Röstkosten, desto größer auch die Verstaubungsverluste und die Hemmung der nachfolgenden Schmelzarbeiten. Die zum Rösten erwünschtesten Korngrößen sind 6 bis 60 mm. Von Zerkleinerungsmethoden ist diejenige zu wählen, welche mit dem geringsten Zeitaufwand die geringste Menge Erzklein liefert. Handzerkleinerung (in Akkord) am vorteilhaftesten. Erzklein weniger als 10 0/0. Maschinen, welche den größten Prozentsatz an feinem Material liefern, weisen meistens auch den größten Kraftverbrauch auf. Wo die Natur der Erze kleinere Korngrößen zur Röstung verlangt, sind Walzwerke, Pochwerke und Kugelmöhlen anzuwenden. Angewandt werden die folgenden Röstmethoden und Apparate, über deren Dimensionen und Leistungen Näheres aus Borchers: „Leistungen metallurgischer Öfen“ (Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a S.) zu ersehen ist:

Haufenröstung. Freiliegende Erzhaufen von trapezförmigem Querschnitt oder halbkugelig aufgebaut auf Brennstoffunterlagen zum Anzünden (siehe Fig. 84).

Stadelröstung. Zum Schutz vor Witterungseinflüssen, zur Verhinderung von Belästigung und Schädigung der Nachbarschaft führte man um Haufen Schutzwände, bestehend in Bretterzäunen, Erdwällen und schließlich Mauern auf, wodurch die sogen. Stadel entstand. Stadelröstung ist im wesentlichen dasselbe wie Haufenröstung unter Zuhilfenahme von Schutz-, Luft- und Gasregulierwänden. Unter den Stadelkonstruktionen ist die Peterssche Bauart der schwedischen Stadeln die vollkommenste (siehe Fig. 85).

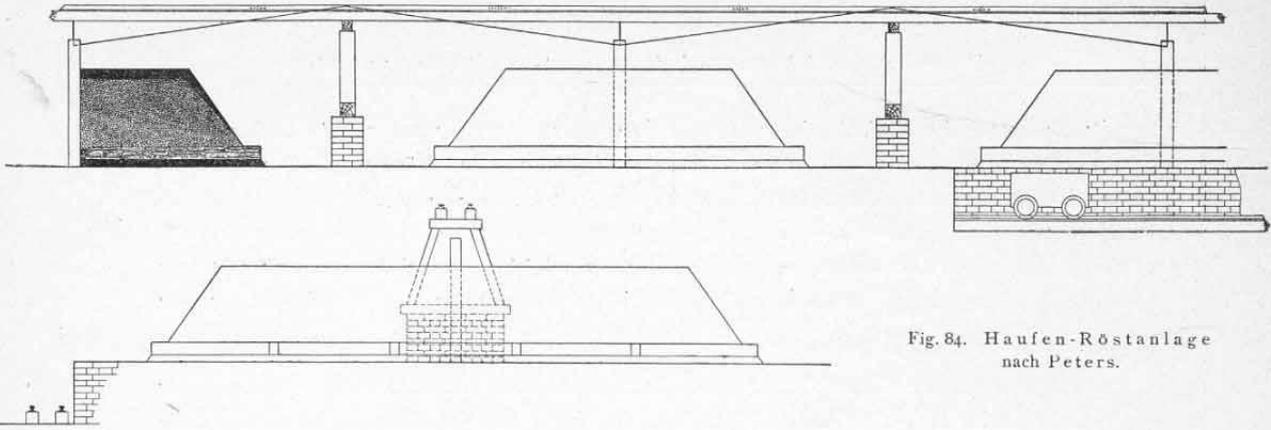


Fig. 84. Haufen-Röstanlage nach Peters.

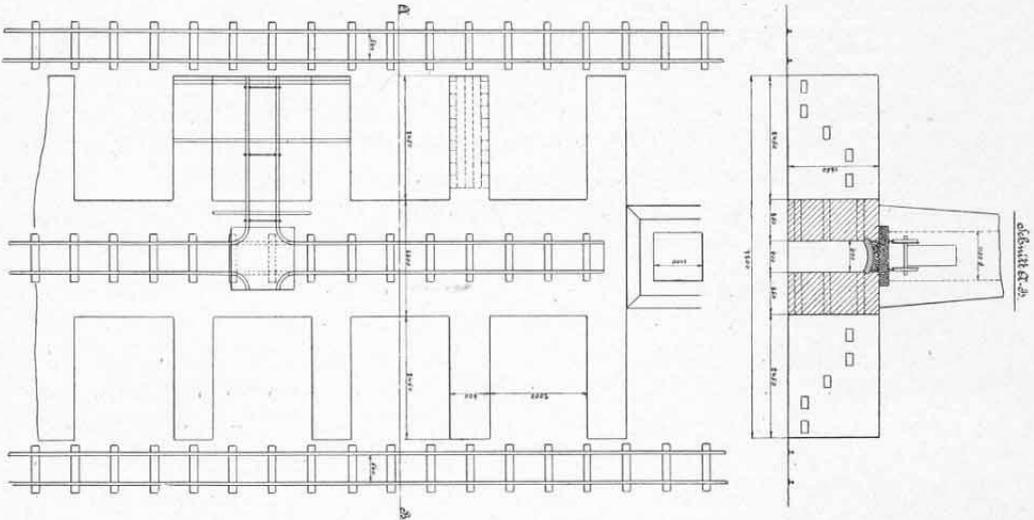


Fig. 85. Stadel-Röstanlage nach Peters

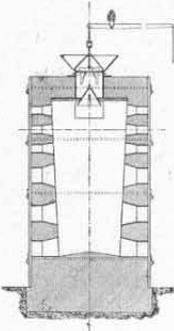


Fig. 86.
Mansfelder
Kiln zum
Steinrösten.

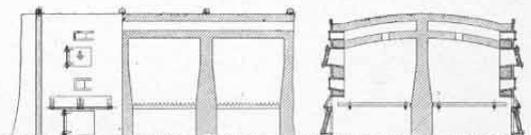


Fig. 87. Stückkiesofen nach Lunge.

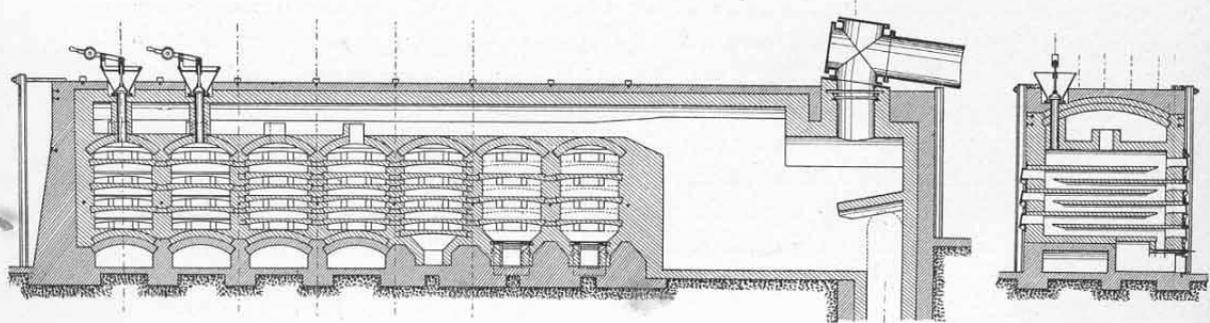


Fig. 88. Maletta-Schaffner-Ofen nach Lunge.

Die Kiesbrenner sind als weitere Fortbildungsstadien der Stadeln zu betrachten. Es hat sich hier eine große Zahl verschiedener Bauarten entwickelt, unter denen zu erwähnen sind: die Kilns (Fig. 86), Stückkiesbrenner (Fig. 87), Feinkiesbrenner, Gerstenhofers Feinkiesofen, Hasenclever-Helbig-Ofen, Olivier-Perret-Ofen und Maletta-Schaffner-Röstöfen (Fig. 88).

Für die Flammofenröstung gelten im Vergleich zu sonstigen Flammöfen als Merkmale: kleine Feuerungen gegenüber verhältnismäßig langen Herden. Herdlänge abhängig von der durch das Erz gelieferten Wärmeleistung. Erze von 10 0/0 und darunter werden in Flammöfen selten geröstet. Mit dem S-Gehalt des Erzes steigt die Herdlänge wie folgt:

| | | |
|---------------------|-----------|------|
| Bei 10 0/0 Schwefel | Herdlänge | 5 m, |
| " 15 " | " " | 10 " |
| " 20 " | " " | 15 " |
| " 25 " | " " | 20 " |

Herdfloamöfen mit Handbetrieb werden als Fortschaufelungsöfen bezeichnet.

Als Schachtfloamöfen ist der Röstofen von Stedtefeld zu nennen. Derselbe dient besonders zum chlorierenden Rösten (Fig. 89).

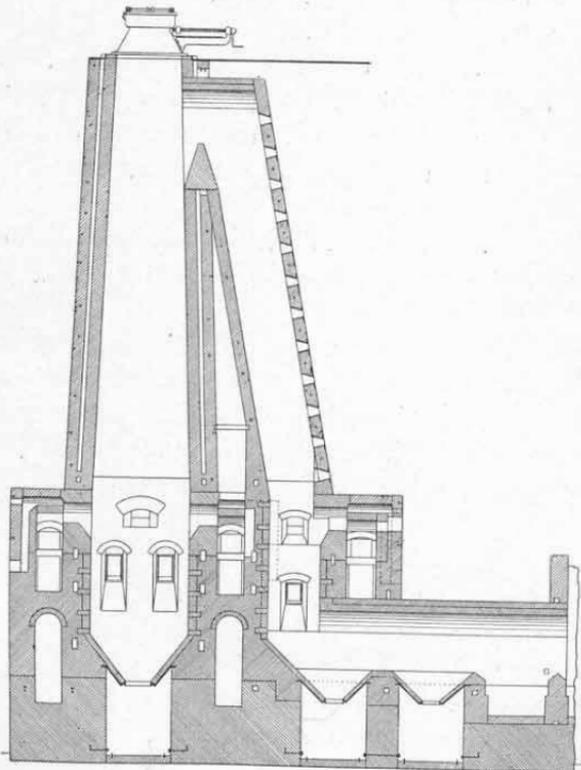


Fig. 89. Schachtfloamöfen nach Stedtefeld.
Maßstab 1:150.

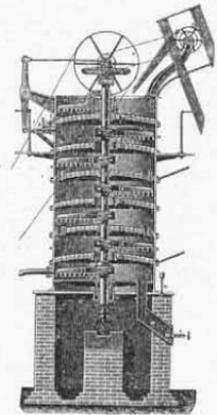


Fig. 90.
Macdougall-Ofen.

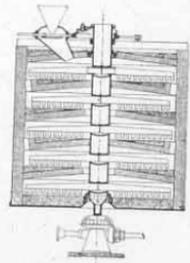


Fig. 91.
Herrshoff-Ofen.

Von Flammöfen mit maschinellen Fortschaufelungsvorrichtungen sind folgende angewandt worden:

Parkes Ofen, zwei übereinander liegende kreisförmige Herde, radiale Rührarme an zentraler, vertikaler Welle. Feuerung neben dem unteren Herde.

Röstöfen von Macdougall (Fig. 90), Herreshoff (Fig. 91), Humboldt und Kauffmann, fünf bis sieben übereinander liegende kreisförmige Herde. Horizontale, aus Vertikalwelle leicht auswechselbare Rührarme arbeiten das oben in der Nähe der Zentralwelle aufgegebene Material nach der Peripherie, von dort fällt es auf den zweiten Herd, wo es nach der Mitte hin gearbeitet wird, um von hier nach dem dritten Herde zu fallen und abwechselnd so weiter.

O'Harra-Ofen, ursprüngliche Konstruktion enthielt zwei übereinander liegende Herde, durch welche Schaufeln nach Art der Pflugscharen an Ketten gezogen wurden. Letztere liefen über genutete Räder. Bei Betriebsunterbrechungen sollte die sich lockernde Kette in eine Herdfurche fallen, um von heißen Gasen geschützt zu sein. Diese Vorrichtungen arbeiteten unzuverlässig und litten sehr durch heiße Gase.

Allen-Ofen. Allen beseitigte diese Störungen, indem er Geleise in den Ofen legte, auf denen von Ketten gezogene Rührschaufelhalter auf Rädern liefen.

Brown-Ofen. Brown verlegte dann die Geleise mit Trägerwagen und Ketten in seitliche Nischen in den Längswänden des Ofens.

Browns Ofen wird auch mit unterbrochenem ringförmigen Herd, sogen. Hufeisenherd ausgeführt mit außen liegenden Hilfsfeuerungen (Fig. 92).

Hixon-Ofen. Hixon endlich verlegte die Trägerwagen nebst Zugvorrichtung (Drahtseile an Stelle von Ketten) in Kanäle in der Herdsohle.

Holthoff-Wethey-Ofen. Schienen und Trägerwagen für die rohrförmigen Rührschaufelhalter werden ganz aus dem Ofen heraus an die Außenseite der Längswände verlegt. Der untere Herd bleibt frei von Seitenwänden, dient also mehr als Kühlherd.

Pearce-Ofen (vergl. Gold, S. 2, Fig. 1 u. 2). Herd ebenfalls ringförmig. Die Erzschaufeln stecken in horizontalen, rohrförmigen Rührarmen, durch welche die Röstluft zugeführt wird. Die Rührarme sind durch Schlitze in der inneren Ringmauer eingeführt, werden betrieben von einer zentralen, vertikalen Welle. Der Mauerschlitze wird durch einen mit den Rührern mitgeführten Blechring im übrigen geschlossen gehalten. Der Pearce-Ofen wird mit einfachen, auch mit zwei übereinander liegenden Herden gebaut. Etwa nötige Feuerungen für arme Erze liegen an der äußeren Längsmauer. Der Rost unter dem Röstherde dient als Flugstaubkanal.

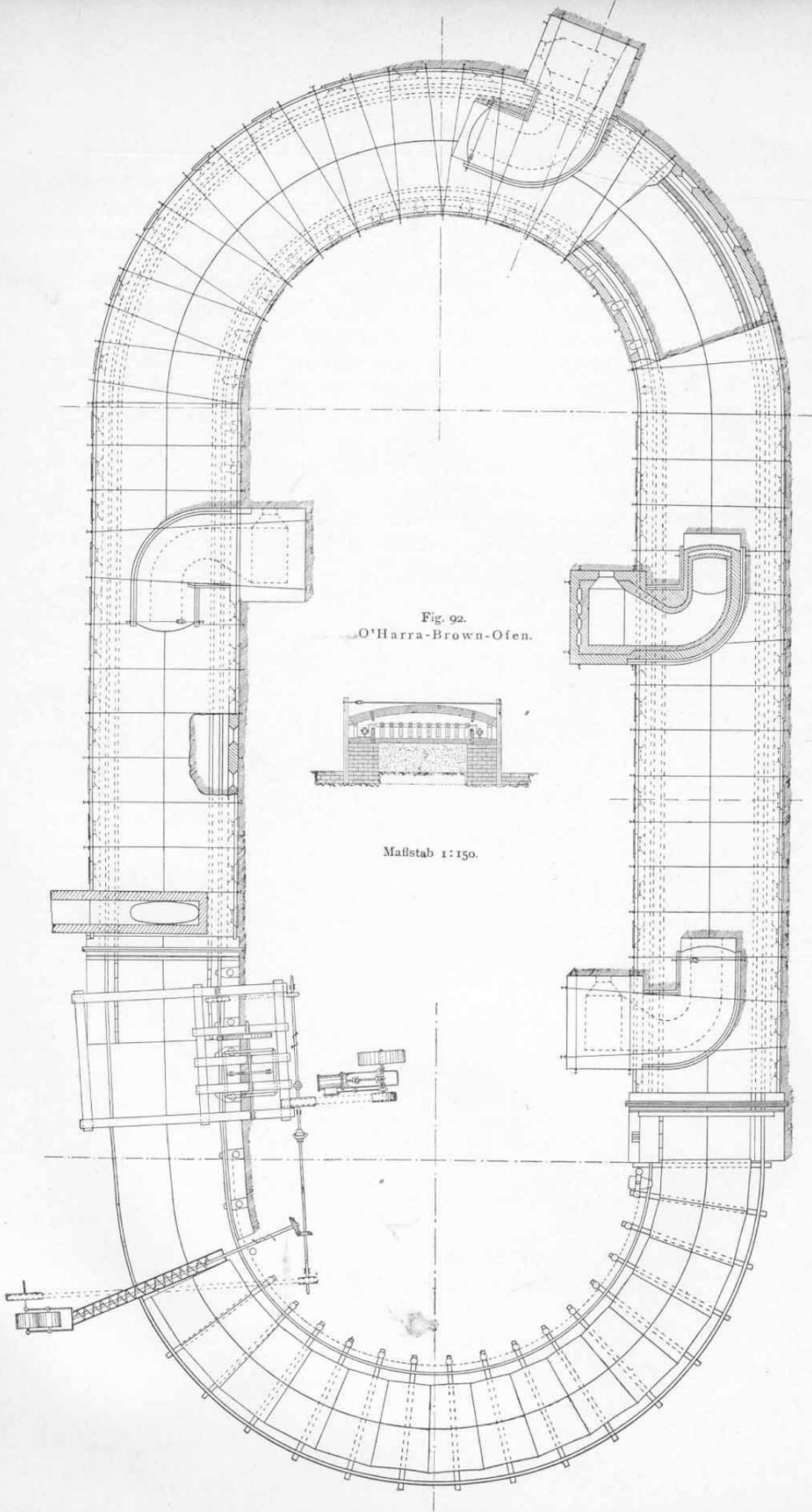


Fig. 92.
O'Harra-Brown-Ofen.

Maßstab 1:150.

Wethey-Ofen. Feinkiesofen mit vier übereinander liegenden Herden. Die Rührwerke machen einen Kreislauf durch je zwei Herde. Auch werden zwei dieser Öfen parallel angeordnet und von einer Maschine aus betrieben.

Spence-Ofen. Feinkiesofen mit vier übereinander liegenden Herden, Rührschaufeln an horizontalen Gestängen werden in horizontaler Richtung hin- und zurückgeschoben.

Kellers Ofen. Feinkiesofen mit fünf übereinander liegenden Herden, Rührvorrichtung im Prinzip ähnlich derjenigen von Spence. Die Rührer für zwei parallel stehende Öfen erhalten gemeinschaftlichen Antrieb.

Von Flammöfen mit beweglichen Herden haben folgende Verwendung gefunden:

Brückners Revolverofen (Fig. 93), eine der verbreitetsten Röstofenkonstruktionen, horizontal gelegter Zylinder, auf Laufrollen

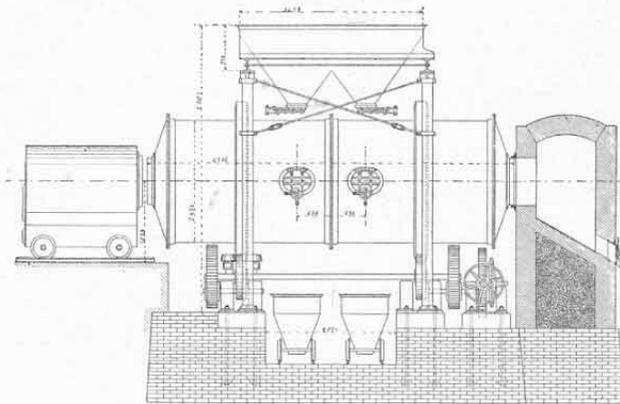


Fig. 93. Brückner-Ofen. Maßstab 1:150.

drehbar und mit Zahnradgetriebe angetrieben.

Feuergase, aus einer seitlichen Feuerung, durchziehen den Zylinder in der Achsrichtung. An der entgegengesetzten Seite Flugstaubkanal und Gasabführung.

Beschickung erfolgt von höher liegenden Fülltrichtern durch verschließbare Mannlöcher in der Zylinderwand. Entleerung nach erfolgter Abröstung durch dieselben Löcher in untergefahrenen Kippwagen.

Beschickung erfolgt

White-Howell-Ofen (Fig. 94). Röstherd: an beiden Enden offener, schwach geneigt gelagerter drehbarer Zylinder aus Eisenblech

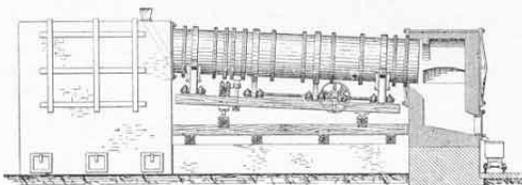


Fig. 94. White-Howell-Ofen. Maßstab 1:150.

mit Steinausfütterung. Erzaufgabe durch Trichterrohr an höher gelegenem Zylinderende. Austragung in eine gemauerte Kammer am tiefer liegenden Ende. Neben dieser Kammer

Feuerungsanlage, deren Heizgase von hier aus dem Erz entzogen. An das höher liegende Ende schließt sich eine Flugstaubkammer, dann schließen sich die Gasabführungskanäle an.

Hocking-Oxland-Ofen. Konstruktionsprinzip gleich dem White-Howell-Ofen, in der Anordnung von Feuerung und Sammelkasten des Röstproduktes etwas abweichend gebaut.

Argall-Ofen (Fig. 95). In einem weiten Zylinder liegen vier engere, etwas kürzere Zylinder, schräg gelagert, mit Feuerungen und Flugstaubkammer wie bei vorigem Ofen. Aufgabe des Erzes erfolgt in das höher liegende, von den engeren Zylindern freigelassene Ende des weiteren Zylinders, das Erz rieselt aus dieser weiteren Kammer den Heizgasen entgegen durch die vier engeren Zylinder in die tiefer liegende Sammeltasche für das Röstgut.

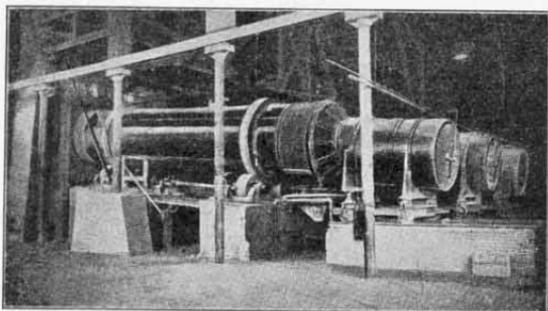


Fig. 95. Argall-Ofen. Maßstab 1:150.

Muffelöfen werden

zum chlorierenden Rösten von Kupfererzen, bzw. kupferhaltigen Kiesabbränden benutzt. Die in Fig. 96, S. 52, dargestellte Konstruktion besitzt vier eiserne, durch Schieber verschließbare Beschickungsrohre. Die Bedienung des Ofens erfolgt von Hand durch Seitentüren in der Muffel. Die Gasabfuhr durch ein Gußeisenrohr in der Nähe der Feuerung. Hier ist das Muffelgewölbe zur Vermeidung von Überhitzung der Beschickung in doppelter Stärke ausgeführt.

2. **Rohsteinschmelzen**, bezweckt Bindung des Kupfers der Röstprodukte an den noch vorhandenen Schwefel, Bindung des noch übrigen Schwefels an einen Teil des vorhandenen Eisens, Verschlackung des noch übrigen Eisens, nötigenfalls nach Zuschlag von Kieselsäure, sauren Schlacken oder dergl. Zur Vermeidung zu großer Verschlackungsverluste ist bei diesem Rohsteinschmelzen keine zu hohe Anreicherung des Kupfergehaltes anzustreben. Ein Stein von 50 % Kupfer dürfte als Maximum anzusehen sein. In den meisten Fällen wird man nicht so hoch kommen. Das durch diese Arbeiten erzielte Konzentrationsverhältnis des Erzes auf Stein schwankt trotzdem noch sehr stark, nämlich zwischen 12:1 und 3:1, d. h. 12, bzw. 3 Tonnen Erz können durch Rösten und Steinschmelzen auf 1 Tonne Stein gebracht werden. Auf diese Grenzen hat man also beim Rösten Rücksicht zu nehmen.

Die Röstprodukte enthalten ein Gemisch aus Oxyden, Sulfiden, Sulfaten, Arseniaten, Antimoniaten und Silikaten sämtlicher, in den Erzen vorhanden gewesener Metalle.

Grundsätze für die Schlackenberechnung: Die Silicierungsstufe sollte zwischen Singulo- und Bisilikat, möglichst nahe dem Singulosilikat mit FeO als vorherrschender Basis liegen. Ausnahmen:

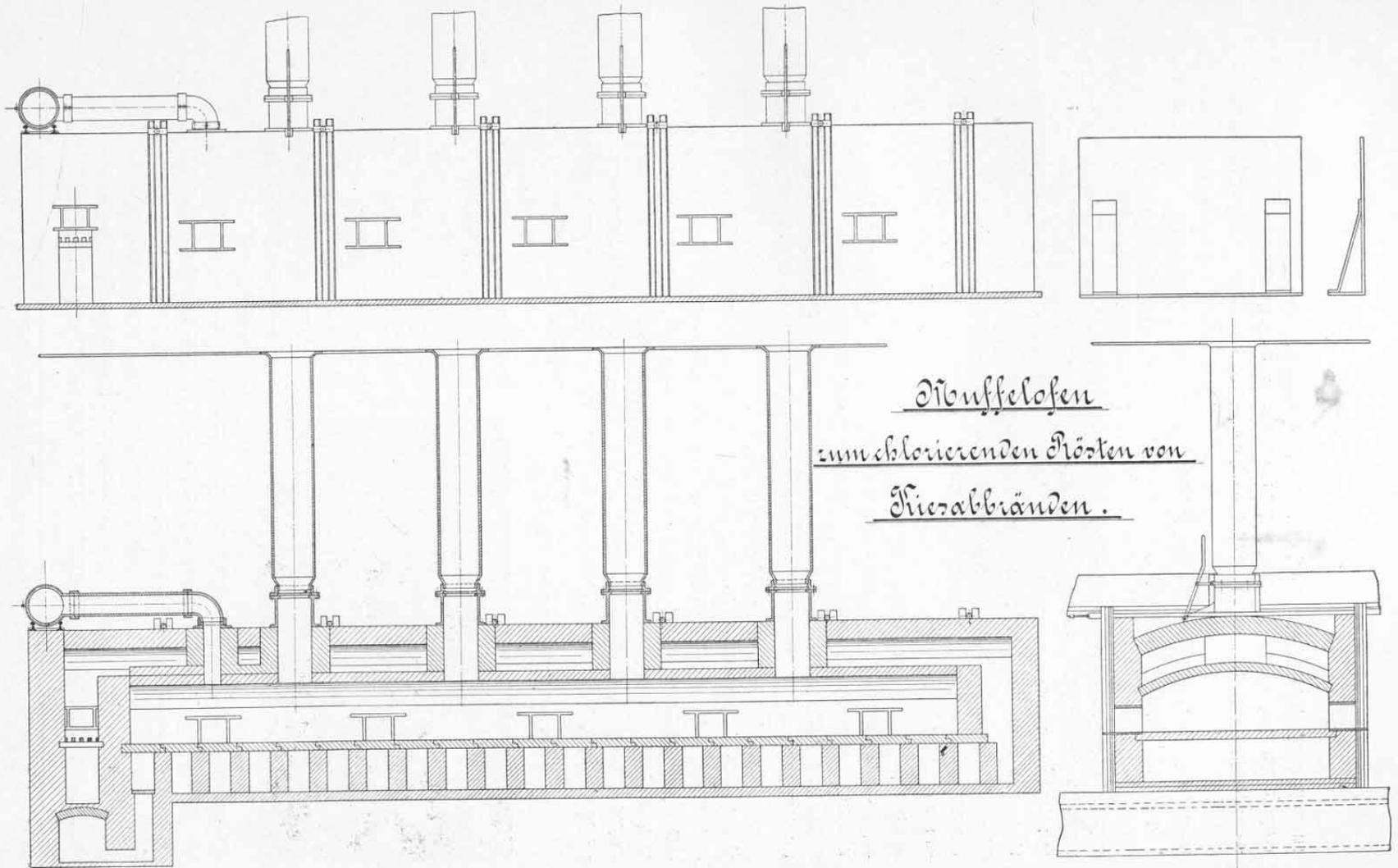


Fig. 96.

Bei hohem Eisen und Zinkgehalt: Singulo- bis Subsilikat. — Bei hohem SiO_2 -Gehalt: Bi- bis Trisilikat; doch ist zu berücksichtigen, daß mit Zunahme des SiO_2 -Gehaltes die Ofentemperatur gesteigert werden muß, womit sich die Gefahr vergrößert, daß Eisenverbindungen mit reduziert werden: $FeS + Cu_2 = Cu_2S + Fe$.

Apparate zum Steinschmelzen:

1. Schachtöfen. Von den ursprünglichen engen Schächten quadratischen oder trapezförmigen Querschnittes ist man jetzt meist zu weiteren Schächten mit kreisrunden, ovalen oder langgestreckten rechteckigen Querschnitten übergegangen, neuerdings auch zu sechs-, sieben- und achteckigen.

Die Höhe der Schächte ist abhängig von dem Eisengehalt der Erze und der Natur des Brennstoffes: Mit zunehmendem Eisengehalt nimmt die Ofenhöhe ab. Holzkohle erfordert höhere Öfen als Koks. Starke Zinkgehalte erfordern ebenfalls Einschränkung der Ofenhöhe, da sich sonst Ansätze von Zinkoxyd bilden.

Die chemischen Wirkungen von Stein und Schlacke haben zu ausgedehnter Anwendung von kühlbaren Ofenteilen geführt. Während sich im Bleihüttenbetriebe nur verhältnismäßig kleine Kühlkörper bewährt haben, führt man bei den Kupferstein-Schachtöfen nicht nur die ganze Rast, sondern vereinzelt auch den ganzen Schacht in Wassermantelkonstruktion aus. Bei diesen verhältnismäßig großen Kühlkörpern ist Gußeisen möglichst zu vermeiden. Es wird außer Schmiedeeisen, wenigstens für die im Ofeninnern liegenden Platten auch Kupfer angewandt. Zur Vermeidung von Betriebsstörungen bei Beschädigung der Mäntel sollten die Kühlkörper nicht in einem Stück den ganzen Ofen umfassen, sondern aus Segmenten zusammengestellt werden, welche unabhängig voneinander entfernt und ersetzt werden können.

Erste Voraussetzung für die Anwendung von Wassermänteln ist natürlich ausreichende Wasserzufuhr. Wo diese vorhanden ist, sind mit dem Betriebe keine Gefahren verbunden.

In Bau, Betrieb und bei Reparaturen stellt sich der Wassermantelofen günstiger als der Steinofen.

Bei guter Ausführung sind die Kosten für beide gleich hoch.

Steinöfen erfordern sehr große Sorgfalt bei Wahl der Steine, des Mörtels und beim Bau. — Wassermantelöfen sind leichter zu entwerfen, leichter und schneller zu bauen.

Steinöfen erfordern beim Anblasen große Vorsicht und Aufmerksamkeit, da zu hoher Winddruck hierbei schon dauernde Schäden (Ausbrennen von Herd und Schachtwänden) veranlassen kann; zu niedriger Winddruck hat die Bildung von Ansätzen und kalten Kernen zur Folge. — Wassermantelöfen erfordern bei Inbetriebsetzung gar keine Erfahrung.

Bei gleich nachlässiger Behandlung beider Öfen stellt sich das Verhältnis der Reparaturkosten zwischen Stein- und Wassermantelöfen wie 2 : 1.

Bei Steinöfen erweitern sich entstehende Risse und sonstige Undichtigkeiten bei der gewohnheitsmäßigen Ausbesserung; denn da sie mit Ton verstopft und überstrichen werden, so fressen unter dieser Wärmeschutzmasse Schlacke und Steine die Risse größer. — Ist zum

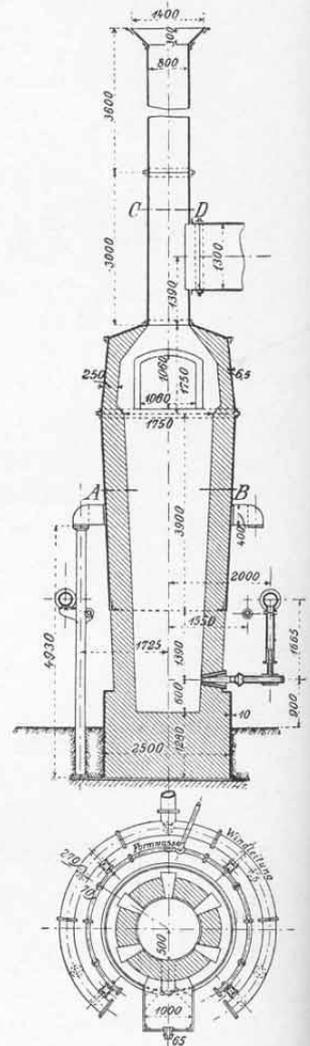
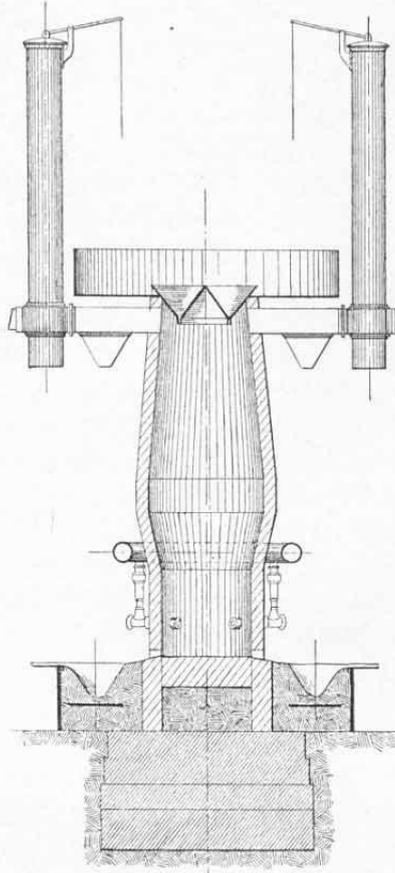
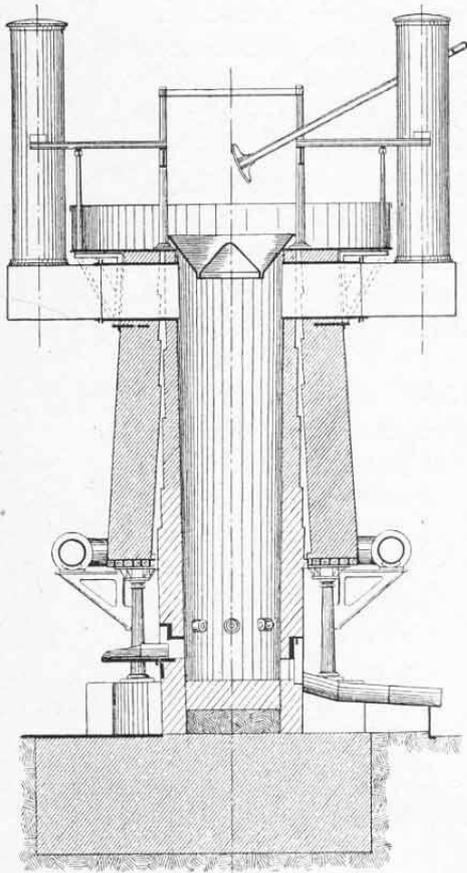


Fig. 97.

Mansfeld.

Fig. 98.

Fig. 99. Oker im Harz.

Fig. 97 bis 99. Schachtöfen älterer Bauart. Maßstab 1:150.

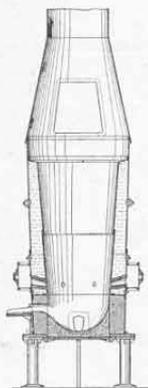


Fig. 100.
Allis - Chalmers.

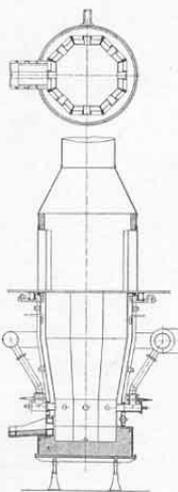


Fig. 101. Colorado
Iron Works, Denver.
Maßstab 1:150.

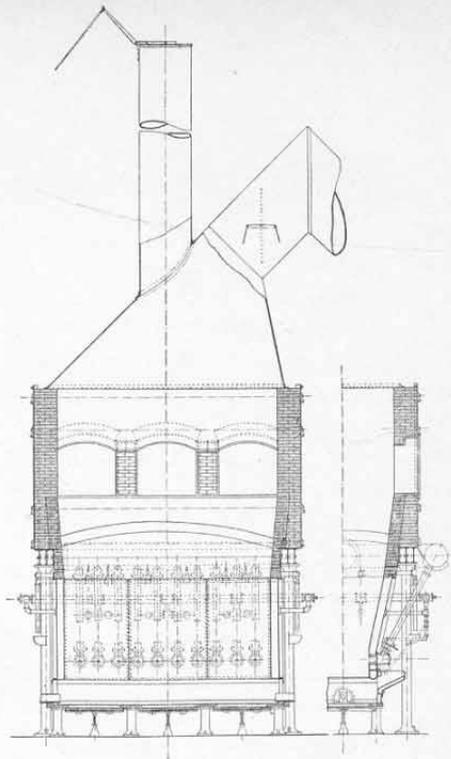


Fig. 102. 20förmiger amerikanischer Wassermantel-
ofen, Colorado Iron Works, Denver.
Maßstab 1:150.

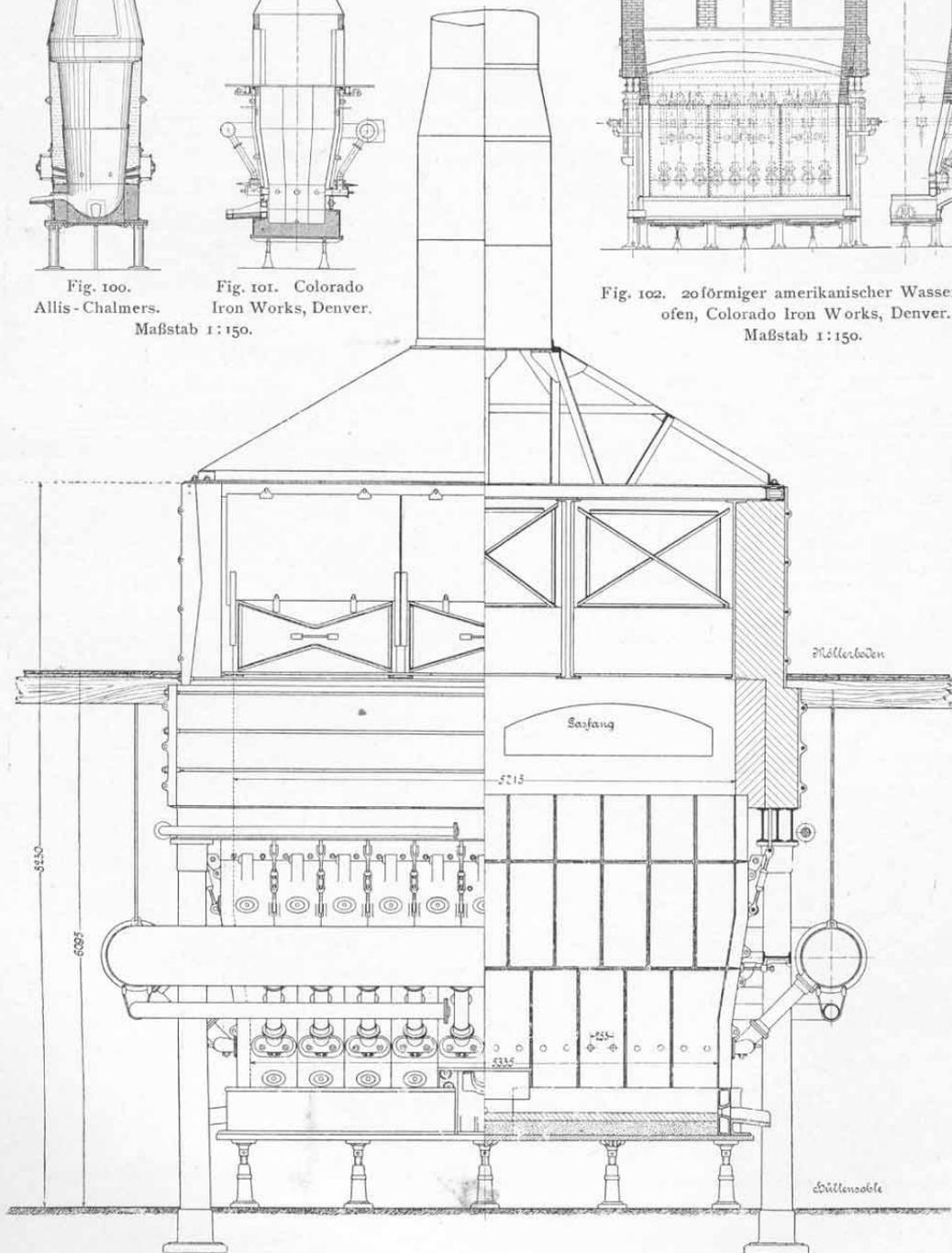


Fig. 103. Stichtischer Schachtofen, Mount Lyell M. & R. Co., Tasmanien.
Seitenansicht und Längsschnitt, Maßstab 1:80

Fig. 100 bis 103. Schachtofen neuerer Bauart (Wassermantelöfen).

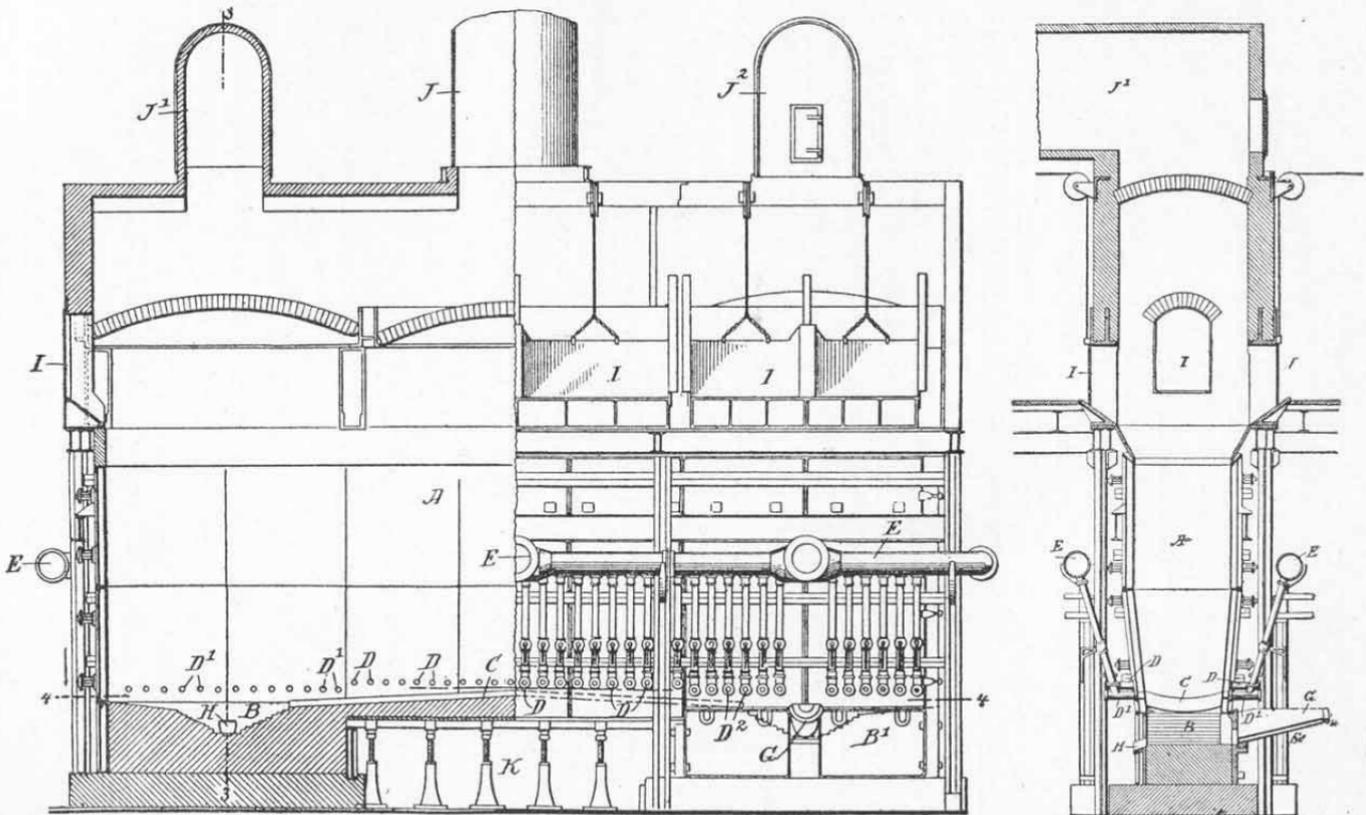


Fig. 107. Mathewson-Ofen. Zwei Schachtofen durch einen Zwischenbau zu einem Ofen dreifacher Herdlänge vereinigt.
Maßstab 1:150.

Schachtofen neuerer Bauart (Wassermantelöfen).

Fortschaffen von Ansätzen ein Niederbrennen der Beschickung erforderlich, so schmelzen beim Steinofen, da die Wände des leeren Schachtes oben sehr heiß werden, die Ansätze oft noch fester als sie waren, während beim Wassermantelofen von den kalt bleibenden Wänden

des leeren Schachtteiles die Ansätze leicht abgestoßen werden können.

Die Dimensionen und Leistungen der gebräuchlichsten Systeme in Borchers, Leistungen metallurgischer Öfen. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1907.

Schlacken- und Steintriften: Bei kleinen Öfen aus Gestübbe, bei großen Öfen Kühlkörper aus 20 bis 30 mm weiten schmiedeeisernen Rohren mit Gußeisen zu entsprechenden Gerinnen vergossen (System Hixon nach dem Vorbilde von Lürmanns Schlackenform).

Vorherde. Zur Vermeidung unerwünschter Umsetzungen, welche Kupferverluste, Eisenabscheidung (Ofensauen) und andere Übelstände herbeiführen können, ist es für den Kupferschachtofenbetrieb von größter Wichtigkeit, daß die Schmelzen sofort aus dem Ofen austreten. Die Öfen werden daher fast stets als Spuröfen zugestellt, womit die Scheidung von Schlacke und Stein in Vorherde verlegt wird.

Die ältesten Vorherde wurden aus Gestübbe in Form kleiner Gruben vor den Öfen angelegt (vergl. Fig. 97 u. 98, S. 54).

Die neueren Vorherde bestehen entweder aus fahrbaren eisernen Töpfen oder größeren Kästen (vergl. Fig. 105 u. 106, S. 56) oder aus besonderen Flammöfen. Die kleineren eisernen Kästen werden bei sauren Schlacken mit Ton und Stroh ausgekleidet, die größeren mit etwa $\frac{1}{2}$ Stein starker Ziegelauskleidung. Bei sehr großen Dimensionen ist die Auskleidung auch ganz in Wegfall gekommen, da die wärmestrahrende Außenfläche die Wärme-Abgabe so reguliert, daß die bei der ersten Füllung erstarrende Schlacke sich als Auskleidung erhält. Man geht bis auf Durchmesser von 3000 mm und wendet auch hier noch $\frac{1}{2}$ Stein Auskleidung an.

Auch Wasserkühlung ist sowohl für die ganze Herdwand, wie für einzelne Teile, z. B. Steinstich, Schlackentrift und bei den sogen. Orford-Vorherden für eine mittlere Scheidewand zur Sonderung von Stein und Schlacke angewandt.

Flammöfen als Vorherde sichern nach Peters folgende Vorteile:

- a) Ersparnis der Kosten des Umschmelzens zur weiteren Verarbeitung des Steines.
- b) Reduktion der Temperatur und des Brennstoffverbrauches in den Schachtofen.
- c) Verhinderung der Überanstrengung der Schachtofen bei scharfem Betriebe; denn während in den folgenden Betrieben wenig Stein verlangt wird, kann die Zeit benutzt werden, von besonders reichem oder armem Steine kleine Vorräte abzustechen, in Barren von bestimmter Größe zu gießen und bei Seite zu legen, um damit nach Bedarf sowohl die Menge, als den Gehalt des Steines im Flammofen zu regulieren.

d) Wesentliche Verbesserungen der Scheidung von Stein und Schlacke; denn während in den nicht geheizten Vorherden die Temperatur stetig abnimmt, kommen die Schmelzprodukte des Schachtofens bei Anwendung von Flammofenvorherden in wärmere, für die Scheidung von Stein und Schlacke günstigere Räume.

Der als Vorherd dienende Flammofen weicht von den übrigen Kupferflamöfen nicht wesentlich ab, wenn auch bei Entwurf und Bau folgendes zu berücksichtigen ist:

- a) Der Einlauf der Schmelze aus dem Schachtofen muß in eine der kurzen Seiten erfolgen.
- b) Die Schlacke muß am entgegengesetzten Ende abgestochen werden.
- c) Feuerungen sind daher seitlich und gut verschließbar anzulegen.
- d) Der geschmolzene Stein sollte in Konverter oder sonstige Apparate möglichst unmittelbar einfließen können.
- e) Es ist ausreichend Platz vorzusehen, um bei Stauungen in den nachfolgenden Betrieben etwa 50 Tonnen Stein abstechen und bei Seite legen zu können.

Den Stein sticht man aus den Vorherden, je nach der weiteren Verarbeitung, entweder in ein Sandbett ab, wo er erstarrt, um dann größtenteils zerschlagen zu werden, oder man läßt ihn in Gießpfannen fließen, um ihn in flüssigem Zustande den folgenden Apparaten zuzuführen.

Die Schlacke wird, wenn man nicht Flammöfen als Vorherde benutzt, noch durch kleine Vorherde (Schlackentöpfe) geführt, in denen sich noch geringe Mengen Stein absetzen. Aus diesen Schlackentöpfen gelangt sie, wenn sie sauer genug ist, zur Verarbeitung auf Bausteine (Mansfeld) oder man transportiert sie in Schlackenkippwagen auf die Halde oder endlich, wenn die Wasser- und Terrainverhältnisse es gestatten, granuliert man sie durch Wasserströme, um sie mit diesen auch auf die Halde zu spülen.

Beim Rohsteinschmelzen, wie bei der unten (4) noch zu erwähnenden Arbeit des Konzentrationssteinschmelzens ist Gelegenheit, etwa vorliegende oxydische Erze und Hüttenprodukte (kupferreiche Schlacken) u. s. w. mit zu verarbeiten, wobei entweder beim Rösten oder beim Gattieren der Ofenbeschickung zum Steinschmelzen Rücksicht zu nehmen ist, da für das Cu der Oxyde ein entsprechender S -Gehalt entweder im Röstgut vorhanden sein oder durch Zuschlagen ungerösteten sulfidischen Erzes vorgesehen werden muß.

2. Flammöfen zum Rohsteinschmelzen sind auf mehreren bedeutenden amerikanischen Hüttenwerken und dort in sehr großen Dimensionen in Betrieb. Grundsätzlich ist Flammofenbetrieb vorzuziehen, wenn feinkörnige Erze und Röstprodukte vorliegen.

Nach Peters¹⁾ müssen Rost, Herd, Fuchs und Esse so bemessen sein, daß leicht eine Temperatur von 1700° erzeugt werden kann,

1) Flammofenpraxis im amerikanischen Kupferhüttenbetriebe. Metallurgie **2**, 9 (1905).

wenn 1400° bis 1500° zum guten Fluß der Massen nötig sind. — Feuerung und Herd müssen groß genug sein, daß durch das Aufgeben der frischen Beschickung (Kohle, bezw. Erz und Röstgut) keine zu starke Abkühlung des Ofens eintritt. — Der mit eingebranntem Sandboden versehene Herd muß stets mit einer mindestens 200 mm dicken geschmolzenen Steinschicht bedeckt bleiben, um das Anbacken frisch eingestürzter Beschickung und die Berührung der Herdmasse mit den während des Schmelzens entstehenden Oxyden zu verhüten. — Der Herd muß eine ausreichende Länge haben, um gute Wärmeausnutzung und möglichst vollkommene Scheidung von Stein und Schlacke zu sichern.

Beispiele von neueren amerikanischen Öfen (Mathewson): Rost 2100 × 5000. — Herd 6000 × 31000 (180 qm). — Fuchs 1000 mm weit. — Sandboden des Herdes 900 mm dick, in einer Schicht eingebrannt. — In 24 Stunden: Brennstoffverbrauch 57 Tonnen, wovon jedoch 6,5 Tonnen durch Aufbereitung der Aschen in Setzmaschinen wiedergewonnen werden; Erzdurchsatz 275 Tonnen durchschnittlich, maximal 330 Tonnen, rotglühend aus den Röstöfen kommend, eingebracht in Posten von 15 Tonnen, verteilt auf vier Trichter, innerhalb der ersten 6000 mm Herdlänge hinter der Feuerbrücke alle 80 Minuten. — Geschmolzene Steinschicht auf dem Herde 200 mm tief, entsprechend 60 bis 80 Tonnen. — Bei Bedarf an Stein in der Konverteranlage werden bis zu 10 Tonnen in Gießpfannen abgestochen. — Alle 3 bis 4 Stunden werden 30 bis 40 Tonnen Schlacke abgezogen, was 15 Minuten dauert, sie wird durch einen Wasserstrom granuliert und auf die Halde geschlämmt.

Der Betrieb erfordert wenig Handarbeit, da die in die heißeste Zone eingestürzte Beschickung, auf dem geschmolzenen Stein schwimmend, sich selbsttätig verteilt und dann 25000 mm weit fließen muß, bis sie zu den Sticlöchern kommt. Nach dem Niederschmelzen der ersten größeren Massen speichern Gewölbe und Seitenwände wieder so viel Wärme auf, daß nach 80 Minuten die neue Beschickung wieder in einen stark überheizten Raum kommt. — Der Betrieb ist damit dem Schachtofenbetrieb bezüglich der Kontinuität gleich geworden.

Da die Flammöfen für die verschiedenen Arbeiten des Kupferhüttenbetriebes (Steinschmelzen, Schwarzkupfer- und Raffinierarbeit) nach im wesentlichen gleichen Grundsätzen, wenn auch in sehr verschiedenen Dimensionen gebaut werden, so sind die wichtigsten Typen der Stein- und Metallschmelzöfen (Fig. 108 bis 110) S. 61 zusammengestellt.

1. Oxydierendes Rösten und

2. Rohsteinschmelzen lassen sich in vielen Fällen vereinigen, es ist dies schon in einer alten Arbeitsweise, dem Kernrösten und einem während der letzten 10 Jahre zu hoher Vollkommenheit in Australien (Sticht) und

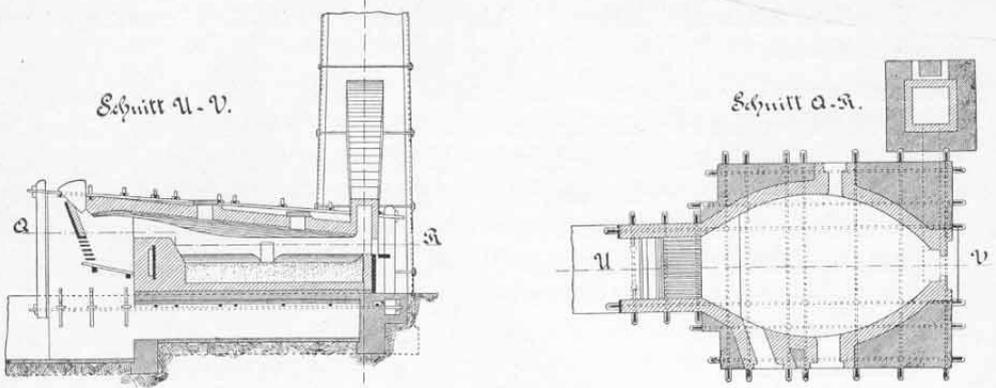


Fig. 108. Mansfeld. Maßstab 1:150.

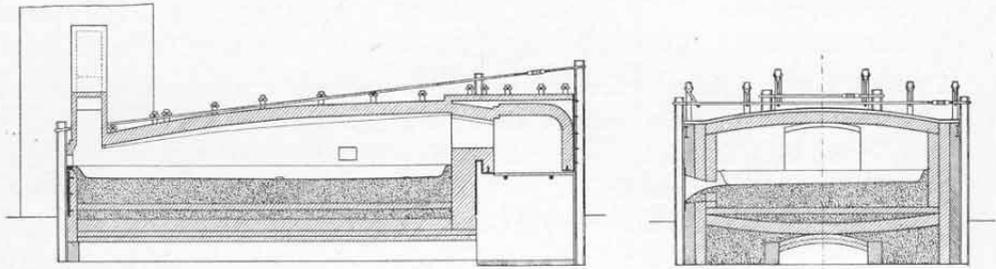


Fig. 109. Amerikanischer Flammofen
nach Edward D. Peters.
Maßstab 1:150.

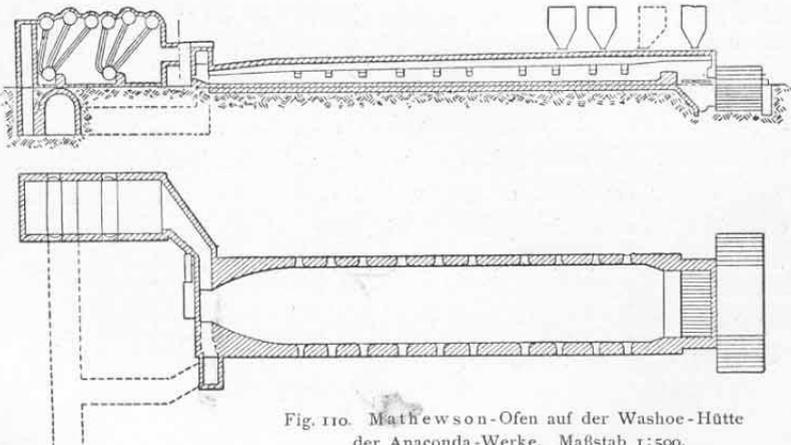
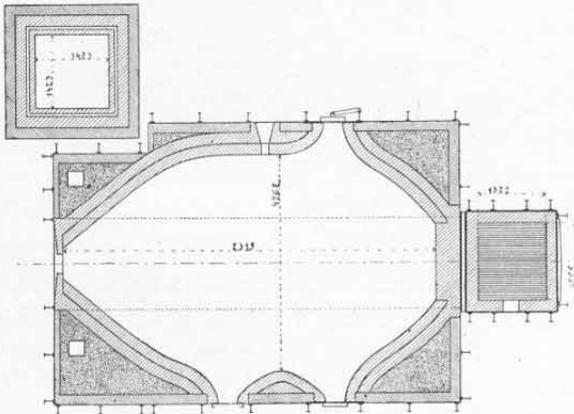


Fig. 110. Mathewson-Ofen auf der Washoe-Hütte
der Anaconda-Werke. Maßstab 1:500.

Nordamerika ausgebildeten Verfahren, dem Pyrit-Steinschmelzen geschehen.

Kernrösten, ein verzögertes Haufenrösten, bezweckt eine Anreicherung des Kupfers im Innern der langsam abröstenden Erzstücke. Bei dieser Art des Röstens findet an der Berührungsstelle der in Oxydation begriffenen Erzschrift mit den noch unzersetzten Sulfiden der gleiche Vorgang statt, wie beim Steinschmelzen. Das Kupfer wird von den noch unzersetzten Sulfiden aufgenommen. Es entsteht also eine ständig kupferreicher werdende Lösung im Innern der abröstenden Stücke, während die äußeren Krusten vorwiegend Eisenoxyd enthalten. Bei der hier aufrecht zu erhaltenden Temperatur geht allerdings ein Teil des Cu in $CuSO_4$ über und bleibt als solches in den Krusten. Die Kerne kann man auf etwa den fünffachen Cu -Gehalt der Erze anreichern; die Rinden können je nach dem ursprünglichen Cu -Gehalt der Erze bis zu 3 % Cu als $CuSO_4$ und bis zu 1 % Cu als CuO erhalten.

Pyrit-Steinschmelzen¹⁾ reinsten Art besteht in einem oxydierenden Schmelzen in Schachtöfen, ohne anderes als in den Erzen enthaltenes Brennmaterial (Fe und S). Es wird angewandt für Kupfer- und Edelmetall haltige Pyrite, welche nicht zu viel Pb (≤ 10 %) und Zn (< 10 % auf die Schlacke berechnet) enthalten. Für goldarme Erze müssen mindestens 0,3 bis 0,5 % Cu , für reichere Erze (400 bis 900 g Au /Tonne) 1 bis 3 % Cu vorhanden sein, um große Au -Verluste zu vermeiden.

Wärmeproduzenten S und besonders Fe . 1 Gewichtsteil O erzeugt mit Fe (zu FeO) viermal soviel Wärme als mit S (zu SO_2). Dazu kommt noch die Neutralisationswärme zwischen FeO und SiO_2 .

Der Pyrit FeS_2 verliert beim Niedergehen im Schachtöfen S , hat aber bei Beginn des Schmelzens vielfach die Zusammensetzung FeS noch nicht erreicht. Beim Eintritt in die Oxydationszone ist er aber meist S -ärmer als FeS geworden, etwa 4 $FeS:Fe$ oder 3 $FeS:Fe$ entsprechend. Freies Fe ist in diesen Schmelzprodukten mikroskopisch nachweisbar.

Die Windmenge muß groß genug sein, um in der Oxydationszone der SiO_2 möglichst viel FeO zu liefern, ohne außerdem Fe_2O_3 zu bilden. O oxydiert das Maximum an Fe , solange nur FeO entsteht. In allen anderen Eisenoxyden kommt auf die Einheit O weniger Fe als in FeO . Das wird erreicht bis zur Singulosilikatgrenze $(FeO)_2SiO_2$. Dann kommt auch die volle Neutralisationswärme $2FeO + SiO_2$ zur Geltung.

Fehlt es an SiO_2 , so wird ein Teil des Fe höher oxydiert (Fe_3O_4 , Fe_2O_3). Diese Oxyde bilden keine Silikate, verbrauchen aber Wärme, um in den Silikaten gelöst zu werden; die Schlacke wird zäher und kälter.

Heißer Wind ist entgegen mehrfachen Vorschlägen zu vermeiden; er erleichtert die Bildung saurer Silikate. Die Sättigungsenergie der SiO_2 wird dann nicht voll ausgenutzt. Heißer Wind ist nur bei Erzen von

1) Sticht, Pyrit-Schmelzverfahren und Betriebe der Mount Lyell Mining and Railway Company. Metallurgie 3 (1906).

Vorteil, deren Verarbeitung wegen Pyritmangels sich mehr und mehr von dem reinen Pyritschmelzen entfernt, die also noch erhebliche Brennstoffzuschläge erfordern.

Das Konzentrationsverhältnis (Erz: Stein) ist am größten, je näher die Schlacke dem Singulosilikat kommt.

Erze, die so günstig zusammengesetzt sind, daß das ganz reine Pyritsteinschmelzen möglich ist, sind selten, doch gibt es viele Betriebe, welche gegenüber den mit geröstetem Stein arbeitenden Hütten den Brennstoffverbrauch von 15 bis 20 % auf 1 bis 5 % der Gesamtbeschickung reduziert haben.

3. Oxydierendes Steinrösten und

4. Konzentrations - Steinschmelzen, sind Wiederholungen der Arbeiten 1 und 2 mit gleichem Ziel. Die Apparatur ist ebenfalls die gleiche, wo diese Arbeiten noch getrennt voneinander ausgeführt werden. Wie bei der Erzverarbeitung hat man auch die Arbeiten 3 und 4 durch oxydierendes Schmelzen mit Erfolg vereinigt und benutzt hierzu entweder Flammöfen oder Konverter. Über das

Flammofenschmelzen ist unter 2 schon das Nötigste gesagt. Flammofenbau und Leistungen in Borchers, Leistungen metallurgischer Öfen, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1906/7.

Das **Verblasen des Rohsteines in Konvertern** wird nicht nur bis zum Konzentrationsstein (nahezu Cu_2S), sondern sogar bis zum metallischen Kupfer geführt. Das Konzentrations-Steinschmelzen ist natürlich nur eine Vereinigung der Röst- und Steinschmelzvorgänge durch Einblasen von gepreßtem Wind in den geschmolzenen Stein, wobei Entschwefelung bis in die Nähe der Cu_2S -Grenze, Oxydation des Fe zu FeO und Verschlackung des FeO durch SiO_2 , welche größtenteils aus den Konverterwänden entnommen wird, die Hauptvorgänge bilden. Erst bei der Cu_2S -Grenze ändern sich die Vorgänge, welche nebst der Apparatur unten berücksichtigt werden (vergl. B) Rohkupfergewinnung, S. 67 u. f.).

Die in diesen Anreicherungsarbeiten angestrebte Konzentration des Kupfersteines liegt je nach der weiteren Verarbeitung desselben zwischen 72 und 78 % Cu . Oberhalb dieser Konzentration treten schon bei der Rohmetallarbeit gleich zu erwähnende Reaktionen mit ein, da die Menge des oxydierbaren FeS nur noch sehr gering ist, d. h. es beginnt schon die Kupferausscheidung (Bodenkupfer), bei größeren Silbergehalten auch Silberausscheidung.

Ein dreimaliges Rösten und Steinschmelzen wird heute nur ausnahmsweise noch ausgeführt; früher allgemeiner, besonders in Wales.

Über die Natur des Kupfersteines oder vielmehr der verschiedenen Konzentrationsstadien des Kupfersteines war man bis vor kurzem im unklaren. Erst während der letzten Jahre sind mehrere Untersuchungen darüber gemacht worden, von welchen jedoch nur eine, nämlich die von P. Röntgen, Aachen, Anspruch auf größere Genauigkeit machen kann. Hiernach gibt es zwischen Cu_2S und

FeS mehrere Verbindungen (mindestens drei), eine bei etwa 58% Cu , entsprechend $(Cu_2S)_3(FeS)_2$, eine bei etwa 50% Cu , entsprechend $Cu_2S \cdot FeS$ und eine bei etwa 33% Cu , entsprechend $(Cu_2S)_2(FeS)_5$. Ferner ist noch auf ein beachtenswertes Eutektikum zwischen $Cu_2S \cdot FeS$ und $(Cu_2S)_2 \cdot (FeS)_5$, ziemlich genau der Zusammensetzung $Cu_2S \cdot 2FeS$, entsprechend $Cu_2S \cdot FeS + (Cu_2S)_2 \cdot (FeS)_5 = 3[Cu_2S + 2FeS]$ hinzuweisen.

Interessant ist, daß, wenn wir uns die erste Verbindung: $(Cu_2S)_3 \cdot (FeS)_2$ noch höher geschwefelt denken, wir zu dem Buntkupfererz: $(Cu_2S)_3 \cdot FeS \cdot FeS_2$ kommen, während das zuletzt erwähnte Eutektikum den Schwefelkies ergäbe: $Cu_2S \cdot FeS \cdot FeS_2$ (siehe Fig. III).

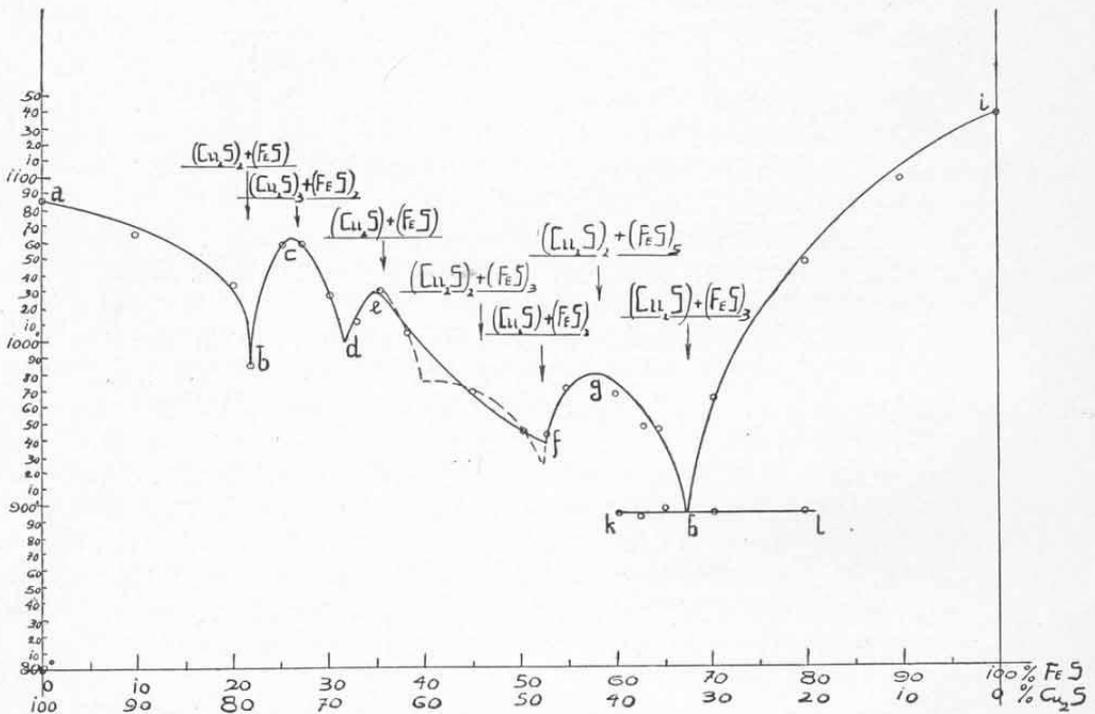
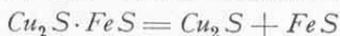


Fig. III.

Die Anreicherung des Kupfers in wässrigen Lösungen durch Laugerei

kann die vorstehend beschriebenen Schmelzprozesse vorteilhaft ersetzen nicht nur, wenn die vorliegenden Rohstoffe in Wasser und Säuren leicht lösliche Kupferverbindungen (Sulfat, Carbonat, Oxyd) enthalten, nein auch wenn die an sich schwerer löslichen Kupfersulfide nicht an andere Sulfide gebunden sind. Die freien Kupfersulfide lassen sich durch verschiedene Agentien (siehe unten besonders Ferri- und Cuprisalze) schnell in leicht lösliche Verbindungen überführen. Erze und Hüttenprodukte dagegen, in denen das CuO , bzw. Cu_2O an andere Oxyde (Fe_2O_3 , SiO_2 u. s. w.) oder in denen das Cu_2S an andere Sulfide, FeS , FeS_2 (Kupferkies, Buntkupfererz), gebunden ist, sind unmittelbar den in Frage kommenden Lösungsmitteln nur sehr schwer zugäng-

lich. Doppelsulfide lassen sich durch Rösten bei sehr niedriger Temperatur, 450° bis 500° , in unlösliches Fe_2O_3 , lösliches Cu_2O , CuO , $CuSO_4$ und unoxydiertes, nun aber freies Cu_2S zerlegen. — Nach einer neueren Arbeit von O. Frölich zerfallen Doppelsulfide auch ohne Mitwirkung von O bei längerem Erhitzen auf etwa 200° in die einfachen freien Sulfide:



(vergl. Metallurgie 1908, 5, S. 206).

Als Lösungsmittel kommen in Frage:

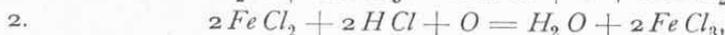
Wasser für Sulfate. Da in Verwitterungs- und Röstprodukten vielfach basische Sulfate vorliegen, so wird das Wasser meist angesäuert angewandt, wenn es nicht schon als saures Grubenwasser zur Verfügung steht.

Salzsäure wird meist in Gemeinschaft mit anderen Salzen ($NaCl$) zur Erhöhung der Löslichkeit von Cupro- und Silberchlorid angewandt. Auf der Stadtberger Hütte bei Nieder-Marsberg verarbeitete man früher Karbonat- und Kupferglanz führende saure Schiefer (täglich 150000 kg mit 2% Cu) durch Laugerei der auf 6 bis 15 mm zerkleinerten Erze in flachen Gruben, die mit Tonschichten wasserdicht gemacht und innen mit Holz ausgekleidet waren, mit Salzsäure und $NaCl$ -Lauge (8 bis 10 Tage), wodurch 0,5% Cu (vom Erzgewicht) in Lösung gebracht wurden.

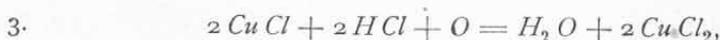
Der Laugereirückstand wurde dann mehrere Wochen (8 bis 10) in der Luft gut zugänglichen Haufen gelagert und nochmals mit Salzlaugen ($FeCl_2$ -Abfall-Laugen aus dem Fällbetriebe) gelaugt, wobei etwa 1% Cu (vom Erzgewicht) aufgeschlossen wurden.

Das zweimal gelaugte Erz wurde dann auf Halden gebracht, wo es der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt war. Hier wurde langsam, aber fast vollständig alles Kupfer aufgeschlossen und durch Regengüsse ausgelaugt. Der Untergrund der Halden war mit guten Entwässerungsvorrichtungen versehen, welche die Cu -haltigen Rieselwässer in die Fällungsanlagen führten.

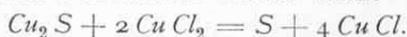
Die Vorgänge in den drei Lösestadien waren folgende: die Salzsäure löst freie Karbonate. In den mit freier HCl , $FeCl_2$ und $FeCl_3$ getränkten Schiefeln gehen dann beim Lagern in Haufen, sowie später beim Lagern auf der Halde folgende Umsetzungen vor sich:



welches wieder wie unter 1. wirkt. Aber auch $CuCl$ kann sich höher chlorieren:



welches nun gleich dem Ferrichlorid wirken kann:



Schwefelsäure. Die wichtigeren Fälle, in denen vorwiegend Schwefelsäure zur Anwendung kommt, sind unter Silber schon erwähnt.

Ferri- und Cuprisalze. Die Wirkung von Ferri- und Cuprichlorid ist unter dem Beispiel zu Salzsäure soeben schon gekennzeichnet. In gleicher

Weise wirken die Sulfate des Eisens. Cuprisulfat kommt hierbei nicht in Frage, da Cuprosulfat zu unbeständig ist und sich aus Cuprisulfat nur unter Bedingungen bildet, welche bei den Erzlaugereibetrieben nicht gegeben sind.

Im Rio-Tinto-Distrikte (Fig. 112), wo Pyrite mit freiem Cu_2S vorliegen, werden die Erze in terrassenförmig nebeneinander angeordnete lange Haufen bis zu 9 m Höhe aufgeschichtet, in denen Luftkanäle vorgesehen werden. Die Haufen werden von Zeit zu Zeit mit sauren Grubenwässern berieselt, um $CuSO_4$ auszulaugen und für die Sulfatisierungs-

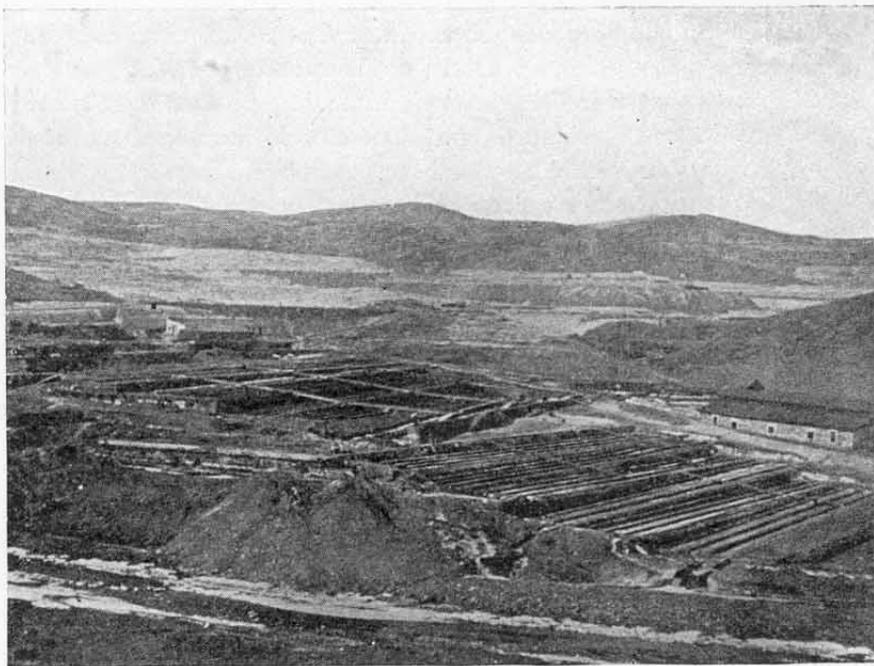
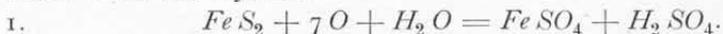


Fig. 112. Rio-Tinto-Erzlaugerei.

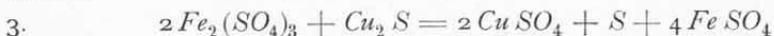
vorgänge das nötige Wasser und die Eisensalze als Sauerstoffüberträger zu liefern. Die in den Grubenwässern vorhandene und in den Haufen sich bildende Ferrosulfat haltige Schwefelsäure stammt augenscheinlich aus einem Teile des Pyrites:



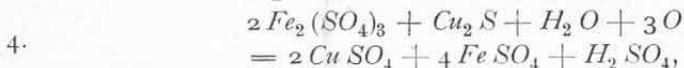
Ist nun eine gewisse Menge hiervon vorhanden, so tritt eine Oxydation zu Ferrosulfat ein:



und damit nun vorwiegend ein Aufschließen des Cu_2S , teils in folgender Weise:



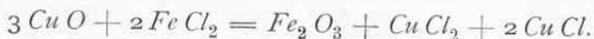
oder unter Mitwirkung von Luftsauerstoff und Wasser:



jedenfalls bildet sich im Verhältnis zu H_2SO_4 so viel $FeSO_4$, daß bei der sehr lebhaften Oxydation viel basisches Ferrisulfat entsteht, das auf der Oberfläche des Erzes nicht unbedeutliche Mengen von Ferrihydrat abgelagert. Die Entkupferung geht so schnell vor sich, daß noch viel FeS_2 unzersetzt bleibt und die Laugereirückstände noch mit 49 bis 50 % S an Schwefelsäurefabriken abgegeben werden können.

Auch $FeCl_3$ -Lösungen hat man im Rio-Tinto-Distrikte zur Laugerei versucht, aber wieder aufgegeben (Dötsch-Prozeß).

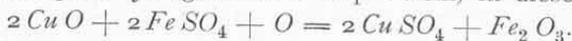
Ferrosalze, speziell Eisenchlorür, sind von Hunt und Douglas zur Laugerei von Erzen vorgeschlagen, welche das Kupfer als Oxyd oder Karbonat enthalten:



Als Vorteil des Verfahrens wurde hervorgehoben, daß die $CuCl$ -Lösungen weniger Fe zur Fällung gebrauchen als $CuCl_2$ - oder $CuSO_4$ -Lösungen.

Nicht direkt laugbare Erze lassen sich unter Umständen durch chlorierendes oder sulfatisierendes Rösten zur Laugerei vorbereiten. In beiden Fällen wird oxydierend geröstet, zwecks Chlorierung unter Zuschlag von Chloriden ($MgCl_2$, $NaCl$ u. s. w.), welche in oxydierender Flamme unter Mitwirkung von SO_2 und O Chlor liefern, zwecks Sulfatisierung bei möglichst niedriger Temperatur (450° bis 500°)

Laugenreinigung ist erforderlich, wenn die Hütte auch Kupfer als Vitriol zu liefern hat. Die Hauptverunreinigung ist $FeSO_4$ neben geringeren Mengen Sb , As u. s. w. Alle lassen sich leicht fällen, wenn man unter Oxydation des $FeSO_4$ zu $Fe_2(SO_4)_3$ durch Einblasen von Luft in die heißen Laugen Kupferoxyd (gerösteten Kupferstein) in dieselben einbringt:



Diese Arbeitsweise ist von Ottokar Hofmann in Kansas zu hoher Vollkommenheit gebracht worden (vergl. „Metallurgie“ 1907, 4, 582).

B) Rohkupfergewinnung.

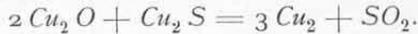
Durch die unter A kurz gekennzeichneten Anreicherungsarbeiten erhalten wir das Kupfer entweder in Form eines eisenarmen Sulfüres (Cu_2S), das vielfach noch Edelmetalle enthält, oder in Form einer wässrigen Lösung. Das Sulfür, der sogen. Konzentrationsstein oder Spurstein, wird vorwiegend durch Schmelzarbeiten in Kupfer übergeführt, unter denen das sogen. Reaktionsschmelzen die ausgedehnteste Anwendung gefunden hat, während sich die Röst-Reduktionsarbeit besonders in Betrieben gehalten hat, in denen ein an Ag reicher Stein zwischen Rösten und Reduktionsschmelzen durch Laugerei entsilbert wird (Mansfeld). Liegen wässrige Lösungen als Anreicherungsprodukte vor, so kommen natürlich nur Fällungsverfahren in Frage.

Das Reaktionsschmelzen, entweder in Flammöfen oder in Konvertern ausgeführt, will Kupfer nach folgenden Reaktionen zur Abscheidung bringen:

Bei den Sulfiden der unedlen Metalle verläuft die Oxydation stets so, daß sich neben SO_2 das Metalloxyd bildet, z. B.:



Die höhere Oxydationsstufe wird sich, solange noch reduzierend wirkende Massen (Cu_2S) da sind, nicht bilden, da diese vielmehr eine Reduktion des Cu_2O bewirken:



Die zur Ausführung dieses Schmelzens dienenden Flammöfen sind weniger groß als die neueren Steinschmelzöfen gebaut, haben aber gleich diesen einen Sandherd und besitzen meist neben den Feuerungen Winddüsen, welche auf das geschmolzene Metallbad blasen können (vergl. S. 61).

Die Lösung der Aufgabe, den Kupferstein auf Metall in Konvertern nach dem Vorbilde des Bessemer-Verfahrens zu verblasen, gelang Manhès während der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts in Frankreich und durch einen seiner Assistenten in den Vereinigten Staaten Nordamerikas auf den Werken der Parrot Copper Co. zu Butte in Montana durch Veränderung der Windzuführung. Die vorangegangenen Mißerfolge erklären sich durch die Verwendung des unveränderten Bessemer-Konverters des Eisenhüttenbetriebes ohne Rücksicht auf die anderen Verhältnisse bei dem im Kupferhüttenbetriebe vorliegenden Rohmaterial. Beim Verblasen geht man meist von einem Rohstein von 40 bis 55 % Cu aus. Im Vergleich mit der Eisen-Bessemerie (vergl. Abschnitt „Eisen“) war folgenden Abweichungen Rechnung zu tragen:

| Kupferstein | Eisen |
|---|--|
| 45 bis 60 % oxydierbare Substanz von geringer Verbrennungswärme. | 3 bis 6 % Nicht- Fe von hoher Verbrennungswärme. |
| Bildung großer Mengen stark basischer Oxyde FeO , die auf Kosten des Konverterfutters verschlackt werden. | Schlackenmengen gering. |
| Konverterfutter wird schnell zerstört (9 Chargen). | Konverterfutter hält länger (200 bis 250 Chargen). |
| Drei verschiedene Schmelzen entstehen: Schlacke, ständig wachsend, Stein, ständig abnehmend, Kupfermetall, im zweiten Stadium ständig zunehmend. | Zwei Schmelzen: Wenig Schlacke, viel Metall. |
| Kupfer: Guter Wärmeleiter. Spezifische Wärme 0,155 (flüssig, vergl. Glaser, „Metallurgie“ 1904, I, 126). | Eisen: Weniger guter Wärmeleiter. Spezifische Wärme 0,1665 (flüssig, vergl. Oberhoffer, „Metallurgie“ 1907, 4, 495). |

Erst als Manhès die Winddüsen so legte, daß der Wind nicht mehr durch das sich abscheidende Kupfer ging, war das Verblasen durchführbar

Manhès-Konverter: Horizontal gelagerte Trommel; Winddüsen in einer Reihe im Zylindermantel parallel zur Achse, so daß sich dieselben durch Drehen der Trommel tiefer und höher in die Schmelze richten ließen. Dieser Trommeltyp ist sowohl auf den Anaconda-, wie auf den Copper

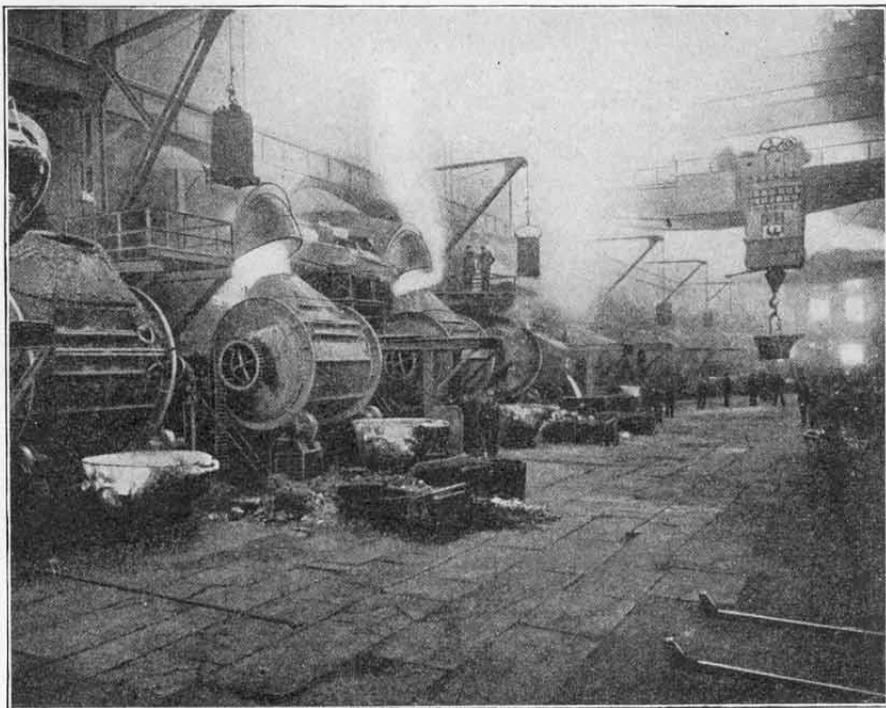


Fig. 113. Konverter der Anaconda-Werke mit horizontal gelagertem zylindrischen Schmelzraum.

Queen-Werken (Bisbee) vervollkommenet worden. Fig. 113 zeigt eine neuere Ausführungsart desselben.

Stalman baute den Schmelzraum von rechteckigem Querschnitt. Dieser Konverter hat sich besonders auf den von Sticht eingerichteten und geleiteten großen australischen Kupferwerken der Mount Lyell Mining and Railway Company bewährt. Fig. 114 stellt die Konverterhalle dieser Kupferhütte dar. Fig. 115, 116 u. 117 geben von Sticht mir überlassene Konstruktionsskizzen des Konverters wieder.

Aber auch ein dem Bessemer-Konverter ähnlicher Typus mit vertikalem Schmelzraum ist auf den Werken der Parrot und der Anaconda Company konstruiert und mit Erfolg angewandt worden. Die Winddüsen sind natürlich auch hier seitlich oberhalb des Bodens in Form eines halben Ringes auf der einen Hälfte des Konvertermantels angeordnet (vergl. Fig. 118 bis 121, S. 71).

Die aus Ton (17 bis 28 %) und Quarz (*Au*-führende Quarzsande, 83 bis 72 %) bestehende Wandauskleidung wird in Stärken bis 450 mm eingestampft.

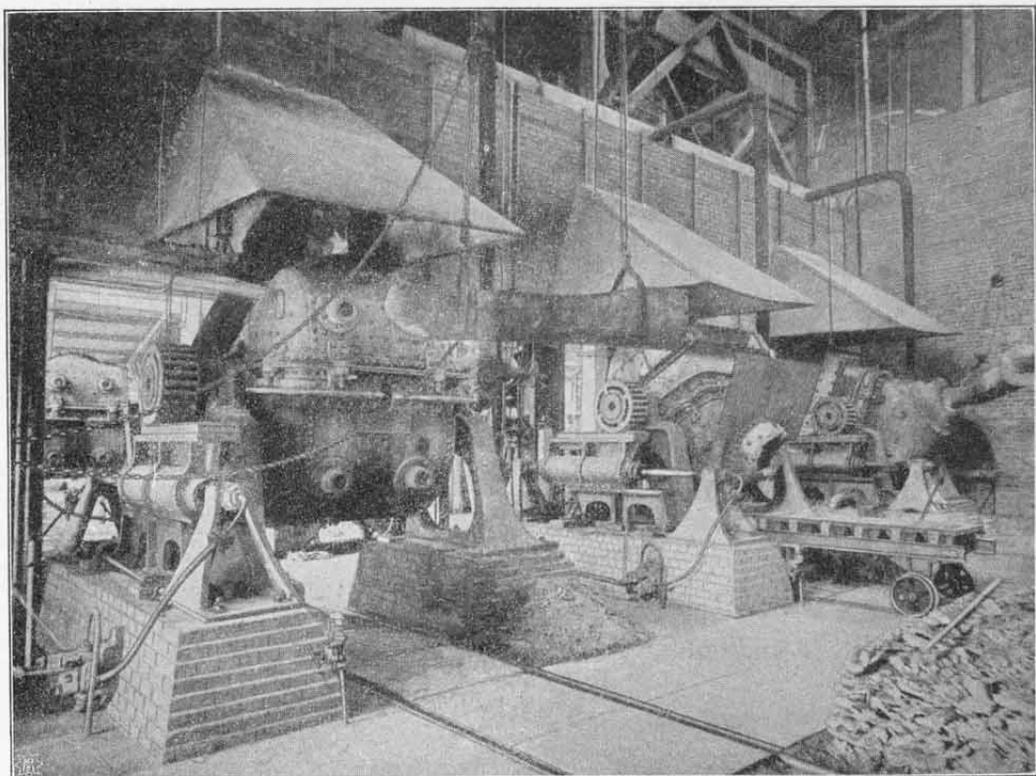


Fig. 114.

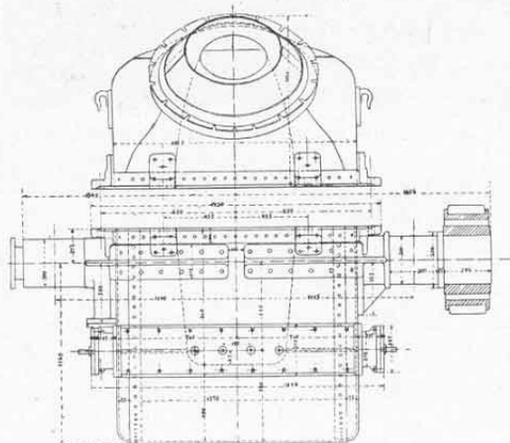


Fig. 115.

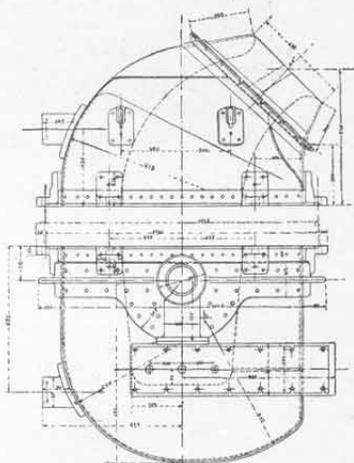


Fig. 116.

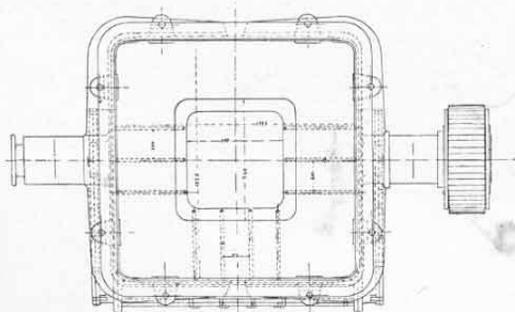


Fig. 117.

Fig. 114. Konverterhalle der Mount Lyell Mining and Railway Company nach R. Sticht.

Fig. 115, 116, 117. Konverter aus obiger Anlage. System Stalman nach Entwürfen von R. Sticht. — Maßstab 1:50.

Fig. 118.

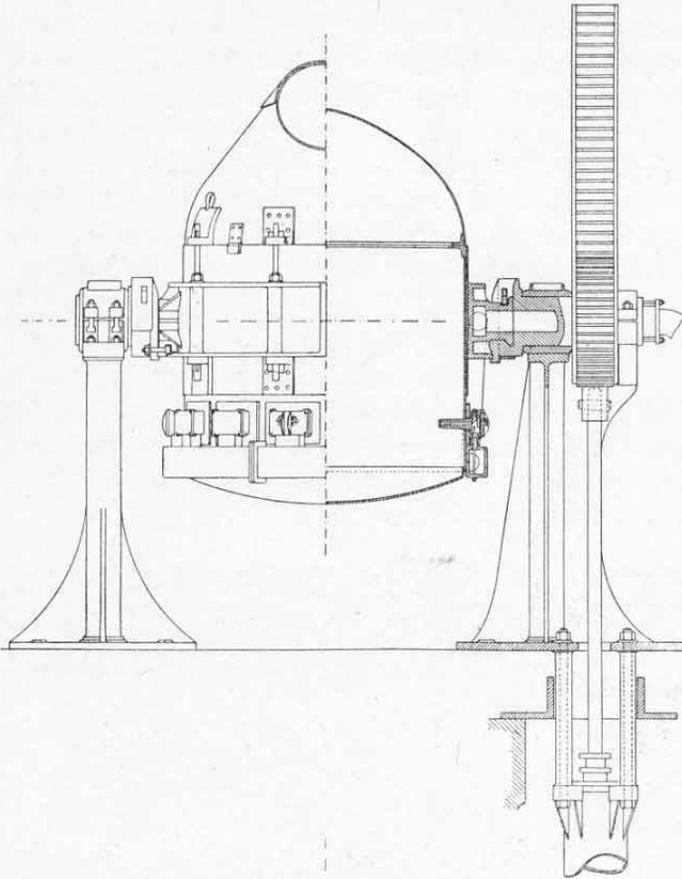


Fig. 119.

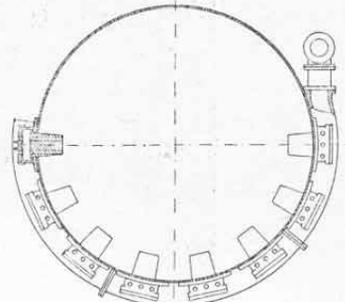
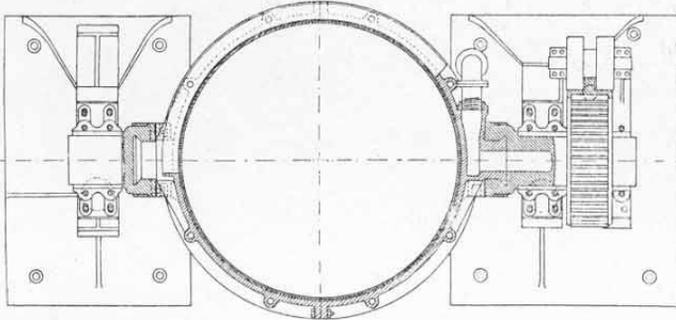
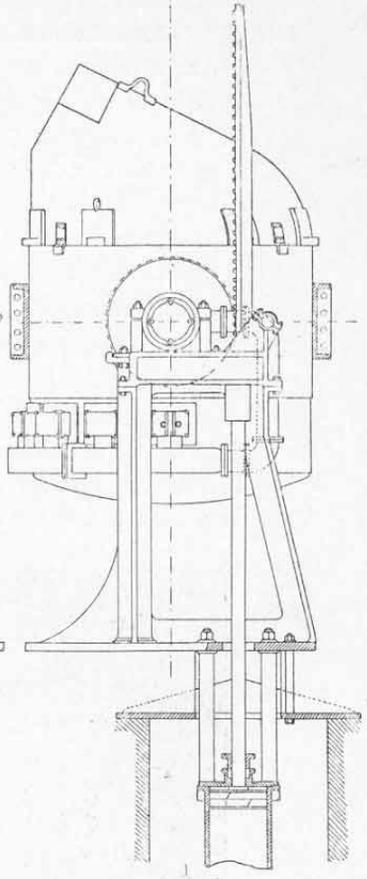


Fig. 120. Konverter der Anaconda-Kupferwerke. Maßstab 1:50.

Fig. 121.

Bauart, Kraftbedarf und Leistungen in Borchers, „Leistungen metallurgischer Öfen.“

Das Verblasen geschieht in zwei Abschnitten: 1. Oxydation des FeS und Verschlacken des FeO , endigend mit dem Entschlacken nach 30 bis

50 Minuten, und 2. dem Reaktionsblasen auf Kupfer in weiteren 30 bis 50 Minuten.

Die **Röst-Reduktionsarbeit** besteht in einem

1. oxydierenden Rösten bis zur möglichst vollständigen Entfernung des S und Überführung des Cu in CuO , Totrösten (Apparatur siehe A 1, S. 45 bis 51) und
2. reduzierendem Verschmelzen in Schacht- oder Flammöfen, wobei natürlich auch andere CuO -reiche Produkte mit verschmolzen werden können. Sehr vollkommen von der Mansfelder Gewerkschaft im Anschluß an den Ziervogel-Prozeß durchgeführt. Hier werden Flammöfen benutzt.

Die **Fällung des Kupfers** aus den Chlorid- und Sulfatlösungen geschieht fast immer durch Eisen. — In der Stadtberger Hütte (Seite 65) in Holzbottichen, in denen das Eisen in Form von Blechabfällen auf eingebauten Holzrosten gehalten und die Lauge durch hölzerne Flügelrührwerke in Bewegung gehalten wird. — Im Rio-Tinto-Distrikt in Gruben, in welchen man Roheisenbarren aufgeschichtet hat (Fig. 122).

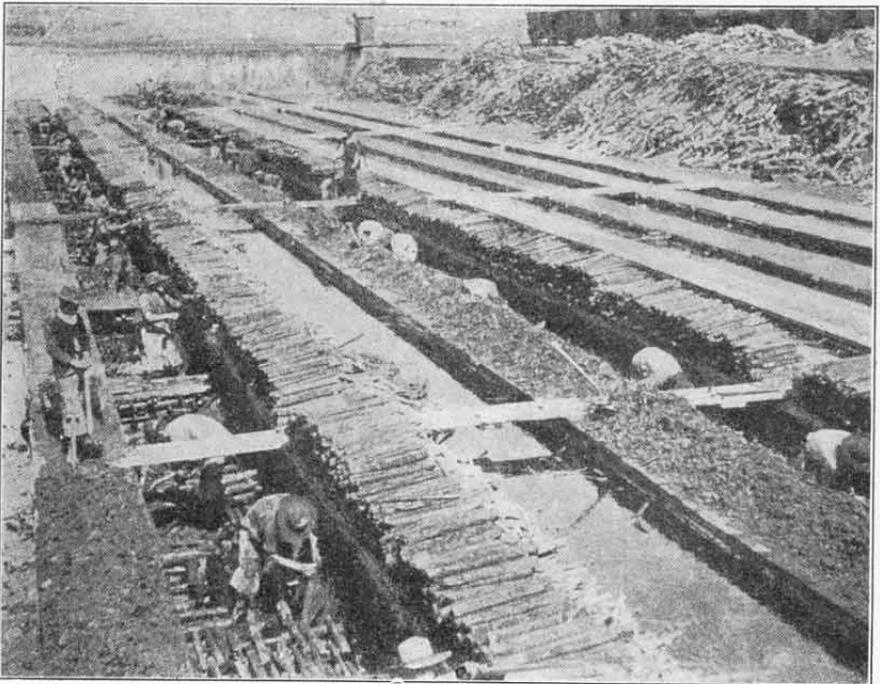


Fig. 122.

Das gefällte Kupfer wird in Siebsätzen von groben, in Waschtrommeln von feineren Eisen- und Eisenoxydteilen befreit, filtriert und getrocknet.

Bei Ag -Gehalten der Laugen fällt man erst einen Teil des Cu ($\frac{1}{3}$ bis $\frac{3}{8}$ der Gesamtmenge), welcher das Ag enthält, dann in einem

anderen Fällgefäße den Rest, welcher *Ag*-frei ist. Beide werden verschieden behandelt (Seite 73 bis 75).

C) Feinkupfer.

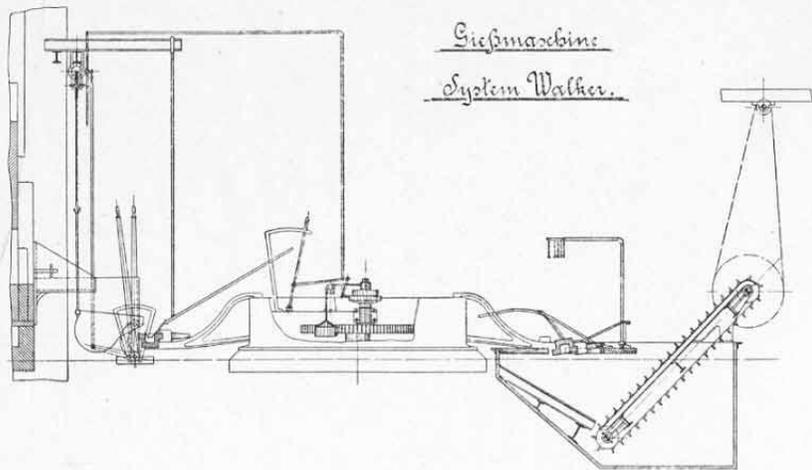
Das reine Kupfer, Feinkupfer oder Raffinad genannt, wird heute fast ausschließlich noch aus Rohkupfer hergestellt. Versuche direkter Gewinnung des Feinkupfers aus Erzen sind bisher erfolglos geblieben, ebenso die meisten Versuche der direkten Gewinnung des Feinkupfers aus Kupferstein. Erst während der letzten Jahre sind die dieser Arbeit bisher entgegenstehenden Schwierigkeiten überwunden (Näheres am Schluß, Seite 76).

Das Rohkupfer kann folgende Beimengungen enthalten: *S, As, Sb, Zn, Pb, Fe, Ni, Co, Ag, Au*. Sind keine Edelmetalle vorhanden, so besteht die Reinigung des Kupfers nur in einem

Raffinationsschmelzen, welches sich wieder aus einem oxydierenden und einem reduzierenden Schmelzen zusammensetzt.

1. Oxydationsschmelzen. In Herden, heute meist in Flammöfen ausgeführt, bezweckt die Entfernung der oxydierbaren Verunreinigungen des *Cu*. Von diesen werden *S, As, Sb, Zn, Pb* als Oxyde teils verflüchtigt, teils verschlackt, *Fe* und *Ni* werden verschlackt. Der Schwefel ist meist als Cu_2S im Rohkupfer vorhanden und wird erst nach Entfernung der Hauptmenge der übrigen Verunreinigungen oxydiert, und zwar vorwiegend durch Cu_2O , nachdem sich dieses bis zu einem gewissen Grade in *Cu* angereichert hat. Die SO_2 -Entwicklung tritt dann ziemlich lebhaft ein (Braten). Nach Beendigung der Hauptreaktion taucht man einen Holzstamm (Pfahl, Pol) in die Schmelze, welche durch die Dissociationsgase des Holzes aufgerührt wird, wodurch SO_2 ausgetrieben und das umherspritzende *Cu* noch weiter oxydiert wird (Dichtpolen). Das erfolgende Kupfer ist stark Cu_2O -haltig: Garkupfer. Auch die Schlacke ist stark kupferhaltig. Sie geht natürlich zum Steinschmelzen zurück. Garkupfer ist sehr spröde und für die meisten Zwecke, denen Kupfer zu dienen hat, nicht verwendbar. Seine Überführung in reines Kupfers erfolgt durch
2. reduzierendes Schmelzen. Bei reduzierender Flamme und unter Bedecken des Kupfers mit Holzkohle fährt man fort, Holzstämme einzutauchen, bis das gelöst gewesene Cu_2O reduziert ist. Merkmal: Eine zu einem Blech ausgeschmiedete Schöpfprobe läßt sich um 180° biegen, ohne am Knick Risse zu zeigen. Durch mehrfaches Biegen zerbrochen, muß sich faseriger, atlasglänzender, lachsroter Bruch zeigen. — Zählpolen.

Das jetzt verschmolzene Kupfer ist hammergares Kupfer oder Raffinad. Es wird mittels schmiedeeiserner, mit Kalk- oder Lehm-anstrich versehener Kellen in gußeiserne oder kupferne Formen ausgeschöpft. In sehr großen Betrieben fließt das Kupfer aus dem Abstich des Ofens unter Vermittelung von Gerinnen in maschinell bewegte und entleerte Formen (Fig. 123 u. 124, S. 74).



Gießmaschine
System Walker.

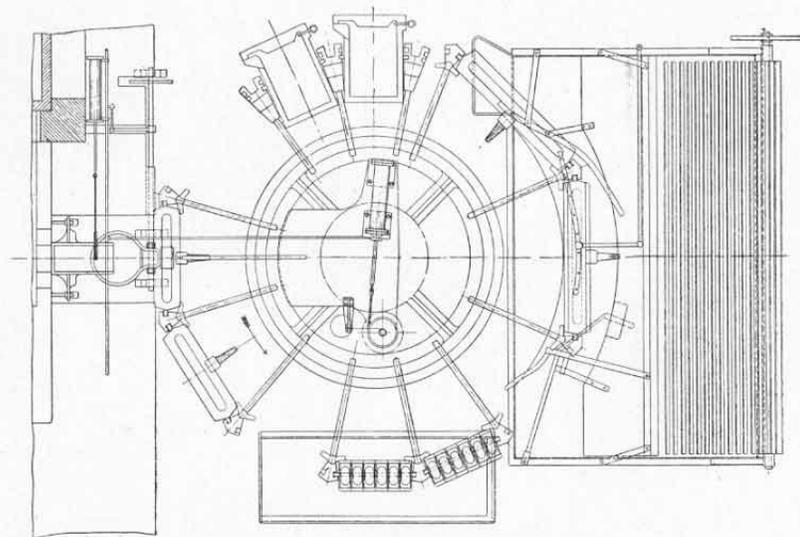


Fig. 123 u. 124.

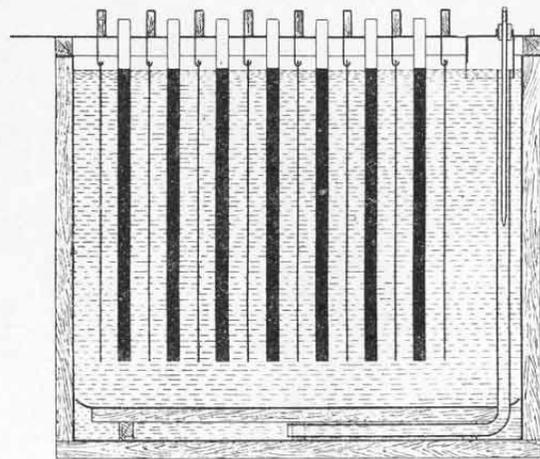


Fig. 125.

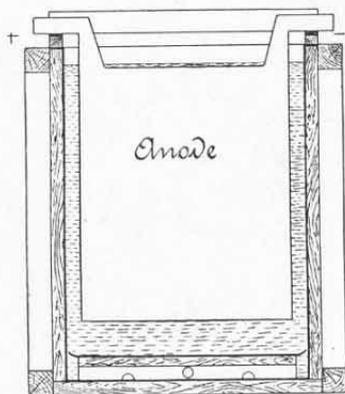


Fig. 126.

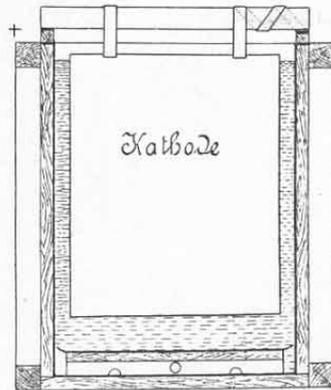
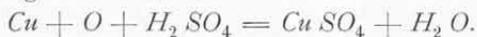


Fig. 127.

Elektrolytische Metallverarbeitung wendet man fast allgemein zur Scheidung edelmetallhaltigen Kupfers an. Dieselbe wird ausgeführt in Elektrolysierbottichen aus Holz mit Blei ausgekleidet, in welche als Anoden das in Platten vergossene edelmetallhaltige Kupfer eingetaucht wird (vergl. Fig. 125, 126 u. 127),* während als Kathoden-Mutterbleche dünne elektrolytisch auf Blei oder gefetteten Kupferplatten niedergeschlagene und dann hiervon abgezogene und zweckentsprechend zugeschnittene Kupferplatten dienen. Als Elektrolyt benutzt man eine saure Kupfersulfatlösung, enthaltend 12 bis 16 % $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und 5 bis 10 % H_2SO_4 .

Während des Betriebes ist es von großer Wichtigkeit, daß der ständig abnehmende Gehalt an freier Säure und der ständig zunehmende Gehalt an Cu des Elektrolyten diese Grenzen nicht überschreitet. An der Anode wird mehr Cu gelöst als der Stromstärke entspricht, infolge Mitwirkung des Luftsauerstoffes



Dieser Vorgang findet unter normalen Verhältnissen nur an der Oberfläche statt. Arbeitet man aber mit niedrigen Stromdichten, so kann sich ein Teil des Kupfers an der Anodenoberfläche unvollkommen laden, statt zweier, eine Valenzladung aufnehmen und so als Cuprolon in Lösung treten, um aber in unmittelbarer Nähe der Anode wieder gefällt zu werden:



Dadurch wird sich den auf der Oberfläche zurückbleibenden unlöslichen Bestandteilen, welche als Schlamm (Anodenschlamm) zu Boden fallen, viel Cu beimischen, das besonders dann wieder leicht in Lösung geht, wenn man den Elektrolyten durch Einblasen von Luft in Bewegung hält, um unerwünschte Konzentrationsveränderungen an den Elektroden auszugleichen.

Temperatur darf bis 40^0 gesteigert werden. Über 40^0 sind keine Vor- teile in Bezug auf die Qualität des Kathodenniederschlages mehr nachweisbar.

Stromdichte, je nach Reinheit des vorliegenden Kupfers 40 bis 150 Amp/qm.

Spannung, 0,1 bis 0,3 Volt.

Vorgänge während der Elektrolyse: Anoden Cu wird positiv geladen in Lösung geschickt, an der Kathode entladen und gefällt. Von etwa noch vorhandenen Beimengungen des Anodenkupfers gehen As , Sb , Bi , Zn teils in Lösung, fallen aber teils wieder aus; ganz ungelöst bleiben Ag , Au , Pt , auch Cu_2S ; in Lösung gehen, ohne an der Kathode wieder gefällt zu werden, Fe , Zn , Ni , Co . Die ungelöst bleibenden Stoffe fallen in Staubform von der Anode nieder, die gelöst bleibenden Stoffe verunreinigen den Elektrolyten allmählich so, daß er abgesetzt und auf die verwertbaren Bestandteile verarbeitet werden muß.

Erzeugnisse des Betriebes:

| | |
|---|--|
| Kathodenkupfer (Elektrolytkupfer), 97 bis 99 % des Anodenkupfers. | |
| Edelmetalle | } aus dem Anodenschlamm. |
| Wismut, Tellur u. s. w. | |
| Kupfervitriol | } aus dem Anodenschlamm und aus dem unrein gewordenen Elektrolyten. |
| Unreines (arsenhaltiges) Fällkupfer | |
| eventuell auch Nickelvitriol | |

Elektrolyse von Kupferstein (Verfahren Borchers, Franke, Günther) wird seit dem Jahre 1907 in einer großen Versuchsanlage der Mansfelder Gewerkschaft bei Eisleben durchgeführt. Während man bei den früher erfolglos gebliebenen Versuchen armen Kupferstein anwandte, wird dort Kupferstein in Konzentrationen von 72 % Cu aufwärts benutzt. Im wesentlichen sind die Arbeitsbedingungen die gleichen, wie bei der Elektrolyse edelmetallhaltigen, metallischen Kupfers. Abweichungen von obiger Arbeitsweise und den Erzeugnissen ergeben sich natürlich in folgenden Punkten:

Anoden, aus konzentriertem Kupferstein (Cu_2S) gegossene Platten.

Badspannung, ist etwas höher als bei der elektrolytischen Kupferrefinierung, nämlich bis 0,75 Volt.

Vorgänge bei der Elektrolyse. Bei hinreichender Stromdichte wird das Kupfer wie bei Metallelektrolyse gelöst, während der S des Cu_2S in freiem Zustande zurückbleibt. Die übrigen Bestandteile des Steines verhalten sich wie diejenigen des Rohkupfers bei der Elektrolyse. Bei zu niedrigen Stromdichten wird nur die Hälfte des in Cu_2S enthaltenen Kupfers gelöst, während blaues CuS zurückbleibt.

Erzeugnisse des Betriebes. Zu den oben erwähnten Erzeugnissen der elektrolytischen Kupferrefinierung kommt bei der Kupfersteinverarbeitung noch

Schwefel, welcher durch Extraktion der getrockneten Anodenrückstände in gelber kristallisierter Form gewonnen wird.

Wenn auch der Kraftverbrauch bei dieser Arbeitsweise ein etwas höherer ist, so werden doch folgende Vorteile erzielt:

Beseitigung des Verschmelzens von Konzentrationsstein auf Rohkupfer und Beseitigung der schädigenden Wirkung der Abgase dieser Arbeit.

Verringerung der Edelmetallverluste. Die Verluste an Edelmetallen und Kupfer durch Verflüchtigung sind während des ganzen Hüttenbetriebes am größten beim Verschmelzen des Konzentrationssteines auf Rohkupfer, welche Arbeit nunmehr in Fortfall kommen kann.

Gewinnung des Schwefels des Konzentrationssteines in Substanz.

Feinkupfer, Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht: fast 9 (8,94).

Farbe: gelbbrot, stark glänzend.

Festigkeitseigenschaften: bei mittlerer Härte und Festigkeit besitzt es große Dehnbarkeit.

Gefüge des gegossenen und des Elektrolytkupfers körnig, des gewalzten und geschmiedeten Kupfers fasrig, sehnig (siehe Fig. 128 u. 129).

Schmelzpunkt: 1084°C .

Siedepunkt soll in der Nähe von 2100°C . liegen.

Wärme- und Elektrizitätsleitfähigkeit fast gleich der des *Ag* (0,96).

Legierbar mit *Mg*, *Al*, *Mn*, *Zn*, *Cd*, *Co*, *Ni*, *Hg* und den Edelmetallen leicht, mit *Fe*, *Mo*, *W*, *Cr* wenig, wenn die Metalle rein sind, besser bei Gegenwart von *Si*, mit seinen Verbindungen besonders mit Cu_2O , Cu_2S u. a. leicht, auch mit *H*, *CO* und SO_2 bis zu gewissem Grade in geschmolzenem Zustande.

Chemisches Verhalten: Im festen Zustande gegen trocknen *O* bei den unteren Temperaturen ziemlich widerstandsfähig, von 400° bis 500° ab leicht oxydierbar; auf der Oberfläche bilden sich Krusten von CuO und Cu_2O (Kupferhammerschlag, Glühspan). In feuchter Atmosphäre bildet es mit *O* und auch schwachen Säuren leicht basische Salze (Grünspan). Geschmolzenen Sulfiden gegenüber hat *Cu* eine sehr hohe Lösungstension, die höchste nächst *Mn* unter den Erzmatalen. Von den Säuren dienen als Lösungsmittel nur die oxydierend wirkenden HNO_3 und heiße konzentrierte H_2SO_4 , auch das *Cl* entwickelnde Königswasser. Bei Zutritt von Luft lösen auch verdünnte und schwache Säuren das *Cu*. *Cu* kann aus Säuren den *H* nicht direkt verdrängen, da seine Lösungstension gegen *H* — 0,329 Volt ist.

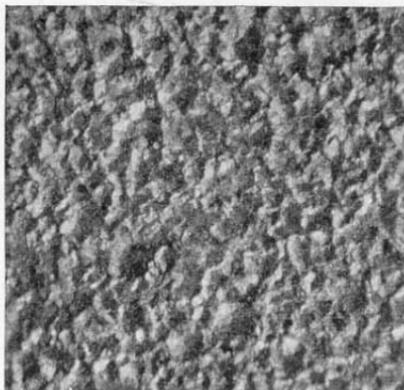


Fig. 128.



Fig. 129.

WISMUT.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Gediegen mit geringen Mengen von *S* und *As*.

Vererzt als

Oxyd, Bi_2O_3 in Wismutocker.

Sulfid, Bi_2S_3 im Wismutglanz frei, in Lösung oder Verbindung, in sulfidischen und arsenhaltigen Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Blei- und Silbererzen.

Sonstige Rohstoffe:

Bi-haltige Glätte vom Treibprozeß und deren Anreicherungsprodukte.

Raffinierschlacken von der Feinsilberarbeit, Abfälle, d. h. mißratene und durch Verunreinigungen unverkäuflich gewordene Präparate aus der Fabrikation reiner *Bi*-Salze.

A) Anreicherungsarbeiten.

Mechanische Aufbereitung besteht meist nur in einer Handscheidung nach äußeren Merkmalen.

Chemische Aufbereitung wird mit *Bi*-haltiger Glätte vom Treibprozeß vorgenommen. Im Abschnitt „Silber“ wurde beim Treibprozeß schon erwähnt, daß bei Anwesenheit von *Bi* in dem *Ag*-haltigen Werkblei sich anfangs fast nur *Pb* zu PbO , später mit Zunahme der Konzentration des *Bi* im Metallbade auch dieses sich zu Bi_2O_3 oxydiert und sich der Glätte beimischt. Letztere kommt hierbei aber selten auf einen höheren *Bi*-Gehalt als 1 bis 2 %/0. Sie werden für die eigentliche *Pb*-*Bi*-Scheidung vorbereitet durch

1. **Reduzierendes Verschmelzen** auf eine *Bi*-*Pb*-Legierung, welche anfangs auch nur arm an *Bi* ist.
2. **Oxydierendes Verschmelzen**, wobei man anfangs *Bi*-arme, später *Bi*-reichere Glätten erhält. Dieselben werden ihren *Bi*-Gehalten entsprechend getrennt gehalten. Mit den ärmeren Glätten wiederholt man die Arbeiten 1 und 2. Die Verarbeitung der *Bi*-reicheren Glätten ($> 20\%$ *Bi*) erfolgt durch Laugerei und Fällung, und zwar
3. Durch **Einrühren in verdünnte (15 %/0) HCl** unter Einblasen von Wasserdampf setzt man die Oxyde in Chloride um.
Apparate: Steinzeugsetzen mit Holzdeckeln und hölzernen Abzügen.
Erzeugnisse: Saure $BiCl_3$ -Lösung, noch wenige Prozent $PbCl_2$ enthaltend, und schwer lösliches $PbCl_2$, welche durch
4. **Filtration** getrennt werden.
5. **Einrühren der $BiCl_3$ -Lösung in viel Wasser**, Hydrolyse:



unter Abstumpfung eines Teiles der dabei frei werdenden HCl mit $Ca(OH)_2$ oder Na_2CO_3 . Das *Bi* fällt hierbei als $BiOCl$ aus, während das noch in

der $BiCl_3$ -Lösung vorhandene $PbCl_2$ in der großen, schwach sauer zu haltenden Wassermenge in Lösung bleibt. Ersteres wird abfiltriert, getrocknet und teils bei der Reduktionsarbeit auf *Bi* verarbeitet, teils bei der Raffination *Pb*-haltigen Rohwismuts benutzt.

B) Rohwismut.

Saigern. Erze mit gediegenem *Bi* wurden früher allgemein einem Saigern in Tiegeln oder Retorten unterworfen, um die Hauptmenge *Bi* als Metall auszubringen, ohne die Gangart verschmelzen zu müssen. Die Gangart hält aber beträchtliche Mengen *Bi* (4 bis 5 %) zurück, die Arbeit kann also nur bei reichem Erz lohnen. Die Gangart wird bei einer der folgenden Arbeiten zugeschlagen.

Reduktionsarbeit. Anwendbar für oxydische Erze, Zwischenprodukte und Abfälle. Unter den beiden letzteren finden sich auch *Bi*-Salze, z. B. Oxychloride. Die Flüchtigkeit des Bi_2O_3 und des *Bi* selbst verlangen, die leichte Reduzierbarkeit des Bi_2O_3 gestattet die Aufrechterhaltung einer möglichst niedrigen Temperatur zur Durchführung des reduzierenden Verschmelzens. Es ist daher auf eine möglichst leicht schmelzbare Schlacke hinzuarbeiten, deren Silizierungsstufe zwischen Singulo- und Bisilikat, und zwar möglichst in der Nähe des letzteren liegen sollte, damit das *Bi* so rein wie möglich ausgebracht wird. Die Bisilikatschlacken, wie sie in anderen Hüttenbetrieben (*Cu*, *Pb*) erschmolzen werden und als Basen vorwiegend FeO neben CaO enthalten, sind für diesen Betrieb zu schwer schmelzbar. Man wendet daher außer FeO und CaO enthaltenden Zuschlägen auch Na_2CO_3 an. Der hohe Preis des *Bi* gestattet die Verwendung dieses etwas teuren Zuschlages, besonders da derselbe die Bildung einer so dünnflüssigen Schlacke ermöglicht, daß Bi_2O_3 und die Reduktionskohle schnell darin untersinken und so die Verluste durch Verstauben und Verdampfen auf ein Minimum reduzieren. Sind basische *Bi*-Salze, z. B. $BiOCl$, mit zu verarbeiten, so dürfen dieselben wegen ihrer leichten Flüchtigkeit nicht ohne weiteres dem zu verschmelzenden Erzmöller zugeschlagen werden. Sie müssen vielmehr zuvor, und zwar feucht, mit $Ca(HO)_2$ oder Na_2CO_3 angerührt, zur Trockne gebracht und noch nachher eine Zeit lang calciniert werden, damit das Cl des $BiOCl$ vollständig an *Ca* oder *Na* gebunden wird.

Apparate: Das Verschmelzen kann entweder in Tiegeln oder in Flammöfen ausgeführt werden.

Das Verschmelzen in Tiegeln erfordert kein besonders feuerbeständiges Material, aber mit Rücksicht darauf, daß die entstehende Schlacke sowohl basische, wie saure Oxyde verhältnismäßig leicht löst, sehr gut gebrannte Tontiegel. Für die Herstellung der letzteren, welche im eigenen Betriebe geschehen kann, ist es von Wichtigkeit, als Grundmasse einen scharf gebrannten und darauf zerkleinerten Ton zu nehmen, welcher vor dem Formen mit einer möglichst geringen Menge frischen Tones als Binde-

mittel sehr gut zu mischen ist. Bei dem geringen Umfange auch größerer *Bi*-Betriebe wird die Herstellung der Tiegel natürlich meist von Hand geschehen. Als Feuerungen können zwar einfache Windöfen benutzt werden, für größere Betriebe sind jedoch kleine Ringöfen vorzuziehen, welche ein vorsichtigeres Anwärmen, also eine bessere Haltbarkeit der Tontiegel gewährleisten. Letzteres ist gerade deswegen sehr wichtig, weil die Verwendung der gegen Temperaturwechsel weniger empfindlichen Graphittiegel ausgeschlossen ist. Die lösende Wirkung der Schlacke gestattet eine nur einmalige Verwendung der Tiegel. Die kostspieligen Graphittiegel würden daher die Betriebskosten sehr steigern. Gewöhnliche billige Tontiegel entsprechen hier vollständig allen Anforderungen, wenn sie beim Anheizen vorsichtig behandelt werden. Das ist schwierig bei Windöfen, in welchen das Brennmaterial direkt um die Tiegel geschichtet wird, so daß kalte Koksstücke oft mit dem heißen Tiegel in Berührung kommen und ein Springen desselben verursachen. Ein kleiner für *Bi*-Werke von mir erbauter Ringofen mit sechs Kammern, geheizt mit Generatorgas, welches in einem unmittelbar an den Ofenblock gebauten Generator erzeugt wird, hat die Übelstände der Windöfen vollständig beseitigt und auch zu einer wesentlichen Brennstoffersparnis geführt.

In dem in Fig. 130 bis 133 dargestellten Ringofen wird das Heizgas von dem Generator aus in einen in der Längsachse des Ringofens oben liegenden Hauptgaskanal geführt, von diesem aus kann es vermittelt eines aus Eisenblech hergestellten Π -Rohres, welches in entsprechende Muffenrohre paßt, von dem Hauptkanal nach jedem zu einer Kammer gehörenden Seitenkanal übergeführt werden. Schieberschlüsse haben sich hier nicht bewährt, weil dieselben in der Wärme nie so dicht halten, daß nicht Gas auch in Kammern eintritt, welche abkühlen sollen. Von jedem der Seitenkanäle führt eine Anzahl schmaler Spalte in die zugehörige Kammer. Zwischen diesen Gaszuführungsspalten münden von einem darunter liegenden Luftkanal herkommend Luftzuführungsspalte. Die Verbrennung beginnt in den Kammern oberhalb der Tiegel. Die heißen Gase umspülen die Tiegel von oben nach unten ziehend. Die Tiegel selbst stehen auf Brücken, welche Spalte frei lassen; durch diese ziehen die Gase in den unteren Raum der Kammer ab, von hier aus in die Seitenwand und durch Verbindungskanäle zu der nächsten Kammer, wo sie gefüllte Tiegel vorwärmen. In der Regel werden sie noch durch eine zweite Kammer geführt, ehe sie den Ofen verlassen. Die Verbrennungsluft wird nicht unmittelbar in die Kammer eingelassen, in welche das Heizgas eintritt, sondern sie hat zunächst zwei Kammern zu passieren, in welchen Tiegel mit fertig geschmolzenem Inhalt stehen. Indem die Luft diese Tiegel abkühlt, wärmt sie sich selbst vor. Aus den Fig. 130 bis 133 ist zu ersehen, daß sämtliche sechs Kammern derartig durch Kanäle verbunden sind, daß ein ununterbrochener Ringbetrieb durch-

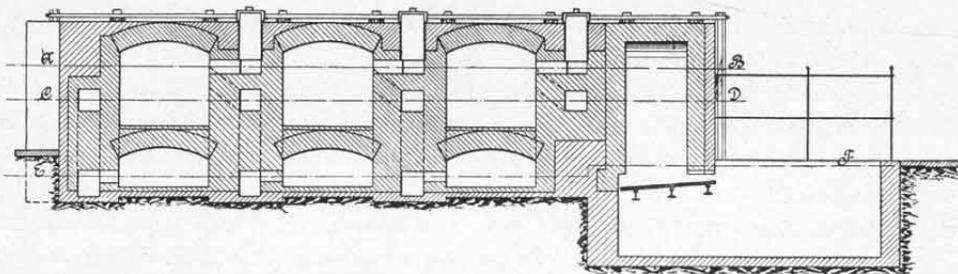


Fig. 130.

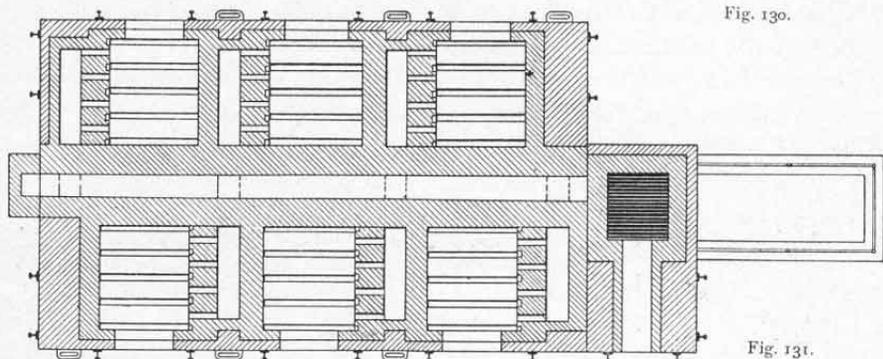


Fig. 131.

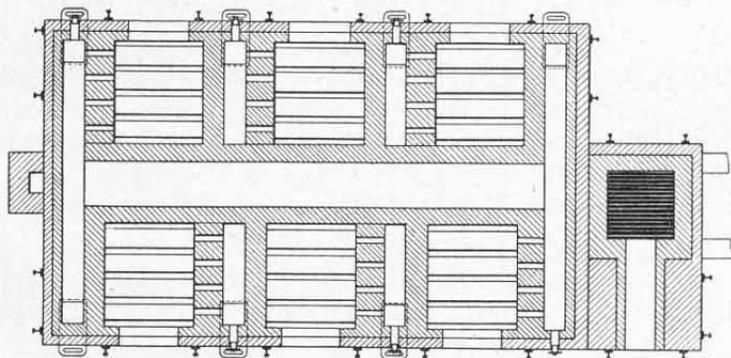


Fig. 132.

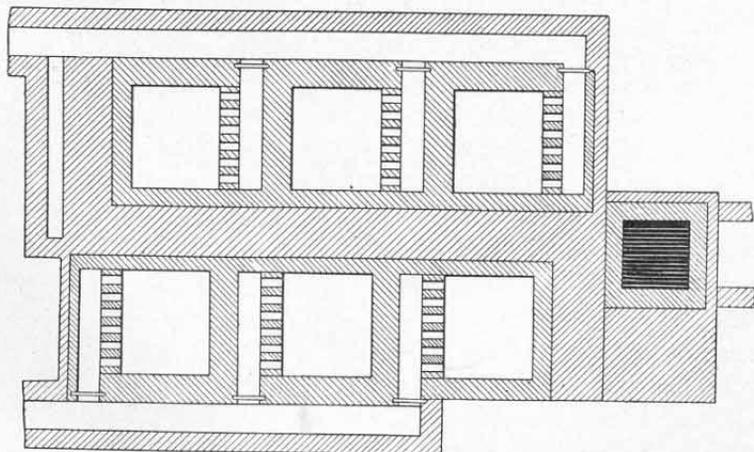


Fig. 133.

Fig. 130 bis 133. Borchers' Ringfurn. Maßstab 1:100.

geführt werden kann. Sobald der Inhalt einer Kammer geschmolzen ist, läßt man Gas und Luft in die nächste, bereits stark vorgewärmte Kammer eintreten und führt die Verbrennungsgase durch eine inzwischen frisch beschickte Kammer ab. Die Kammer, in welche die Luft zuerst eingelassen wurde, wird nunmehr ausgeschaltet, ausgeräumt und frisch beschickt.

Verschmelzen in Flammöfen. Für den Bau der Flammöfen ist zu beachten, daß *Bi* in geschmolzenem Zustand sich äußerst leicht durch die feinsten Mauerfugen und sonstigen Undichtigkeiten zieht. Öfen, wie ich sie früher im Betriebe vorfand, mit starkem Mauerwerksunterbau unter dem Herde, sind durchaus zu verwerfen. Sie saugen sich voll von großen Massen *Bi*, welche somit dem Ausbringen so lange entzogen werden, bis der Ofen bis auf den Grund abgebrochen werden kann. Selbst dann ist das Aus-

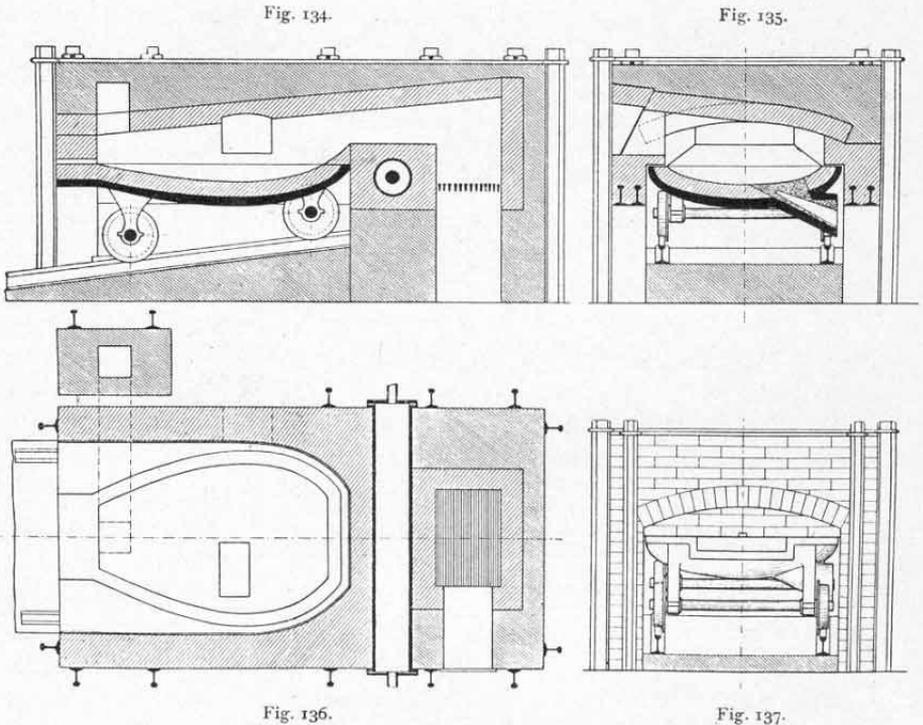


Fig. 134 bis 137. Borchers' Flammöfen. — Maßstab 1:50.

klopfen und Aussaigern des Metalles aus den Steinfugen und dem noch darin befindlichen Mörtel eine zeitraubende und kostspielige Arbeit. In den von mir eingerichteten und geleiteten Betrieben habe ich aus diesem Grunde Öfen gebaut, deren Herde aus einer fahrbaren, mit nur etwa $\frac{1}{2}$ Stein ausgekleideten eisernen Wandung bestanden (vergl. Fig. 134 bis 137). Die Vorteile dieser Konstruktion bestehen in besserem und schnellerem Ausbringen des Wismuts und der leichten Ausführbarkeit von Reparaturen des Herdes, ohne daß das sonstige Ofenmauerwerk dabei

abgebrochen zu werden brauchte. Die Herde können sehr leicht ausgewechselt werden. Ferner ist zu beachten, daß Feuerung und Fuchs durch eine Luftschicht oder Wasserkühlkörper von den Herdwandungen isoliert sind, andernfalls würde das *Bi*, auch die Schlacke, durch die von zwei Seiten erhitzte Feuer- oder Fuchsbrücke in die Feuerung oder in den Fuchs durchfließen.

Für den Flammofenbetrieb ist zu berücksichtigen, daß zunächst eine hinreichende Schicht von Schlacke einzuschmelzen ist, in welcher die frisch eingeworfene Beschickung möglichst sofort untersinken kann, aus den oben bereits erwähnten Gründen der Vermeidung der Verstaubungs- und Verdampfungsverluste.

Niederschlagsarbeit stützt sich auf die Ausscheidung (das Niederschlagen) des *Bi* aus Sulfiden mittels *Fe*.



Wie die Formel zeigt, ist dieses Verfahren anwendbar für sulfidische Erze. Apparatur und Betrieb sind die gleichen wie beim Reduktionsverfahren. Enthalten die Erze Bestandteile, welche in einen Stein (*Cu*, *Co* und *Ni*) oder in eine Speise (*As*, *Sb*) übergeführt werden sollen, so darf die Schlacke nicht so sauer gehalten werden, wie beim Reduktionsschmelzen. Die Silicierungsstufe kann näher am Singulo-Silikat liegen.

C) Reinwismut.

Das Roh-*Bi* enthält meist *As* und *Sb*, vielfach auch *Pb*, zuweilen auch Edelmetalle. Von diesen Verunreinigungen lassen sich *As* und *Pb*, auch *Sb*, wenn es in geringen Mengen vorhanden ist, durch

Oxydierendes Schmelzen beseitigen. Die Wahl der Oxydationsmittel richtet sich nach der Natur und Menge der Verunreinigungen. Ist viel *Pb* vorhanden, so muß dieses zuerst entfernt werden, da bei den für die anderen Verunreinigungen angewandten Mitteln *Pb*-Verbindungen (Plumbate) entstehen, welche die Oxydation großer Mengen *Bi* begünstigen. Die Entfernung des *Pb* gelingt am besten durch

Verschmelzen mit *BiOCl* unter einer schwach basisch gehaltenen Decke von *NaCl-KCl* in kleinen gußeisernen Kesseln.

Durch Verschmelzen mit *NaHO* unter Zusatz von *NaNO₃* in gleichen Apparaten kann dann *As* schnell zu *Na₃AsO₄* oxydiert werden. — Bei beiden Arbeiten schmilzt man erst die Decke (*NaCl-KCl*), bzw. die Raffinierschlacke *NaHO* ein, dann das Metall und setzt dann unter Umrühren mit eisernen Spateln das Oxydationsmittel *BiOCl*, bzw. *NaNO₃* zu. Nach erfolgter Reinigung des Metalles läßt man den Kesselinhalt erkalten, indem man vorher in das Metall einen eisernen Haken eingesenkt hat. Nach dem Erstarren löst man die Schlacke mit heißem Wasser, heizt den Kessel schwach an, bis sich der *Bi*-Kuchen von den Kesselrändern lockert, und hebt ihn nun an dem eingefrorenen Haken heraus.

Sulfierendes Schmelzen mittels Na_2CO_3 , K_2CO_3 und S wird nur ausnahmsweise bei hohen Sb -Gehalten angewandt. Sb geht dabei in Na_3SbS_4 über. Apparat und Ausführung des Raffinationsschmelzens wie bei den vorigen beiden Arbeiten.

Elektrolyse, angewandt bei der Verarbeitung von edelmetallhaltigem Bi .

Elektrolysiergefäße: Steinzeugwannen.

Anoden: Platten oder Blöcke von edelmetallhaltigem Bi .

Kathoden: Rein- Bi .

Elektrolyt: HNO_3 und $Bi(NO_3)_3$ oder HCl und $BiCl_3$ in wäßriger Lösung.

Stromdichte: 150 bis 300 Amp/qm.

Spannung: 0,5 bis 1 Volt.

Eigenschaften des Reinwismuts.

Spezifisches Gewicht 9,74 bis 9,8.

Farbe: hellgrau, schwach rötlich schimmernd.

Festigkeitseigenschaften:

sehr spröde, leicht zu pulverisieren.

Gefüge: großblättrig, regulär kristallinische Körner bei kleinen Barren mit charakteristischen Dendriten (Fig. 138).

Schmelzpunkt $268^{\circ} C$.

Verdampft schon bei Rotglut.

Elektrizitätsleitfähigkeit:

0,013 des Ag .

Legierbar mit den meisten Metallen. Die Legierungen mit Pb , Sn , Zn und Cd haben sehr niedrige Schmelzpunkte, die mit Cu und Ni sind sehr hart.



Fig. 138. Vergrößerung 70fach.

Chemisches Verhalten: Gegen O bei gewöhnlicher Temperatur sehr widerstandsfähig, im geschmolzenen Zustande leicht oxydierbar, weniger leicht als Pb . Aus gelösten und geschmolzenen Salzen wird es von Pb gefällt. Lösungsmittel: HNO_3 . HCl und H_2SO_4 nur mit Oxydationsmitteln. Heiße konzentrierte H_2SO_4 unter Reduktion eines Teiles der H_2SO_4 zu SO_2 . In den technisch wichtigen Verbindungen ist Bi meist als dreiwertiges Kation enthalten.

BLEI.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Bleiglanz (PbS , 86,57 % Pb). Gangarten bezw. gemeinschaftliches Vorkommen: mit anderen sulfidischen Erzen, wie Zinkblende, Pyrite, Silbersulfide und Sulfosalze des Arsens und Antimons; mit Karbonaten, worunter Weißbleierz, Galmei, Kalkstein, Dolomite und mit Brauneisenstein, auch mit Sandsteinen allein. Der Silbergehalt der Bleiglanze schwankt zwischen 0,01 und 1 %₀. Im Rheinland 0,01 bis 0,015 %₀; im Harz 0,05 bis 0,1 %₀.

Weißbleierz, Cerrussit $PbCO_3$ (77,52 %₀), als Zersetzungsprodukt des Bleiglanzes anzusehen; kommt meist auch nur in geringeren Teufen am Ausgehenden von Bleiglanzlagerstätten vor. Gangarten: wie Bleiglanz.

Sonstige Rohstoffe:

Glätte, PbO , aus dem Treibprozesse.

Herd, die mit Glätte und Metallteilen durchsetzte Herdmasse (Ton, Mergel, Zement, seltener mehr Knochenasche) aus dem Treibofen.

Abstrich, erstes Oxydationsprodukt der Bleiraffination oder des Treibprozesses, Gemenge von Bleioxyd mit Bleiantimoniat.

Bleistein. Zwischenprodukt beim Verschmelzen der Bleierze nach dem Röst-, Reduktions- und Niederschlagsverfahren, Lösungen aus Bleisulfid, Eisensulfid, Kupfersulfiden u. a. bestehend.

Schlacken, welche noch gewinnbare Mengen Blei enthalten, gehen ebenfalls wieder zum Erzschnmelzen zurück.

Legierungen des Bleies mit Zink, Kupfer, Wismut, Gold und Silber.

A) Anreicherungsarbeiten.

Mechanische, besonders die nasse Aufbereitung wird für Bleiglanz führende Erze in ausgedehntem Maße angewandt. Bei dem hohen spezifischen Gewicht des PbS (7,6) ist die Anreicherung solcher Erze auf zwischen 70 und 80 %₀ liegende Pb -Gehalte leicht zu erreichen.

B) Roh- oder Werkbleigewinnung.

Röst- und Reaktionsarbeit. Durch diese Arbeitsweise sollen sulfidische Bleierze in der Weise zugute gemacht werden, daß ein Teil der Sulfide durch oxydierendes Rösten in Oxyde und Sulfate übergeführt wird, mit welchem noch unzersetzte Sulfide sich zu SO_2 und Pb umsetzen sollen. Die chemischen Vorgänge während des Röstens und des Reaktionsschnmelzens lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken.

Röstung:



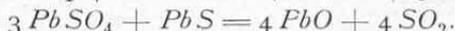
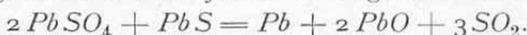
Ist in den Erzen auch Bleikarbonat vorhanden, so zersetzt sich dieses wie folgt:



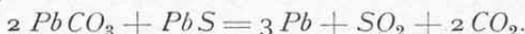
Reaktionsschmelzen:



Sind die unzersetzten Sulfide und ihre Oxydationsprodukte nicht in dem Verhältnisse obiger Formeln vorhanden, so würde bei dem ersten Vorgange ein Überschuß des Oxydes oder Sulfides unzersetzt zurückbleiben. Überschüssiges Sulfat wirkt jedoch in folgender Weise:

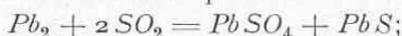


Ist beim Reaktionsschmelzen noch Karbonat vorhanden, so wird dasselbe in folgender Weise zersetzt:



Schenck und Raßbach haben die zwischen Pb , S und O bestehenden Gleichgewichtsbedingungen experimentell aufgeklärt. Unter Berücksichtigung der SO_2 -Drucke ergeben sich danach für die Bildung von $PbSO_4$, PbO und Pb die in nebenstehendem Diagramme (Fig. 139) dargestellten Bedingungen.

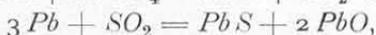
Feld I ist die Bildungszone für $PbSO_4$; wir haben hier als Hauptreaktion:



selbst PbO geht in dieser Zone in $PbSO_4$ und PbS über:



Feld II ist zwar die Bildungszone für PbO ; aber die Entstehung von $PbSO_4$ ist hier noch nicht ausgeschlossen. Zwischen beiden bestehen Lösungen und chemische Verbindungen. — Die Hauptreaktionen sind hier:



woraus sich ableitet



Eine genaue Abgrenzung der Zonen in Feld II, innerhalb deren sich einerseits $PbO \cdot PbSO_4$, andererseits PbO allein bildet, hat sich noch nicht ermöglichen lassen.

Feld III ist die Zone, in welcher sich aus $PbSO_4$, PbS und PbO nur Pb bildet:



Die Röstreaktionsarbeit ist nur anwendbar für bleireiche Erze mit geringerem, 4% nicht übersteigendem SiO_2 -Gehalt. Je nach den lokalen Verhältnissen, besonders unter Berücksichtigung der Höhe der Arbeitslöhne und

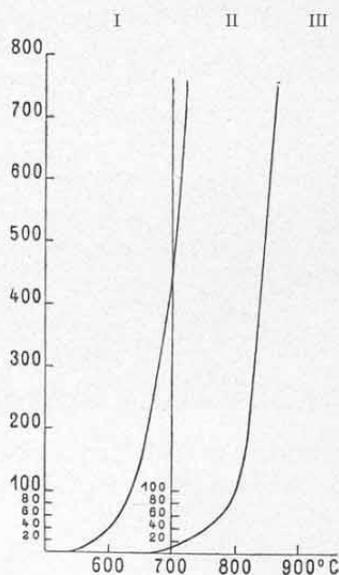


Fig. 139.

der Brennmaterialpreise, haben sich verschiedene Modifikationen in der Ausführung dieses Verfahrens ausgebildet. Dieselben sind:

Kärntner Prozeß. Derselbe wurde ausgeführt in kleinen Flammöfen, also mit kleinen Beschickungsmengen, bei niedrigen Temperaturen, unter Trennung von Röst- und Reaktionsarbeit. Als Vorteile dieser Arbeitsweise wurden genannt: Geringe Bleiverluste durch Verflüchtigung; wenig Rückstand; reines Blei. Als Nachteile: Hoher Brennstoffverbrauch und hohe Arbeitskosten.

Englisches Verfahren, arbeitet mit großen Flammöfen, großen Beschickungsmengen und hohen Temperaturen von Beginn. Röst- und Reaktionsperiode fallen zusammen. — Der Brennmaterialverbrauch und die Arbeitskosten verringern sich gegenüber dem Kärntner Verfahren; es entstanden aber große Bleiverluste durch Verflüchtigung, welche kostspielige Kondensationsanlagen verlangten, auch verblieben große Mengen bleireicher Rückstände.

Tarnowitzer Verfahren, Kärntner Arbeitsweise, ausgeführt in Öfen großer Dimensionen, arbeitet mit geringen Bleiverlusten durch Verflüchtigung, geringem Brennmaterialverbrauch und mäßigen Arbeitskosten und bringt ein reines Blei aus, hinterläßt jedoch große Mengen bleireicher Rückstände, welche in besonderen Öfen verarbeitet werden müssen.

Der französische oder Bretagne-Prozeß arbeitete mit großen Öfen und großen Beschickungsmengen, bei langer Röstdauer, wodurch viel Bleioxyd und Bleisulfat entstand und ein Zuschlag von Kohle beim Reaktionsschmelzen erforderlich wurde.

Irgend welche Vorteile gegenüber den übrigen Verfahren wurden nicht erzielt, dagegen entstanden große Bleiverluste durch Verflüchtigung, auch wurden die Öfen sehr schnell abgenutzt.

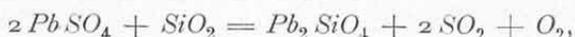
Bei den Herdprozessen schwimmt das Erz mit Zuschlägen und Brennmaterial (Holzkohle) auf Blei in einem Tiegelherde, von welchem drei Wandungen hochgeführt sind. Durch die Rückwand wird Wind in die Beschickung oberhalb des Bleisiegels eingeblasen.

Die Anlage ist eine ziemlich einfache und ist schnell aufzustellen; der Betrieb ergibt aber große Bleiverluste durch Verflüchtigung und bringt den Arbeitern große Gefahren durch Bleivergiftung.

Röst- und Reduktionsarbeit. Nach diesem Verfahren sollen die Erze nach vorgängiger, weit durchgeführter Röstung unter Zuschlag von Reduktionsmitteln auf Blei verschmolzen werden.

Rösten. Qualitativ bleiben die Vorgänge des Röstens dieselben wie während der Röstperiode des Röst-Reduktionsverfahrens. Quantitativ liegen die Verhältnisse insofern hier anders, als nicht beabsichtigt wird, Schwefelverbindungen zum Zwecke der Reduktion der während der Röstung entstehenden Sauerstoffverbindungen im Röstgut zurückzulassen. Die Sulfide werden daher bis auf die zu etwa erwünschter Steinbildung (z. B.

bei einem *Cu*-Gehalte der Erze) erforderlichen geringen Mengen *S* vollständig abgeröstet. Bei Abwesenheit in Stein anzureichernder Metalle ist natürlich auch Sulfat im Röstgute unerwünscht. Die bei der Röstung entstandenen Sulfate würden durch Einwirkung der Reduktionsmittel während des reduzierenden Verschmelzens zu Sulfiden reduziert werden. Diese Wiedererzeugung von Sulfiden ist mindestens überflüssig; nach der älteren Arbeitsweise zersetzte man die im Röstgute vorhandenen Sulfate am Schluß der Röstung durch Kieselsäure:



indem man die Temperatur entsprechend steigerte. Apparatur: Flammöfen mit Herdverengerung an der Feuerbrücke.

Die neueren Röstarbeiten wurden durch die Arbeiten von Huntington und Heberlein angeregt, welche ein Gemenge von Bleiglanz und Kalk erst bei etwa 700° vorrösteten und nach Abkühlen des Röstproduktes auf etwa 500° in einem Konverter auf *PbO* verbliesen.

Savelsberg beseitigte die Vorröstung, indem er das Erz-Kalkgemisch mit einer reichlichen Menge Wasser angefeuchtet direkt in Konvertern verblies.

Carmichael und Bradford endlich verbliesen ein Gemisch von Erz und Gips auch ohne Vorröstung im Konverter.

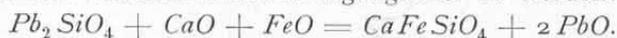
In allen drei Fällen wird die Erfüllung der durch Schenck und Rassbach inzwischen aufgeklärten Bedingungen angestrebt, teils unmittelbar, teils über Sulfate hinweg zu den Oxyden zu gelangen und diese in eine für das darauf folgende Reduktionsschmelzen geeignete Form zu bringen. Auch Plumbate bilden sich erwiesenermaßen sowohl im ersten, wie im Schlußstadium dieser Arbeit.

Die Beobachtung von Doeltz, daß *CaSO₄* auf *PbS* ohne Einwirkung bleibe, beweist gegen den Carmichael-Bradford-Prozeß nichts. In der in Australien betriebenen Anlage lag an reaktionsfähigen Substanzen nicht das System *CaSO₄ + PbS*, sondern *CaSO₄ + SiO₂ + PbS* vor.

Reduktionsschmelzen. Während beim Röst-Reaktionsverfahren die unzersetzt gebliebenen Sulfide als Reduktionsmittel für die bei der Röstung erzeugten Oxyde und Sulfate dienen, soll die Reduktion bei diesem Verfahren durch Kohlenstoff und Kohlenoxyd erfolgen.



Die direkte Reduktion der während der Röstung entstandenen oder im Erze bereits vorhandenen Bleisilikate durch Kohlenstoff ist nicht durchführbar; es muß daher das Bleioxyd aus den Silikaten durch Zuschläge, welche ebenfalls leicht schmelzbare Silikate bilden, in Freiheit gesetzt werden, um den Reduktionsmitteln zugänglicher zu werden:



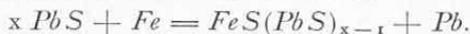
Die Röst-Reaktionsarbeit ist verwendbar für fast alle Bleierze; bei zu geringem Gehalt an Kieselsäure erfolgt ein Zuschlag von letzterer.

Im Gegensatz zur Röst-Reaktionsarbeit, bei welcher für das Rösten und Reaktionsschmelzen in allen Fällen nur ein Apparat zur Verwendung kam, werden bei der Röst-Reduktionsarbeit die Röstung und das reduzierende Verschmelzen in verschiedenen Apparaten ausgeführt, und zwar die Röstung in Flammöfen und trichter- oder schalenförmigen Konvertern mit Windzufuhr am Boden, das reduzierende Verschmelzen stets in Schachtöfen.

Das Niederschlagsverfahren. Bei dieser Arbeit soll das Rösten der sulfidischen Erze als solche vermieden werden, da die Röstung bei der leichten Schmelzbarkeit des Bleiglanzes und des bei der Röstung entstehenden Bleioxydes und anderer Bleiverbindungen nur mit Schwierigkeit vollständig durchführbar ist. Die sulfidischen Erze werden daher ohne vorgängige Röstung mit eisenhaltigen Zuschlägen direkt reduzierend verschmolzen:



Das bei dieser Reaktion entstehende Schwefeleisen besitzt jedoch ein starkes Lösungsvermögen für andere Sulfide. Würde man diesem Umstande nicht Rechnung tragen, so würden die ersten Mengen des während der Schmelzung entstehenden Schwefeleisens durch Vereinigung mit Schwefelblei einen großen Teil des letzteren der Zersetzung durch Eisen entziehen, man arbeitet daher mit einem Überschuß an Sulfiden:



Diese Erzeugung des Bleisteines hat übrigens mancherlei Vorteile:

Der Bleistein läßt sich in niedrigen Schachtöfen unter Lieferung hinreichend konzentrierter Gase, welche sich zur Schwefelsäurefabrikation eignen, leicht abrösten, ein Vorteil, welcher bei den Röstapparaten des Röst-Reaktionsverfahrens und des Röst-Reduktionsverfahrens in Wegfall kommt. Mit den Röstprodukten des Bleisteines wird ein großer Teil des beim Schmelzen zugeschlagenen Eisens wieder in den Betrieb zurückgeführt, da der geröstete Bleistein der Hauptsache nach aus Bleioxyd und Eisenoxyd besteht:



Das Niederschlagsverfahren wurde aus obigen Gründen mit großem Vorteil bei der Verarbeitung von Bleiglanzen angewandt, welche nicht zu große Mengen anderer Sulfide enthalten.

Die Konstitution des Bleisteines ist durch eine Untersuchung von H. Weidtmann dahin aufgeklärt, daß chemische Verbindungen zwischen PbS und FeS nicht existieren. Es besteht nur ein Eutektikum von der annähernden Zusammensetzung $PbS + FeS$ und einem bei 780° liegenden Schmelzpunkte.

Apparate für das Röst-Reduktions- und Niederschlagsverfahren.

Röstapparate:

Haufenröstung, als Vorröstung bei stark zinkhaltigen, auch pyritartigen gemischten Erzen zum Zwecke der Sulfatisierung und Auslaugung des Zinkes angewandt.

so daß die Temperatur infolge der größeren Ausbreitung der Röstgase im eigentlichen Röstherde stark abfällt (Fig. 140 u. 141).

Sinterrösten. Bei dieser Arbeit wird eine vollständige Sulfatersetzung nicht beabsichtigt; es kommt lediglich darauf an, dem Röstprodukt die staubige Beschaffenheit zu nehmen; es wird daher nur zum Sintern gebracht. Die für diese Arbeit erforderlichen Röstöfen erhalten in der Nähe der Feuerbrücke einen kurzen Sinterherd, an den sich der eigentliche Röstherd, gleich einer Terrasse um eine Stufe höher gelegt, anschließt. Der Sinterherd braucht nicht verengert zu werden.

Staubrösten. Bei dieser Arbeit soll das Röstprodukt in pulverigem Zustande bleiben, der ganze Herd des hierzu bestimmten Röstofens bildet eine schwach geneigte Ebene, welche von der Fuchsbrücke nach der Feuerbrücke hinzu abfällt. Durchgesetzte Mengen und Brennmaterialverbrauch vergl. Borchers, „Leistungen metallurgischer Öfen“, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Für Flammöfen mit feststehendem Herde sind zahlreiche mechanische Rührvorrichtungen in Vorschlag gebracht, welche unter Kupfer schon Erwähnung gefunden haben, S. 45 bis 51.

Flammöfen mit beweglichem Herde sind für das Huntington-Heberlein-Verfahren wieder eingeführt worden, und zwar solche mit drehbarem Tellerherde, auf welchem die Kräler feststehend angeordnet sind, ähnlich den Wärmeöfen in der Kohleziegelfabrikation.

Konverter werden für folgende Verfahren angewandt:

Huntington-Heberlein: Konische, gußeiserne Gefäße von 1,5 bis 2,5 m oberer Weite und 1,5 bis 2 m Tiefe, unten mit Rost zum Tragen der Beschickung und Verteilung des ebenfalls von unten eingepreßten Windes. Fassungsvermögen 5 bis 8 Tonnen.

Carmichael-Bradford: Konische, gußeiserne Gefäße, oben fast 2 m, unten 1,25 m weit und 1,5 m tief. Über dem nach unten gewölbten Boden ist eine nach oben gewölbte Schale als Rost gelegt. In den Zwischenraum tritt seitlich der Wind. Fassungsvermögen 4 Tonnen (Fig. 142).

Savelsberg: Fast halbkugelige, gußeiserne Schalen von etwa 2 m Durchmesser. Windzufuhr von unten. Fassungsvermögen 8 Tonnen. Windverbrauch 7 cbm per Minute. Windpressung anfangs 100 bis 200 mm, später 500 bis 600 mm Wassersäule. Blasedauer 18 Stunden (Fig. 143).

Reduktions- und Niederschlags-Schmelzapparate.

Schachtöfen. Von den älteren Konstruktionen sind die „Krummöfen“ fast ganz aus dem Bleihüttenbetriebe verschwunden, während sich die „Halbhohöfen“ in einigen Werken noch bis auf den heutigen Tag erhalten haben. In Neuanlagen werden fast ausschließlich Hochöfen gebaut, welche allerdings in ihren Dimensionen den

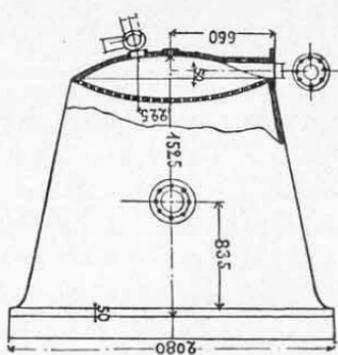


Fig. 142. Carmichael-Bradford-Konverter. — Maßstab 1:50.

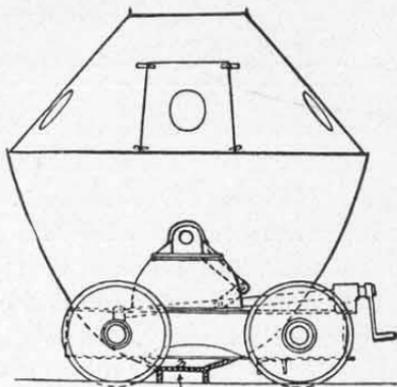


Fig. 143. Savelsberg-Konverter. — Maßstab 1:50.

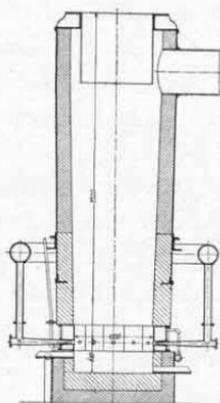


Fig. 144. Pils-Freiberg.

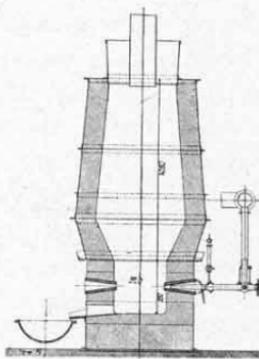


Fig. 145. Oberharz.

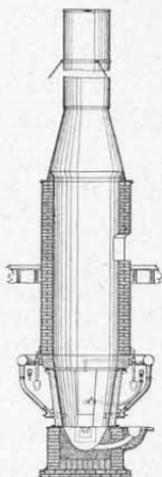


Fig. 146. Allis Chalmers.

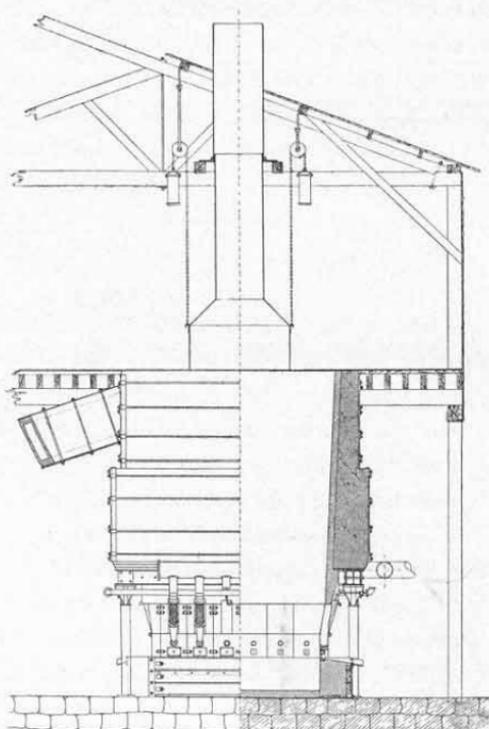
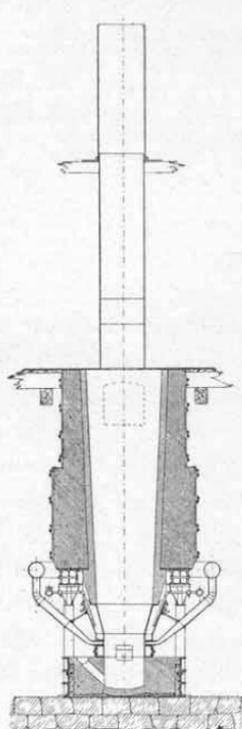


Fig. 147. Nordamerikanischer Wassermantelofen.

Fig. 144 bis 147. Blei-Schachtöfen. — Maßstab 1:150.



gleichnamigen Öfen des Eisenhüttenbetriebes noch wesentlich nachstehen. Man bezeichnete als

Krummöfen niedrige Schachtöfen von höchstens 2 m Höhe, quadratigem, rechteckigem oder trapezförmigem Querschnitte, meist mit nur einer in die Hinterwand des Ofens verlegten Düse arbeitend. Zahlreiche Abbildungen dieser Öfen finden sich schon in der ältesten Literatur über Metallurgie (vergl. z. B. „Agricola de rebus metallicis“ 1657, S. 313 bis 319; Schlüter, „Hüttenwerke“, 1738, Tafel XX bis XXX).

Halbhohöfen, niedrige Schachtöfen von 2 bis 4 m Höhe zwischen Formebene und Gicht, fast sämtlich von trapezförmigem Querschnitte mit 2 bis 8 Formen an nur einer der Längsseiten des Trapezes. Von diesen Öfen hat die größte Verbreitung der Stolberger Ofen gefunden, welcher bis vor einiger Zeit auch in Freiberg in Anwendung war; er ist heute noch auf den Bleihütten in Stolberg und in Mechnich im Betrieb.

Hochöfen. Zwar bezeichnet man mit diesem Namen meist nur Schachtöfen, von mindestens 4 m Höhe zwischen Form und Gicht, doch fällt im Bleihüttenbetriebe die Entfernung zwischen Form und Gicht auch etwas geringer als 4 m aus.

Die heutigen Schachtöfen werden mit kreisrundem und rechteckigem Horizontalquerschnitt gebaut (siehe Fig. 144 bis 147). Schacht meist aus Stein; Gestell und Rost als Wassermantel, Gicht offen; nur beim An- und Ausblasen mit Hauben bedeckt. Gasfänge: zentral in die Gicht eingelassene oder seitlich unter dem Möllerboden eingeführte, in diesem Falle meist ausgemauerte Eisenrohre. Zustellung: Tiegelofen oder Arentscher Stich. Dimensionen und Leistungen siehe Borchers, „Leistungen metallurgischer Öfen“, Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Direkte elektrolytische Verarbeitung der Bleierze hatte bisher keinen Erfolg.

C) Reinblei, Weichblei.

Das durch vorstehende Schmelzarbeiten gewonnene rohe Blei („Werkblei“) kann mehr oder weniger große Mengen aller in den Erzen vorhanden gewesenen Metalle enthalten, auch Metallverbindungen, wie Sulfide, Arsenide, Antimonide. Diese Nebenbestandteile des Werkbleies sind: *Au, Ag, Cu, Sn, Sb, As, Bi, Co, Ni, Fe, Zn, S*. Zur Scheidung derselben vom Blei wendet man an:

Saigerungs- und Kristallisationsprozesse (vergl. Silber). Ausgeschieden, bzw. in einem Teile des Bleies angereichert werden hierdurch *Au, Ag, Cu*.

Oxydierendes Verschmelzen des Nichtbleies, die eigentliche Bleiraffination,

a) durch Luftsauerstoff zur Oxydation von *S, As, Sb, Sn, Bi*,

b) durch Wasserdampf zur Oxydation von *Zn, Fe, Co, Ni*,

beides ist ebenfalls unter Silber schon behandelt.

Oxydierendes Verschmelzen des Bleies, der sogen. Treibprozeß zur Gewinnung der Edelmetalle (vergl. Silber und Wismut).

Elektrolyse. Nach vielen vergeblichen Versuchen von Keith, Tommasi u. a. während der letzten Jahre mit Erfolg von Betts auf amerikanischen und deutschen Werken eingeführt zur Raffination antimon- und edelmetallhaltigen Bleies. Beschreibung und Pläne einer vollständigen Anlage finden sich in der „Metallurgie“ 1908, 5, 68.

Anoden: Werkbleiplatten.

Kathoden: Weichblei.

Elektrolyt: Wässrige

Lösung von Siliciumfluoriden, und zwar

17 g PbSiF_6 } in
 $7\text{ g H}_2\text{SiF}_6$ } 100 ccm,
 1 g Gelatine auf
 2000 ccm.

Temperatur zwischen 17 und 57°.

Stromdichte: 100 bis 120 Amp/qm. Kathode.

EMK.: 0,15 bis 0,36 Volt.

Eigenschaften des Bleies.

Spezifisches Gewicht:

11,4.

Farbe: blaugrau, glänzend.

Festigkeitseigenschaften: geringe Festigkeit, aber große Dehnbarkeit.

Gefüge: Barrengefüge (Fig. 148), Kristallkruste, von der die Schmelze vor dem vollständigen Erstarren abgossen war (Fig. 149). Durch Ätzen der Bodenfläche eines Bleibarrens bloßgelegtes Korngefüge (Fig. 150).

Schmelzpunkt: 327°.

Verdampft schon bei Rot-



Fig. 148.

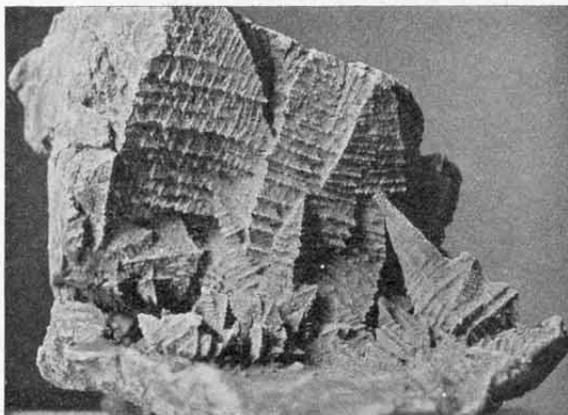


Fig. 149.

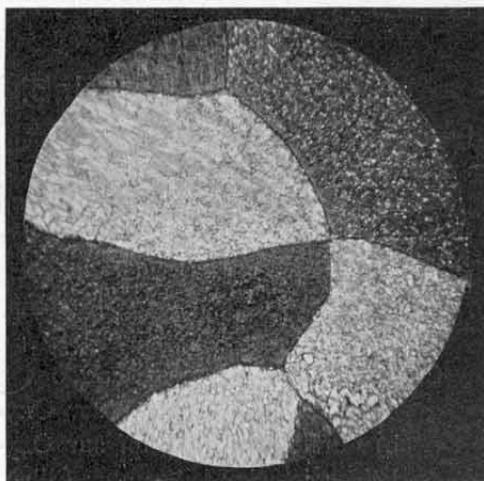


Fig. 150. Vergrößerung 33 fach.

glut, wenn auch der Siedepunkt erst zwischen 1200 und 1300^o liegt.

Wärme- und Elektrizitätsleitfähigkeit gering; letztere 0,076 des *Ag*. Legierbar mit den meisten Metallen. Für Gewinnung und Verwendung wichtig die Legierungen mit den Edelmetallen, für welche es ein vorzügliches Lösungsmittel, mit *Zn* (beschränkte Löslichkeit), mit *Sb* (Hartblei), mit *Sn* (Lot).

Chemisches Verhalten. Durch *O* unter Mitwirkung von H_2O und CO_2 der Luft leicht oberflächlich oxydierbar, bleibt aber dann durch die auf der Oberfläche sich bildende Oxyd-, bzw. basische Karbonatschicht geschützt. Ebenso beschränkt sich die Einwirkung von *HCl* und H_2SO_4 selbst bei Gegenwart von *O* auf die Oberfläche; ohne *O* und *O*-abgebende Oxydationsmittel in Säuren schwer löslich, da elektrolytisches Potential nur + 0,151 gegen *H*.

Oxyde *PbO* und *PbO*₂, ersteres basisch, letzteres sauer; beide vereinigen sich zu einem Plumbat Pb_2PbO_4 (neben freiem *PbO* in der Mennige).

Von Sulfiden frei nur *PbS* bekannt, welches mit anderen Sulfiden (Stein) vorwiegend Lösungen, wenig chemische Verbindungen bildet.

glut, wenn auch der Siedepunkt erst zwischen 1200 und 1300^o liegt.

Wärme- und Elektrizitätsleitfähigkeit gering; letztere 0,076 des *Ag*. Legierbar mit den meisten Metallen. Für Gewinnung und Verwendung wichtig die Legierungen mit den Edelmetallen, für welche es ein vorzügliches Lösungsmittel, mit *Zn* (beschränkte Löslichkeit), mit *Sb* (Hartblei), mit *Sn* (Lot).

Chemisches Verhalten. Durch *O* unter Mitwirkung von H_2O und CO_2 der Luft leicht oberflächlich oxydierbar, bleibt aber dann durch die auf der Oberfläche sich bildende Oxyd-, bzw. basische Karbonatschicht geschützt. Ebenso beschränkt sich die Einwirkung von *HCl* und H_2SO_4 selbst bei Gegenwart von *O* auf die Oberfläche; ohne *O* und *O*-abgebende Oxydationsmittel in Säuren schwer löslich, da elektrolytisches Potential nur + 0,151 gegen *H*.

Oxyde *PbO* und *PbO₂*, ersteres basisch, letzteres sauer; beide vereinigen sich zu einem Plumbat Pb_2PbO_4 (neben freiem *PbO* in der Mennige).

Von Sulfiden frei nur *PbS* bekannt, welches mit anderen Sulfiden (Stein) vorwiegend Lösungen, wenig chemische Verbindungen bildet.

ZINN.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Oxydische Erze.

Zinnstein, Kassiterit, SnO_2 . Im Muttergestein: Bergzinn; im Alluvium: Seifenzinn. Gangarten: von sauren Eruptivgesteinen besonders Granit, außerdem Quarz, CaF_2 , $FeWO_4$, $CaWO_4$, von Sulfiden Cu_2S , *PbS*, Bi_2S_3 , MoS_3 u. a., von Arseniden $FeAsS$.

Sulfidische Erze.

Zinnkies $FeCu_2 \cdot SnS_4$, seltener als Zinnstein.

Sonstige Rohstoffe:

Metallische Zwischenprodukte und Abfälle:

Härtlinge und Saigerdörner (*Fe-Sn*-Legierung).

Weißblechschnitzel (*Fe*-Blech mit *Sn*-Überzug).

Weißmetall in Form unreiner Drehspäne: *Sn*, *Pb*, *Cu*, *Zn*, *Sb*.

Oxydische Abfälle:

Schlacken: Silikate und Stannate.

Aschen: Oxyde mit Metallkörnchen vermischt.

A) Anreicherungsarbeiten.

Mechanische Aufbereitung. Wegen des hohen spezifischen Gewichtes des Zinnsteines 6,8 bis 7 ziemlich allgemein, stellenweise auch noch mit den einfachsten Hilfsmitteln durchgeführt.

Chemische Aufbereitung. Unter den den Zinnstein begleitenden Mineralien befinden sich, wie oben angegeben, auch Sulfide, Arsenide und Wolframate. Die ersteren sind fast immer in den Erzen vorhanden. Die letzteren nur in einigen Erzen in so großen Mengen, daß sie störend wirken.

Die Entfernung des *S* und *As* geschieht durch ein in einfachen Flammöfen meist mit Handbetrieb ausgeführtes **oxydierendes Rösten**. Für Erze mit viel *Fe*- und *Cu*-Sulfiden ist zwar vorgeschlagen, das oxydierende Rösten so zu führen, daß die Sulfate dieser Metalle entstehen, um dieselben dann auslaugen zu können. Praktische Ausführung scheint aber dieser Vorschlag wenig oder gar nicht gefunden zu haben.

Die Entfernung der Wolframate ist bei hohen Wolframgehalten der Erze aus dem Grunde erforderlich, weil die Wolframate die Verschlackung des Zinnes wesentlich begünstigen. Schon wenige Prozent Wolframat genügen, nicht nur bedeutende Mengen von Zinn beim Erzschnmelzen in die Schlacke überzuführen, sondern auch bei dem sich an die Erzschnmelzarbeit anschließenden Schlackenschnmelzen an der Reduktion zu verhindern. Es kann daher selbst für Zinnhütten, welche Erze mit geringem Wolframgehalte ohne weitere Vorbereitung verarbeiten, doch von Wert sein, aus den wolframbhaltigen Schlacken, in welchen sich ganz erhebliche Zinnmengen anreichern, zunächst das Wolfram zu entfernen, um die dann verbleibenden Rückstände noch mit Vorteil wieder auf Zinn verschmelzen zu können. Die Entfernung des Wolframs gelingt am einfachsten durch oxydierendes Rösten des zerkleinerten Erzes, bezw. der Schlacke mit einer so großen Menge von Na_2CO_3 , daß das *W* in Na_2WO_4 übergehen kann. Letzteres wird ausgelaugt und der Rückstand läßt sich dann ohne Schwierigkeit auf Zinn verschmelzen. Näheres über die Ausführung dieser Arbeit unter Wolfram.

B) Rohzinnarbeit.

Da der Hauptrohstoff für die Zinnengewinnung der Zinnstein ist, welcher nötigenfalls nach den eben beschriebenen Arbeiten noch angereichert, bezw. gereinigt worden ist, so ist der Hauptbetrieb der Zinnhütten ziemlich einfacher Art. Er setzt sich aus einem reduzierenden Verschmelzen des Erzes und sonstiger oxydischer Abfallprodukte und den sich daran schließenden Nacharbeiten des Schlackenschnmelzens zusammen. Während der letzten beiden Jahrzehnte ist es auch gelungen, einen in großen Mengen bei der Herstellung von verzinnnten Waren (Weißblech) entstehenden Abfall, die sogen. Weißblechschnitzel mit Erfolg zu verarbeiten, und zwar auf elektrolytischem Wege.

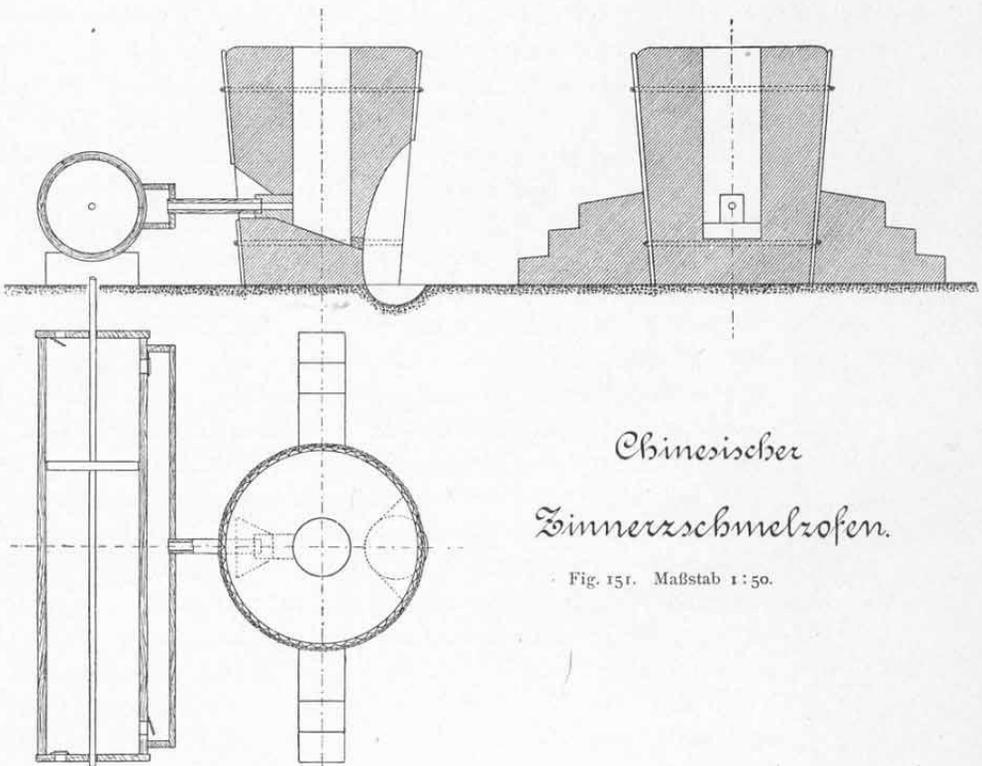
Die Schmelzarbeiten für oxydische Erze und Abfälle sind folgende:

1. **Reduzierendes Verschmelzen.** Über die Vorgänge dieses Verfahrens sind in der metallurgischen Literatur noch eigenartige Ansichten vertreten. Die glatte Reduzierbarkeit des SnO_2 durch KCy , welches mit Vorliebe als Fluß- und Reduktionsmittel bei der metallurgischen Zinnprobe benutzt wird, hat zu der Auffassung geführt, daß auch im Schmelzbetriebe die Reduktionskohle teilweise in Cyanide eintrete, um dann in gleicher Weise tätig zu sein, wie bei der Zinnprobe. Irgendwelche Beweise dafür sind nicht gegeben. Die Annahme ist sogar sehr unwahrscheinlich, da die Schlacken meist weder basisch noch heiß genug für die Cyanidbildung gehalten werden. Nach einer Experimentaluntersuchung von Mattonet in Borchers' metallurgischem Laboratorium der Aachener Hochschule ist für das Zinnausbringen und eine möglichst weitgehende Verschlackung des Nichtzinnnes eine Singulosilikatschlacke besonders zu empfehlen.

Je nach der Beschaffenheit der Erze, des Brennstoffes und der sonstigen Arbeitsbedingungen hat man bisher entweder Schacht- oder Flammofenbetriebe zum Erzschnmelzen angewandt. Die oben erwähnten Untersuchungen von Mattonet haben aber auch dargetan, daß mit Rücksicht auf Erzeugung möglichst zinnarmer Schlacken der elektrische Schmelzbetrieb von Nutzen sein kann. Beim Schacht- und Flammofenbetrieb wird das erste Ausbringen des Zinnes immer erschwert werden durch die ungünstige Lage der Reduktionstemperatur des Zinnoxides (1000 bis 1100°) gegenüber Schmelzpunkt (232°) und Siedepunkt des Metalles. Letzterer soll zwar oberhalb 2100° liegen, ein Verdampfen der Metalle tritt aber stets schon weit unterhalb des Siedepunktes ein. Dazu kommt, daß zur Erhitzung der Beschickung auf 1100° die dieselbe umgebenden Wärmequelle und Wärmeüberträger (Verbrennungsgase) mindestens 200° wärmer, d. h. auf nahezu 1300° gehalten werden müssen, das Sn also 1000° über seinen Schmelzpunkt erhitzt ist und bei dieser Temperatur außer seiner Neigung, mit den Reaktionsgasen zu verdampfen, auch eine sehr hohe chemische Lösungstension besitzt, welche die Verschlackung begünstigt. Beim elektrischen Betriebe, besonders wenn, wie hier, die Beschickung selbst den Wärmeumsatz übernehmen kann, ist die Umgebung kälter als die Schmelze.

Der Schachtofenbetrieb, die älteste Arbeitsweise, ist anwendbar, wenn stückige Erze von möglichster Reinheit und ein sehr reines Brennmaterial, z. B. Holzkohle, vorliegen. Das Verschmelzen geschieht teils ganz ohne verschlackende Zuschläge, teils mit Schlacken aus dem eigenen Betriebe, in Mengen von 25 bis 50 % vom Erzgewicht. In den chinesischen und malaischen Zinnerz-Distrikten wird an einigen Plätzen heute noch mit sehr primitiven Apparaten gearbeitet. Während die ursprünglichen Schachtöfen der Sunda-Insulaner aus etwa 500 mm tiefen, 300 bis 400 mm weiten in den Erdboden eingestochenen Gruben bestanden und mit von Hand betriebenen Gebläsen aus ausgehöhlten

Holzstämmen bedient wurden, werden die chinesischen Zug- und Gebläse-Schachtöfen aus faßähnlich in Bambußstäbe eingestampften Tonblöcken hergestellt, in welche Schacht, Windeintritts- und Stichloch ausgespart sind. Diese Öfen werden in Höhen bis zu 2000 mm hergestellt, und zwar mit einer Schachtweite bis zu 400 mm und Schachthöhe bis zu etwa 1600 mm. Die zum Erzschnmelzen dienenden Schachtöfen dieser Art arbeiten bei hinreichend stückigem Material mit natürlichem Zuge, die zum Schlackenschnmelzen dienenden Schachtöfen mit Gebläsewind, welcher wie in dem oben erwähnten Falle in



mit Holzkolben versehenen ausgehöhlten Baumstämmen von Hand erzeugt wird (Fig. 151). Auch die größeren Schachtöfen, wie sie auf von Europäern geleiteten Werken in Indien, auch auf Werken in Böhmen und Altenberg gebaut worden sind, besitzen so geringe Höhen und Querschnitte, daß wir sie fast noch zu den Krummöfen rechnen können. Nach dem bei „Kupfer“ und „Blei“ über Schachtöfenkonstruktion Gesagten bedarf es eines näheren Eingehens auf diese Öfen hier nicht mehr.

Der Flammofenbetrieb zum Erzschnmelzen ist heute die allgemeinere Arbeitsweise, da die feinkörnige Beschaffenheit der Erze und ihre geringe Reinheit den Schachtöfenbetrieb durchweg ausschließen. Wenn früher für den Flammofenbetrieb auch noch die Beschaffenheit

des Brennmaterials in Frage kam, indem man nur mit langflammigen Kohlen arbeiten konnte, so kann man sich über diese Schwierigkeit heute natürlich durch Anwendung von Gasfeuerungen hinwegsetzen. Auch in diesem Falle besteht die Beschickung fast durchweg nur aus Erz und Kohle; bei zu saurer Gangart werden nötigenfalls Kalkstein und geringe Mengen von Flußspat zugeschlagen. Um Verluste durch Verstauben zu verhüten, feuchtet man den pulverförmigen Möller vor dem Einbringen auch wohl ein wenig an. Die in den heißen Ofen eingebrachte Beschickung feuert man nach dem Abebenen 5 bis 8 Stunden lang scharf bei geschlossenen Türen, arbeitet bei nahezu gesperrtem Zuge um, wenn die Masse weich genug geworden ist, gibt noch einmal $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde lang starke Hitze, sticht ab und hebt die beim Abkühlen leicht erstarrende Schlacke aus. In anderen Betrieben verdickt man auch wohl die Schlacke durch Einstreuen von Kohle, um sie zuerst aus der Schlackentür auszuziehen, ehe man das dann noch mit wenig Schacke bedeckte Zinn absticht. Je nach der Größe der Flammöfen beträgt der Einsatz an Erz 750 bis 4000 kg, die Durchsetzdauer 6 bis 12 Stunden, der Brennstoffverbrauch 60 bis 120 $\frac{0}{0}$ Kohle vom Erz, der Arbeitsaufwand 1 bis 3 Mann pro Ofen, die Schmelzverluste an Zinn bis zu 7 $\frac{0}{0}$.

Für den Bau der Flammöfen sind folgende teils schon beim Wismut besprochene Gesichtspunkte zu berücksichtigen: *Sn* dringt leicht durch die engsten Mauerfugen, und da ein vollständiges Dichthalten des Herdes so gut wie ausgeschlossen ist, so baut man

Fig. 152.

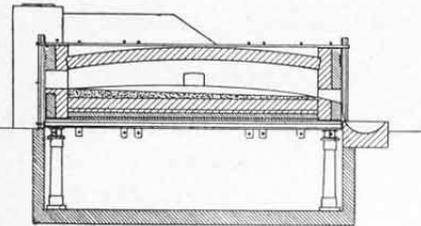
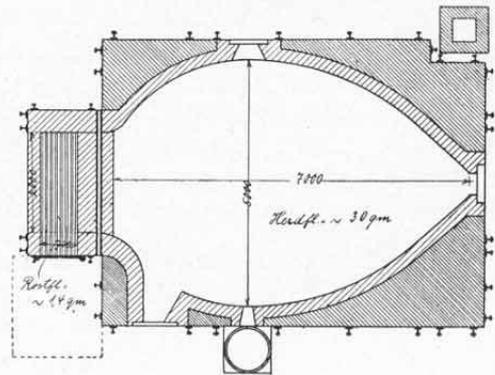


Fig. 153.

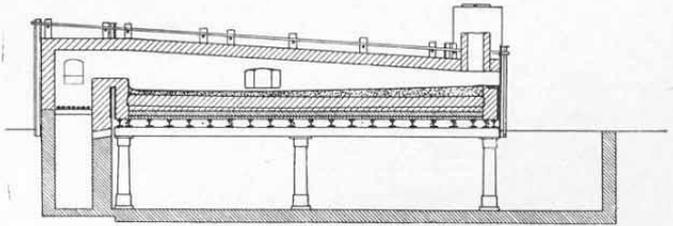


Fig. 154.

ihn nach unten nicht stärker, als zum Zusammenhalten der Wärme im Schmelzraum unbedingt nötig ist. In allen neueren Flammofenkonstruktionen findet man daher einen auf Schienen oder sonstigen Trägern, unabhängig vom Ofenmauerwerk, aufgebauten und daher auch ohne

Zerstörung des letzteren leicht auszubessernden Herd, über einem mehr oder weniger tiefen Hohlraume liegend, welcher gut ventiliert ist, in einigen Fällen sogar unten noch mit Wasser gefüllt gehalten wird. Der Zweck des Kühllhaltens dieses Herdkellers, sei es durch Luftzug oder Wasser, ist der, das durchsickernde Zinn daselbst zum Erstarren zu bringen. Bei den großen Dimensionen, in denen die Zinnerzflamöfen zur Ausführung kommen, ist es natürlich unzweckmäßig, fahrbare Herde einzurichten, wie sie sich für Wismut- und Antimonbetrieb bewährt haben (vergl. S. 82, Fig. 134 bis 137). Im übrigen gilt aber auch für die Zinnerzflamöfen, daß sowohl Feuerung wie Fuchs durch Luftschichten oder sonstige Kühlkörper von dem den Herd enthaltenden Ofenkörper isoliert gebaut sein müssen. Das Zinn würde sonst durch die von beiden Seiten geheizte Feuer- oder Fuchsbrücke entweder nach der Feuerung oder nach dem Fuchs hinzu besonders günstige Wege zum Durchlaufen finden.

Der elektrische Ofenbetrieb für das Verschmelzen von Zinnerzen ist in Borchers' elektrometallurgischem Laboratorium durch Mattonet einem eingehenden Studium unterzogen worden. Versuche, unreine Zinnerze ohne vorgängige Röstung zu schmelzen, in dem Bestreben, Kupfer und einen Teil des Eisens in einen Stein, das Blei in eine saure Schlacke überzuführen, blieben erfolglos. Selbst von dem Schwefel des Erzes gingen beträchtliche Mengen in das Rohzinn über, so daß dasselbe bis zu 2,7 % S enthielt. Auch war die Zinnausbeute unter diesen Umständen unbefriedigend. Bessere Ergebnisse sind mit geröstetem Erz unter Anwendung einer annähernd neutralen Schlacke erzielt worden, in welche jedoch zur Erniedrigung des Schmelzpunktes etwas Na_2O als Teil der basischen Bestandteile durch Zuschlag von Soda zu der Beschickung eingeführt wurde. Da auf die Tonne erschmolzenen Zinns höchstens 200 kg Na_2CO_3 (Preis 10 Mk.) erforderlich sind, so verteuert sich die Arbeit dadurch nicht, weil die Kosten dieses Zuschlages durch eine Verringerung der Verschlackung von Sn reichlich aufgewogen werden. Die Schlacke war vollständig frei von Sn-Körnern (beim Schacht- und Flammofenbetriebe ist sie durchsetzt von Zinnkörnchen) und enthielt nur etwa 1 bis 1,5 % verschlacktes Sn, gegenüber Sn-Gehalten von 2 bis 5 % anderer Betriebe. Bei der verhältnismäßig guten Leitfähigkeit von Beschickung und Schlacke ist für diese Schmelzarbeit als Erhitzungsart die direkte Widerstandserhitzung anwendbar. Dieselbe gestattet die Aufrechterhaltung eines die Reduktionstemperatur des SnO_2 nicht wesentlich überschreitenden Wärmegrades im Bade. Da ferner der beim Schacht-ofenbetriebe das Zusammenfließen der Zinnkörner störende Windstrom fortfällt und die beim Flammofenbetriebe zur Erhöhung der Schmelztemperatur, sowie der Verschlackungs- und Verflüchtigungsverluste beitragende saure Herdauskleidung überflüssig wird, so erreicht das

direkte Ausbringen des Sn während des Erzschnmelzens eine solche Höhe, daß die Nacharbeiten zum Ausbringen von Sn aus der Schlacke, die sowohl beim Schacht-, wie beim Flammofenbetriebe ganz unvermeidlich sind, entweder vollständig beseitigt werden können oder sich auf ein höchstens einmaliges Schmelzen einschränken lassen. Die in folgendem unter 2. und 3. aufgeführten Arbeiten des Reich- und Armschlackenschmelzens, von welchem letztere Arbeit oft sogar noch wiederholt werden muß, beziehen sich also nur auf den Schacht- und Flammofenbetrieb.

Das für Mattonets Arbeiten verwandte Erz war verhältnismäßig unrein. Es enthielt auf rund 50 % Sn , 0,5 % Cu , 2 % Pb und 7,5 % Fe . Das erschmolzene Rohzinn enthielt neben 96,8 % Sn 0,2 % Cu , 1,8 % Pb und 1,2 % Fe . Gehalt der Schlacke 1,42 % Sn , entsprechend einem Verschlackungsverluste von 1,1 % des in dem Erze enthaltenen Sn .

2. **Reichschlackenschmelzen.** Die vom Erzschnmelzen fallende Schlacke enthält, wie oben ausgeführt, mechanisch eingeschlossenes und verschlacktes Zinn. Sobald sich eine genügende Menge davon angesammelt hat, verschmilzt man sie, und zwar ebenfalls meist in Flammöfen, mit metallischen Abfällen aus dem eigenen Betriebe (Rohmetallgekrätz, Saigerdörner), und falls diese noch nicht genug Eisen enthalten, um das verschlackte Zinn auszuscheiden, auch noch einen Zuschlag von Eisenabfällen. Selbstverständlich wird auch die Arbeit mit reduzierender Flamme und unter Zuschlag von Kohlenklein zu der Beschickung durchgeführt.

Da das Reichschlackenschmelzen eine höhere Temperatur erfordert, als das Erzschnmelzen, so wird diese Arbeit vielfach auch zum Dichtschmelzen neuer Herde der zum Erzschnmelzen dienenden Flammöfen benutzt. Es zieht sich bei dieser Arbeit in die Herdmasse verhältnismäßig viel Schlacke ein, welche bei dem darauf folgenden Erzschnmelzen teils erstarrt, teils nicht mehr so flüssig wird, um selbst durchzugehen.

3. **Armschlackenschmelzen.** Erfolgt auf vielen Werken in Schachtöfen, meist in kleinen Wassermantelöfen von kreisrundem Querschnitt unter Zuschlag von grobstückiger Kohle oder Koks.

Während bei den ersten beiden Arbeiten noch ein ziemlich reiches Rohzinn erhalten wird (selbst das Reichschlackenschmelzen liefert ein Rohmetall mit noch 95 % Sn), erfolgt beim Armschlackenschmelzen schon eine ziemlich eisenreiche Legierung (80 % Sn , 20 % Fe).

Elektrolytische Lösung und Fällung ist seit 20 Jahren mit Erfolg für die Verarbeitung von Weißblechabfällen zur Anwendung gekommen. Es handelt sich hier meist um Blechschnitzel, welche bei der Fabrikation von Weißblechwaren (Konservenbüchsen, Küchen- und sonstigen Hausgeräten u. s. w.) abfallen. Je nach der Stärke des Eisenbleches, welches den Sn -Überzug hält, liegt hier ein Material mit 2 bis 5 % Sn vor. Meist kann man jedoch nicht auf mehr als 2 bis 3 % Sn rechnen. Mit dem besten Erfolg ist die

Weißblechzinnung zuerst in der chemischen Fabrik von Th. Goldschmidt, früher in Berlin, jetzt in Essen a. d. Ruhr, durchgeführt worden. Die später erbauten Werke haben fast alle den gleichen Weg eingeschlagen, zum Teil wohl auch die dort gesammelten Erfahrungen benutzt. Einrichtungen und Betrieb sind folgende:

Elektrolyisiergefäße: Eisenbottiche. Dieselben werden mit als Kathoden eingeschaltet.

Anoden: Die in Körbe aus grobem Eisendrahtgeflecht nicht zu fest eingepackten Weißblechschnitzel (man rechnet etwa 50 kg Schnitzel auf einen Korb).

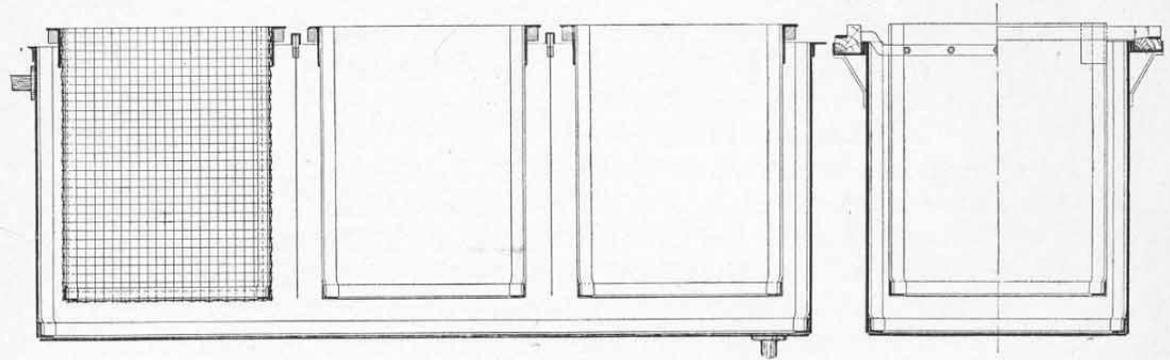


Fig. 155.

Fig. 156.

Kathoden: Eisenbleche und die Wandungen des Eisenbottichs.

Elektrolyt: Besteht anfangs aus einer Natronlauge von höchstens 9 % $NaHO$, entsprechend 7 % Na_2O . Letzteres geht während der Dauer des Betriebes zum Teil in Karbonat, zum Teil in Stannat über. Von diesen 7 % Na_2O bleiben während des Betriebes nur noch 3 bis 3,5 % Na_2O frei als Hydrat, während 1 bis 1,5 % Na_2O zu Stannat und 1,7 bis 2,8 % Na_2O an CO_2 gebunden werden. Wird dieser CO_2 -Gehalt überschritten, muß der Elektrolyt aufgearbeitet werden, was durch Fällung mit CO_2 und Kaustizieren der entstehenden Na_2CO_3 -Lauge mit $Ca(OH)_2$ geschieht.

Temperatur: 70 ° C.

Spannung: 1,5 Volt.

Ueber die Vorgänge während der Elektrolyse sind zuverlässige Aufschlüsse noch nicht gegeben. Bekannt ist, daß das Sn als Stannat in Lösung geht, also ein komplexes Anion bildet, daß es also wohl indirekt (durch Na ?) wieder gefällt wird.

Erzeugnisse des Betriebes:

Elektrolytzinn: Da heute außer den eigentlichen Schnitzeln auch alte Weißblechwaren mit Lötstellen mit verarbeitet werden, so ist das Sn meist Pb -haltig. Dazu kommt, daß das Sn bei diesem Verfahren stets kristallinisch körnig gefällt wird, ohne zusammen-

hängende Platten zu bilden. Es überzieht sich also beim Trocknen stets mit Oxyd, muß daher nochmals reduzierend verschmolzen werden.

Bleikarbonat: Erstes Fällungsprodukt bei der Aufarbeitung unreiner Elektrolyten.

Zinnsäure, bzw. SnO_2 , zweites Fällungsprodukt aus dem unrein gewordenen Elektrolyten.

C) Reinzinn.

Aus den Ausführungen über die Rohzinnarbeit geht schon hervor, daß die Hauptverunreinigung des Zinnes aus Eisen besteht und daß in zweiter Linie Metalle wie Blei, Kupfer, Wolfram u. s. w. folgen. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen ist die Behandlung des Rohzinnes die folgende:

1. **Saigern.** Durch dieses Verfahren läßt sich besonders das *Fe*, wenn auch nicht in freiem Zustande, so doch in Form einer *Fe*-reichen Legierung, ausscheiden. Das Rohzinn wird zu diesem Zwecke vorsichtig erhitzt, so daß der Schmelzpunkt des Zinnes möglichst wenig überschritten, also nur das Zinn verflüssigt wird, und die erwähnte Zinn-Eisenlegierung in ungeschmolzenem Zustande zurückbleibt. Zur Ausführung dieses Verfahrens bedient man sich heute meist einfacher kleiner Flammöfen, deren Herde in zwei oder drei mit schrägen Sohlen versehene Abteilungen geteilt sind. Bei drei Abteilungen bringt man das Rohzinn in die mittlere ein, das hier aussaigernde reine Zinn läßt man erstarren, um es nochmals in die dritte, vom Feuer am weitesten abliegende Abteilung zu bringen. Das hier ausfließende Zinn gelangt nötigenfalls zu den weiteren Reinigungsarbeiten. Die in der dritten Abteilung verbleibenden Rückstände (Saigerdörner) werden nochmals in die mittlere Abteilung gebracht, aus welcher sämtliche Rückstände, auch die von Rohzinn, nochmals in die erste, dem Feuer am nächsten liegende Abteilung kommen. Das aus der ersten Abteilung ausfließende Zinn nimmt nach dem Erstarren den entgegengesetzten Weg zunächst in die zweite Abteilung, das aus der zweiten Abteilung ausfließende nach dem Erstarren in die dritte Abteilung. Die in der ersten Abteilung verbleibenden Rückstände, die Saigerdörner oder Härtlinge, verwendet man teils als *Fe*-haltigen Zuschlag zum Schlackenschmelzen, teils zur Herstellung von *Pb-Sn*-Legierungen durch einfaches Verschmelzen mit *Pb*. Auf den Zinnhütten stellt man gewisse Normallegierungen, z. B. von 50 % *Pb* und 50 % *Sn* als Verkaufsware dar.
2. **Oxydierendes Schmelzen.** Wenn auch durch das Saigern die Hauptmenge *Fe*, *Wo* und auch ein Teil des *Cu* entfernt wird, so bleiben doch noch geringe Mengen dieser Verunreinigungen gelöst. Dieselben lassen sich jedoch durch Oxydation mittels Luftsauerstoffs entfernen. Zur Beschleunigung dieses Verfahrens taucht man in das in einem eisernen Kessel geschmolzen gehaltene *Sn* eine Stange feuchten frischen Holzes ein, aus welcher natürlich

sofort Wasserdampf und andere Zersetzungsprodukte des Holzes in Dampf-Form entwickelt werden. Das *Sn* wird dadurch aufgerührt und an der Oberfläche immer neue *Sn*-Teile mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung gebracht. Auch der Wasserdampf wirkt hierbei oxydierend mit.

3. **Kristallisation des Zinnes.** Wenn stark durch *Pb* verunreinigtes *Sn* vorliegt, so ist eine einigermaßen scharfe, vollständig durchführbare Scheidung beider Metalle fast ausgeschlossen. An Vorschlägen in dieser Richtung hat es ja nicht gefehlt. Da jedoch im Handel ziemlich große Mengen von *Pb-Sn*-Legierungen gebraucht werden, so ist eine vollständige Scheidung dieser Metalle auch gar nicht nötig; es genügt eine Anreicherung, welche, wie kürzlich auf meine Veranlassung vorgenommene Versuche von Mattonet bewiesen haben, in ähnlicher Weise wie bei der Blei-Silber-scheidung durch Auskristallisieren des Bleies auch sehr gut durchführbar ist. Aus der nebenstehenden Ab-

Abkühlungskurve (Fig. 157) für Blei-Zinnlegierungen ist ersichtlich, daß beide Metalle unbeschränkt ineinander löslich sind, daß aber, während der Schmelzpunkt des *Sn* bei 232° und der des *Pb* bei 327° liegt, ein bei etwa 180° schmelzbares Eutektikum von 37% *Pb* und 63% *Sn* besteht. Läßt man also ein nur wenige Prozent *Pb* enthaltendes Rohzinn langsam abkühlen, so ist es klar, daß so lange *Sn* auskristallisiert, und zwar unter Zurücklassung einer flüssig bleibenden, immer reicher an *Pb* werdenden Schmelze, bis letztere den Gehalt des obigen Eutektikums besitzt. Praktisch wird man natürlich so-

lange nicht abkühlen, sondern die Abkühlung unterbrechen, während noch eine, wenn auch noch nicht so *Pb*-reiche Legierung flüssig ist. Diese läßt sich in ähnlicher Weise wie bei dem Abzapfungsverfahren der Werkblei-Entsilberung abziehen, unter Zurücklassung eines *Pb*-armen *Sn*. Es ist klar, daß diese Operation gerade wie bei der Werkblei-Entsilberung nicht mit einem Male zum Ziele führt, da an den *Sn*-Kristallen naturgemäß stets *Pb*-haltige Mutterlauge haften bleibt. Mehrfache Wiederholungen dieser Kristallisationsarbeit sind demnach für eine einigermaßen vollkommene Entbleiung unvermeidlich, aber ebenso wie bei der Werkblei-Entsilberung auch ohne Schwierigkeit durchführbar (vergl. „Metallurgie“ 1908, 5, 186 bis 191). Die bei diesem Scheideverfahren verbleibenden, leichter schmelzbaren *Pb*-haltigen Legierungen braucht man nur auf einen Gehalt von 10% *Pb* zu bringen. Diese Legierung wird zum Verzinnen schon in ausgedehntem Maße benutzt.

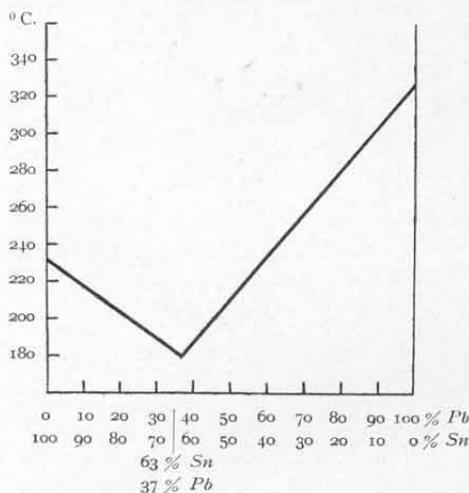


Fig. 157.

Eigenschaften des Zinns:

Spezifisches Gewicht: 7,3.

Farbe: weiß, schwach bläulich, in der Hitze gelb.

Festigkeitseigenschaften: geringe Festigkeit und Härte, starke Dehnbarkeit; am dehnbarsten bei etwa 100° ; bei 200° so spröde, daß es sich pulverisieren läßt.

Gefüge: siehe Fig. 158, 159 und 160.

Schmelzpunkt: 232° C.

Verdampft schon merklich bei 1200° .

Siedepunkt: 2100 bis 2200° .

Wärme- und Elektrizitätsleitfähigkeit: gut; letztere etwa 0,13 des *Ag*.

Legierbar mit fast allen Metallen.

Viele *Sn*-Legierungen sehr geschätzt (mit *Cu*, Bronzen; mit *Cu*, *Pb*, *Sb*, Lagermetalle und Lote; mit *Sb*, *Ni*, *W* u. a., Kunstgußmetalle). Bei Versuchen zur elektrolytischen Gewinnung der Alkali- und Erdalkalimetalle aus geschmolzenen Elektrolyten hat sich *Sn* als besonders gutes Lösungsmittel für diese Metalle bewährt.

Chemisches Verhalten: Gegen *O* und H_2O der Atmosphäre bei den Temperaturen unter seinem Schmelzpunkte sehr beständig; bei höheren Temperaturen leicht oxydierbar, dann auch leicht mit *S*, *P*, *As* und *Sb* zu vereinigen. *Cl* und andere Halogene wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf *Sn* ein ($SnCl_4$). Von den Mineralsäuren löst *HCl* das *Sn* am besten, H_2SO_4 nur lang-

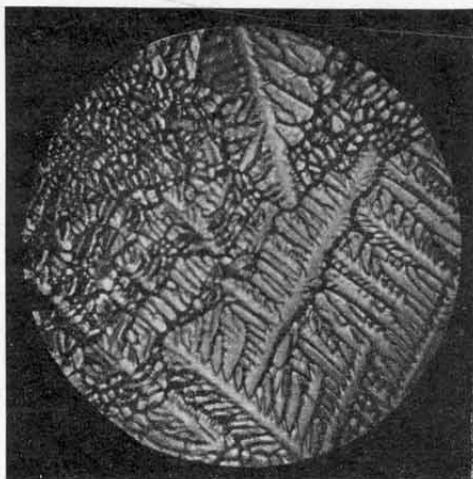


Fig. 158. Oberfläche unreinen Zinnes. Vergr. 33fach.

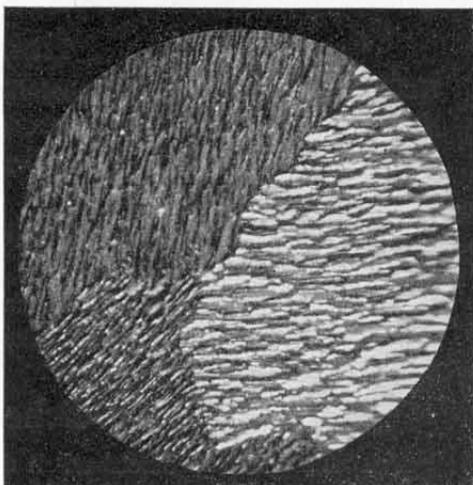


Fig. 159. Tiefgeätzte Bodenfläche eines gegossenen Zinnbarrens. Vergr. 33fach.

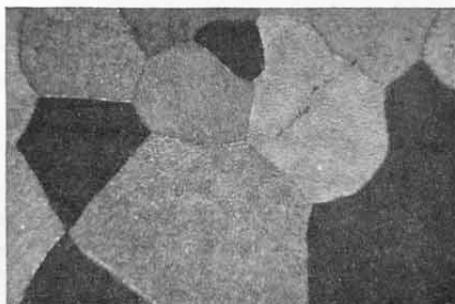


Fig. 160. Durch Tempern von Zinnblech hervorgerufene grobe Körnung. Vergr. 16fach.

sam. HNO_3 oxydiert Sn zu in Wasser unlöslicher Zinnsäure, H_4SnO_4 , welche unter Wasserabgabe leicht zu H_2SnO_3 zerfällt. Beide bilden mit Alkalien wasserlösliche Salze (Stannate). Mit O , S und beim Lösen in Säuren können zwei Reihen von Verbindungen entstehen: die des Zinnoxidtypus (SnO), die Stannoverbindungen (Sn) und die des Oxydtypus (SnO_2), die Stanniverbindungen (Sn). Bei Gegenwart starker Basen geht Sn leicht mit O ins Anion. In sauren, wässrigen Lösungen und in Schmelzen wird Sn von Pb ausgefällt, in basischen fällt es Pb aus.

sam. HNO_3 oxydiert Sn zu in Wasser unlöslicher Zinnsäure, H_4SnO_4 , welche unter Wasserabgabe leicht zu H_2SnO_3 zerfällt. Beide bilden mit Alkalien wasserlösliche Salze (Stannate). Mit O , S und beim Lösen in Säuren können zwei Reihen von Verbindungen entstehen: die des Zinnoxydultypus (SnO), die Stannoverbindungen (Sn) und die des Oxydtypus (SnO_2), die Stanniverbindungen (Sn). Bei Gegenwart starker Basen geht Sn leicht mit O ins Anion. In sauren, wässrigen Lösungen und in Schmelzen wird Sn von Pb ausgefällt, in basischen fällt es Pb aus.

ANTIMON.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Gediegen nur spärlich vorkommend.

Als Sulfid: Sb_2S_3 in Grauspießglanz, Antimoniit, Stibnit, wichtigstes Antimonerz.

Als Oxyd: Sb_2O_3 in Weißspießglanz, Antimonblüte.

Sonstige Rohstoffe:

Abfälle von der Verarbeitung antimonhaltiger Erze anderer Metalle, besonders aus dem Bleihüttenbetriebe. (Abstrich.)

A) Anreicherungsarbeiten.

Saigern. Die leichte Schmelzbarkeit des Sb_2S_3 ermöglicht ein Aussaigern dieser Verbindung aus dem rohen Erze, allerdings unter Zurücklassung antimonreicher Rückstände, da eine beträchtliche Menge Sb_2S_3 (bis 20 %) an der in den Saigerapparaten verbleibenden Gangart hängen bleibt. Trotz dieses Übels wird diese Arbeit in den ungarischen, japanischen und chinesischen Antimonerzdistrikten noch in ziemlich umfangreichem Maße ausgeführt, da das Anreicherungsprodukt, das sogen. Antimonium crudum, besonders in den englischen Antimonhütten noch vielfach zur Herstellung des Antimons selbst, von deutschen chemischen Fabriken auch in großen Mengen zur Herstellung von Antimonpräparaten benutzt wird. Wenn man in der Nähe von Antimonbergwerken heute eine Antimonhütte errichten würde, würde man voraussichtlich die Saigerarbeit nicht ausführen, da man die Saigerrückstände mit den stets hohen Antimongehalten doch wohl verarbeiten müßte und keine größeren Mengen von Gangart zu verschlacken braucht, wenn man das Erz unmittelbar verschmilzt.

Apparate:

Tiegel oder Röhren, entweder in Windöfen einfachster Art eingesetzt oder auf die Herdsohle, bezw. in eine besondere Heizkammer eines Flammofens eingestellt. Die im Boden mit Öffnungen versehenen Tiegel, bezw. die an beiden Seiten offenen Röhren, stehen über Sammelgefäßen, in welche das Sb_2S_3 einfließt. Die in einem Flammofen erhitzten Tiegel werden mit der Bodenöffnung auf ein von der Sohle nach außen führendes Stichloch gestellt.

Flammöfen mit tiefen Herden (vergl. Fig. 47, S. 23).

Oxydierendes Rösten mit Sublimation. Die leichte Flüchtigkeit des Sb_2O_3 und die starke Nachfrage der chemischen Industrie nach diesem Oxyde hat, trotzdem sich sulfidische Erze ohne vorgängige Röstung auf Metall verarbeiten lassen (siehe unten Niederschlagsverfahren), zu einer ausgedehnten Anwendung des oxydierenden Röstens von Antimonerzen geführt, besonders da hierdurch auch noch Erze verarbeitet werden können, aus denen durch Saigerung kein Sb_2S_3 auszubringen ist, und welche auch wegen der großen Menge von Gangarten zu hohe Verschlackungskosten erfordern würden. Nun bildet Sb beim oxydierenden Rösten zwei Oxydationsstufen, Sb_2O_3 basischen Charakters und Sb_2O_5 sauren Charakters. Letzteres bildet sich um so leichter, je mehr basische Substanzen vorhanden sind, da aber Sb_2O_3 selbst basisch ist, so bildet es sich neben diesem in großen Mengen, wenn nicht besondere Maßregeln getroffen werden, die Bildung von Sb_2O_5 zu verhindern oder bereits gebildetes Sb_2O_5 wieder zu reduzieren. Angestrebt wird in allen Fällen die Bildung von Sb_2O_3 . Die chemische Industrie verlangt dieses Oxyd möglichst frei von Sb_2O_5 , weil Sb_2O_3 leicht, Sb_2O_5 nicht löslich ist in Säuren. Aber auch für das Ausbringen des Sb aus den Erzen während des oxydierenden Röstens sind die Bedingungen innezuhalten, welche der Bildung von Sb_2O_3 günstig sind; denn dieses ist leicht flüchtig, also leicht durch Sublimation von der Gangart zu scheiden, Sb_2O_5 sehr schwer flüchtig. Soll das Sublimationsprodukt zur Metallgewinnung dienen, so braucht es allerdings nicht frei von Sb_2O_5 zu sein.

Apparatur: Während man in der metallurgischen Literatur Apparate und Betriebsvorschriften für die Ausführung dieses oxydierenden Röstens antrifft, welche nichts weniger als einfach sind, kommen in Wirklichkeit nur mit Gebläse betriebene niedrige Schachtöfen, auch Flammöfen, zur Verwendung. In beiden Fällen natürlich mit Kondensationsanlagen, zum Auffangen des bei der Abkühlung sich wieder verdichtenden Oxydes.

Laugerei. Sb_2S_3 ist bekanntlich in wäßrigen Alkalisulfidlösungen unter Bildung von Sulfantimoniiten und bei Zusatz von freiem Schwefel unter Bildung von Sulfantimoniaten leicht löslich.



Von dieser Eigenschaft macht man in chemischen Fabriken, in denen die gefällten Antimonsulfide (Goldschwefel u. s. w.) hergestellt werden, schon lange

Gebrauch. Man arbeitet meist auf das Na_3SbS_4 hin, um hieraus durch Fällung mit Säuren den Goldschwefel, ein als Sb_2S_3 angesehenes inniges Gemenge von Sb_2S_3 mit S_2 , herzustellen. Soll die Lösung für die elektrolytische Metallabscheidung dienen, so ist der Zusatz von S bei der Laugerei nicht nur zu entbehren, sondern sogar nachteilig. Eine Lösung von Na_3SbS_3 ist unmittelbar, eine Lösung von Na_3SbS_4 erst nach Zusatz von überschüssigem Na_2S oder $NaHO$ ohne Störung elektrolysierbar.

Apparate. Eiserne, nach unten konisch sich verengernde Bottiche mit Dampfstrahlgebläsen zum Erwärmen der Lösung und Verrührung derselben mit Erz. Ferner Sammelbehälter für Laugen und Schlammfilter für das ausgelaugte Erz.

B) Roh-Antimon.

Reduktionsarbeiten für oxydische Erze oder Hüttenprodukte. Es sind dieselben Arbeitsbedingungen innezuhalten, wie bei der *Bi*-Gewinnung (vergl. S. 79 bis 83), allerdings muß man sich in diesem Falle mit billigeren Verschlackungsmitteln behelfen, da der Preis des *Sb* sich zu dem des *Bi* fast wie 1 : 20 verhält.

Niederschlagsverfahren. Beruht wie bei den gleichnamigen Verfahren des *Bi*- und *Pb*-Betriebes auf der Umsetzung

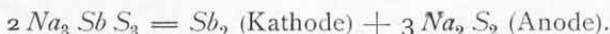


im Schmelzfluß.

Wegen der Apparatur und des Betriebes kann im wesentlichen auch auf *Bi* verwiesen werden. Es kommen sowohl Tiegel wie Flammöfen zur Verwendung. Bei den Berichten über den Flammofenbetrieb des Niederschlagsverfahrens wird in der metallurgischen Literatur der letzten Jahre eine Arbeitsweise als englisches Verfahren bezeichnet, welche meines Wissens von Alters her überall ausgeführt wird, wo es sich um das Verschmelzen von Sb_2S_3 mit *Fe* handelt. Schon unter dem Abschnitt Wismut wurde darauf hingewiesen, daß beim Verschmelzen von Beschickungen, welche leicht flüchtige Bestandteile enthalten oder ergeben, dafür zu sorgen sei, daß im Flammofen stets eine genügende Schicht geschmolzener Massen erhalten würde, in welcher die frisch aufgegebene Beschickung sofort untersinken könne. Beim Verschmelzen von reichen *Sb*-Erzen, bezw. deren Anreicherungsprodukte, Antimonium crudum, ist es klar, daß sich als Schlacke vorwiegend *FeS* bildet. *FeS* ist aber, wie ebenfalls allgemein bekannt, ein vorzügliches Lösungsmittel für andere Sulfide, wie für Metalle, besonders aber für das *Fe* selbst. *Fe* aber wieder bildet bei diesem Verfahren das Fällungsmittel für *Sb* aus Sb_2S_3 . Wie man beim reduzierenden Verschmelzen für eine reduzierende Atmosphäre und für die Anwesenheit festen Reduktionsmittels im Ofen und in der Beschickung sorgt, so ist es klar, daß man auch beim Niederschlagsverfahren für

die Anwesenheit hinreichender Mengen von Fe zu sorgen hat, schon ehe das Antimonerz in den Ofen kommt. Ein abwechselndes Beschicken von Fe und $Sb_2 S_3$ ist daher geboten, schon um dem Fe Zeit zu lassen, sich in der Schmelze von $Fe S$ zu lösen und so beim Aufgeben von $Sb_2 S_3$ eine hinreichend feine Verteilung erreicht zu haben, um mit genügender Lebhaftigkeit auf das hinzukommende $Sb_2 S_3$ einwirken zu können.

Elektrolyse. Die durch Laugerei mit Alkalisulfid erhaltene Lösung von $Na_3 Sb S_3$ (vergl. oben Anreicherungsarbeiten) läßt sich, wie ich bereits durch eine im Jahre 1887 veröffentlichte Arbeit nachwies, im Gegensatz zu den für die elektroanalytische Bestimmung des Antimons gegebenen Vorschriften ohne jedweden Zusatz elektrolytisch auf Antimon verarbeiten. Wenn auch die Vorgänge der Elektrolyse noch nicht vollständig aufgeklärt sind, so ist doch nachgewiesen, daß Sb in diesem Salze sowohl wie in $Na_3 Sb S_4$ sich im Anion befindet. Die Abscheidung des Sb an der Kathode wird also eine indirekte sein, indem zunächst Na entladen wird und das Sb aus dem Sulfide fällt. Hierfür spricht auch, daß Sb sich nur schwierig in dichtem Zustande auf der Kathode niederschlagen läßt. Das Gesamtergebnis der Elektrolyse läßt sich durch die Formel ausdrücken:



Wie ich schon 1887 nachgewiesen hatte, entstehen in der Tat an der Anode große Mengen von $Na_2 S_2$, außerdem aber auch $Na HS$ und $Na_2 S_2 O_3$. Letztere Verbindung entsteht ja äußerst leicht durch Oxydation des $Na_2 S_2$ und des $Na HS$, und weist geradezu darauf hin, die Lösungen, aus denen das Antimon elektrolytisch gefällt ist, durch Einblasen von Luft auf dieses Produkt zu verarbeiten, welches ja in kristallisiertem Zustande einen viel gebrauchten Handelsartikel bildet.

Besondere Bedingungen der Elektrolyse sind:

Elektrolysiergefäße: Eiserne Bottiche rechteckigen Querschnittes.

Elektrolyt: Wäßrige Lösung von $Na_3 Sb S_3$.

Anoden: Bleiplatten.

Kathoden: Eisenbleche und die Wandungen des Elektrolysierbehälters.

Stromdichte: Anfangs 100 bis 150 A/qm, später 40 bis 50 A/qm.

EMK: 2 Volt.

Durch dieses Verfahren wird nicht nur das Lösungsmittel in verkäuflicher Form wiedergewonnen, sondern auch der Schwefel der Erze.

Da die Antimonlösungen nur schwierig Fe -frei herzustellen sind, auch auf den Wandungen des Elektrolysierbottiches und auf der Oberfläche der Kathoden stets etwas $Fe S$ gebildet wird, welches mit dem von den Kathoden abfallenden Metalle zu Boden geht, so wird bei diesem Verfahren nicht unmittelbar ein reines, sondern stets ein Fe -haltiges Metall erhalten.

C) Antimonialblei, Hartblei.

Bei der Reinigung von Werkblei (vergl. Silber, Entsilberung und Blei) durch oxydierendes Verschmelzen wird, da die *Pb*-Erze und das daraus erschmolzene Roh-*Pb* meist *Sb*-haltig sind, als eines der ersten Oxydationsprodukte ein Gemisch von *PbO* und $Pb_3(SbO_4)_2$, Abstrich, erhalten. Schon an den oben bezeichneten Stellen wurde bezüglich der weiteren Verarbeitung gesagt, daß dieser Abstrich zunächst einem saigernden Schmelzen unterworfen werde, bei welchem jedoch reduzierende Flamme gehalten und geringe Mengen von Kohlepulver auf die Schmelze gestreut würden. Durch das saigernde Schmelzen sollten die in den Abstrich mechanisch eingeschlossenen *Pb*-Körnchen ausgeschieden werden. Gleichzeitig wurde aber durch das Schmelzen mit reduzierender Flamme unter Aufstreuen von Kohlepulver ein Teil des überschüssigen *PbO* reduziert, die zurückbleibende Schmelze somit an *Sb* angereichert. Die weitere Verarbeitung des gesaigerten Abstriches geschah dann, wie ebenfalls bereits bemerkt, durch

Reduzierendes Verschmelzen in kleinen Schachttöfen, wie sie auch zum Ver-

schmelzen von Bleierzen dienen. In Hütten, in denen wenig von diesem Abfallprodukt gewonnen wird, benutzt man auch wohl noch Krummöfen zum gelegentlichen Aufarbeiten des Abstriches. Als Reduktionsprodukt erfolgt eine *Pb Sb*-Le-

gierung mit 14 bis 20 % *Sb*. Die frühere Annahme, das Hartblei sei oder enthielte eine chemische Verbindung $Pb_3 Sb_2$, ist unrichtig. *Pb* und *Sb* bilden, wie Fig. 161 zeigt, nur Lösungen mit einem Eutektikum von 13 % *Sb*, schmelzbar bei 247 ° C.

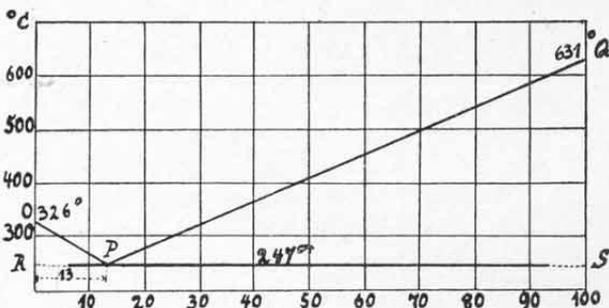


Fig. 161.

D) Reinantimon.

Das Rohantimon enthält als Hauptverunreinigung *Fe* (7 bis 10 %), bis 1 % *S*, meist nur geringe Mengen anderer Metalle, so daß die Reinigung des Rohmetalles vorwiegend in einer Scheidung desselben von *Fe* besteht, bei welcher die übrigen Verunreinigungen mit verschwinden. *Pb* ist nur äußerst schwer von *Sb* zu scheiden; Erze, welche größere *Pb*-Gehalte aufweisen, müssen nötigenfalls in getrennten Schmelzoperationen auf eine *Sb Pb*-Legierung (Hartblei) und Roh-*Sb* verschmolzen werden. Die Entfernung des *Fe* und *S* geschieht durch folgende

Raffinations-Schmelzarbeiten:

1. **Schwefelndes Schmelzen** des Rohmetalles mit $Sb_2 S_3$ (8 bis 12 %) unter Zuschlag von etwas rohem Salz, *NaCl* (4 bis 5 %) in Tiegel- oder Flammöfen gleicher Konstruktion, wie für den *Bi*-Betrieb (siehe Fig. 130 bis 137, S. 81 und 82).

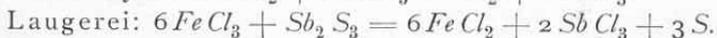
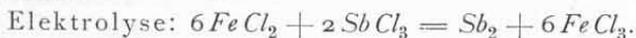
Man bringt das Metall durch dieses Schmelzen schon auf einen Reinheitsgrad von 98 bis 99 % Sb neben geringen Mengen von Fe und S . Diese werden durch das sogenannte

2. **Sternschmelzen** entfernt, zu welchem Zwecke das Metall wieder im Tiegel- oder Flammofen mit einem stark basischen Zuschlage, bestehend aus etwa 3 Gewichtsteilen Rohsoda oder Pottasche und 2 Gewichtsteilen Sb_2S_3 , verschmolzen wird. Sb_2S_3 wurde ja schon beim ersten Schmelzen als Enteisungsmittel angewandt, bei Gegenwart von Alkali wirkt es außerdem durch seine Neigung zur Bildung von Sulfantimoniat stark entschwefelnd. Die Berührung des geschmolzenen Metalles mit Eisen ist während dieses Schmelzens natürlich mit besonderer Sorgfalt zu vermeiden; die zum Rühren und Ausschöpfen verwandten eisernen Geräte werden daher stets mit Lehm- oder Kalkanstrichen versehen, soweit sie mit dem Metalle in Berührung kommen können. Beobachtet man nun beim Ausschöpfen und Vergießen des gereinigten Metalles aus den Schmelzgefäßen desselben in die Formen die Vorsicht, etwas Schlacke mitzuschöpfen und als Schutzdecke mit in die eiserne, mit Kalk ausgestrichene Form zu gießen, so wird die mit der Erstarrung verbundene Kristallisation des Sb von den Wandungen der Form ihren Ausgang nehmen. Die Kristalle werden bis unter die schlecht wärmeleitfähige Schlackendecke wachsen, während der letzte Rest der dort vor der Abkühlung am längsten geschützten Schmelze sich zwischen die Fugen der nach dem Erstarren durch weitere Abkühlung räumlich schwindenden Kristallgerippe zurückzieht. Dadurch treten aus der Oberfläche die zuerst entstandenen Kristalldendriten kräftig hervor, es bildet sich auf der Oberfläche der von den Käufern als Zeichen der Reinheit angesehene „Stern“. Dieser Vorgang hat der ganzen Arbeit den Namen „Sternschmelzen“ gegeben.

Elektrolytische Gewinnung von Reinantimon ist unter verschiedenen Arbeitsbedingungen versucht, bis jetzt aber nicht in den Großbetrieb eingeführt worden. Aus der Reihe dieser Versuche seien erwähnt:

Elektrolyse von Rohantimon mit $SbCl_3 \cdot KCl$ -Lösung als Elektrolyt (Sanderson) zur Verarbeitung Au -haltigen Antimons und

Elektrolyse einer $SbCl_3 \cdot FeCl_2$ -Lösung mit unlöslichen Anoden, in der Absicht, das $FeCl_2$ an der Anode in $FeCl_3$ überzuführen, welche letztere außerhalb der Elektrolysiergefäße zur Laugerei von Sb_2S_3 -Erzen dienen sollte:



Laugerei wie Elektrolyse derartiger Chloridlösungen bereiten große Schwierigkeiten und Kosten bei der Beschaffung hinreichend haltbarer Apparate und bei der Elektrolyse selbst, da das $FeCl_3$ auch lösend auf das Kathodenmetall wirkt.

Eigenschaften des Antimons:

Spezifisches Gewicht: 6,7.

Farbe: weiß, mit hohem Metallglanz.

Festigkeitseigenschaften: spröde.

Gefüge: Bei reinem Antimon großblättriges, kristallinisches Gefüge, auf der Oberfläche des sogen. Antimonregulus sternförmige Gebilde (siehe Fig. 162, 163, 164).

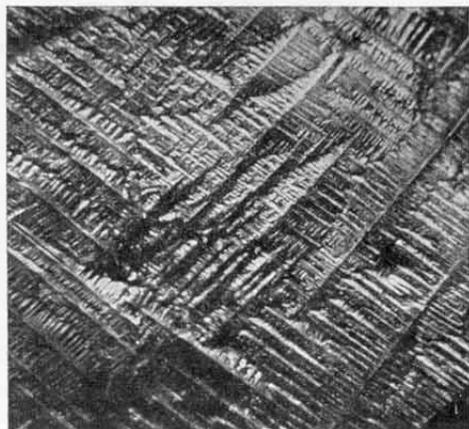


Fig. 162. Oberfläche. Vergr. 15fach.

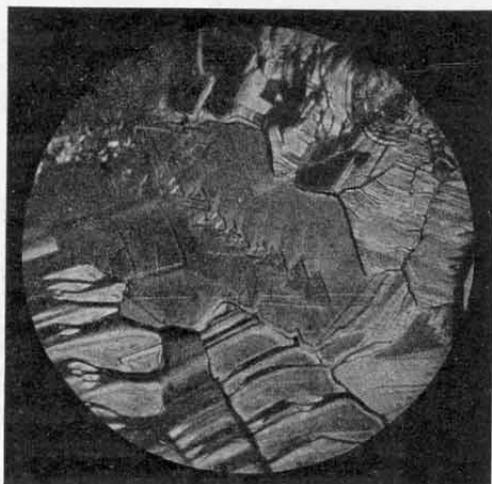


Fig. 163. Inneres körniges Gefüge. Vergr. 60fach.

Schmelzpunkt: 631° , bei höherer Temperatur leicht flüchtig.

Wärme- und Elektrizitätsleitfähigkeit gering, letztere etwa 0,035 des *Ag*. In der thermoelektrischen Spannungsreihe elektronegativstes der zur Konstruktion von Thermoelementen verwendbaren Metalle.

Legierbar besonders mit den Metallen *Pb*, *Bi*, *Sn*, *Cu*, *Ni*, *Fe*, *Co*, mit den vier letzteren auch chemische Verbindungen bildend.

Chemisches Verhalten: Bei gewöhnlicher Temperatur gegen *O* und *H₂O* sehr widerstandsfähig. Oberhalb seines Schmelzpunktes leicht oxydierbar und zu *Sb₂O₃* und *Sb₂O₅*, bezw. dem Vereinigungsprodukte *SbSbO₄* verbrennend. *Sb₂O₃* zeigt basischen und sauren, *Sb₂O₅* sauren Charakter. Mit *Cl* vereinigt sich *Sb* direkt zu *SbCl₅* oder *SbCl₃*. *HCl* löst *Sb* langsam. *H₂SO₄* oxydiert *Sb* zu *Sb₂O₃*, überschüssige *H₂SO₄* bildet damit ein leicht hydrolisierbares



Fig. 164. Inneres dendritisches Gefüge. Vergr. 40fach.

Chemisches Verhalten: Bei gewöhnlicher Temperatur gegen *O* und *H₂O* sehr widerstandsfähig. Oberhalb seines Schmelzpunktes leicht oxydierbar und zu *Sb₂O₃* und *Sb₂O₅*, bezw. dem Vereinigungsprodukte *SbSbO₄* verbrennend. *Sb₂O₃* zeigt basischen und sauren, *Sb₂O₅* sauren Charakter. Mit *Cl* vereinigt sich *Sb* direkt zu *SbCl₅* oder *SbCl₃*. *HCl* löst *Sb* langsam. *H₂SO₄* oxydiert *Sb* zu *Sb₂O₃*, überschüssige *H₂SO₄* bildet damit ein leicht hydrolisierbares

Sulfat. HNO_3 oxydiert Sb zu bis zu Sb_2O_5 . Sb besitzt große Affinität zu S , die Sulfide Sb_2S_3 und Sb_2S_5 (letzteres sehr unbeständig in freiem Zustande) zeigen sauren Charakter und bilden mit den Alkali- und Erdalkalimetallsulfiden leicht in Wasser lösliche Sulfantimoniite und -antimoniate. Im geschmolzenen Zustande ist die Affinität des Sb zu S bei Gegenwart von Alkalimonosulfiden so groß, daß die Sulfantimoniite, z. B. Na_3SbS_3 , sogar dem Sb_2S_3 unter Abscheidung von Sb den S entziehen, um sich zu Sulfantimoniat, Na_3SbS_4 , höher zu sulfieren.

Sulfat. HNO_3 oxydiert *Sb* zu bis zu Sb_2O_5 . *Sb* besitzt große Affinität zu *S*, die Sulfide Sb_2S_3 und Sb_2S_5 (letzteres sehr unbeständig in freiem Zustande) zeigen sauren Charakter und bilden mit den Alkali- und Erdalkalimetallsulfiden leicht in Wasser lösliche Sulfantimoniite und -antimoniate. Im geschmolzenen Zustande ist die Affinität des *Sb* zu *S* bei Gegenwart von Alkalimonosulfiden so groß, daß die Sulfantimoniite, z. B. Na_3SbS_3 , sogar dem Sb_2S_3 unter Abscheidung von *Sb* den *S* entziehen, um sich zu Sulfantimoniat, Na_3SbS_4 , höher zu sulfieren.

NICKEL.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Gediegen in tellurischen und meteorischen Eisen in Mengen bis 20 %.

Sulfidische Erze:

Nickelkies, Haarkies, Millerit: NiS (selten)

Eisennickelkies ($FeNi$) S bis $NiS \cdot 2FeS$

Horbachit ($FeNi$) $_2S_3$

Kobaltnickelkies, Kobaltkies, Linneit: $(NiCo)_3S_4$

Arsennickelkies, Gersdorffit, Nickelglanz, Arsen-
nickelglanz: $NiAsS$

Antimonnickelkies, Antimonnickelglanz, Ullmannit: $NiSbS$.

} meist mit
anderen Sul-
fiden, Pyrit,
Magnetkies.

Arsenide, Antimonide:

Rotnickelkies, Arsennickel, Kupfernichel, Nickelin: $NiAs$.

Weißnickelkies, Arsennickelkies, Chloanthit: $NiAs_2$.

Antimonnickel, Breithauptit: $NiSb$.

Salze:

Nickelvitriol, $NiSO_4 + 7H_2O$.

Nickelblüte, Nickelocker, Annabergit: $Ni_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$.

Nickelsmaragd, Zaratit, Texasit, ein basisches Karbonat.

Nickelsilikate, im Garnierit oder Numeait, wichtiges Nickelierz.

Sonstige Rohstoffe:

Nickelhaltige Steine, Speisen und Schlacken.

Metallgekrätz, Metallabfälle, Altmetall.

A) Anreicherungsarbeiten.

Das Nickel ist in den Erzen durch Gangarten oft großer Mannigfaltigkeit derart verdünnt, daß ein unmittelbares Verschmelzen der Erze, wo Schmelzarbeiten überhaupt in Frage kommen, auf Metall ausgeschlossen ist. Man kann, wie bei Kupfererzen, und zwar nach gleichen Grundsätzen (vergl. Kupfer, S. 44 bis 64) eine aus Röst- und Schmelzarbeiten sich zusammensetzende Anreicherung den

Rohmetallarbeiten vorausschicken, wird aber in einigen Fällen vorteilhafter ein aus Röst-, Laugerei- und Fällungsarbeiten sich zusammensetzendes Anreicherungsverfahren anwenden.

Welcher der zahlreichen Vorschläge zur Anreicherung des Nickels zu wählen ist, richtet sich in erster Linie danach, ob Kupfer vorhanden ist, bzw. ob vor der Rohmetallarbeit eine Trennung des Nickels vom Kupfer vorgenommen werden soll, andererseits danach, ob die Erze einen die Scheidung lohnenden Gehalt an *Co* aufweisen. Die Scheidung von den übrigen, in *Ni*-Erzen vorhandenen Metallen, bietet geringere Schwierigkeiten und beeinflusst die Arbeiten der *Ni*-Anreicherung in geringerem Maße.

Anreicherungsarbeiten ohne Kupferscheidung. Durch diese Arbeiten können alle kupferfreien Erze zugute gemacht werden, kupferhaltige Erze nur dann, wenn man nicht reines Nickel, sondern eine Nickel-Kupfer-Legierung erschmelzen will. Nächst dem Kupfer hat Nickel die größte Affinität zum Schwefel. Es kann also auch die Anreicherung des Nickels durch Röst- und Steinschmelzarbeiten erfolgen, wie sie oben beim Kupfer eingehend beschrieben sind. Bei Nickel ist aber noch eine andere Anreicherungsmöglichkeit gegeben, nämlich durch Bindung an Arsen, zu welchem Elemente von allen hier in Frage kommenden Metallen Nickel die größte Affinität hat. Selbstverständlich kommt diese Art der Anreicherung, das Speiseschmelzen (die Arsenide von *Ni*, *Co*, *Fe* heißen Speisen), nur in Betracht, wenn arsenhaltige Erze oder Hüttenprodukte als Rohstoffe vorliegen; bei *As*-freien Rohstoffen wird man stets beim Steinschmelzen bleiben.

Die Arbeiten und Apparate sind fast genau die gleichen, wie bei der Kupferanreicherung, nämlich

1. **Oxydierendes Rösten**, angewandt bei sulfidischen Erzen aus gleichen Gründen wie bei sulfidischen Kupfererzen, bei arsenidischen Erzen, um den *As*-Gehalt zu reduzieren, jedoch nicht weiter als auf 1 *As* für je 2 *Ni*. Eine weitergehende Entfernung von *As* würde bei der folgenden Arbeit (2) zu *Ni*-Verlusten durch Verschlacken führen; beim Rohstein- oder Rohspeiseschmelzen muß aber auf eine so metallarme Schlacke hingearbeitet werden, daß dieselbe abgesetzt werden kann.

Apparate zum Rösten und Röstbetrieb vergl. *Cu*.

Erzeugnisse: SO_2 (eventuell auf H_2SO_4 zu verarbeiten); As_2O_3 durch Verdichten und Umsublimieren auf reinen weißen Arsenik zu verarbeiten; Röstrückstand.

2. **Rohstein-, bzw. Rohspeiseschmelzen.** Die gerösteten Erze von 1 oder oxydische Erze mit sulfierenden Zuschlägen (Schwefelkies, Sodarückstand, Sulfate) werden nebst *Ni*-reichen Schlacken aus den folgenden Betriebsstadien und mit sonstigen Abfällen in Schacht- oder Flammöfen reduzierend verschmolzen.

Erzeugnisse: Eine metallarme Schlacke, welche abgesetzt werden kann, sofern sich nicht Absatz für sie als Baumaterial u. s. w. findet. Ein Rohstein, enthaltend bis zu 40 % *Ni* (eventuell *Ni* + *Cu*) und bei

geringeren Nickelgehalten noch bis zu 40 % *Fe*. Bei arsenhaltigen Rohstoffen Rohspeise mit bis zu 45 bis 50 % *Ni*.

3. **Oxydierendes Rösten des Rohsteines**, bzw. der Rohspeise. Zwecke wie bei 1.

Apparate: Flammöfen.

Erzeugnisse: SO_2 , As_2O_3 wie bei 1. Röstrückstand.

4. **Konzentrationsstein-**, bzw. Konzentrations-Speiseschmelzen erfolgt mit sauren Zuschlägen in Schacht- oder Flammöfen, wie im Kupferhüttenbetriebe.

Erzeugnisse: Nickelhaltige Schlacke, welche beim Rohsteinschmelzen wieder zugeschlagen wird und *Ni*-reicher, aber noch stark *Fe*-haltiger Stein, welcher dann durch

5. **Verblasen in Konvertern** bis auf etwa 76 % *Ni* angereichert wird. Er enthält dann noch 0,2 bis 0,3 % *Fe*.

Die Konzentrationspeise wird in der Regel nicht verblasen, sondern kommt mit einem Gehalt von etwa 65 bis 70 % *Ni* zur Rohmetallararbeit.

Über die Konstitution des Nickelsteines enthalten die bisher herausgegebenen metallurgischen Lehrbücher unrichtige Angaben. Die Konstitution des Nickelsteines ist erst 1907 durch Bornemann klargestellt. Ein Sulfid NiS ist unter den beim Steinschmelzen obwaltenden Bedingungen nicht existenzfähig und kommt nicht einmal in dem noch verhältnismäßig schwefelreichen Rohsteine vor. Je nach der Konzentration von *Ni*, *Fe* und *S* im Steine sind Verbindungen von Ni_2S mit FeS , von Ni_3S_2 mit FeS , freies Ni_3S_2 und bei noch geringeren *S*-Konzentrationen Lösungen von *Ni* in Ni_3S_2 vorhanden.

Bornemann hat folgende Verbindungen nachgewiesen: $(FeS)_2Ni_2S$, kristallisiert aus geschmolzenem Stein bei 686° aus, ist jedoch nur bei höherer Temperatur beständig und geht bei 575° in $(FeS)_3(Ni_2S)_2$ unter Abspaltung von FeS über. Bei noch niedrigeren Temperaturen wird wieder FeS aufgenommen bis zur Bildung einer Verbindung $(FeS)_4Ni_2S$.

Je ärmer der Stein an FeS wird, desto mehr tritt die Verbindung Ni_3S_2 auf, sofern die *S*-Konzentration hierfür noch ausreicht. In FeS -freien Steinen finden sich je nach der *S*-Konzentration Ni_3S_2 , Ni_2S und freies *Ni*, letztere beiden gelöst in Ni_3S_2 . Jeder Versuch, eine der Formel NiS entsprechende Schwefelungsstufe, welche in den bisher ausgegebenen Lehrbüchern als Bestandteil des Nickelsteines angegeben wird, zu finden, war erfolglos. Unter den beim Steinschmelzen obwaltenden Bedingungen ist die höchste Schwefelungsstufe des Nickels Ni_3S_2 (Metallurgie 1908, 5, 13 und 61).

Auch was über die Konstitution der Nickelspeisen in der metallurgischen Literatur vor 1907 angegeben war, ist unrichtig. Friedrich hat mit Sicherheit nur zwei Verbindungen zwischen *Ni* und *As*, nämlich Ni_5As_2 und $NiAs$ nachgewiesen; er hält jedoch auch die Existenz einer Verbindung Ni_3As_2 für wahrscheinlich. Letztere bildet sich, nach dem Verhalten der untersuchten Schmelzen zu urteilen, aus Mischkristallen von Ni_5As_2 mit *As* und der Verbindung $NiAs$ vielfach erst nach erfolgter und beendeter Erstarrung eines dieser Zusammen- setzung entsprechenden Eutektikums bei starker Unterkühlung. Durch Impfen

(Einwerfen von Kristall) kann man der Unterkühlung vorbeugen und die Erstarrung des Eutektikums und Durchführung der Reaktion, bei welcher sich Ni_3As_2 bildet, bei einer oberhalb der eutektischen liegenden Temperatur herbeiführen (Metallurgie 1907, 4, 200).

Anreicherung und Kupferscheidung durch Stein- und Speiseschmelzen.

Liegen Erze, Hüttenprodukte oder Abfälle vor, welche gleichzeitig *Ni*, *Fe* und *Cu* mit *S* und *As* führen, so kann eine, wenn auch nicht sehr scharfe Scheidung von *Ni* und *Cu* herbeigeführt werden, wenn man die Röst- und Schmelzarbeiten so leitet, daß das zum Schmelzen gelangende Material eine zur Kupfersteinbildung genügende Menge *S* und eine zur Nickelspeisebildung genügende Menge *As* enthält. Infolge der größeren Affinität des *Cu* zum *S* und des *Ni* zum *As* wird dann die Hauptmenge des *Cu* sich in einem Stein, die Hauptmenge des *Ni* in einer Speise ansammeln. Wenn auch zwischen Stein und Speise gewisse Löslichkeitsbeziehungen bestehen, so werden sich die Hauptmengen doch getrennt voneinander aus den Schmelzen abscheiden. Der *Cu*-Stein ist allerdings nicht *Ni*-frei und die *Ni*-Speise nicht *Cu*-frei, so daß mit beiden Schmelzprodukten Wiederholungen dieser Arbeiten vorgenommen werden müssen. Grundsätzliche Verschiedenheiten in der Ausführung dieser Arbeiten von den im vorstehenden beschriebenen Stein- und Speisekonzentrationsarbeiten bestehen nicht.

Anreicherungsarbeiten mit Kupferscheidung durch Steinschmelzen,

angewandt bei der Verarbeitung *Ni*- und *Cu*-führender sulfidischer Erze (Magnetkies, Pyrrhotit), von denen große Lagerstätten im Sudbury-Distrikt, Ontario, Canada und Südnorwegen vorkommen. Auch in Süd- und Südostdeutschland tritt dieses Erz auf, die Lagerstätten sind jedoch noch nicht auf große Teufen aufgeschlossen. Die für die Verwertung dieser Erze bereits seit 40 Jahren in einigen Werken angewandten Schmelzarbeiten bilden in ihrer Gesamtheit einen ziemlich umständlichen Betrieb, welcher sich aus folgenden Einzelarbeiten zusammensetzt:

1. Oxydierendes Rösten des Erzes
2. Rohsteinschmelzen
3. Nochmaliges Steinschmelzen unter Zuschlag von Na_2SO_4 und Kohle.

} wie bei A, 1 und 2, S. 114.

Apparate: Schachtöfen, meist Wassermantelkonstruktion, vergl. Johnson-Ofen, S. 56, Fig. 104 und 105.

Erzeugnisse: Außer einer absetzbaren Schlacke ein spezifisch leichter *Cu-Fe-Na*-Stein und ein spezifisch schwerer *Ni-Fe*-Stein. Nach dem Abstechen in Schlackentöpfe scheiden sich beide Steine voneinander. Ersterer schwimmt natürlich oben und bildet auch nach dem Erstarren beider Schichten eine durch Zerschlagen leicht von dem spezifisch schweren Stein zu trennende Schicht. Der spezifisch leichtere Stein führt den Namen „tops“, Köpfe; der spezifisch schwerere „bottoms“, Böden. Die bei dieser Arbeit entstehenden Rohköpfe sind aber noch nicht *Ni*-arm genug, um auf *Cu* verarbeitet werden zu können. Die Rohböden sind noch nicht *Cu*-frei genug, um direkt auf *Ni* ver-

arbeitet werden zu können. Es erfolgt daher ein nochmaliges Umarbeiten beider Produkte.

4. **Kopfschmelzen.** Den natriumhaltigen Kupferrohstein läßt man etwas verwittern, was durch Begießen mit Ablauge von Arbeit 7 beschleunigt wird. Man verschmilzt ihn dann unter Zuschlag von Rohstein (von 2) nochmals reduzierend in Schachtöfen.

Erzeugnisse: Absetzbare Schlacke, ein *Cu*-reicher und *Ni*-armer spezifisch leichter Stein, konzentrierte Köpfe und ein spezifisch schwerer Stein, welcher in seinem *Ni*-Gehalte ungefähr den Rohböden entspricht und mit diesen weiter verschmolzen wird.

5. **Bodenschmelzen.** Die bei den Arbeiten 3 und 4 erhaltenen spezifisch schweren Steine werden unter nochmaligem Zuschlag von Natriumsulfat und Kohle in gleicher Weise wie bei 3 verschmolzen.

Erzeugnisse: Außer einer absetzbaren Schlacke ein spezifisch leichter Stein, welcher in seinem *Cu*-Gehalte den Rohköpfen von Arbeit 3 entspricht und auch mit diesen bei Arbeit 4 wieder verschmolzen wird. Ein spezifisch schwererer *Cu*-armer, *Ni*-reicher Stein, konzentrierte Böden.

6. Die konzentrierten Köpfe werden **mit Wasser gelaugt**.

Erzeugnisse: Eine Lösung von Natriumsulfid und Oxydationsprodukten davon, welche, zur Trockne verdampft, ein bei Arbeit 3 wieder zuzuschlagendes Gemisch von Na_2S und *Na*-Salzen liefert. Laugereirückstand, vorwiegend aus Cu_2S bestehend und fast alles *Ag* und *Au* enthaltend, wird in bekannter Weise auf Kupfer und Edelmetalle verarbeitet. Vergl. Kupfer, Rohmetallarbeit und Feinkupfergewinnung.

7. Die konzentrierten Böden werden in Flammöfen **chlorierend so geröstet**, daß sie die folgenden

Erzeugnisse liefern, und zwar durch Behandlung mit Wasser: eine Lösung, enthaltend die Platinmetalle und das Kupfer, welches noch in den konzentrierten Böden enthalten war, als Chloride, aus denen sie in bekannter Weise gefällt werden. Als Laugereirückstand ein Gemenge aus *NiO* mit wenig SiO_2 , *S*, *Cu*, *Fe*, *Pt*. Verarbeitung siehe Rohmetallarbeit.

Anreicherung durch Laugerei und Fällung, nötigenfalls unter Zuhilfenahme von Röstarbeiten. Unmittelbar verwendbar für Erze, Zwischen- und Abfallprodukte, welche das Nickel in Form leicht löslicher Salze oder freier Oxyde und Sulfide enthalten. Nach vorgängigem Rösten, besonders aber für sulfidische und arsenidische Erze und Zwischenprodukte, welche außer Nickel noch andere gewinnenswerte Metalle enthalten (*Cu*, *Co*, auch Edelmetalle). Im Gegensatz zu verschiedenen, in der metallurgischen Literatur enthaltenen Angaben sei besonders festgestellt, daß sich Silikate durchaus nicht für Arbeiten dieser Art eignen.

Ein altes Röst-, Laugerei- und Fällungsverfahren fand früher zur Verarbeitung von Stein und Speisen, welche außer *Ni* noch *Co*, *Cu* und

andere Metalle enthielten, allgemeine Anwendung. Es setzte sich aus folgenden Einzelarbeiten zusammen:

1. Totrösten auf Oxyde.
2. Lösen des Röstrückstandes in Säuren (HCl oder H_2SO_4).
3. Fällung durch H_2S oder andere lösliche Sulfide (Na_2S u. s. w.).
Erzeugnisse: Sulfide von Cu , Pb , Bi , Sb , As . Diese Sulfide werden, je nach dem Vorwiegen des einen oder anderen Metalles, in den betreffenden Betrieben zugute gemacht.
4. Oxydation der zurückbleibenden Lösung mit Chlorkalk und Neutralisation mit Kalkmilch. Es fällt zuerst das Eisen als $Fe(HO)_3$. Nachdem die Hauptmenge des Eisens abgeschieden ist, Filtration und Fortsetzung des Zusatzes von Chlorkalk und Kalkmilch. Es fällt dann das Co als Co_2O_3 .
5. Fällung mit Kalkmilch oder Soda.
Erzeugnisse: $Ni(HO)_2$ oder $NiCO_3$.

Herrenschmidts Verfahren zur Verarbeitung von Co und Ni führenden Erzen, auf Herrenschmidts eigener Anlage für Asbolan (Mn_2O_3 18 0/0, CoO 3 0/0, NiO 1,25 0/0, Fe_2O_3 30 0/0, SiO_2 8 0/0, Al_2O_3 5 0/0, CaO 1 0/0, MgO 1 0/0) angewandt, setzt sich aus folgenden Einzelarbeiten zusammen:

1. Oxydierendes Rösten.
2. Eintragen des Röstrückstandes in Ferrosulfatlösung unter Einleitung von Wasserdampf und Luft.
Erzeugnis: $CoSO_4$ - und $NiSO_4$ -Lösung.
3. Fällung der schwach sauer zu haltenden Lösung mittels Na_2S .
Erzeugnis: Eine geringe Menge von CoS und NiS .
4. Die abfiltrierten Sulfide werden getrocknet und sulfatisierend geröstet.
5. Das Röstprodukt wird in Wasser gelöst und mittels $CaCl_2$ zu $CoCl_2$ und $NiCl_2$, welche in Lösung bleiben, und $CaSO_4$, welches ausfällt, umgesetzt.
6. Im Verhältnis des in Lösung befindlichen Co und Ni wird die von 5 erhaltene Lösung getrennt. Der eine Teil dieser Lösung wird vollständig mit $Ca(HO)_2$ gefällt. Der Niederschlag mittels Luft und Chlor in Co_2O_3 und Ni_2O_3 übergeführt. Dieser Niederschlag wird dem Rest der nicht gefällten Lösung wieder zugesetzt, so daß das Ni_2O_3 sich mit noch in Lösung befindlichem $CoCl_2$ in Co_2O_3 und $NiCl_2$ umsetzt.
7. Filtration. Abfiltrierter Niederschlag Co_2O_3 bildet getrocknet Verkaufsprodukt. Das Filtrat,
8. die $NiCl_2$ -Lösung, wird durch $Ca(HO)_2$ gefällt.
9. Filtration. Der abfiltrierte Niederschlag $Ni(HO)_2$ wird getrocknet und geglüht und liefert dann NiO . Verarbeitung desselben siehe Rohmetallararbeit. Die bei den Arbeiten 6 bis 9 fallenden $CaCl_2$ -Laugen finden bei Arbeit 5 wieder Verwendung.

Borchers' und Warlimonts Verfahren ermöglicht eine einfache Verarbeitung sulfidischer *Ni*-Erze, welche gleichzeitig *Co* und *Cu* führen. Es setzt sich aus folgenden Einzelarbeiten zusammen:

1. Sulfatisierendes Rösten in von außen gefeuerten, drehbaren, eisernen Trommeln, denen natürlich die nötige Röstluft zugeführt wird, bei etwa 500°.

Erzeugnisse: SO_2 , welches in bekannter Weise nutzbar gemacht werden kann, und fester Röstrückstand, in welchem das *Cu* und *Co* fast vollständig als Sulfate, das *Ni* teils als NiS , teils als NiO , nur in geringen Mengen als $NiSO_4$ enthalten ist, während das *Fe* größtenteils in Fe_2O_3 übergegangen, zum Teil noch als $FeSO_4$ und $Fe_2(SO_4)_3$ enthalten ist.

2. Mehrtägiges Lagern des Röstproduktes und Umarbeiten, nötigenfalls unter Anfeuchten, an der Luft. Hierbei setzen die vorhandenen Eisensulfate noch unzersetztes Cu_2S zu $CuSO_4$ um.
3. Laugerei mit schwach angesäuertem Wasser.

Erzeugnisse: Lösung von $CuSO_4$ und $CoSO_4$, nur wenig verunreinigt durch $NiSO_4$ und $FeSO_4$, und Laugereirückstand, neben der Gangart des Erzes, dem entstandenen Fe_2O_3 , noch die Hauptmenge des *Ni* enthaltend.

4. Fällung mit Eisen.

Erzeugnisse: Zementkupfer, über dessen Verarbeitung siehe *Cu*, und eine schwach saure Lösung, enthaltend alles *Co* des Erzes und eine geringe Menge *Ni* in Form von Sulfaten.

5. Fällung der bei 4 erfolgten Lösung mittels CaS , welches beim elektrischen Verschmelzen des Konzentrationssteines mit $CaO + C$ als Abfallprodukt erhalten wird.

Erzeugnis: Gemisch von CoS mit wenig NiS wird getrocknet und an Kobaltbetriebe abgegeben. Die hierbei abfallende Lauge kann nach Bedarf zur Trockne verdampft und bei Arbeit 1 zugeschlagen werden.

3. Rohsteinschmelzen des bei Arbeit 3 verbliebenen Laugereirückstandes, nötigenfalls mit *Cu*-freien, *S*-haltigen Zuschlägen. Hierbei können auch andere, im Verlauf des weiteren Betriebes fallende *Ni*-haltige Schlacken und sonstige Abfälle zugeschlagen werden.

Erzeugnisse: Absetzbare Schlacke und Nickelrohstein, dessen weitere Anreicherung unter A, S. 114 bereits beschrieben ist. Über die Verarbeitung auf metallisches Nickel siehe Rohmetall- und Feinnickelarbeit

B) Rohmetallarbeiten.

Für die Wahl des Verfahrens zur Verarbeitung der nach den Anreicherungsarbeiten A gewonnenen Erzeugnisse auf Rohmetall ist maßgebend, ob Konzentrationsstein, Konzentrationspeise oder ein Oxyd vorliegt, ob das Endergebnis

Reinnickel oder eine Nickellegierung sein soll, und endlich, ob billiger Brennstoff oder andere Energiequellen (Wasserkräfte) verfügbar sind.

Die **Röstreduktionsarbeit** kam bisher meist in Frage, da die vorstehend beschriebenen Anreicherungsarbeiten vorwiegend Konzentrationsstein oder Konzentrationssspeise lieferten. Sie setzt sich aus folgenden Einzelarbeiten zusammen:

1. **Totrösten.** Stein oder Speise werden in Flammöfen mit größter Sorgfalt bis auf die Entfernung der letzten Reste *S* oder *As* oxydierend geröstet. Zur Entfernung von *As* ist unter Umständen ein Zusatz von Na_2CO_3 oder Na_2NO_3 oder beider Salze erforderlich.

Apparate: Flammöfen.

Erzeugnisse: SO_2 , As_2O_3 , welche jedoch wegen der geringen Konzentration, in welcher sie in den Röstgasen enthalten sind, nicht nutzbar gemacht werden können, und daher überall, wo diese Arbeitsweise angewandt wird, sehr schädlich auf die Vegetation der Umgebung wirken. Röstrückstand fast vollständig aus NiO bestehend. Falls zur Oxydation der letzten Reste *As* die oben genannten *Na*-Salze angewandt wurden, enthält der Rückstand Na_3AsO_4 , welches durch Wasser ausgelaugt werden kann.

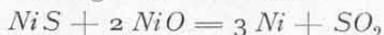
2. **Reduktion.** Für diese Arbeit kommen, außer dem eben unter 1 erwähnten Röstprodukte NiO , auch die aus den Anreicherungsarbeiten A stammenden oxydischen Produkte in Betracht. Die Reduktion kann entweder in einem reduzierenden Rösten oder einem reduzierenden Schmelzen bestehen.

Die Ausführung der Reduktion durch reduzierendes Rösten geschieht in der Weise, daß das in den Vorarbeiten erhaltene NiO mit Mehlkleister zu einer plastischen Masse angerührt, zu Platten ausgewalzt und durch Längs- und Querschnitte in kleine, würfelförmige Briketts zerschnitten wird, welche letztere nach dem Trocknen in Retorten oder Tiegeln in Holzkohlepulver eingebettet und meist durch Regenerativgasfeuerung innerhalb dieser Gefäße auf die Reduktionstemperatur des NiO erhitzt werden. Ein vollständiges Schmelzen wird hierbei nicht beabsichtigt, sondern nur ein Zusammenschweißen des reduzierten Ni zu Würfeln, welche natürlich, gegenüber den in die Reduktionsöfen eingebrachten NiO -Würfeln, geringere Dimensionen aufweisen. Das hierbei gewonnene „Würfelnickel“ wird für verschiedene Zwecke gerade in dieser Form von den Käufern bevorzugt. Es eignet sich so z. B. für Legierungszwecke, ist jedoch zur Verarbeitung auf Nickelwaren wegen des Gehaltes an Carbiden, auch NiO , und wegen der dadurch verursachten Sprödigkeit, nicht brauchbar.

Ein unmittelbares, reduzierendes Verschmelzen des Nickeloxyduls, welches sowohl in Tiegel-, wie in Schachtöfen ausgeführt wird, geschieht meist dann, wenn das oxydische Anreicherungsprodukt noch Metalle enthält, von denen es entweder durch weitere Scheidungsarbeiten (vergl. Feinnickel) getrennt werden soll, oder wenn es größere Mengen anderer Oxyde

(CuO) enthält, mit denen es gemeinschaftlich zu Legierungen reduziert werden soll.

Röstreaktionsschmelzen in Flammöfen oder Konvertern führt bekanntlich, abweichend von der gleichen Arbeitsweise beim Kupfer, nicht zur Metallgewinnung. Die Gründe hierfür sind nach Untersuchungen von R. Hesse in Borchers' Laboratorium folgende: Die Reaktion



tritt zwar bei Temperaturen oberhalb 1400° ein, verläuft jedoch auch bei höheren Temperaturen (sogar oberhalb 1600°) sehr träge, selbst bei Anwendung höherer O -Konzentrationen des Windes. Dagegen verläuft die Reaktion:



schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen mit großer Geschwindigkeit. Dazu kommt, daß Ni sich sowohl mit seinen Sulfiden, wie mit NiO äußerst leicht legiert. Das Reaktionsschmelzen ergibt daher im günstigsten Falle nur eine Legierung von viel NiO mit wenig Ni , sie kann unter den bisher angewandten Arbeitsbedingungen nie zu Metall führen (Metallurgie 1906, **3**, 287 und 375).

Entschwefelndes Verschmelzen von Konzentrationsstein. Borchers' und Lehmers Verfahren besteht in einem Verschmelzen von Konzentrationsstein mit Kalk und Kohle, am zweckmäßigsten innerhalb eines elektrischen Ofens. War der Konzentrationsstein frei von anderen Metallen, so kann man dieses Schmelzverfahren so führen, daß unmittelbar ein geschmolzenes Reinnickel gewonnen wird. Da jedoch die sulfidischen Nickelerze meist noch Edelmetalle enthalten (Pt -Gruppe und Au), so entsteht in diesem Falle natürlich eine Legierung des Ni mit Edelmetallen, welche dann elektrolytisch (siehe Feinnickel) zu scheiden ist. Die bei diesem Schmelzverfahren fallende Schlacke (CaS) kann entweder als sulfierender Zuschlag beim Steinschmelzen, oder auch bei dem unter A erwähnten Verfahren von Borchers und Warlimont als Fällungsmittel für Co - und Ni -Laugen Verwendung finden.

C) Feinnickelarbeiten.

Als Rohstoffe für die Feinnickelarbeiten dienen meist die nach B erhaltenen Nickelsorten. Es können aber auch Konzentrationsstein, ja sogar Erz, als Ausgangsmaterialien dienen.

Feinnickel aus Rohnickel. Das durch reduzierendes Rösten erhaltene Würfelnickel, oder das durch reduzierendes Verschmelzen des Nickeloxyduls erhaltene Nickel ist, wie schon bemerkt, stets noch so C - und NiO -haltig, daß es sich nicht auf Nickelwaren (Blech, Draht und dergl.) verarbeiten läßt.

Raffinierendes Schmelzen. Die Entfernung des C bietet keine Schwierigkeiten, sie tritt schon beim Einschmelzen des Roh- Ni ein; aber die letzten Reste NiO sind durch C nicht zu entfernen. Dies gelang zuerst nach Fleitmann durch Zuschmelzen von Mg , als äußerst energischem Reduktionsmittel; dann nach Basse & Selve dadurch, daß man dem NiO

schon vor dem reduzierenden Rösten bis zu 3 % MnO_2 beimischte. Letzteres wurde mit dem NiO reduziert und wirkte nun beim Einschmelzen des Würfelnickels in (C -freien) Tiegeln reduzierend auf vorhandenes NiO , und natürlich die Bildung von NiO während des Umschmelzens durch den Luftsauerstoff verhindernd.

Elektrolyse wird angewandt, wenn edelmetallhaltiges Ni vorliegt. Bei der Lösungstension des Ni gegenüber H ist, abweichend von der elektrolytischen Cu -Raffination, die Konzentration von H -Ion in dem Elektrolyten nach Möglichkeit zu verringern. Dies geschieht entweder durch Einschränkung des Gehaltes an freien Säuren mit hohen Dissoziationskonstanten (HCl , H_2SO_4), oder durch Verwendung von Säuren mit niedrigen Dissoziationskonstanten (H_3BO_3 , H_3PO_4 und organischen Säuren). Ungünstigen Konzentrationsveränderungen im Elektrolyten ist durch Bewegung der Kathoden und Erwärmen vorzubeugen. Bei Erfüllung dieser Hauptforderungen bietet die elektrolytische Nickelscheidung keine nennenswerten Schwierigkeiten. In ihrer Gesamtheit sind die Betriebsbedingungen folgende:

Elektrolysierbottiche: Holz mit Bleiauskleidung.

Anoden: In Platten vergossenes, edelmetallhaltiges Ni mit bis zu 3 % S .

Kathoden: Fein- Ni .

Elektrolyt: $NiSO_4$ - oder $NiCl_2$ -Lösung; erstere vorzuziehen. Konzentration 30 bis 100 g Ni , nicht unter 0,1, höchstens 2,5 g freier Säure im Liter.

Temperatur: 50° bis 90° C.

Stromdichte: 50 bis 300 A/qm.

Spannung: 1 bis 1,3 Volt bei 150, bezw. 200 A/qm.

Vorgänge während der Elektrolyse: Unter vorstehenden Bedingungen ist es möglich, selbst aus einem bis 0,5 % Cu haltigen Roh- Ni ein hinreichend Cu -armes (0,1 bis 0,2 % Cu) Feinnickel zu erzeugen. Wichtig ist ein ausreichender Gehalt von S , damit das vorhandene Cu nicht nur zu Cu_2S , sondern auch dieses noch bei vorhandenen Fe -Resten zu Verbindungen von Cu_2S mit FeS vereinigt ist. Diese werden bei der Elektrolyse um so langsamer angegriffen, je niedriger man die Stromdichte an der Anode halten kann, d. h. je mehr man die Anodenfläche gegenüber der Kathodenfläche vergrößern kann. Bei dem Entwurf von Ni -Elektrolysierapparaten ist daher auf große Anoden gegenüber kleinen Kathoden Bedacht zu nehmen.

Feinnickel aus Konzentrationsstein. Der bei der Anreicherung sulfidischer Erze als Endprodukt erhaltene Stein wird auf Gehalte bis 76 % Ni gebracht. Er hat dann noch 23 bis 24 % S , bis zu 0,4 % Fe , 0,1 bis 0,2 % Cu , auch noch ganz geringe Mengen SiO_2 , wohl von eingeschlossener oder gelöster Schlacke herrührend. Nach den erwähnten Untersuchungen von Bornemann liegt hier, abweichend von dem Konzentrationsstein des Kupferhüttenbetriebes, kein reines Sulfid oder Sulfür vor, sondern eine Lösung von Ni und Ni_3S_2 .

Dieser Stein besitzt schon viele metallische Eigenschaften und eignet sich, nach Vorschlägen und Untersuchungen von Borchers und Günther, vorzüglich zur

Direkten elektrolytischen Verarbeitung. Die durch Günther näher festgelegten Betriebsbedingungen sind zum Teil dieselben, wie die der Elektrolyse von Rohnickel. Soweit sie davon abweichen, sind sie in folgendem zusammengestellt:

Anoden: In Platten vergossener Konzentrationsstein.

Stromdichte: 250 bis 275 A/qm.

Spannung: 3 Volt.

Vorgänge während der Elektrolyse: Von den Bestandteilen des Steines tritt von der Anode aus in erster Linie *Ni* in Lösung, unter Zurücklassung freien *S*, welcher als zusammenhängende, aber poröse Kruste auf den Anodenplatten bis zu fast vollständiger Abnutzung derselben zurückbleibt und die Elektrolyse in kaum merkbarer Weise hindert. In dieser, außer etwa 80 % freiem *S* enthaltenden Kruste finden sich noch etwa 20 % eines Gemisches von Sulfiden des *Cu*, *Fe* und *Ni* eingebettet. Während jedoch der angewandte Stein weniger als 0,2 % *Cu* enthielt, hatte das in den Schwefel eingebettete Sulfidgemisch einen Gehalt von über 12 % *Cu*, dagegen nur 51 % *Ni* und 3,5 % *Si* + *C*. Hieraus und aus dem geringen *Cu*-Gehalt des an der Kathode gefällten *Ni* folgt, daß *Cu* an *S* gebunden und als solches wieder in Verbindung mit Sulfiden des *Fe* und *Ni* zum größten Teil an der Anode zurückbleibt, eine Erfahrung, welche auch durch die Ergebnisse der Elektrolyse *S*-haltigen Rohnickels bestätigt wird.

Elektrisches Verschmelzen von Nickelkonzentrationsstein mit Kalk und Kohle liefert, wie schon oben unter B erwähnt, unmittelbar Feinnickel, wenn der Konzentrationsstein neben *S* außer *Ni* keine fremden Metalle enthält.

Feinnickel, direkt aus Erzen.

Ausziehen des *Ni* mit Hilfe von *CO*, Mond's Verfahren. Dasselbe beruht auf der Eigenschaft des *Ni*, mit *CO* eine leicht verdampfbare Verbindung, Nickelcarbonyl $Ni(CO)_4$, zu bilden. Das Verfahren ist nur anwendbar für Erze oder Röstprodukte daraus, welche das *Ni* in Form von freiem Oxyde enthalten. Die Verarbeitung ist folgende:

1. Reduzierendes Rösten mit *H*-haltigen Gasen in Retorten bei 300 ° C. Das *NiO* geht hierbei in poröses *Ni* über. Die Aufrechterhaltung einer möglichst niedrigen Reduktionstemperatur ist wichtig für die Erhaltung einer möglichst großen Oberfläche des reduzierten *Ni*.
2. Überleiten von *CO*-haltigen Gasen bei 100 ° unter 15 Atm. Druck. Daß gerade 100 ° gewählt worden sind, ist leicht erklärlich, weil sich diese Temperatur durch Wasserdampf leicht konstant halten läßt.

Bezüglich des Druckes hat Dewar gefunden, daß $Ni(CO)_4$ beständig sei bei

| | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-----|-----|------|
| 50 ⁰ | unter | einem | Druck | von | 2 | Atm. |
| 100 ⁰ | " | " | " | " | 15 | " |
| 180 ⁰ | " | " | " | " | 30 | " |
| 250 ⁰ | " | " | " | " | 100 | " |

3. Abscheidung des Ni aus dem $Ni(CO)_4$ beruht auf der leichten Umkehrbarkeit der Reaktion:



Der aus den Druckgefäßen entweichende $Ni(CO)_4$ -Dampf kann entweder direkt oder nach vorgängiger Verflüssigung durch Abkühlung und Reinigung von mechanischen Beimengungen unter Entlastung von dem bei der Herstellung angewandten Drucke durch Erhitzen auf über 200⁰ C. bei gewöhnlichem Atmosphären-Druck wieder in Ni und CO zerlegt werden. Letztere wird dann wieder in den Betrieb zurückgeführt.

Eigenschaften des Nickels.

Spezifisches Gewicht: 9.

Farbe: hellgrau, stark glänzend.

Festigkeitseigenschaften: besitzt einen hohen Grad von Dehnbarkeit und Festigkeit, so daß es sich zu Blech und Draht auswalzen läßt.

Gefüge des gegossenen Ni , ähnlich dem des Ferrit (siehe Eisen), des gewalzten Ni , sehr feinkörnig.

Schmelzpunkt: 1451⁰.

Wärme- und Elektrizitätsleitfähigkeit: etwa 0,2 des Ag .

Legierbar mit den meisten Metallen. Für Vorkommen, Gewinnung und Verwendung wichtig sind die Legierungen des Ni mit Cu : Münzmetall; mit Cu und Zn : Argentan und Neusilber; mit Fe : Nickelstahl. Bei der Ni -Gewinnung ist besonders die Legierbarkeit mit seinen eigenen Sulfiden, Arseniden und mit NiO zu berücksichtigen.

Chemisches Verhalten: Gegen O sowohl bei gewöhnlicher wie bei den mittleren Temperaturen ziemlich widerstandsfähig. Abbrand beim Schmieden und Walzen gering. Lösungstension in Säuren und Salzen größer als H (+ 0,223 Volt gegen H). Löst sich also noch ziemlich langsam in HCl und H_2SO_4 , schneller in HNO_3 , unter normalen Verhältnissen als zweiwertiges Kation. Im Schmelzfluß ist die Lösungstension am größten in Arseniden, dann in Sulfiden; in Arseniden größer, in Sulfiden geringer als die des Cu .

EISEN.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Gediegen, als Urbestandteil der Erdkruste sehr selten, Meteoreisen wird stellenweise in großen Klumpen gefunden (bis 25 000 kg schwer).

Als Oxyd und Hydrooxyd in folgenden Erzen:

| | | |
|---|---|---------------------------------------|
| Eisenglanz | } | Fe_2O_3 (70 % <i>Fe</i>). |
| Roteisenstein | | |
| Roter Glaskopf | | |
| Magnetit, Magneteisen, $FeO \cdot Fe_2O_3$ (72,4 % <i>Fe</i>). | | |
| Brauneisenerz | } | $Fe_2O_2 (HO)_2$ bis $Fe_2O (HO_4)$. |
| Raseneisenerz, Minette | | |
| Brauner Glaskopf | | |

Als Sulfid in:

| | | |
|----------------------|---|-----------|
| Schwefelkies, Pyrit | } | FeS_2 . |
| Wasserkies, Markasit | | |

Magnetkies, FeS mit wenig FeS_2 , meist *Ni*-haltig.

Verbunden und gemischt als FeS mit FeS_2 mit zahlreichen anderen Sulfiden.

Die Sulfide kommen nicht unmittelbar, sondern nach vorgängiger Verwendung zur H_2SO_4 -Fabrikation als Rohstoffe in Frage; sie sind dann bis auf geringe Mengen unzersetzter Sulfide zu Oxyden abgeröstet (Kiesabbrände, siehe unten).

Salze:

Spatenstein, Eisenspat, Siderit $FeCO_3$ (48,27 % *Fe*), meist $MnCO_3$ und $CaCO_3$, auch Tone mitführend.

Blaueisenerz, Vivianit $Fe_3(PO_4)_2$ seltener frei als in Begleitung anderer Erze (Raseneisenerz).

Sonstige Rohstoffe:

Metall: Abfälle von der mechanischen Verarbeitung des Eisens und Altmittel.

Oxyde: Kiesabbrände, Röstrückstände der sulfidischen Erze. Hammer Schlag, Oxydkrusten von der mechanischen Verarbeitung des Eisens.

Salze: Basische Silikate und Phosphate, Schlacken von den Frisch-(Reineisen-) Arbeiten.

A) Anreicherungs- und sonstige Vorbereitungsarbeiten.

Zur **Anreicherung durch Aufbereitungsarbeiten** wird von der

Magnetischen Aufbereitung in größerem Umfange bei Magnetit führenden Erzen Anwendung gemacht; auch Roteisenstein führende Erze werden nach vorgängigem Rösten (Überführung in Fe_3O_4) elektromagnetisch aufbereitet.

Das Brikettieren pulverförmiger Erze und sonstiger Rohstoffe findet in neuerer Zeit größere Beachtung. Die für den Hochofenbetrieb an gute Erzbrikettes

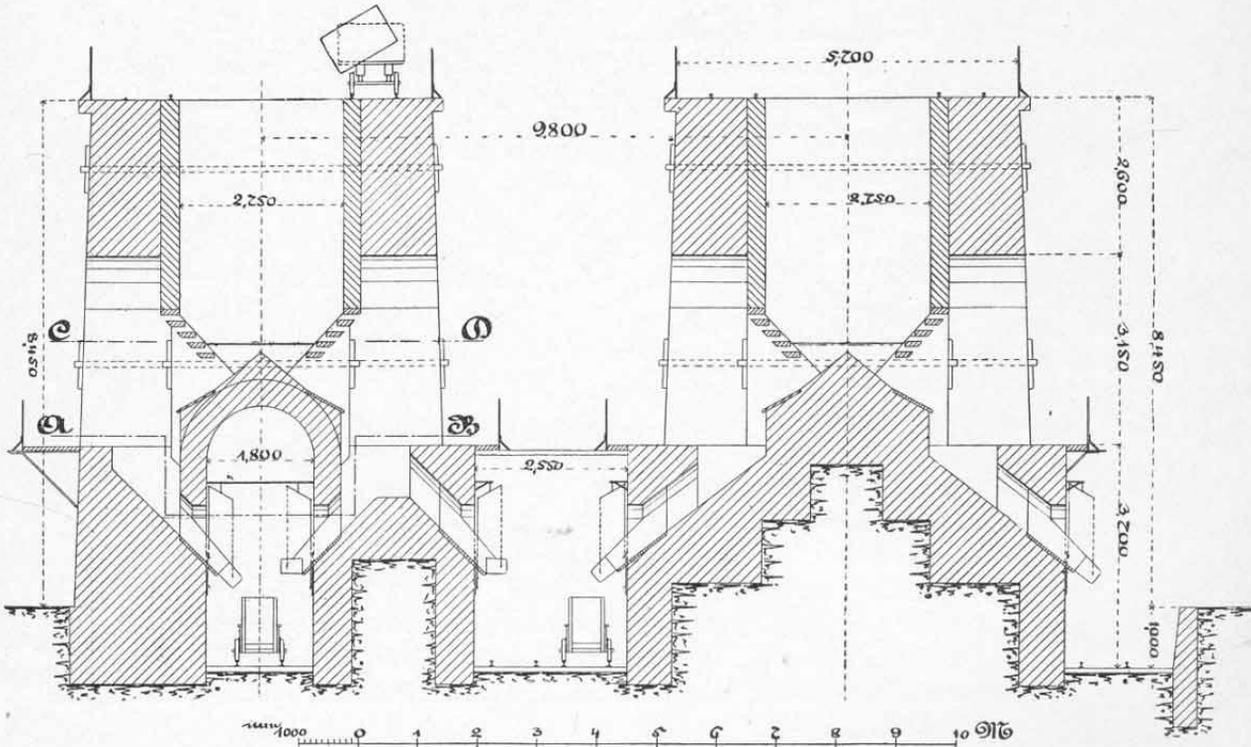


Fig. 165. Röstofen für Spateisenstein. — Maßstab 1:125.

zu stellenden Anforderungen sind aber immer noch nicht erfüllt.

Chemische Vorbereitung.

Dissociierendes meist verbunden mit oxydierendem Rösten wird ausgeführt zur Entwässerung von hydratischen Erzen (Brauneisenstein), Oxydation und Auflockerung von Magnetiten, Zerlegung und Oxydation von Carbonaten (Spateisenstein), Verarbeitung von Pyriten auf Schwefelsäure.

Die Apparatur für diese Arbeiten besteht in einfachen Schachtofen, sogen. Brennöfen, welche meist mit natürlichem Zuge arbeiten. Sie werden gebaut zur gleichzeitigen Aufnahme von Beschickung und festem Brennstoff, mit Gasheizung oder als Schacht-Flammöfen mit seitlich um den Schacht

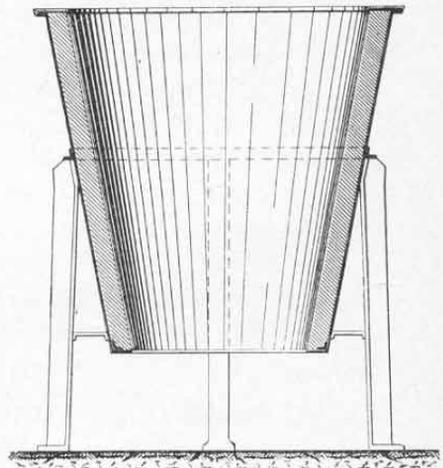


Fig. 166. Alter Siegener Röstofen.

angeordneten Feuerungen. Die Zustellung erfolgt meist durch eine sattelförmige Sohle zur Erleichterung des Austragens der festbleibenden Beschickung durch seitliche Öffnungen. Die speziell zum Abrösten von Pyriten dienende Apparatur ist unter „Kupfer“ besprochen.

B) Roheisen.

Reduzierendes Rösten zur Erzeugung eines nicht geschmolzenen metallischen Produktes, des sogen. Eisenschwammes, welcher erst bei den Reinigungsarbeiten zum Schmelzen gebracht werden sollte, ist verschiedentlich versuchsweise ohne dauernden praktischen Erfolg oder für besondere Zwecke, in denen man das Eisen in dieser Form nötig zu haben glaubte, ausgeführt worden.

Das reduzierende Verschmelzen der Eisenerze ist in der eigentlichen Eisenindustrie heute das einzige Verfahren der Roheisenerzeugung.

Als **Reduktionsmittel** dient *C* in Form von Holzkohle nur selten, meist in Form von Koks, außerdem das im Schmelzofen selbst entstehende *CO*.

Die **sonstigen Zuschläge** werden nicht nur durch die zu entfernenden Gangarten, sondern auch durch den Zweck bestimmt, welchem das zu erschmelzende Roheisen dienen soll, und durch die sich daraus an das Roheisen ergebenden Anforderungen. So dient zur Verschlackung von *SiO₂* und der vielfach als Gangart vorhandenen Tone *CaO* in Form von Kalkstein *CaCO₃* als Zuschlag, dessen Menge wieder dadurch bestimmt wird, ob das Roheisen wenig oder viel *Si* enthalten soll. Für ein *Si*-reiches Roheisen ist ein basischeres Silikat, auch eine *Al₂O₃*-reichere Schlacke als für ein *Si*-armes Roheisen zu berechnen. Zur Verschlackung des *S* aus *S*-haltigen Rohstoffen ist die Schlacke durch *CaO* möglichst basisch zu halten. Auch ein Zuschlag von *Mn*-haltigem Erz kann in diesem Falle von Nutzen sein.

Zur Wärme-Erzeugung dient meist Koks, selten Holzkohle. In vereinzelten Fällen, in denen Koks sehr teuer ist, aber in der Nähe der Erzlagerstätten billige Wasserkräfte vorhanden sind, zieht man heute elektrische Wärme-Erzeugung in Erwägung.

Den zur Wärme-Erzeugung aus *C* erforderlichen Wind wendet man vorgewärmt auf 750 bis 900⁰ und in Pressungen bis 1 Atm. an.

Apparatur.

Hochofen, ein bis 30 m hoher Schachtofen, dessen von Säulen getragener, aus Mauerwerk mit Eisenbändern oder Eisenpanzerung aufgeführter Schacht an der weitesten Stelle einen lichten Durchmesser bis zu 8 m besitzt, sich bis zur Gicht aber wieder auf zwei Drittel dieses Durchmessers zusammenzieht. Die Eisenhochöfen sind meist als Tiegelöfen zugestellt. Das den Schmelzherd enthaltende Gestell hat eine lichte Weite von höchstens 4 m bei 3,5 m Maximalhöhe. Dasselbe enthält die Wind-, die Schlackenformen und den Stich. Man rechnet eine

Windform auf 1 m Gestellumfang, so daß man bei 4 m Durchmesser auf elf bis zwölf Formen kommt. Die Formen sind kühlbare Bronze-

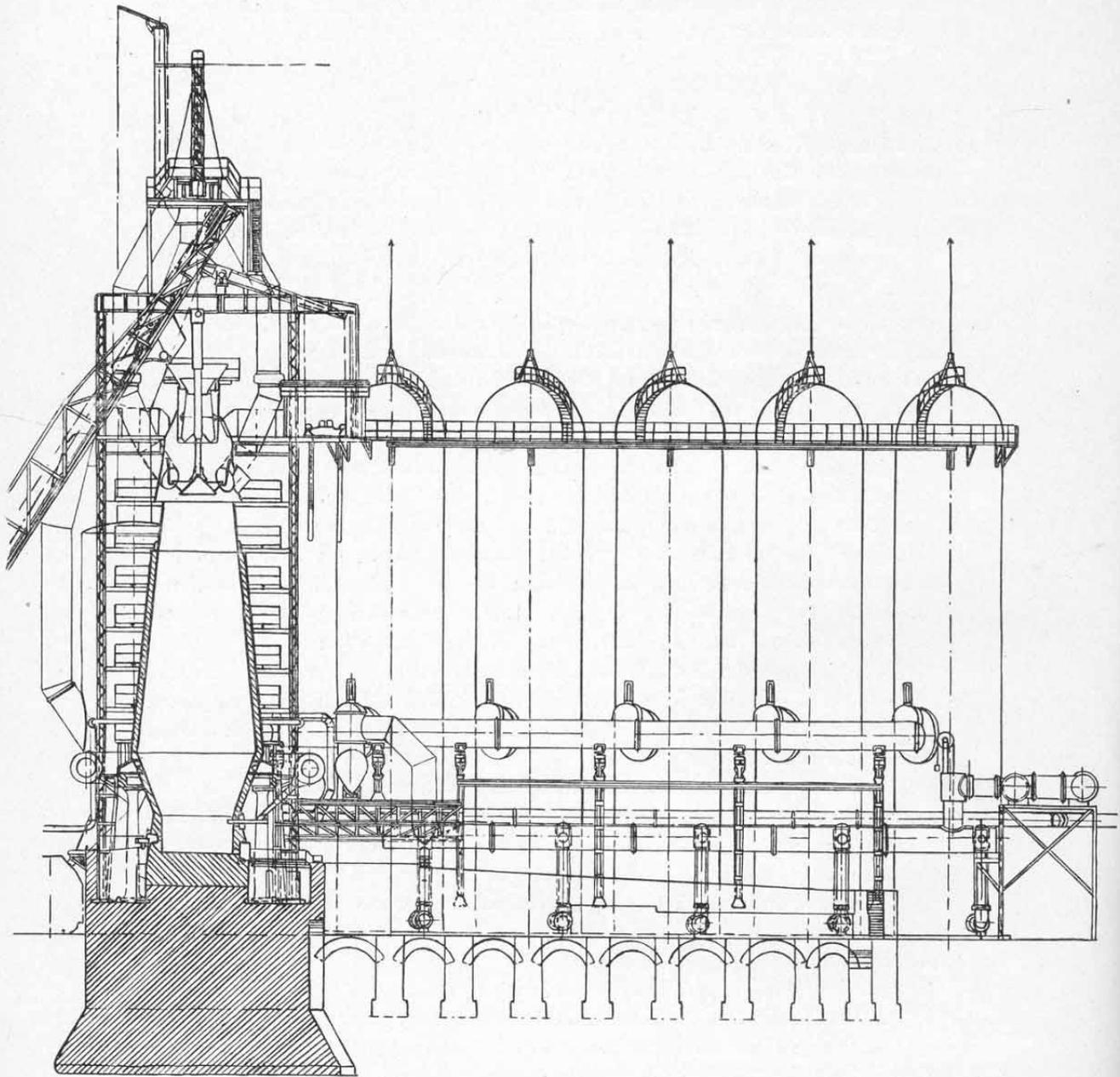


Fig. 167. Hochofen mit Winderhitzern der Friedrich-Alfred-Hütte in Rheinhausen (A.-G. Fried. Krupp, Essen). — Maßstab 1:400.

oder Kupferhohlkörper. Die auf das Gestell sich aufsetzende Rast, welche sich bis auf die größte Schachtweite nach oben erweitert, erstreckt sich bis auf zwei Fünftel der gesamten Ofenhöhe, von der

Herdsohle ab gerechnet, in den Schacht hinein. Auch Rast und Gestell werden durch Berieselung mit Wasser gekühlt. Kühlwasserverbrauch großer Öfen etwa 2 cbm per Minute.

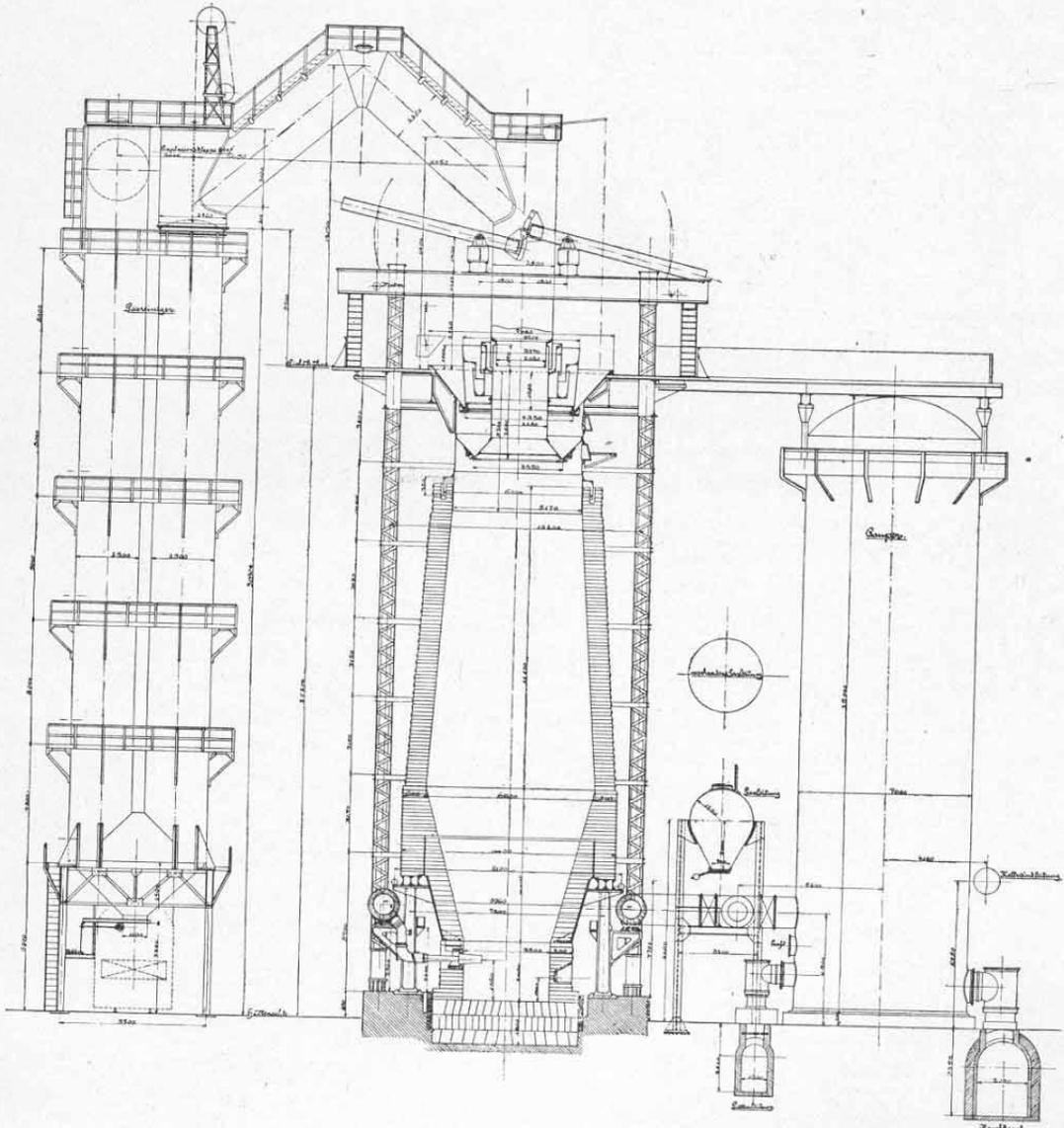


Fig. 168. Hochofen mit Gasreiner und Winderhitzer. — Maßstab 1:300.

Die Eisenhochöfen arbeiten mit geschlossener Gicht, da die CO -reichen „Gichtgase“ für Wärme- und Kräfteerzeugung noch nutzbar gemacht werden. Der Gasfang setzt sich meist als weites Eisenblechrohr zentral durch Gichtverschluß und Beschickungstrichter. In einigen Ofenkonstruktionen führt man das Gas auch seitlich von den Gichtverschlüssen ab.

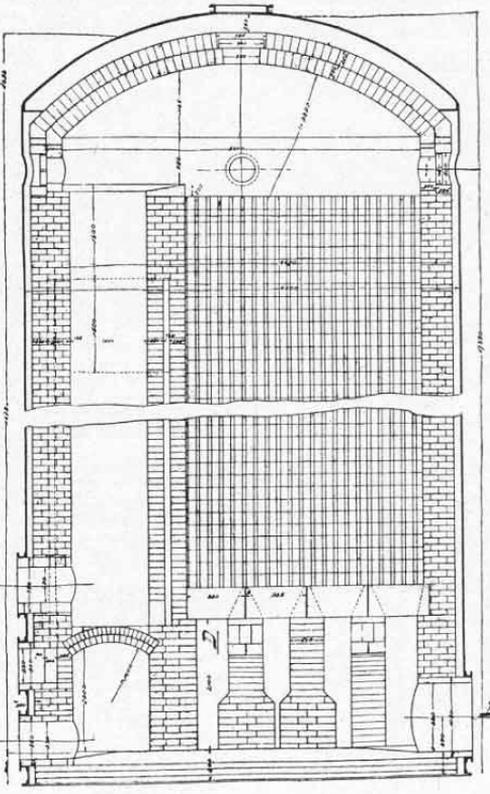


Fig. 169.

Fig. 170

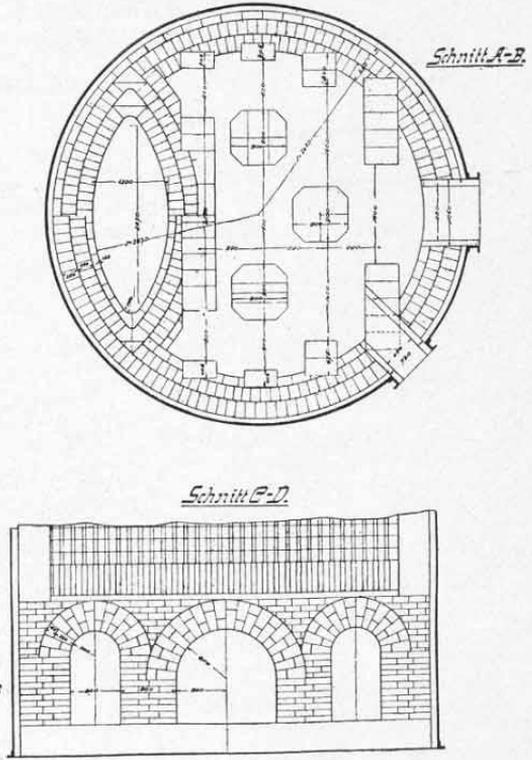


Fig. 171.

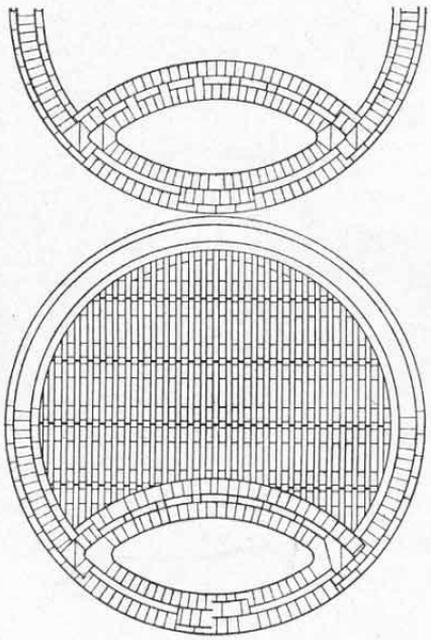


Fig. 172.

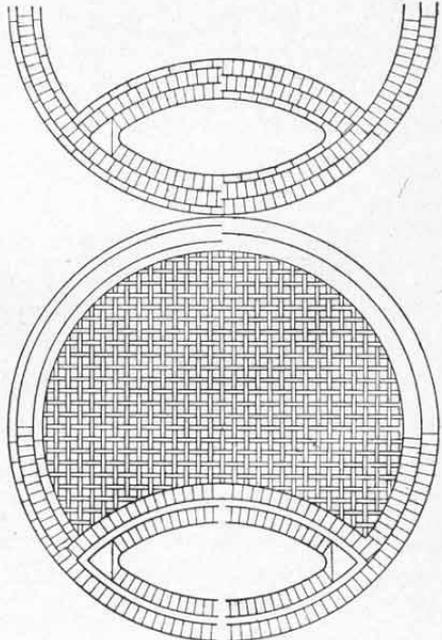


Fig. 173.

Winderhitzer, heute meist Regenerativöfen von annähernd gleichen Dimensionen wie die Hochöfen selbst, bilden durch die ganze Art ihres Betriebes mit den Hochöfen ein von diesen unzertrennbares Ganzes. Das Regenerativ-(Backofen-) System bedingt die Aufstellung von mindestens drei Winderhitzern; der Sicherheit wegen werden jedoch fast immer vier Winderhitzer für jeden Hochofen aufgestellt. Innerhalb des zylindrischen Regenerators von Cowper befindet sich ein freier Schacht, in welchem das zur Heizung bestimmte Hochofengichtgas unten eintritt und durch Luft verbrannt wird, welche in Kanälen der Wandungen dieses Schachtes vor ihrem Zusammentreffen mit den Gichtgasen vorgewärmt wird. Der übrige Raum des Regenerators ist mit Formsteinen gefüllt, deren Aussparungen sich zu zahlreichen kleinen Kanälen zusammenfügen. Er bildet den eigentlichen Wärmespeicher. Die Verbrennungsgase, durch diese Steinfüllung in ebenso zahlreiche Gasströme verteilt, werden in diesem Teile des Schachtes nach abwärts geführt und von dem am Boden vorgesehenen Sammelraume abgeleitet. Nach hinreichender Vorwärmung dieses Wärmespeichers schaltet man Gas- und Verbrennungsluft in einen Nachbar-Regenerator und schickt den für den Hochofenbetrieb bestimmten Wind in der dem ausgeschalteten Heizgasstrom entgegengesetzten Richtung durch den heißen Regenerator. Er sammelt sich oberhalb der Steinfüllung stark angewärmt wieder und fällt in dem Verbrennungsschachte bis zum Austrittsrohre der Hauptwindleitung. Da der Wind auf 750 bis 900⁰ vorgewärmt wird, sind die eisernen Windleitungen natürlich mit schlecht leitender Steinauskleidung versehen. Selbst die von der Hauptleitung nach den einzelnen Formen des Hochofens führenden Düsenstöcke kleidet man noch aus oder stellt sie aus hohlwandigen Röhren her, in denen Luft als Wärmeschutzmasse steht.

Vorgänge im Hochofen. Die Veränderungen, welche die durch die Gicht dem Hochofen zugeführte feste Beschickung bei ihrem Niedergange erleidet, sind innerhalb der wichtigeren Temperaturgrenzen folgende: Bei Öfen von 25 bis 30 m Höhe zwischen Gicht und Herdsohle liegen die Temperaturen am höchsten Punkte bei 150 bis 300⁰, in der Schmelzzone (Formebene) bei höchstens 1500⁰.

150 bis 400⁰:

Trocknen der Beschickung. Zerfall von Hydraten. Beginn von Reduktionsvorgängen.

400 bis 1000⁰:

Nach Untersuchungen Boudouards über das Gleichgewicht der Reaktion



nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Richtung \rightarrow von etwa 400 bis 700⁰ zu, von da ab zeigt sich wachsende Neigung zum Ver-

lauf nach \leftarrow . Hier nimmt die Wirkung des CO als Reduktionsmittel schnell ab. In Bezug auf die Konzentration der Reaktionsgase ist ermittelt worden, daß auch bei der günstigsten Reaktionstemperatur (700°) für CO das Verhältnis von $CO:CO_2$ nicht kleiner als 1:1 werden darf. Bei einer solchen CO_2 -Konzentration kommt die Reduktionswirkung des CO auch bei 700° fast zum Stillstande.

In dieser Zone wird also die Hauptmenge der Eisenoxyde Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO durch CO reduziert, dazu kommt bei etwa 800° die Dissociation der Karbonate $CaCO_3$, $FeCO_3$ und $MnCO_3$ in CaO , FeO , MnO und CO_2 (Erhöhung der CO_2 -Konzentration);

von 1000° aufwärts:

Lösen von C beginnt schon im festen Fe . Abgesehen von sonstigen Einflüssen (Si , Mn) steht fest, daß die Löslichkeit des C im Fe mit steigender Temperatur zunimmt (vergl. auch S. 135);

von 1300° aufwärts:

jetzt wirkt fast nur noch fester C als Reduktionsmittel, besonders für FeO , MnO , SiO_2 , Phosphate und Silikate; auch FeS setzt sich mit CaO und C zu Fe und CaS um.

Der in entgegengesetzter Richtung durch den Ofen gehende Wind verliert natürlich durch Verbrennung des C schnell seinen O . Je höher vorgewärmt Wind und Koks zusammentreffen, desto vollkommener die größtenteils über CO_2 verlaufende CO -Bildung ($C + O_2 = CO_2$ und $CO_2 + C = 2CO$). Das gebildete CO wird, wie aus obigen Gleichungen hervorgeht, mehrfach in CO_2 übergehen und in CO zurückverwandelt werden. An der Gicht tritt schließlich ein Gasgemisch aus mit 22 bis 28 % CO , 16 bis 8 % CO_2 , 63 bis 57 % N , und einigen Prozenten von Kohlenwasserstoffen und freiem H .

Bei den heutigen Abmessungen der Hochöfen kommen die Tagesleistungen (24 Stunden) bis auf 500 Tonnen Roheisen. Das

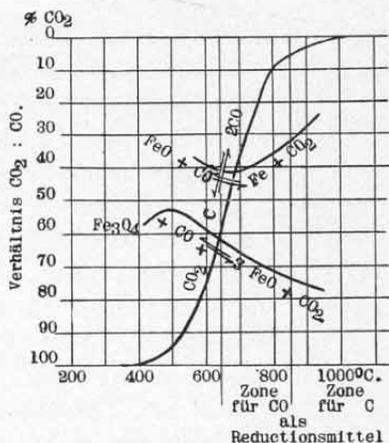


Fig. 174.

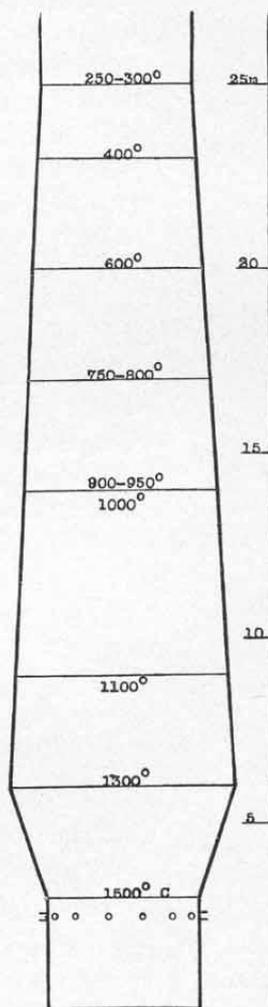


Fig. 175.

Gewicht einer einzigen Erzgicht (Erz und verschlackende Zuschläge) kommt bis auf 15 Tonnen, wozu dann noch eine Brennstoffgicht von 3 bis 7 Tonnen zu rechnen ist. Die Durchsatzzeit einer Gicht schwankt zwischen 18 und 36 Stunden. Abgesehen von den Gehalten des Erzes und der Güte der sonstigen Bestandteile der Beschickung ist die Ofenleistung ganz besonders von den Anforderungen an das zu ersmelzende Rohmetall abhängig. Ein Ofen, welcher 100 Tonnen weißes Roheisen leistet, kann in der gleichen Zeit höchstens 80 Tonnen graues Roheisen liefern, von anderen Eisensorten, z. B. hoch *Mn*-haltigem oder hoch *Si*-haltigem Metall, noch weniger. Auch in bezug auf den Brennstoffverbrauch stellt sich die Erzeugung weißen Roheisens am günstigsten. Man rechnet auf 100 Tonnen Eisen 100 bis 110 Tonnen Koks. Für andere Eisensorten steigt der Koksverbrauch. Über das Wesen und die Verwertung der

Erzeugnisse des Hochofens noch folgendes:

1. Roheisen, eine Legierung des *Fe* mit Verbindungen des *Fe* und *Mn* mit *C*, *Si*, *P*, *S*, *O*, aus welcher beim Erstarren einzelne Bestandteile, z. B. *C* in Form von Graphit oder amorpher Kohle, Carbide, Silicide u. s. w., zur Ausscheidung gekommen sein können. Gesamt-*C*-Gehalt höher als 2 0/0, meist unter 5 0/0.

Die Natur der Erze, die sonstigen Arbeitsbedingungen, welche am Platze der Verhüttung vorliegen, und die von den Verbrauchern des Roheisens an dieses gestellten Anforderungen, haben zur Erzeugung einer ziemlich großen Zahl von Roheisen-Handelsmarken geführt, deren Eigenschaften, wie bei den meisten reineren Eisensorten, in erster Linie durch die Menge und die Art der Bindung des darin enthaltenen *C* bedingt sind. Letztere werden ja zwar wieder von anderen Bestandteilen, besonders *Si* und *Mn*, beeinflusst, eine kurze Betrachtung der Beziehungen zwischen *Fe* und *C* wird uns aber doch den besten Aufschluß über das Wesen der verschiedenen Erzeugnisse der Eisenindustrie liefern.

Gehen wir von einer vollkommen flüssigen Schmelze aus, so wissen wir durch die interessanten Arbeiten von Roberts-Austen, Wüst und Goerens, daß bis zu einem gewissen *C*-Gehalt (6,66 0/0) aller *C* als Fe_3C gebunden sein kann. Höhere *C*-Gehalte kommen in der Praxis kaum in Frage, bei geringeren *C*-Gehalten kann in der Schmelze eine Lösung dieses Carbides, des sogen. Cementites, in *Fe* vorliegen. Sinkt die Temperatur, so kann bei hohen Gehalten an Fe_3C schon vor der Erstarrung der Gesamtschmelze eine Zerlegung des Fe_3C in $3 Fe + C$ stattfinden.

Unmittelbar nach der Zerlegung findet sich somit *C*, und zwar als Graphit eingebettet in reinem *Fe*, welches letzteres, da sein Schmelzpunkt nahe bei 1500 ° liegt, innerhalb noch flüssiger Schmelze erstarren und den natürlich ebenfalls festen Graphit umhüllen kann. Solange

letzterer diese spezifisch schwere Schale hat, bleibt er in der Schmelze gleichmäßig verteilt. Bei nicht zu langsamer Abkühlung erhält man daher ein gleichmäßig, mit groben Graphitkristallen durchsetztes Roheisen. Wo die Temperatur aber längere Zeit auf größeren Höhen erhalten wird, sättigt sich die Fe -Kruste wieder mit C , wird wieder flüssig und entläßt nun den Graphit, der an die Oberfläche steigt (Garschaum). Die Schmelze, in der diese Vorgänge sich abspielen, erstarrt bei weiterer Abkühlung schließlich mit einem Gehalt von etwa 4,2 % chemisch an Fe gebundenen C bei 1130°.

Aus Roheisen mit weniger als 4,2 % C und mehr als 2 % C scheiden sich beim Abkühlen aus der Schmelze zuerst Kristalle aus, welche als feste Lösungen verschiedener Konzentrationen von Fe_3C in Fe anzusehen sind (Mischkristalle). Die gesättigte Lösung, also die C -reichsten „Mischkristalle“, enthalten 2 % C ; sie entsprechen somit einer festen Lösung von etwa $2 Fe_3C + 15 Fe$.

Die Mutterlauge, d. h. die Schmelze, aus welcher diese Kristalle ausscheiden, reichert sich dadurch so lange an Fe_3C an, bis der oben schon erwähnte C -Gehalt von 4,2 % erreicht ist. Nun erstarrt die ganze noch vorhandene Schmelze bei 1130°.

Bei der Konzentration von 4,2 % C liegt ein Eutektikum vor zwischen den „gesättigten Mischkristallen“, $2 Fe_3C + 15 Fe$ (2 % C), und „Cementit“ Fe_3C (6,66 % C), welches einer Zusammensetzung von ziemlich genau $Fe_3C + Fe_2$ entspricht. Wie Wüst und Charpy unabhängig voneinander im Jahre 1905 nachgewiesen haben, erstarrt dieses Eutektikum unter allen Umständen, welche Stoffe darin auch zur Abscheidung gekommen sein mögen, bei 1130°.

Unter den, der Linie aB (Fig. 176) entsprechenden Bedingungen finden wir also eine erstarrte Masse von freien Mischkristallen, eingebettet in Eutektikum; beim Punkte B nur Eutektikum, auf der Linie BC Graphit und Cementit in Eutektikum.

In jedem Roheisen mit mehr als 2 % C finden nun nach dem Erstarren Zersetzungen des Fe_3C in $3 Fe$ und C (Graphit oder amorphe Kohle, Temperkohle) statt, wenn Fe_3C als solches aus der Lösung bereits auskristallisiert war oder zu kristallisieren Gelegenheit findet. Stoffe, welche diesen Austritt aus der flüssigen oder festen Lösung beschleunigen (z. B. Si , Al ?), begünstigen natürlich auch die Zersetzung $Fe_3C = 3 Fe + C$; Stoffe, welche das Lösungsvermögen des Fe für Fe_3C erhöhen (z. B. Mn), tragen natürlich zur Haltbarkeit des Fe_3C , also auch zur Verringerung der Graphitausscheidung, bei. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, stellt sich uns die Natur der beiden Hauptarten des Roheisens in folgendem Lichte dar:

Das weiße Roheisen ist als eine unterkühlte Lösung, also als ein labiles System zwischen Fe_3C und Fe , aufzufassen, in welchem es

zu der Reaktion $Fe_3C = 3Fe + C$ noch nicht hat kommen können. Das erkaltete weiße Roheisen besteht aus Cementit und Perlit (siehe unten, S. 137), bei schnellsr Abkühlung auch Mischkristalle verschiedener $Fe_3C:Fe_n$ -Konzentrationen aufweisend.

Erhitzt man solches Eisen längere Zeit auf eine Temperatur von etwa 1000° , so kristallisiert zuerst Fe_3C aus den Lösungen aus, welches nun auch schnell zerfällt, den frei werdenden C aber nicht als Graphit, sondern als amorphe, leicht oxydable, sogen. Temperkohle zurücklassend (Tempern). Fig. 180, S. 137.

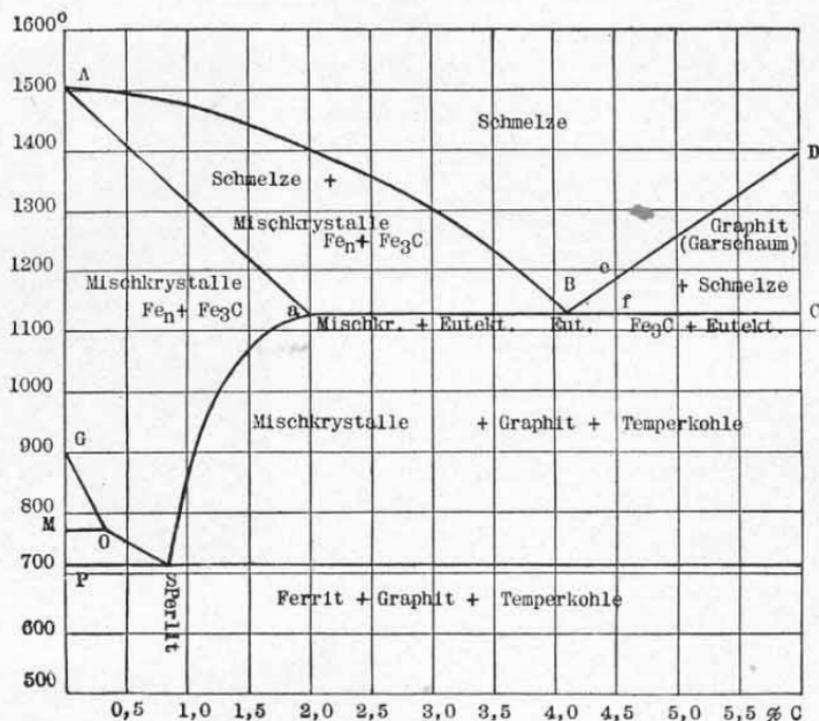


Fig. 176.

Das graue Roheisen ist das stabilere System $Fe - Fe_3C - C$. Es haben die den verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen entsprechenden Gleichgewichtszustände Gelegenheit gefunden, sich mehr oder weniger vollständig einzustellen, d. h. es hat während des Abkühlens Fe_3C Zeit zum Auskristallisieren und Dissociieren in $3Fe$ und C , nun aber in Form von Graphit, gefunden, wobei natürlich nicht ausgeschlossen geblieben ist, daß in der Nähe von 1000° auch noch amorpher Kohlenstoff (Temperkohle) ausgeschieden ist (Fig. 179). Wie schon oben angedeutet wurde, kann die C-Ausscheidung auch durch Si , dessen Gehalt für verschiedene Zwecke sehr hoch erschmolzen wird (1 bis 2,5, vereinzelt auch bis 5 % steigend), selbst bei geringeren C-Gehalten, erhöht worden sein.

Während das graue Roheisen für Gießereizwecke und zur Herstellung schmiedbaren Eisens Verwendung findet, wird das weiße

Roheisen vorwiegend für die Herstellung schmiedbaren Eisens benutzt. Man unterscheidet hiernach noch Gießerei-, Bessemerroheisen (*Si*-reich, *P*-arm), Puddel-, Thomasroheisen (*Mn*- und *P*-reich), Stahleisen, (*Mn*-reich, *P*-arm), Holzkohlenroheisen (*C*-reich).

Bei der großen Zahl der Bestandteile der verschiedenen Roheisen-sorten sind naturgemäß nur einzelne der besonders wichtigen Erstarrungsvorgänge aufgeklärt worden. Die ersten genaueren Zustandsdiagramme zwischen *Fe* und *C* stammen von Roberts-Austen und Roozeboom. Später gab Heyn verschiedene Diagramme für das labile und stabile System, während Benedicks das Roozeboomsche Diagramm verbesserte. Nachdem jedoch Wüst und Charpy den Erstarrungspunkt des Systems *Fe*, *Fe₃C* für alle Fälle zu 1130 °C. bestimmt, und Wüst und Goerens den Beweis erbracht hatten, daß der Graphit stets durch Zerfall des Cementites (*Fe₃C*) erzeugt wird, darf wohl das von Goerens aufgestellte Zustandsdiagramm (Fig. 176, S. 135) für das stabile und das unterkühlte System *Fe*, *Fe₃C* als richtig angenommen werden. Zur Erklärung der in dem Diagramm gebrauchten und später noch vorkommenden Bezeichnungen für die Gefügebestandteile des Eisens folgendes:

Ferrit, chemisch reines

Eisen: α -Eisen, magnetisch, frei von *C*, geht bei Temperaturen über 780 ° in β -Eisen über, welches unmagnetisch ist und auch fast keinen *C* aufnimmt. Es besteht nur zwischen 780 und 880 °. Oberhalb 880 ° geht es in γ -Eisen über, welches ebenfalls

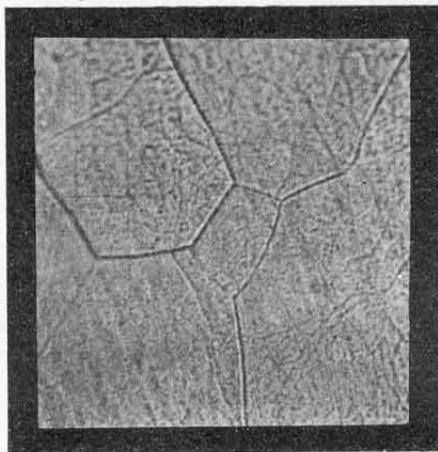


Fig. 177. Ferrit. Vergr. 500fach.

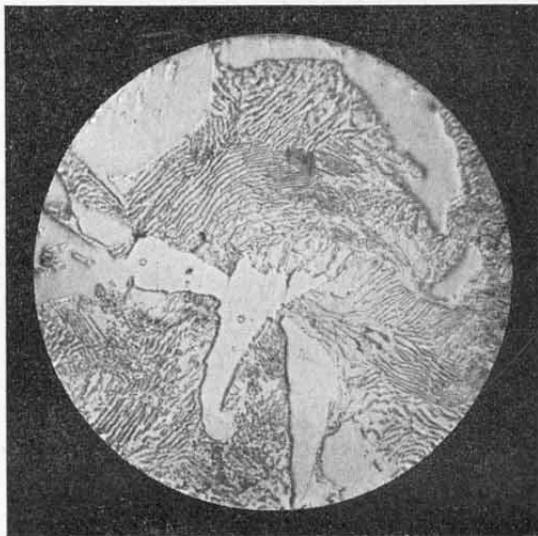


Fig. 178. Weißes Roheisen. Cementit (hell) neben lamellarem Perlit. Vergr. 500fach.

unmagnetisch ist, aber C, bzw. Fe_3C , zu lösen vermag (Fig. 177).

Cementit ist das Eisencarbid Fe_3C (Fig. 178).

Austenit und Martensit, feste Lösungen von Fe_3C in γ -Eisen. Mischkristalle verschiedener Konzentration bildend. Der Sättigungspunkt dieser Lösungen liegt bei 2,0% C, entsprechend $2Fe_3C + 15Fe$. —

Ein Eutektikum zwischen diesen gesättigten Mischkristallen und Fe_3C liegt bei 4,1% C, entsprechend einer Zusammensetzung von $Fe_3C + 2Fe$.

Troostit: Kolloidale Lösung von Fe_3C in Fe .

Sorbit: Gemenge von Fe , Fe_3C und festen Lösungen von Fe_3C in Fe .

Perlit: Eutektikum zwischen Ferrit (Fe) und Cementit (Fe_3C). — C-gehalt 0,9%, entsprechend $Fe_3C + 20Fe$ (Fig. 178 bis 180).

Graphit (Fig. 179). Entstehung S. 133 u. 134.

Temperkohle ist nichtgraphitischer C, welcher sich aus weißem Roheisen bei längerem Erhitzen in der Nähe von 1000° ausscheidet, indem der fein verteilte Cementit in ein Gemisch von Ferrit, Perlit und Temperkohle übergeht (Fig. 180). Diese Kohle ist

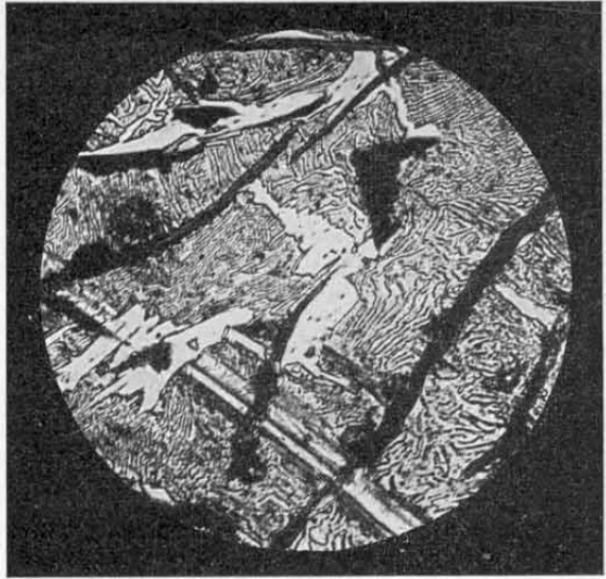


Fig. 179. Graues Roheisen.
Graphit (schwarz); Cementit (hell) und lamellarer Perlit.
Vergr. 500fach.

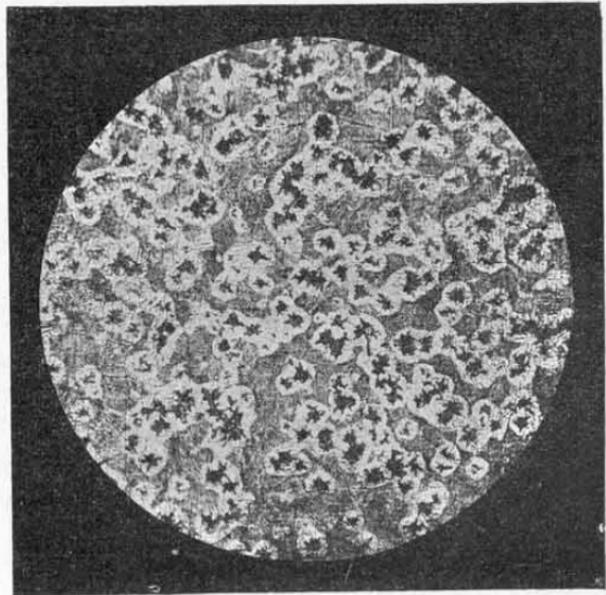


Fig. 180. Temperkohle haltiges Roheisen.
Temperkohle (schwarz) in Ferrit (weiß) eingebettet, um diesen lamellarer Perlit. Vergr. 50fach.

leichter oxydierbar, als Graphit und der Carbidkohlenstoff (vergl. Glühfrischen, S. 140).

2. Schlacke. SiO_2 und Al_2O_3 sind fast immer in den Gangarten der Eisenerze und in der Asche des Brennstoffes vorhanden. Dazu kommen auch Oxyde der Erdalkalimetalle, von denen Kalk in Form von Kalkstein meist auch als verschlackender Zuschlag gewählt wird (siehe Zuschläge, S. 127). Die Hauptbestandteile der Hochofenschlacken werden somit *Ca Al*-Silikate sein, und zwar, je nach den Nebenbestandteilen der Rohstoffe und nach der gewollten Beschaffenheit des erschmolzenen Roheisens, annähernd neutral oder basisch und mehr oder weniger reich an anderen Metalloxyden (FeO , MnO u. s. w.). Die basischeren Schlacken zerfallen sehr leicht an der Luft, die weniger basischen Schlacken bedürfen, falls man sie noch nutzbar machen will, einer Zerkleinerung, welche man meist durch Granulieren (Einfließenlassen der frisch abgestochenen Schlacke in Wasser) ausführt. Die basischeren Schlacken, besonders des Gießereiroheisens, soweit sie sich durch ihre Gehalte an SiO_2 , Al_2O_3 und CaO dazu eignen, finden zur Herstellung von Cement Verwendung.
3. Gichtgas. Schon bei der Darlegung der Vorgänge im Hochofen wurde erwähnt, daß an der Gicht ein Gas austrete, welches bis zu 28 % CO (S. 132) enthalten könne. 1 cbm eines solchen Gases besitzt einen Wärmewert von rund 800 kg/Cal. Auf 1 Tonne erschmolzenen Roheisens treten an der Gicht etwa 4500 Tonnen Gas aus. Ein Teil des selben, und zwar höchstens die Hälfte, genügt vollständig zu der ebenfalls bereits erwähnten Winderhitzung. Es verbleiben demnach 2250 bis 2500 cbm Gas für andere Zwecke verfügbar. Bis vor kurzem pflegte man diesen Rest Gichtgas zur Heizung von Dampfkesseln, und unter Vermittlung dieser zur Erzeugung der erforderlichen Betriebskraft zur Bewegung der Rohstoffe und Erzeugnisse durch das Hüttenwerk zu verwenden; heute vermitteln vorwiegend Gasmotoren die Gichtgasverwertung. Der Hochofenbetrieb braucht aber nur etwa 25 % der damit verfügbar werdenden Kraft; wo sich also nicht andere Betriebe an die Hütte anschließen, z. B. Walzwerke, können erhebliche Kraftleistungen nach außen, z. B. an Elektrizitätswerke, bei Beuutzung von Gasmotoren abgegeben werden. Die auf diese Weise aus dem Hochofenbetriebe für andere Zwecke noch nutzbaren Arbeitsleistungen sind folgende: Nach den oben erwähnten Abzügen des für die Hüttenarbeit selbst verbrauchten Gases sind verkäuflich pro Tonne erschmolzenen Roheisens 75 % von 2250 cbm Gas, also von einem 300 Tonnen-Ofen mindestens $1700 \cdot 300 = 510000$ cbm Gas in 24 Stunden. 3,5 cbm Gas von 800 kg/Cal. liefern annähernd 1 P. S.-Stunde. Rechnen wir auf 500000 cbm, so können wir von einem 300 Tonnen-Ofen stündlich noch Gas mit $\frac{500000}{3,5 \cdot 24} = \text{fast } 6000$ P. S. Arbeitsleistungsvermögen veräußern.

C) Eisenlegierungen und -Verbindungen.

Außer dem eigentlichen Roheisen werden ebenfalls für die Herstellung verschiedener Arten Schmiedeeisen und Stahl mehrere Eisenlegierungen und -Verbindungen in den Eisenhüttenwerken selbst erschmolzen:

Spiegeleisen und Ferromangan, siehe Mangan.

Ferrochrom, siehe Chrom.

Ferrowolfram, siehe Wolfram.

Ferromolybdän wird nach einem Verfahren von Borchers und Lehmer durch Verschmelzen von Molybdänglanz (MoS_2) mit Kalk und Kohle, unter Zuschlag von Fe , oder Oxyden, auch Sulfiden des letzteren, im elektrischen Ofen erhalten.

Ferrovandium ist durch reduzierendes Verschmelzen von Ferrovandat mit Kohle und so viel Fe -haltigem Zuschlag, daß eine höchstens 25 % Va -haltige Legierung entsteht, leicht darzustellen. Das Ferrovandat gewinnt man durch oxydierendes Rösten von oxydischen Vanadiumerzen mit Na_2CO_3 oder $NaCl$, oder durch reduzierendes Verschmelzen von Bleivanadaterz mit Soda, Auslaugen des in beiden Fällen entstehenden Natriumvanadates mit Wasser und Fällung der geklärten Lösung mit $FeSO_4$ -Lösung.

Ferrosilicium kann, wie Roheisen, im Hochofen durch reduzierendes Verschmelzen von Eisenerzen mit SiO_2 -reichen Gangarten oder Zuschlägen erhalten werden. Man arbeitet in diesem Falle auf eine Al_2O_3 -reiche Schlacke hin. Im Hochofenbetrieb kommt man auf Si -Gehalte bis etwa 16 %. — Si -reichere Legierungen mit Si -Gehalten von 25, 50 % und mehr Si werden meist im elektrischen Ofen erschmolzen, und zwar durch Reduktion von Mischungen von oxydischen Eisenerzen mit Sand. Auch als Nebenprodukt bei der CaC_2 -Fabrikation hat man es erhalten. In diesem Falle lag eine Kohle mit hohem SiO_2 -reichem Aschengehalte vor. Man schlug Eisenerz zu und gewann neben CaC_2 ein Ferrosilicium mit etwa 20 % Si .

D) Schmiedbares Eisen.

Das Zustandsdiagramm, S. 135, Fig. 176, enthält einen Punkt a , entsprechend einem C -Gehalte von 2 %, bzw. einer Lösung von $2 Fe_3C + 15 Fe$. Es ist dies der Sättigungspunkt des γ -Eisens für Fe_3C und gleichzeitig die oberste Grenze für die Schmiedbarkeit des Eisens. Wenn man nun auch für die Praxis die oberste Grenze für die Schmiedbarkeit bei einem C -Gehalte von 1,6 % liegend angenommen hat, so können wir auf Grund der wissenschaftlich hinreichend geklärten Beziehungen zwischen Fe und C als schmiedbares Eisen alle zwischen reinem Fe und der gesättigten Lösung von $2 Fe_3C$ in $15 Fe$ liegenden Legierungen bezeichnen.

Ein anderer, in dem Zustandsdiagramm mit S bezeichneter Punkt scheint nach Brisker die Grenze zwischen zwei Arten des schmiedbaren Eisens, nämlich zwischen

Stahl und Schmiedeeisen, zu bilden. Bei S beträgt der C -Gehalt $0,9\%$, entsprechend einer Zusammensetzung von $Fe_3C + 20 Fe$ (Perlit). Nun macht sich zwar schon bei erheblich niedrigeren C -Gehalten eine gewisse Härtezunahme beim Erhitzen und darauf folgendem schnellen Abkühlen bemerkbar, bei C -Gehalten von $0,9\%$ ist die Härtezunahme aber eine besonders auffallende. Hier ist eine Lösung erreicht, aus welcher auch bei langsamerem Abkühlen reines Eisen (Ferrit) als selbständiger Gefügebestandteil nicht mehr auskristallisiert, sondern nur noch in dem Eutektikum, Perlit, $Fe_3C + 20 Fe$, enthalten ist, bei höheren C -Gehalten natürlich neben Fe_3C (vergl. Brisker, „Eisenhüttenkunde“, Leipzig 1907).

Die Erscheinung des den Stahl kennzeichnenden Härtens fände somit in der Umwandlung von Perlit in Martensit durch Erhitzen und Festhalten dieser Lösungen durch Abschrecken, wenigstens bei C -haltigen Stählen, ihre Erklärung, während umgekehrt die Überführung des Stahles in den schmiedbaren Zustand auf einen Übergang von Martensit in das, aus $20 Fe + Fe_3C$ bestehende eutektische Gemisch Perlit, entweder infolge langsamer Abkühlung, oder durch längeres Erhitzen abgeschreckten Stahles auf mäßigere Temperaturen (unterhalb 700°) zurückzuführen sein würde. Je mehr der C -Gehalt unter $0,9$ sinkt, desto mehr Ferrit wird sich natürlich neben Perlit abscheiden. Es ist aber doch leicht zu verstehen, daß sich auch Stähle mit weniger als $0,9\%$ C noch härten lassen. Wenn bei $0,9\%$ C 100% Perlit vorliegen, so können z. B. in einem $0,3$ prozentigen C -haltigen Stahle noch $33,3\%$ Perlit entstehen und verschwinden. Andererseits ist es erklärlich, daß auch über die $0,9\%$ C -Grenze hinaus die Härt- und Schmiedbarkeit nicht verschwinden, da doch neben dem hier in steigenden Mengen auftretenden Cementit noch immer Perlit entstehen kann, und erst in der Nähe von 2% C in seiner Menge gegenüber dem Cementit soweit zurückgedrängt ist, daß die Schmiedbarkeit praktisch aufhört.

Die Erscheinung des Härtens kann auch bei geringen C -Gehalten durch andere Stoffe, z. B. Cr , W u. a., hervorgerufen werden.

Die Überführung des Roheisens in schmiedbares Eisen muß nach allem, eben Ausgeführten in einer Herabminderung des Gehaltes an C und möglichst vollständigen Entfernung der übrigen Nebenbestandteile des Roheisens bestehen. In allen Fällen geschieht dies durch Oxydationsprozesse. In einem Falle (Glühfrischen) wird nur C entfernt, in den übrigen Fällen C nebst den übrigen Verunreinigungen. Hier ist natürlich nicht zu vermeiden, daß ein Teil des Fe mit oxydiert und teils verschlackt, teils von dem gereinigten Eisen als FeO aufgenommen wird, welches letzteres durch Reduktionsmittel wieder unschädlich gemacht werden muß.

Oxydierendes Rösten, Glühfrischen. Durch Wüst und einige seiner Schüler wurde bereits während der Jahre 1903 bis 1905 experimentell festgestellt, daß sich in weißem Roheisen bei längerem Erhitzen auf etwa $1000^\circ C$. (Tempern) ein Zerfall des gelösten Fe_3C in $3 Fe + C$ in der Weise vollzieht, daß der C nicht, wie bei der Bildung des grauen Roheisens, vorwiegend als Graphit,

sondern vollständig in amorphem Zustande zur Abscheidung kommt, und nun Oxydationsmitteln leicht zugänglich ist. Als Oxydationsmittel wurden in der Praxis des Glühfrischens allgemein oxydische Eisenerze, und zwar Roteisenstein, Fe_2O_3 , vereinzelt auch Spateisenstein, $FeCO_3$, angewandt. Die zu frischenden Eisengegenstände, in der Form bereits fertige Gußstücke, wurden eingepackt in diese Erze, allmählich auf eine, zwischen 900 und 1000° C. liegende Temperatur gebracht und etwa 1 Woche lang darauf erhalten. Die bisher in der metallurgischen Literatur vertretene Ansicht war die, daß die Oxydation des C an der Oberfläche der mit dem oxydischen Erze in Berührung befindlichen Eisenteile beginne, und daß nun der feste C aus dem Innern in die C-armen äußeren Schichten wandre, um dort ebenfalls oxydiert zu werden. Dieser Ansicht bin ich bereits im Jahre 1893 (Borchers, „Anorganische Chemie“, S. 131, 1893) entgegengetreten, den unwiderleglichen, experimentellen Beweis jedoch, daß die Entkohlung durch CO_2 erfolgt, welche sich an der Berührungsstelle der C-haltigen Stücke mit dem Fe_2O_3 bildet, zum Teil auch aus den Heizgasen stammt und nun in das Innere der Gußstücke diffundiert, wo ja (vergl. Diagramm 174, S. 132) die günstigsten Bedingungen für die Reaktion $CO_2 + C = 2 CO$ herrschen, während das wieder auftretende CO in den Eisenerzen zu CO_2 zurückverbrennen kann, hat Wüst durch eine, im Jahre 1908 („Metallurgie“ 1908, 5, 7) veröffentlichte Arbeit geliefert.

Oxydierendes Verschmelzen des Roheisens unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Eisens. — Schweißisen-Gewinnung. —

Diese Frisarbeiten sind die ältesten in der Entwicklung des Eisenhüttenwesens. Von denselben ist das

Herdfrischen nur noch in wenigen Werken (Schweden, Steiermark, Rußland), in deren Nachbarschaft noch ausreichende Mengen Holzkohle billig zu gewinnen ist, in Anwendung. In „Herden“ oder „Feuern“, Öfen, welche aus einer, in die Hüttensohle eingelassenen, meist mit Eisenplatten ausgekleideten Herdgrube, und einer, in die hochgeführte Rückwand eingeführten Winddüse bestehen, schmilzt man das Roheisen über Holzkohle, aber mit einem, zur Oxydationswirkung ausreichenden Windstrome so ein, daß das flüssige Eisen durch die Windzone tropfen muß. Ein Blick auf das Diagramm, Fig. 176, S. 135, lehrt uns, daß mit der Abnahme der Verunreinigungen der Schmelzpunkt des Eisens sich erhöht. Das anfangs flüssige Roheisen sammelt sich im Herde als reineres, aber nur noch zähflüssiges Metall an, welches nach hinreichender Reinigung durch mechanische Bearbeitung (Hämmern, Pressen) nach Möglichkeit von Schlackeneinschlüssen befreit und zu einer dichten Masse verschweißt wird.

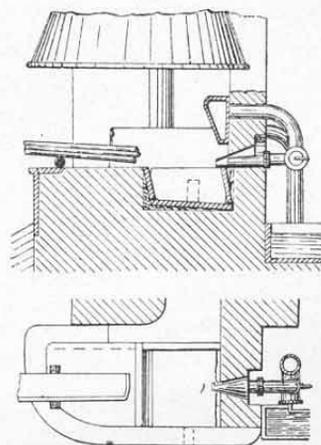


Fig. 181.

Puddeln. Im Wesen die gleiche Arbeit, in der Apparatur und Ausführung dadurch von dem Herdfrischen verschieden, daß das Einschmelzen des Roheisens in einem Flammofen geschieht und die Oxydation durch Eisenoxyde unterstützt wird, welche in Form von Fe_3O_4 -reichen Schlacken und Abfällen von der mechanischen Verarbeitung des schmiedbaren Eisens (Hammerschlag, Walzensinter) zugeschlagen werden. Die Berührung dieser Oxyde und des O der Flammgase mit dem Roheisen wird durch Auf-rühren der Schlacke mit Haken unterstützt. Beim Erstarren des reiner werdenden Eisens wird dasselbe von Zeit zu Zeit aufgebrochen und durch Wenden u. s. w. einigermaßen gleichmäßig durchgefrischt. Wie bei dem Erzeugnisse des Herdfrischens, folgt auch hier eine mechanische Nachbehandlung zur Entfernung von Schlackeneinschlüssen und zum guten Zusammenschweißen der Fe -Kristallkonglomerate.

Die Flammöfen besitzen aus starken Eisenplatten zusammengefügte, unten frei liegende, also der kühlenden Wirkung der Luft zugängliche

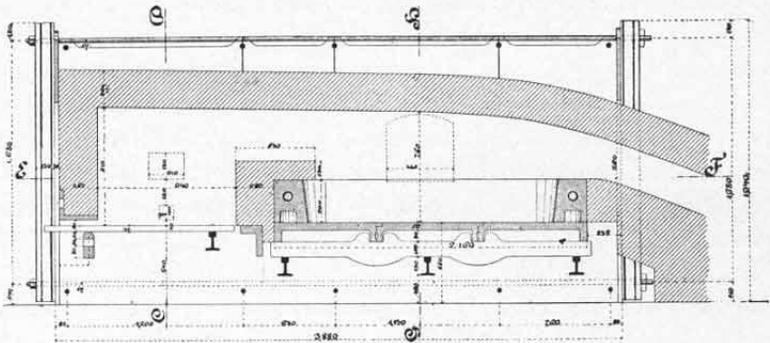


Fig. 182. Längenschnitt.

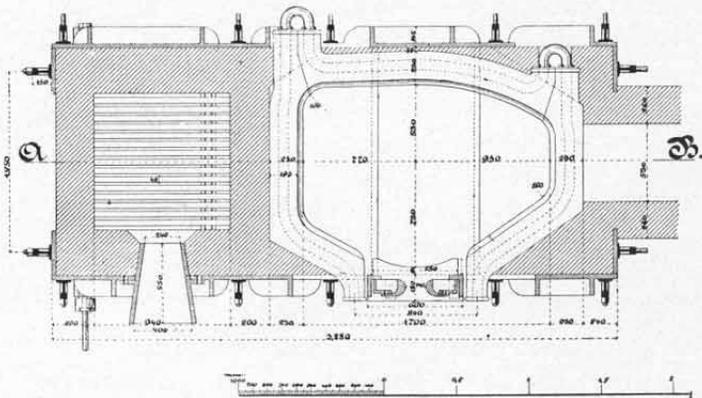


Fig. 183. Grundriß.

Puddelofen mit Planrost- und Steinkohlenheizung.

Herde mit Seitenwänden aus eisernen, mit Wasser kühlbaren Hohlkörpern, ausgekleidet mit einer schwer schmelzigen, basischen, FeO -reichen Schlacke. Die älteren, einherdigen Flammöfen sind mit ein-

fachen, großen Rostfeuerungen versehen, und nutzt man die Wärme der mit 1200 bis 1300° abgehenden Heizgase meist noch zur Dampferzeugung aus. Die neueren Flammöfen besitzen Regenerativgasfeuerungen und Doppelherde. In den älteren Flammöfen setzt man in 24 Stunden, je nach den Anforderungen an das zu erschmelzende Eisen, 10 bis 20 Einsätze von je 225 bis 300 kg durch; in den neueren 24 Einsätze von je 500 kg. Abbrand 6 bis 15%. Für Heizung der Öfen und für Kraft zum Verwalzen oder Hämmern der Luppen sind 100% Kohle, bezogen auf das fertige Eisen, zu rechnen.

Das durch Herdfrischen, wie das durch Puddeln erzeugte schmiedbare Eisen führt den Namen „Schweißisen“. Die aus dem unreinen Eisen während dieser Frisarbeiten in fast festem Zustande sich auscheidenden Fe-Kristalle können sich nicht durch Schmelzen vereinigen, da die Temperatur des Ofeninhaltes kaum 1300° erreicht, sondern schweißen zusammen.

Oxydierendes Verschmelzen des Roheisens oberhalb des Schmelzpunktes des reinen Eisens. — Flußeisen-Gewinnung.

— Die Oxydation erfolgt durch den Luftsauerstoff, sowie durch Sauerstoff von Eisenoxyden durch Verblasen in Konvertern, durch Schmelzen in Regenerativgasöfen oder in elektrischen Öfen.

Das **Verblasen** besteht in einem Durchpressen von Wind durch das flüssige Roheisen bis zur vollständigen Verbrennung der Verunreinigungen, deren Verbrennungswärme eine so große Temperatursteigerung bewirkt, daß auch das gereinigte Fe noch flüssig bleibt. Die hier in Frage kommenden Stoffe liefern folgende Verbrennungswärmen pro Kilogramm: Si 7830, P 5965, C 2387, Mn 1724, Fe 1353 kg/Kal. — Nach der Temperatursteigerung der Schmelze ordnen sie sich aber in folgender Reihe: Durch Verbrennung von 1% (auf das Gesamtgewicht der Schmelze bezogen) Si erhöht sich die Temperatur der Gesamtschmelze nach neueren Berechnungen von Wüst um 287°, durch Verbrennung der gleichen Menge P um 185°, Mn um 61°, Fe um 44°, C um 8,8° (CO entweicht gasförmig und nimmt die Verbrennungswärme des C größtenteils mit). Zum Verblasen wird man daher entweder ein Si-reiches oder ein P-reiches Roheisen verwenden. Ein Roheisen mit hohen Gehalten an beiden würde sich durch Verblasen nicht verfrischen lassen, denn ein Si-reiches Roheisen liefert eine saure Schlacke und erfordert eine saure Auskleidung des Schmelzapparates. Die aus Si entstehende und im Konverterfutter enthaltene SiO₂ würde eine Verschlackung des aus P entstehenden P₂O₅ verhindern, ja etwa zu Fe₃(PO₄)₂ verschlacktes P₂O₅ wieder in Freiheit setzen: Fe₃(PO₄)₂ + 3 SiO₂ = 3 Fe SiO₃ + P₂O₅. Freies P₂O₅ ist aber sehr leicht selbst durch das in großem Übermaß vorhandene heiße Eisen wieder reduzierbar, der P würde somit als Phosphid wieder in das Eisen übergehen. Das Verblasen wird daher nach zwei verschiedenen Grundsätzen ausgeführt, und zwar nach dem älteren, nach dem Erfinder benannten

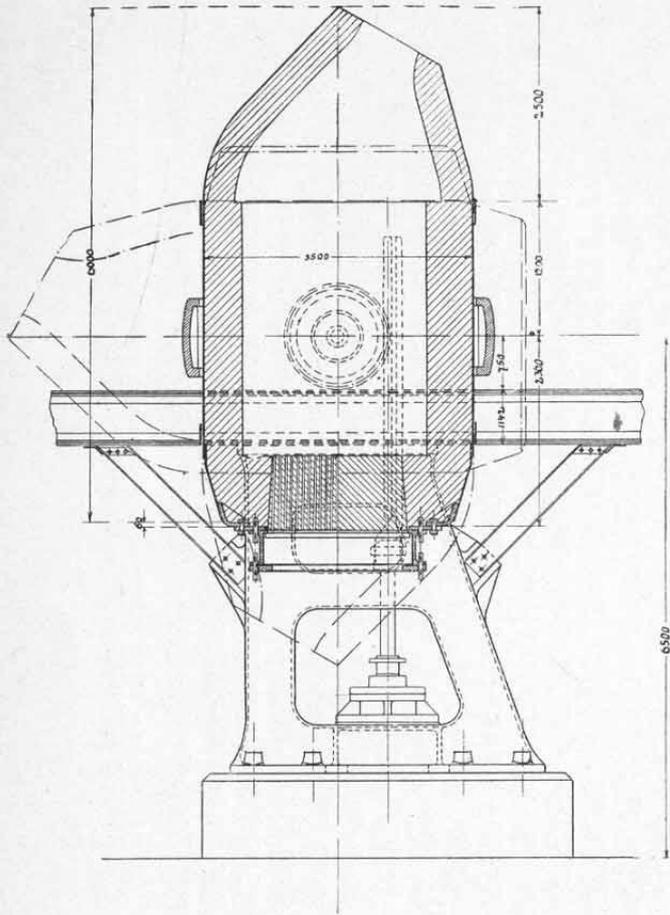
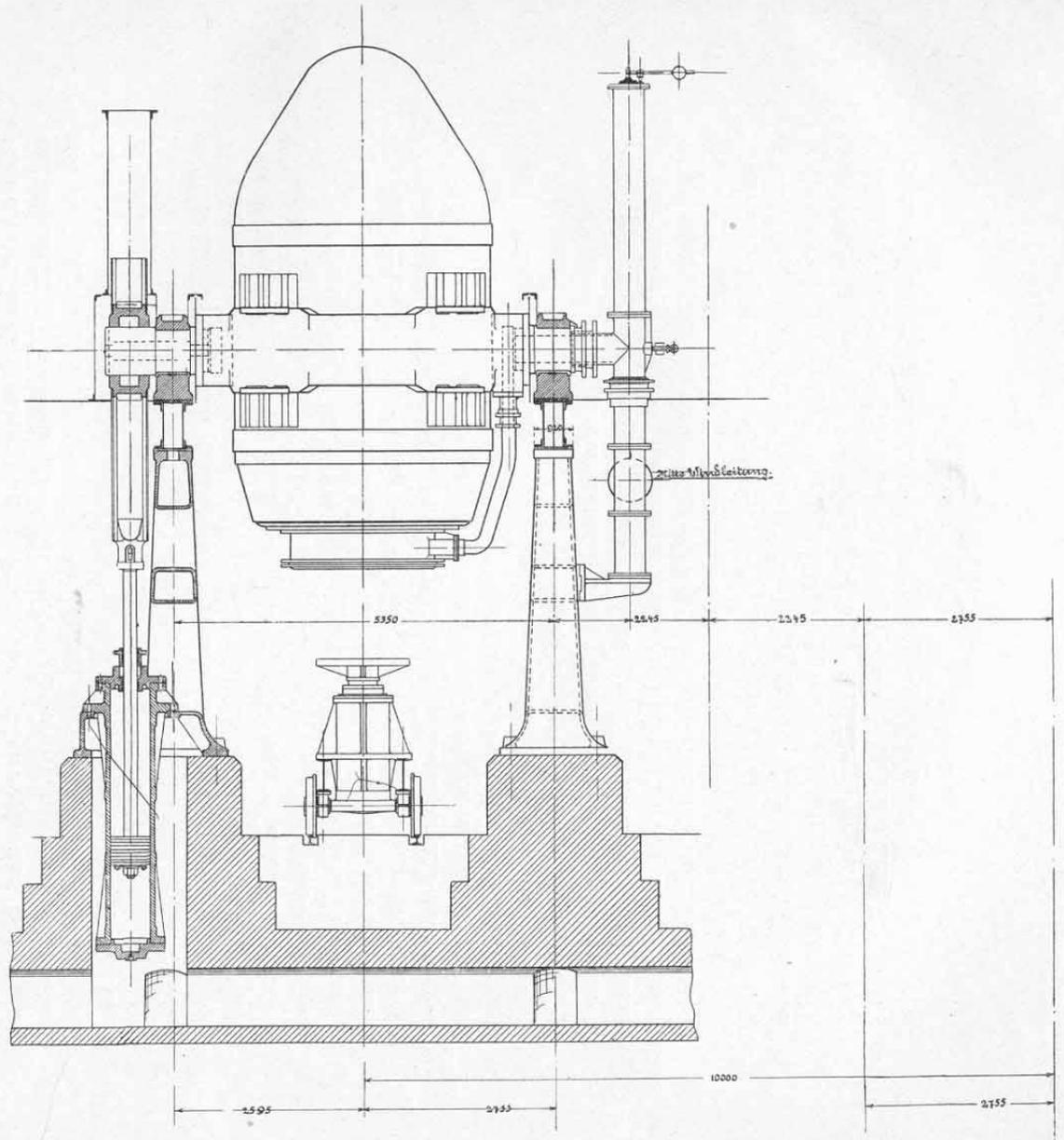


Fig. 184. Konverter für
Bessemer- und Thomas-Betrieb.
Maßstab 1:100.



Bessemer-Verfahren mit *Si*-reichem (bis zu 2 % *Si*) Roheisen, in kippbar aufgehängten, aus Eisenmänteln mit saurer Auskleidung (Quarz) bestehenden Schachttöfen mit Windzuführung am Boden (Bessemer-Birnen oder Bessemer-Konverter). — Nach dem neueren, nach den Erfindern benannten

Thomas-Verfahren (eigentlich **Thomas-Gilchrist-Verfahren**) wird ein *P*-reiches (bis 2,5 % *P*), möglichst *Si*-armes Roheisen in gleich gebauten, aber basisch (mit Steinen aus gebranntem Dolomit) ausgekleideten Konvertern, unter Zuschlag von Kalk verblasen. Die hierbei fallende Schlacke, ein basisches Calciumphosphat mit P_2O_5 -Gehalten bis zu 25 %, bildet hier ein sehr wertvolles Nebenprodukt (Thomasschlacke-Düngemittel). Die Konverter werden in sehr verschiedenen Größen, und zwar in Höhen bis 5 m und in Weiten bis 3 m (Mantel ohne Auskleidung) gebaut. Sie fassen von 1,5 bis zu 25 Tonnen Roheisen, das in etwa 20 Minuten verblasen ist. Abbrand 10 bis 15 %. — Als Hilfsapparate für Verblaseanlagen wären noch

die Roheisenmischer zu erwähnen, horizontal gelagerte, drehbare, mit Steinfutter ausgekleidete Eisenblechtrommeln, welche bis zu 600 Tonnen Roheisen aus den Hochofen des Werkes aufnehmen können. Durch diese Mischung wird ein annähernd gleichartiges Material für die Konverter gewährleistet, auch findet hierin eine gewisse Vorreinigung des Roheisens statt, indem sich *Mn* mit *S* als Schlacke ausscheidet.

Oxydierendes Verschmelzen in Flammöfen. Ermöglicht wurde dieses Verfahren durch die Erfindung der Regenerativfeuerung durch Friedrich und Wilhelm Siemens, angewandt wurde ein Siemens-Ofen zur Flußeisenerzeugung zuerst von Emil und Pierre Martin (1865): **Siemens-Martin-Verfahren.** Die Oxydation der Verunreinigungen des Eisens erfolgt hier teils durch den *O* der Luft, teils durch *O* zugeschlagener Oxyde, welche auf Abfalleisen (Schrott) enthalten sind, oder in Form von Walzensinter, Hammerschlag, oder reinen Erzen (Magnetit) zugeschlagen werden. Je nachdem *Si*-reiches oder *P*-haltiges Rohmaterial vorliegt, wird man hier, wie beim Verblasen, „sauer“ oder „basisch“ arbeiten, worauf natürlich auch schon beim Bau des Ofens, besonders bei der Auskleidung des Herdes, Rücksicht zu nehmen ist (siehe Apparat).

Während anfangs das Siemens-Martin-Verfahren fast ausschließlich zum Verschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen auf Stahl ausgeführt wurde, hat es sich mit vielem Erfolg auch zum Verschmelzen von Roheisen mit Eisenerzen, also zu einer Arbeitsweise, entwickelt, durch welche nicht unwesentliche Mengen Flußeisen unmittelbar aus Erzen erhalten werden. Zu diesen Verfahren gehören die während der letzten Jahre viel genannten **Bertrand-Thiel-** und **Talbot-Verfahren.** Ersteres arbeitet mit zwei Siemens-Öfen mit basischen Herden so, daß in dem einen Ofen ein Vorfrischen unter Erzeugung einer P_2O_5 -reichen Schlacke, in dem zweiten, selbstverständlich mit frischem Erzzuschlag, das Fertigschmelzen stattfindet. Das Talbot-Verfahren arbeitet mit einem großen Ofen (bis

250 Tonnen Einsatz), in welchem das flüssige Roheisen auf das vorher mit Kalksteinzuschlag eingesetzte Erz gegossen wird. Nach Beendigung der stürmischen Reaktion wird auch hier die erste Schlacke entfernt, um das Metall durch weitere Erzzuschläge fertig zu schmelzen.

Verblasen und Flammofenschmelzen nacheinander hat man z. B. in Wittkowitz angewandt, um ein *Si*-reiches Roheisen, welches zu viel *P* enthielt, um durch das Bessemern ganz verfrischt werden zu können, aber zu wenig *P* für das Thomas-Verfahren, zugute zu machen.

Apparatur. Flammöfen mit frei liegendem Herde und Siemensscher Regenerativgasfeuerung. Der Herd ruht auf Eisenplatten und besteht entweder aus Quarzmasse oder aus gebranntem Dolomit. Auch die

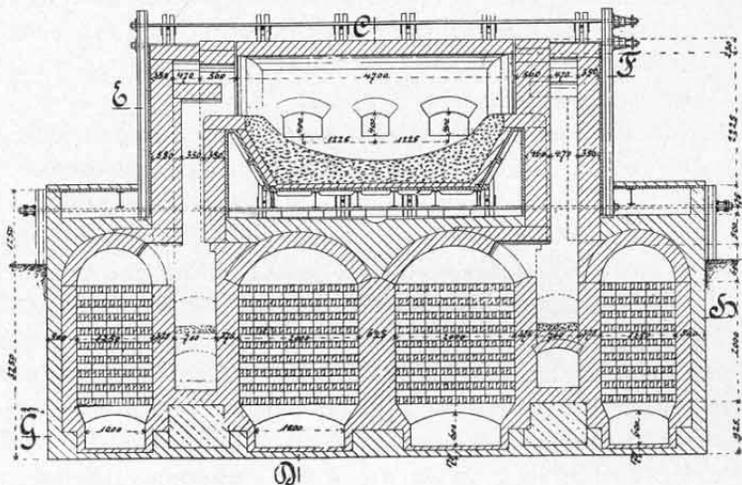


Fig. 185.

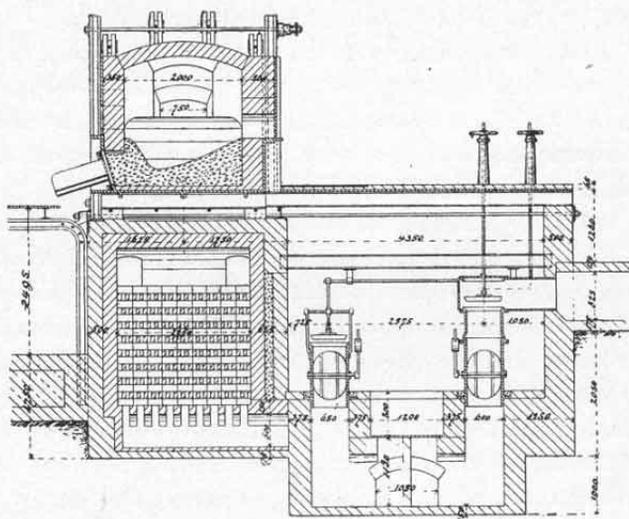


Fig. 186.

Fig. 185 u. 186. Siemens-Ofen. — Maßstab 1 : 125.

übrigen Wände des Schmelzraumes sind wenigstens innen aus sauren oder basischen Steinen ausgeführt. Die langen Seitenwände enthalten Arbeits-, Einsatztüren und Stiche, die kurzen Seitenwände die Eintrittsöffnungen für Heizgas und Verbrennungsluft. Beide werden abwechselnd von der einen und anderen Seite eingeführt, nachdem sie an den unter den Eintrittsseiten liegenden Wärmespeichern vorgewärmt sind. Jeder Ofen besitzt daher zwei Paar Wärmespeicher, Schachtöfen mit feuerfestem Steingitterwerk als Wärmeüberträger ausgesetzt. Je ein Speicher der beiden Paare dient zur Vorwärmung des Heizgases, der andere zur Vorwärmung der Verbrennungsluft. Während des Betriebes wird man also in einen der Wärmespeicher unten den Heizgasstrom, in den anderen den Luftstrom einführen. Beide Gasströme durchziehen die von dem Steingitterwerk frei gelassenen engen Spalte, sich an den heißen Steinen vorwärmend, werden aus den oberen Räumen der Speicher, noch immer getrennt voneinander, in den Schmelzraum geführt, wo sie heiß zusammentreffen und sofort zur Verbrennung gelangen. Da in dem Schmelzraume eine sehr hohe Temperatur erforderlich ist, so kann hier die Wärmeabgabe nicht sehr weit getrieben werden. Die heißen Gase führt man daher nun durch die in der gegenüberliegenden Wand liegenden Kanäle dem zweiten Wärmespeicherpaare zu, in welchem sie, von oben nach unten ziehend, Steinfüllung und Wände stark erhitzen. In Zeiträumen von 30 bis 50 Minuten schaltet man die Gasströme um. Heizgas und Luft treten nun in die eben durch die Abgase geheizten Wärmespeicher ein; die Abgase ziehen durch das erste Wärmespeicherpaar ab. Dieser Wechsel wird, wie eben schon angedeutet, alle 30 bis 50 Minuten vorgenommen. Genaueres über die Wärmetechnik des Martinofens siehe F. Mayer, Aachen, „Stahl und Eisen“, 1908, **28**, 717.

Bei den für größere Beschickungen bestimmten Öfen richtet man die Herde auch kippbar ein. Die größere Zahl der Siemens-Öfen mit feststehenden Herden kann Einsätze von 12 bis 40 Tonnen aufnehmen; die kippbaren Öfen fassen bis zu 300 Tonnen. In 24 Stunden setzt man drei bis sechs Einsätze durch. Abbrand 6 bis 8 %.

Die elektrischen Schmelzverfahren können, wie das Martin-Verfahren, sowohl Schrott wie Roheisen zugute machen. Wenn auch seit dem bald nach Erfindung der Dynamomaschine von Wilhelm Siemens schon 1878 gemachten Vorschlage, Stahl elektrisch zu erschmelzen, die Versuche zur Lösung dieses Problems nicht geruht haben, so scheiterten sie bis zum Jahre 1900 an der Elektrodenfrage. Bei Benutzung der Lichtbogenheizung sind Kohle-Elektroden unvermeidlich. Kann aber der Lichtbogen von einer Kohle-Elektrode zu der zu erhitzenden Masse überspringen, so ist, wenn diese Masse aus Metallen, wie Eisen, besteht, eine Aufnahme von Kohlenstoff durch letzteres unvermeidlich. Die Kohlenstoff-

aufnahme trotz der Anwendung von zwei Kohle-Elektroden zu verhindern, gelang zuerst durch den

Héroult-Ofen, einen Lichtbogen- und Widerstandsofen, in welchem beide Elektroden von oben in den Schmelzherd eingeführt werden. Auf dem Metalle wird nun eine oxydierend wirkende Schlacke (Magnetit mit basischen Zuschlägen) gehalten. Die Elektroden stehen so weit voneinander, die Schlackenschicht dagegen wird so dünn gehalten,

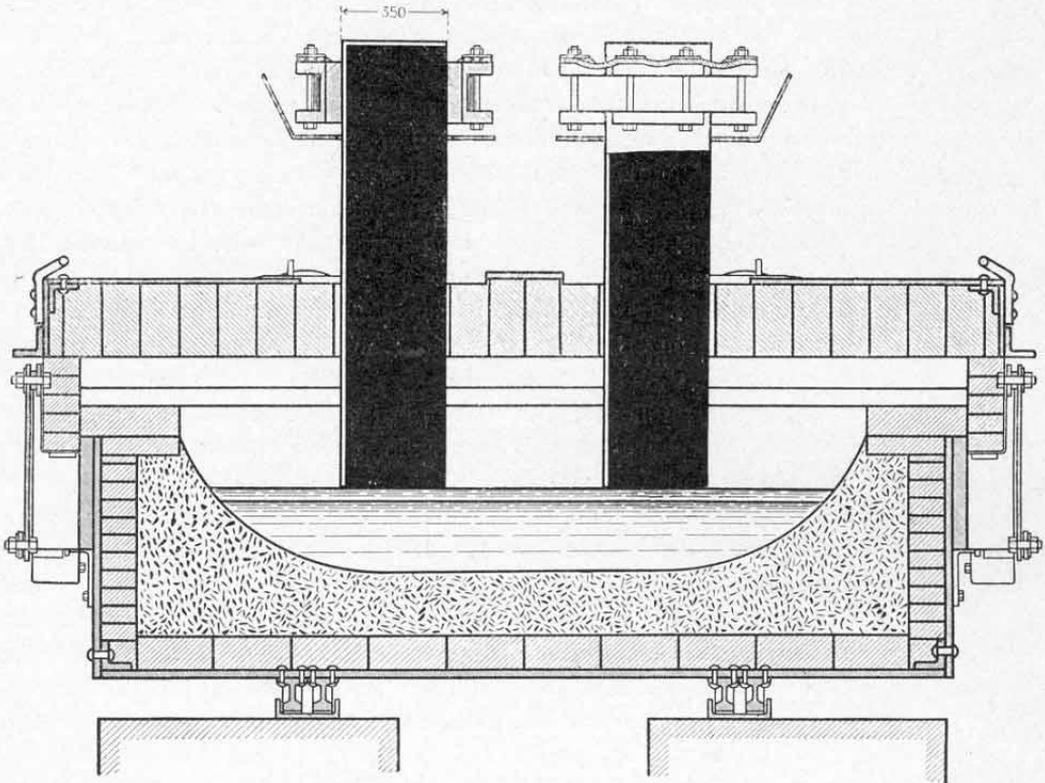


Fig. 187. Héroult-Ofen. — Maßstab 1:25.

daß der Strom von der einen Elektrode unter Bildung eines Lichtbogens zuerst zur Schlacke, durch diese zum Metall, von diesem aus am anderen Ende wieder durch die Schlacke unter Bildung eines zweiten Lichtbogens zur anderen Elektrode übergehen muß. Als Wärmequellen haben wir daher hier: zwei Lichtbogen unmittelbar auf der Schlackenfläche, zwei Schlackenschichten unmittelbar auf dem Metall und das Metall selbst als Erhitzungswiderstand. Die Schlacke, welche die reaktionsfähigen Substanzen enthält, wird somit sehr heiß, auch das gut vor Wärmeabgabe geschützte Metall stark mit erheizend. Von den Elektroden ausgehender *C* wird in der Schlackenschicht oxydiert. Die Gesamtanordnung läßt, was auch durch die inzwischen eingerichteten Betriebe bestätigt wird, auf den ersten Blick erkennen,

GIROD

INH. 10 T.

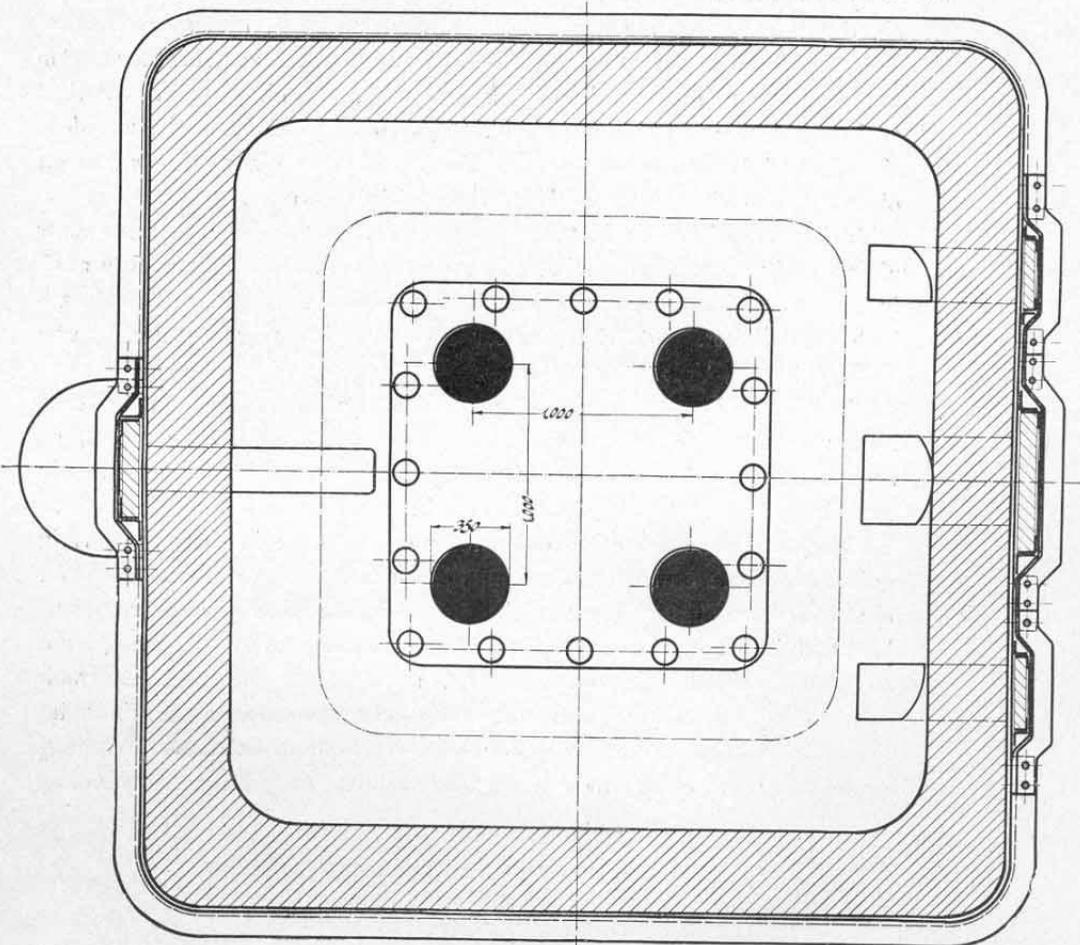
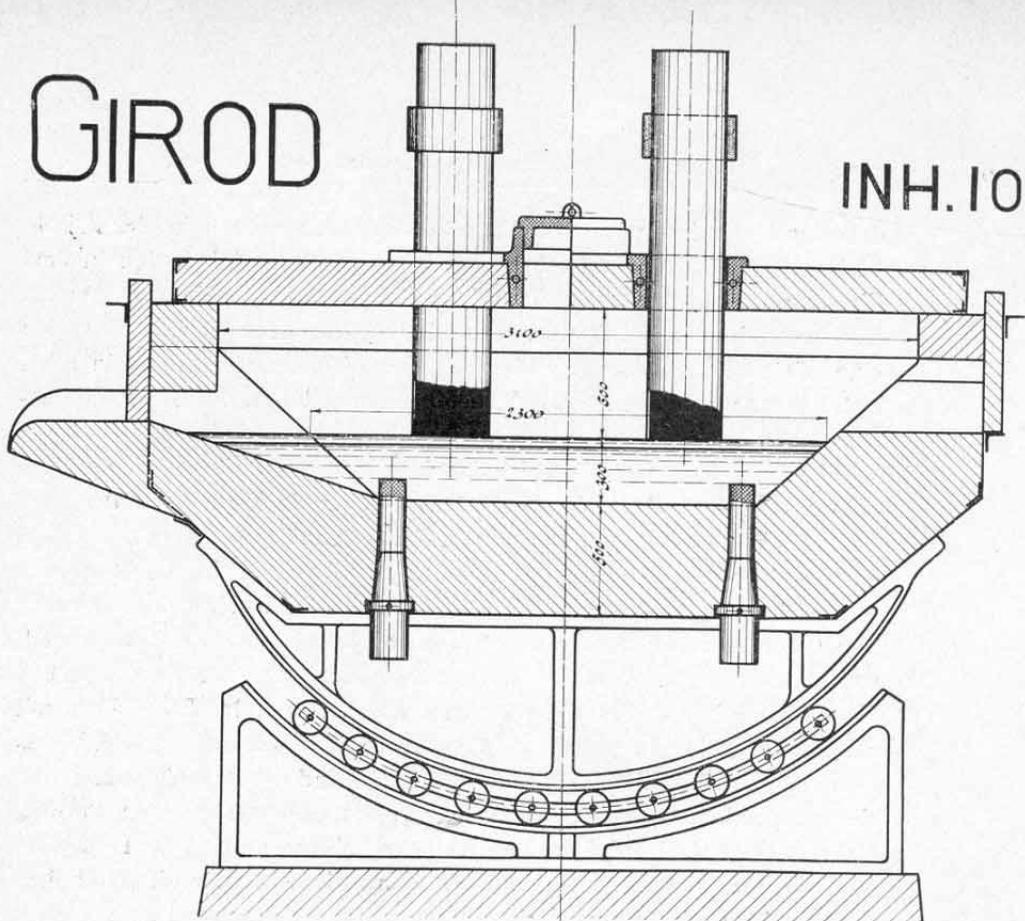


Fig. 188. Girod-Ofen. — Maßstab 1:33.

daß durch die intensive Erhitzung die Oxydationsmittel in der Frischschlacke auf das Maximum ihrer Reaktionsgeschwindigkeit den in dem Eisenbade enthaltenen Verunreinigungen gegenüber gebracht werden. Man kann in der Tat in diesem und dem folgenden elektrischen Ofen eine viel weiter gehende Reinigung des Eisens erzielen, als in allen bisher erwähnten Öfen. Erforderliche Stromspannung für den Héroult-Ofen 110 bis 120 Volt.

Girod-Ofen. Dieser von Paul Girod-Ugine konstruierte Lichtbogen-Widerstandsofen übertrifft den Héroult-Ofen in Einfachheit der Bauart und des Betriebes. Der eine Lichtbogenpol, welcher aus einem oder mehreren Kohleblöcken besteht, ist von oben in die Mitte des Schmelzherdes eingeführt. Die auf dem Metall schwimmende Schlacke bildet den anderen Pol. Sie erhält ihren Kontakt durch das Metallbad, welches letzteres durch von unten, aber in der Nähe der Peripherie des Metallbades in den Ofen eingeführte Eisenstäbe oder Eisenringe mit dem Stromkreise in Verbindung gebracht ist. Diese, außerhalb des Ofens etwas gekühlten Verbindungsstücke sind so dimensioniert, daß sie den Betriebsstrom eben ohne allzugroßen Widerstand leiten können, also für ihre Leitfähigkeit möglichst voll belastet sind und so eine gute Stromverteilung auf den Badumfang sichern. An den mit dem Metallbade in Berührung befindlichen etwas verjüngten Enden sollen sie durch den Strom warm genug gehalten werden, um unerwünschte Wärmeableitung aus dem Metallbade nach außen zu verhüten. Als Wärmequellen im Girod-Ofen haben wir also: einen oder mehrere Lichtbogen über der Mitte des Bades, eine Schlackenschicht auf dem Metalle und das Metall selbst. Der Strom geht von einer oder mehreren oberen Elektroden unter Bildung eines Lichtbogens durch die Raffinierschlacke zur Mitte des Metalles, dieses strahlenförmig, und zwar sehr gleichmäßig nach allen Richtungen durchfließend, erwärmend und auch in Bewegung haltend, und wird an der äußeren Peripherie des Metallbades abgeleitet. Für den Girod-Ofen ist eine Stromspannung von nur 55 bis 65 Volt erforderlich.

Die Induktionsöfen, eine Erfindung de Ferrantis aus dem Jahre 1887, sind zuerst von Kjellin und fast gleichzeitig von Colby (1900) so ausgestaltet worden, daß sie sich als Eisenschmelzöfen eigneten. Ein geschlossener, rechteckig gebauter Elektromagnet bildet mit dem rechtwinklig zur Ebene seines Eisenkernes angeordneten in einer ringförmig gebauten Rinne enthaltenen geschmolzenen und zu schmelzenden Eisen einen Transformator. Am wirksamsten haben sich bisher die Ofenkonstruktionen erwiesen, in denen die Wicklung des Elektromagneten zu dem Eisenbade konzentrisch lag, mochte sich letzteres innerhalb oder außerhalb des Primärstromkreises befinden. Der durch einen im Primärstromkreis gehaltenen Wechselstrom in dem Eisen der Schmelzrinne erzeugte Sekundärstrom wird unmittelbar nach seiner Entstehung

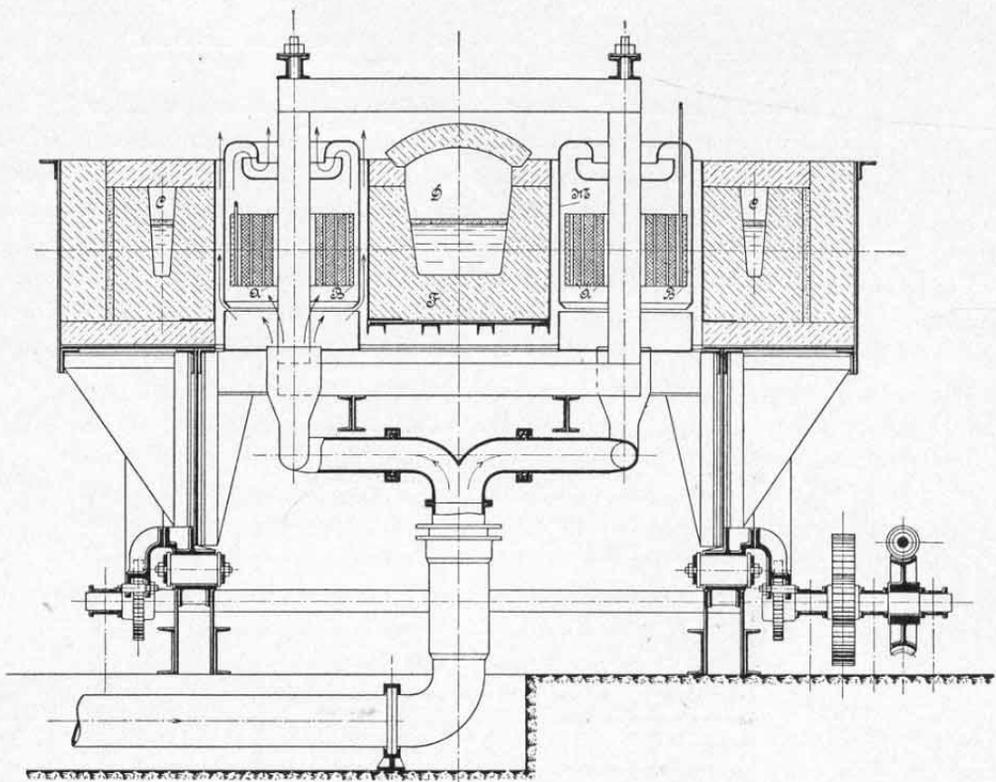


Fig. 189. Röchling-Rodenhauser-Ofen.

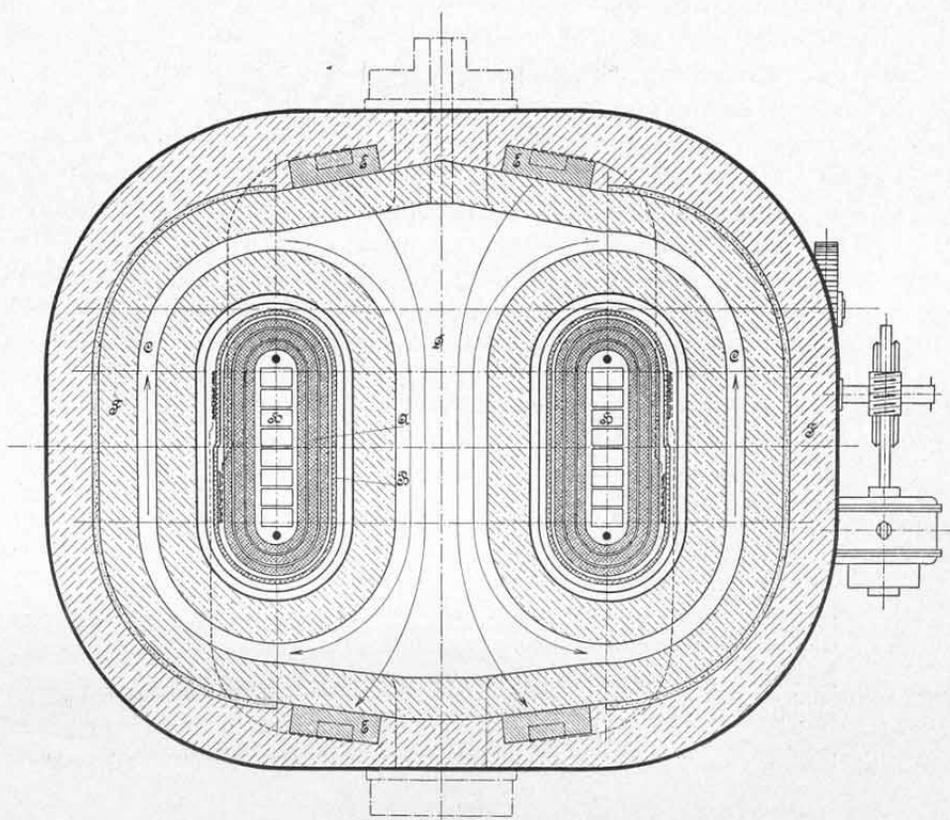


Fig. 190. Röchling-Rodenhauser-Ofen.

in Wärme umgesetzt, welche das Eisen schnell zum Schmelzen bringt. Da die Öfen ohne Elektroden arbeiten, ist eine Verunreinigung durch deren Substanz (*C*) ausgeschlossen, als gute Frischöfen kann die Mehrzahl der Induktionsöfen aber nicht anerkannt werden. Die oxydierend wirkende Schlacke (Eisenoxyde u. s. w.) ist wegen ihrer geringen Leitfähigkeit an der Bildung des Sekundärstromkreises und dem Wärmeumsatz aus diesem nur wenig beteiligt, sie erhält ihre Wärme erst aus dem Eisen, wird also stets kälter als dieses sein, infolgedessen natürlich

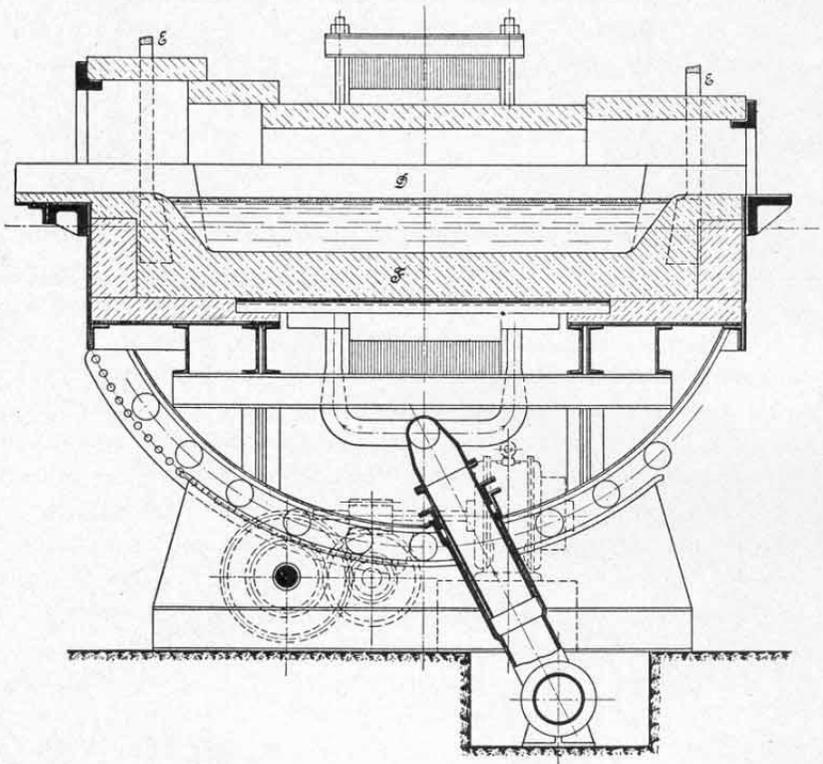


Fig. 191. Röchling-Rodenhauser-Ofen.

auch weniger reaktionsfähig, als die in den Héroult- und Girod-Öfen enthaltene Schlacke, welche als Lichtbogenpol und als elektrolytischer Erhitzungswiderstand in erster Linie an der Wärme-Erzeugung beteiligt ist und auf die Geschwindigkeit der Reaktionen zwischen den Oxydationsmitteln und den Verunreinigungen des Eisenbades von allergeringstem Einflusse ist. Von Röchling und Rodenhauser ist dieser Mangel dadurch beseitigt worden, daß für einen Teil des Bades die direkte Widerstandserhitzung zu Hilfe genommen ist. Beide Vertikal-schenkel des Magneteisenkernes *H* sind mit Wicklungen *A* des Primärstromkreises und mit Schmelzrinnen *C* versehen, welche letztere zu einem breiten Mittelherde *D* zusammenlaufen. Hinter zwei die Enden dieses

Mittelherdes bildenden Schutzwänden aus Magnesia, bzw. Dolomit, welche bei höherer Temperatur sehr gut leitfähig werden, befinden sich, in einen Sekundärstromkreis *B* eingeschaltet, Polplatten *E*, von denen aus Ströme durch die in dem breiten Herde befindliche Schmelze gehen sollen.

Leistungen der elektrischen Öfen. Während die Öfen von Héroult und von Girod mit Vorteil auch kaltes Material verarbeiten können, sind die Induktionsöfen praktisch auf geschmolzenes, teilweise vorgefrischtes Eisen angewiesen. Geht man von kaltem Metall als Rohstoff aus, so kann man bei kleinen Héroult- oder Girod-Öfen (2 bis 2,5 Tonnen Beschickung) auf etwa 900 K.W.-Stunden = 1230 P.S.-Stunden pro Tonne fertigen Stahls rechnen, bei großen Öfen (8 bis 10 Tonnen) auf 700 K.W.- = 951 P.S.-Stunden. Im ersteren Falle verbraucht man also etwa 0,14, im letzteren 0,108 Jahres-P.S. auf 1 Tonne Stahl. Kann der Ofen mit flüssigem Metall beschickt werden, so verringert sich der Kraftverbrauch auf wenigstens ein Drittel. Die Girodsche Stromführung sichert bei der Verarbeitung kalten Metalles eine größere Geschwindigkeit und Gleichmäßigkeit des Schmelzvorganges als die Héroult-Schaltung. Der Kraftverbrauch der Induktionsöfen wird nur dann ein geringerer sein, wenn flüssiges, teils schon vorgefrischtes Metall vorliegt; bei Anwendung kalten Metalles brauchen sie mehr Kraft als die Héroult- und Girod-Öfen.

Bei allen Verfahren zur Flußeisenerzeugung ist die vollständige Entfernung der Verunreinigungen nur durch eine gewisse Überoxydation möglich; d. h. je mehr die Konzentration der Verunreinigungen abnimmt, desto mehr *Fe* wird zu *FeO* oxydiert, welches zum Teil mit in die Schlacke geht (Abbrand), zum Teil vom Eisen gelöst wird. Würde man solchem *FeO*-haltigen Eisen nun die zur Herstellung bestimmter Stahlsorten erforderlichen Zuschläge (*C*, *Si* u. s. w.) geben, so würden besonders mit *C* während des Erstarrens mit Gasentwicklung (*CO*) verbundene Umsetzungen sich vollziehen, welche ein poröses Metall liefern. In dem Eisen gelöst bleibendes *FeO* macht das Metall rotbrüchig. Nach beendigtem oxydierenden Schmelzen erfolgt daher in allen Fällen eine

Reduktion durch Zuschlag von *Mn* in Form von *Mn Fe*-Legierungen, durch *C* bei der Rückkohlung, durch *Si* in Form von Siliciden, endlich auch durch *Al* zur Entfernung der letzten Reste von *FeO* und Beschleunigung der Umsetzungen zwischen *FeO* und den bereits gegebenen Zuschlägen. Der Zusatz des *Al* erfolgt daher meist erst in der Gießpfanne, ja auch noch beim Vergießen in die Blockformen.

Das Fertigstellen der schmiedbaren Eisenarten. Durch die im vorstehenden besprochenen Frischarbeiten, bestehend in oxydierendem Rösten oder Schmelzen, im letzteren Falle noch abgeschlossen durch ein kurzes reduzierendes Schmelzen, ist es praktisch nicht zu erreichen, bei einem bestimmten, der gewünschten Eisensorte entsprechenden *C*- oder *Si*-Gehalte

Halt zu machen. Man entfernt daher die Verunreinigungen vollständig und führt nun die Stoffe hinzu, welche dem Eisen die verlangten Eigenschaften zu erteilen im stande sind. Am einfachsten und schnellsten ist dies natürlich durch

Legieren im Schmelzfluß zu erreichen, bei der Flußeisenerzeugung einfach dadurch, daß man in das reine Eisenbad, sowohl innerhalb der Schmelzöfen, wie in der Gießpfanne, die zu lösenden Stoffe als solche oder in Form von Legierungen und chemischen Verbindungen eintränkt. Zur Rückkohlung des Eisens auf einen bestimmten *C*-Gehalt genügt z. B. Zusatz von reinem Koks oder Graphit in die Gießpfanne, während das Eisen aus dem Konverter ausgegossen wird (Darby-Phönix-Verfahren). Mehr noch findet hierzu ein hoch *C*-haltiges Spiegeleisen (siehe Mangan) Anwendung. Zur Silicierung wird Ferro-Silicium zugeschlagen. Auch für die Einführung anderer Metalle, wie *Mn*, *Cr*, *W* u. s. w., schlägt man meist die leichter als die reinen Metalle herstellbaren Eisenlegierungen derselben zu. *W* und *Cr* werden auch gleich anderen Metallen, wie *Ni*, im freien Zustande verwandt.

Zur Erzeugung von Stahlsorten sehr gleichmäßiger Zusammensetzung, besonders wenn dieselben nicht zu arm an *C* zu sein brauchen, verschmilzt man kaltes, genau untersuchtes Material mit den erforderlichen Zuschlägen (*Ni*, *W*, *Cr* oder dergl.) in Graphittiegeln (Tiegelstahl, bekannt durch die Leistungen der Firma Fried. Krupp in Essen), neuerdings auch in elektrischen Öfen.

Durch Verschweißen, ausgeführt durch Pressen (Hämmern oder Verwalzen) auf Schweißhitze gebrachter Pakete aus Rohstäben verschiedener Eisensorten stellt man Eisen- und Stahlwaren her, welche zwar in ihrer groben Masse eine gleichmäßige Zusammensetzung haben, aber in dem Kleingefüge doch noch die mechanisch vereinigten Bestandteile aufweisen. Besonders für den sogen. Raffinierstahl (für Messer und dergl.) ist es wichtig, in einer noch hinreichend weichen elastischen Masse härtere Teile eingebettet zu haben, welche den Instrumenten die Schärfe erhalten.

Kohlendes Rösten, das sogen. Zementieren, gestattet, wie das Glühfrischen, die Erhaltung der Form der Gegenstände, ist aber seinem Wesen nach die Umkehrung des Glühfrischens. Durch längeres Erhitzen der in Kohlepulver eingebetteten Gegenstände auf etwa 900° kann man deren *C*-Gehalt bis auf 1,2% erhöhen. Die Arbeitsbedingungen sind günstig für die Umkehrung der beim Glühfrischen angestrebten Reaktion, sie wird hier so verlaufen: $2CO = C + CO_2$. Das CO_2 wird sich in dem Kohlebetto schnellstens wieder in CO zurückverwandeln und neuen *C* in das Eisen hineinragen. Oberflächlich kann man Eisengegenstände auch durch Auftragen chemischer Verbindungen und durch Gase kohlen, welche beim Erhitzen *C* oder Karbide abgeben, so z. B. durch Erhitzen unter Auftragen von Blutlaugensalz: $K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + FeC_2 + N_2$, Erhitzen in Leuchtgas u. s. w. (Einsatzhärten).

Eigenschaften des Eisens.

Spezifisches Gewicht: 7,86.

Farbe: grauweiß, hoher Glanz.

Festigkeitseigenschaften: zäh, sehr dehnbar.

Gefüge: siehe Ferrit, S. 136, Fig. 177.

Schmelzpunkt: 1512°.

Siedepunkt: 2600° (?).

Elektrizitätsleitfähigkeit: etwa 0,14 des *Ag*.

Magnetische Eigenschaften: *Fe* ist das paramagnetischste Metall.

Legierbar mit den meisten Erzmatalen sehr leicht, wenig mit *Pb* und *Cu*.

Unter Vermittelung von *Si* nimmt *Fe* mehr *Cu* auf, d. h. es löst Kupfer-silicide leichter als reines *Cu*. Auch mit seinen eigenen Verbindungen mit den Metalloiden (*C*, *Si*, *P*, *S*, *O*) legiert sich *Fe* leicht (vergl. Roheisen, S. 133).

Chemisches Verhalten: In trockener Luft gegen *O* bei den niederen Temperaturen ziemlich widerstandsfähig. Schon von 300° ab leichter oxydierbar. Auch mit *S* und *P* verbindet es sich schon bei mäßiger Rotglut leicht, bei höheren Temperaturen auch leicht mit *C* und *Si*. Die Halogene wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft auf *Fe* ein. Bei seiner hohen elektrolytischen Lösungstension (+ 0,344 gegen *H*) löst es sich leicht in den verdünnten Mineralsäuren unter *H*-Entwicklung, in *HNO*₃ unter Reduktion derselben. In den konzentrierten Säuren *H*₂*SO*₄ und *HNO*₃ ist es so schwer löslich, daß man zum Transport der letzteren eiserne Gefäße anwenden kann. In den technisch wichtigeren Eisenverbindungen ist das *Fe* zweiwertig (Ferro-) und dreiwertig (Ferriverbindungen) enthalten. Nur in den bei höheren Temperaturen entstehenden und beständigen Karbiden und Siliciden scheint *Fe* sich anders zu verhalten. Das wichtigste Karbid hat die Zusammensetzung *Fe*₃*C* (Cementit), Silicide sind in Zusammensetzungen *Fe*₂*Si*, *FeSi*, *Fe*₃*Si*₂ und *FeSi*₂ dargestellt worden.

Von den Eigenschaften der technisch wichtigen Eisensorten ist schon das Wichtigste bei Kennzeichnung der Begriffe Roheisen (weißes und graues), schmiedbares Eisen und Stahl gesagt worden, und sei auf diese Abschnitte verwiesen.

CHROM. Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe.

Chrom Eisenstein, Chromit, $FeCr_2O_4$ ($FeO Cr_2O_3$), meist mit Serpentin.

Wichtigstes Chromerz. Von den übrigen Chromerzen mag das bekannteste, das

Chrombleierz, ein Chromat, $PbCrO_4$, noch erwähnt sein, obwohl es für die Metallgewinnung schon nicht mehr in Frage kommt.

Ferrochrom.

Reduzierendes Verschmelzen des Chromeisensteines ergibt unmittelbar eine brauchbare $Fe-Cr$ -Legierung. Als Zuschlag wird meist nur Kohle in Form von Holzkohle oder Kokspulver gegeben. Um Entmischungen zwischen Erz und Kohle zu verhüten, wie sie bei der Differenz der spezifischen Gewichte beider Bestandteile der Beschickung bei Beginn der mit CO -Entwicklung verbundenen Reaktion eintreten, gibt man Zusätze von Kolophonium- oder Pechpulver. Dieselben verkleben beim Warmwerden Erz und Kohle, verkoken in höherer Temperatur, die ganze Masse dann zu einem Klumpen vereinigend. Die Beschickung

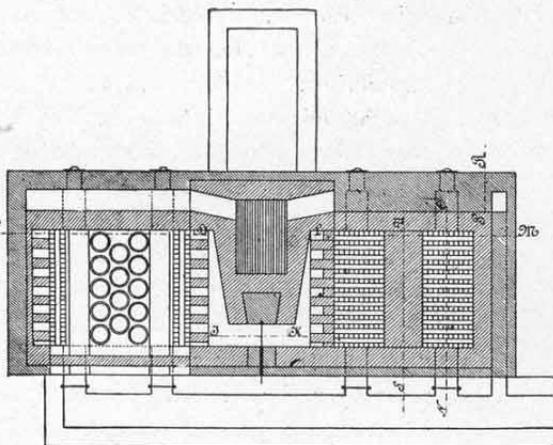


Fig. 192. Schnitt A, B, C, D, E, F.

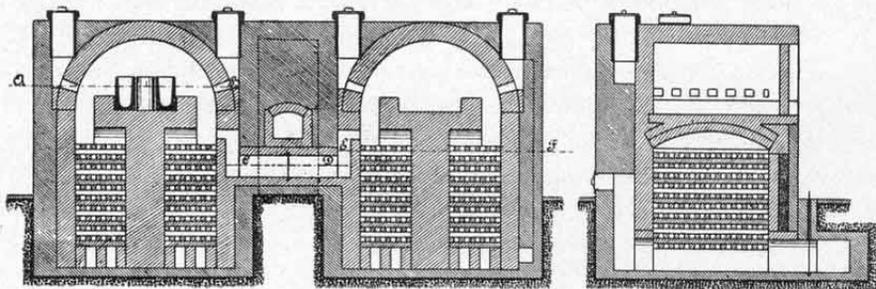


Fig. 193. Schnitt G, H, I, K, L, M.

Fig. 194. N, O, P, R.

Fig. 192 bis 194. Tiegelöfen mit Regenerativ-Gasteuerung. — Maßstab 1:100.

richtet sich natürlich nach dem Gehalt des Erzes. Auf 1 Tonne des letzteren kommen 120 bis 150 kg Holzkohlenpulver und 60 bis 70 kg zerkleinertes Kolophonium- oder Pechpulver.

Apparatur: Tiegel in Wind- oder Regenerativ-Flammöfen oder elektrische Öfen.

Als Tiegel werden Graphit- oder Tontiegel benutzt. Bei der starken Beanspruchung der ersteren wird der Betrieb ziemlich verteuert. Tontiegel halten zwar auch nur einmal, kosten aber wenig. In den einfachen Windöfen ist der Brennmaterialverbrauch ein sehr hoher, und die Schmelztemperatur wird schwer erreicht. Regenerativ-Gasöfen arbeiten in jeder Hinsicht vorteilhafter. Da bei Benutzung von Tontiegeln die Heizkammern vor der Wiederbeschickung so weit abkühlen mußten, daß die neu einzusetzenden Tiegel nicht gleich sprangen, so vereinigte ich zwei Öfen so, daß ein abwechselnder Betrieb ermöglicht wurde, bei welchem der Ofen mit der fertigen Beschickung seine Wärme an den frisch beschickten Ofen zur langsameren Vorwärmung der letzteren und Abkühlung des ersteren abgab. Der Ofenblock enthält den Generator und die beiden Regenerativ-Flammöfen (Fig. 192 bis 194). Der Generator ist ein einfacher Schachtofen mit Planrost für Koks. Er liefert sein Gas in eine der beiden Hauptzuführungskanäle der angebauten Flammöfen ab. Von dem Hauptkanale kann das Gas durch Verbindung von zwei, von oben eingesetzten Muffenrohren mittels eines Π -förmigen Blechrohres in den einen oder anderen Zweiggas kanal eines jeden Ofens übergeführt werden. Die Regeneratoren sind nur für Luftvorwärmung da. Der Betrieb ist der für Regenerativöfen übliche mit halb- bis einstündiger Umschaltung der Gasströme. Das Umschalten des Heizgases geschieht durch oben erwähnte Muffenrohre, das Umschalten der Luft und der Abgase durch Schieber.

Reinchrom.

Um ein *Fe*-freies, einigermaßen reines *Cr* darzustellen, muß

1. **das Eisen chemisch von Chrom geschieden** werden. Dies geschieht durch folgende Einzelarbeiten:

1. **Oxydierendes Rösten mit alkalischen Zuschlägen.** Zweck: Überführung des *FeO* in *Fe₂O₃*, des *Cr₂O₃* in *CrO₃*, unter Bindung des letzteren an *CaO* oder *Na₂O*:

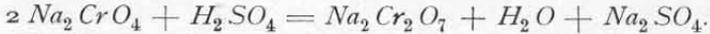


Entgegen den in der chemischen und metallurgischen Literatur ausgesprochenen Ansichten darf ein Schmelzen der Masse nicht eintreten, da jedes Schmelzen die Angriffsfläche des *O* auf das *FeCr₂O₄* verringert. Es bedarf daher gar keiner besonders heiß gehenden Feurungen. Einfache Fortschaufelungsöfen, und zwar zweckmäßig die in Leblanc-Sodabetrieben allgemein übliche Flammofenkonstruktion, wie sie in Fig. 195 bis 197 dargestellt ist, eignen sich sehr gut für diese Röstarbeit. Zur Verhinderung des Schmelzens wird sogar *CaCO₃* zugeschlagen, oder statt eines Teiles das *Na₂CO₃* verwandt.

2. **Laugerei.** Zweck: Trennung des löslichen Chromates *Na₂CrO₄* von dem unlöslichen *Fe₂O₃* und der Gangart. Als Lösungsmittel dient heißes

Wasser, und zwar wenn $CaCrO_4$ im Röstgute, mit Zusätzen von Na_2CO_3 oder Na_2SO_4 . In diesem Falle laugt man in geschlossenen eisernen Trommeln bei 120 bis 130° C. Die filtrierte Na_2CrO_4 -Lösung wird durch Eindampfen auf eine Konzentration von 1,5 spez. Gew. gebracht.

3. **Umsetzen des Na_2CrO_4 in $Na_2Cr_2O_7$:** Fügt man zu der konzentrierten Lösung H_2SO_4 , so vollzieht sich folgende Umsetzung:



Das Na_2SO_4 scheidet sich zum größten Teile als Kristallpulver ab. Die von dem Bodensatz abgezogene Lauge konzentriert man, wobei der

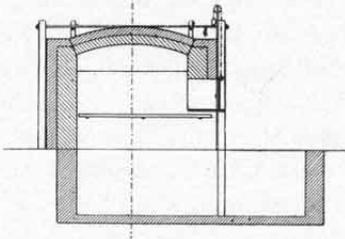


Fig. 195.

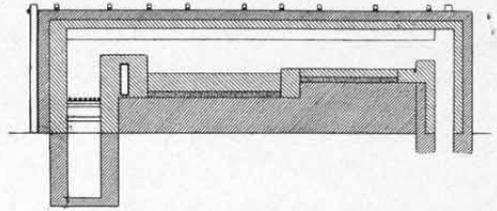


Fig. 196.

Rest Na_2SO_4 ausfällt. Hat man die Vorsicht gebraucht, 1 bis 2% neutrales Chromat in der Lösung zurückzulassen, so kann man in eisernen Gefäßen eindampfen. Nach fast vollständiger Entwässerung zieht man das geschmolzene $Na_2Cr_2O_7$ in flache Pfannen, in denen es erstarrt.

4. **Reduktion des $Na_2Cr_2O_7$ mit S** erfolgt durch Verschmelzen dieses

Gemisches in eisernen, über eine Rostfeuerung eingemauerten, gußeisernen Kesseln: $Na_2Cr_2O_7 + S = Na_2SO_4 + Cr_2O_3$. — Die Schmelze wird ausgeschöpft, nach dem Erstarren zerkleinert, mit Wasser gelaugt, wobei Na_2SO_4 in Lösung geht, während Cr_2O_3 ungelöst bleibt und durch Dekantieren und Filtrieren von der Na_2SO_4 -Lösung getrennt wird.

II. Reduktion des Cr_2O_3 .

Durch reduzierendes Rösten. Braucht das Cr nicht in geschmolzenem Zustande geliefert zu werden, so genügt ein Erhitzen einer Mischung von Cr_2O_3 mit Holzkohle- oder Kokspulver in Tiegeln. Auch in Regenerativgasöfen gerät das reduzierte Metall nicht ins Schmelzen, findet sich also als Metallpulver in den Tiegeln vor.

Durch reduzierendes Verschmelzen mit C. Dies läßt sich nur in elektrischen Öfen ausführen. Zu der Mischung von $Cr_2O_3 + 3C$ macht man vorteilhaft einen Zuschlag von Al_2O_3 mit etwas CaF_2 oder $AlF_3 \cdot 3NaF$ als Flußmittel. Hierdurch wird der Chromcarbidbildung vorgebeugt. Al_2O_3

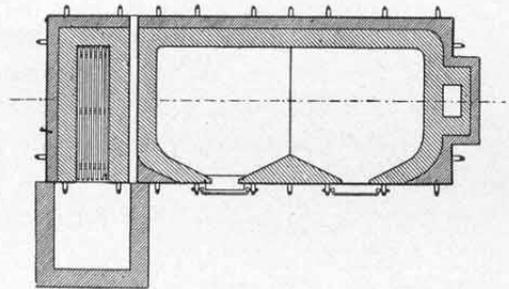


Fig. 197.

Fig. 195 bis 197. Röstofen. — Maßstab 1:100.

wird bei den zum Schmelzen von *Cr* erforderlichen Temperaturen mit reduziert, wirkt aber dann wieder auf Cr_2O_3 als Reduktionsmittel.

Apparate: Héroult- oder Girod-Ofen. Siehe Eisen, S. 148 und 149.

Durch reduzierendes Verschmelzen mit *Al*. Eine Mischung von $Cr_2O_3 + Al_2$, durch eine Zündmasse von $3 BaO_2 + Al_2$ angezündet, setzt sich unter starker Wärmeentwicklung ruhig einschmelzend in Al_2O_3 und Cr_2 um. Goldschmids Verfahren.

Apparate: *MgO*-Tiegel oder mit *MgO* ausgekleidete Tiegel, zweckmäßig in Sand eingesetzt.

Elektrolyse von *Cr*-Lösungen. Die Fällbarkeit des Chroms aus wässrigen Lösungen von Chromchlorür wurde schon von Bunsen im Jahre 1854 nachgewiesen. Derselbe stellte bereits fest, daß ein einigermaßen reines Metall nur bei Anwendung hoher Stromdichten (mindestens 700 A/qm) und konzentrierter $CrCl_2$ -Lösungen abgeschieden werden könne. Beide Bedingungen sind schwierig aufrecht zu erhalten, da die Oberfläche der Kathode durch ausscheidendes Chrom ständig wächst und die Konzentration einer Lösung ständig abnimmt. Ich benutzte daher während der Jahre 1887 bis 1900 an Stelle einer $CrCl_2$ -Lösung einen Brei von CrF_3 -Kristallen, eingepackt in einen Leinwandbeutel und eingehängt in einen Behälter mit Wasser, in den während der Elektrolyse zur Depolarisation ständig SO_2 eingeleitet wurde. Die Kathoden bestanden aus *Pt*-Bleichen, die Anoden aus *C*-Platten. Die Stromstärke wurde während der Elektrolyse, mit Rücksicht auf die Vergrößerung der Kathodenfläche, allmählich erhöht. Das Chrom wuchs kristallinisch auf den Kathodenbleichen an.

Durch neue Untersuchungen von G. Glaser sind sowohl die Konzentrations- wie die Stromdichtegrenzen für $CrCl_3$ -Lösungen festgestellt worden.

Elektrolyt: $CrCl_2$ -Lösungen mit 100 bis 150 g *Cr* im Liter Lösung.

Anoden: *C*-Stäbe.

Kathoden: *Pt*-Bleche.

Stromdichte: 900 bis 1820 A/qm. Bei Dichten von 720 A/qm ist das Metall schon merklich *CrO*-haltig, bei 90 A/qm scheidet sich nur noch *CrO* ab.

Temperatur bis höchstens 50° C. Oberhalb 50° scheidet sich das *Cr* nicht mehr zusammenhängend ab, sondern als schwarzes Pulver.

Eigenschaften des Chroms.

Spezifisches Gewicht 6 bis 7.

Farbe: Hellgrau, stark glänzend.

Festigkeitseigenschaften: Hart; spröde.

Gefüge: Grob kristallinisch.

Schmelzpunkt: 1515°.

Siedepunkt: 2500° (?).

Legierbar mit *Fe*, *Mn*, *W* leicht, schwer löslich in den meisten anderen Metallen. Einige, früher als Legierungen angesehene Schmelzprodukte haben sich bei genauerer metallographischer Untersuchung als

Mischungen erwiesen. Das *Cr* lag fein verteilt in dem anderen Metalle (z. B. *Cu*).

Chemisches Verhalten. Bei niedrigen Temperaturen ziemlich haltbar, bei höheren Temperaturen vereinigt es sich energisch mit den meisten Metalloiden, besonders auch mit *C* und *Si*. Von Alkalilaugen wird es, unter Mitwirkung von Oxydationsmitteln, leichter gelöst, als von Säuren. Mit ersteren bildet es Salze, in denen es im Anion steht, die Chromate, mit letzteren Salze, in denen es als zwei- und als dreiwertiges Kation enthalten ist.

WOLFRAM.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Ein Oxyd ist im Wolframocker, WO_3 , vertreten.

Die Salze, Wolframate:

Wolframit, $FeWO_4$, und

Scheelit, $CaWO_4$, sind verbreiteter. Sie finden sich viel in Begleitung von Zinnstein (vergl. Zinn).

Sonstige Rohstoffe:

Schlacken von der Verhüttung *W*-haltiger *Sn*-Erze.

A) Ferrowolfram.

Schon in dem Abschnitte „Eisen“ wurde auf den Bedarf der Stahlwerke an *W* hingewiesen, welches für diesen Zweck zum Teil als *W*-reiche (80 bis 85 % *W*) *Fe*-Legierung, Ferrowolfram, durch

reduzierendes Verschmelzen von Wolframit oder Scheelit mit Quarz- und Glaspulver zur Verschlackung der neben *Fe* in den Erzen enthaltenen Basen, besonders der Erdalkalien. Bei Benutzung von Wolframit ist zu berücksichtigen, daß das Erz vielfach beträchtliche Mengen von $MnWO_4$ enthält. Bei Benutzung von Scheelit muß natürlich auch *Fe* zugeschlagen werden.

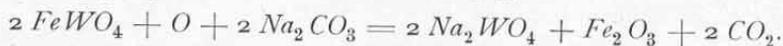
Apparatur und Betrieb wie bei Ferrochrom (S. 156).

B) Reinwolfram.

Da sich der Scheelit wegen des geringen *Mn*-Gehaltes besser zur direkten Verarbeitung auf Ferrowolfram eignet, als der meist *Mn*-haltige Wolframit, so wird letzterer in großen Mengen für die Reinwolframingewinnung benutzt. Bei der Verarbeitung dieses Erzes, sowie *W*-haltiger Zinnschlacken, in denen das *W* ebenfalls als Wolframat vorhanden ist, finden wir viele Übereinstimmungen mit den Arbeiten der Reinchromgewinnung:

I. Scheidung des *W* von *Fe*, *Mn*, *Ca* u. s. w.

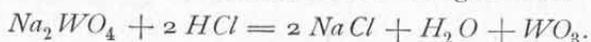
1. **Oxydierendes Rösten mit alkalischen Zuschlägen.** Zweck: Überführung des *W* in ein lösliches Alkaliwolframat, Na_2WO_4 , des *Fe* und *Mn* in unlösliche Oxyde, des *Ca* in Karbonat u. s. w.



Apparatur und Betrieb wie bei Chrom (S. 157/158).

2. **Laugerei.** Zweck: Trennung des löslichen Wolframmates von den in Wasser unlöslichen Stoffen. Als Lösungsmittel dienen die dünnen Nachwaschwässer des Röstgutes. In diese Laugen wird das Röstgut heiß, wie es aus den Öfen kommt, eingezo-gen. Durch dieses Abschrecken lockern sich zu stark gesinterte Teile des Röstgutes und werden dem Lösungsmittel besser zugänglich. Hat die Lösung eine Stärke von 10 bis 12 % Wolframat erreicht, wird sie abgezogen und durch Eindampfen konzentriert. Hierbei scheiden sich mitgelöste, verunreinigende Salze, wie Na_2SO_4 u. a. aus. Die hinreichend konzentrierte Lauge bringt man durch Abkühlen zur Kristallisation.

3. **Fällung der sogen. Wolframsäure, WO_3 .** Läßt man die konzentrierte Wolframatlauge in durch Einleiten von Wasserdampf erhitze Salzsäure einfließen, oder trägt die pulverisierten Kristalle des Wolframmates ein, so scheidet sich das WO_3 als schweres, gelbes Pulver ab, das sich durch Dekantieren, Filtrieren und Trocknen leicht reinigen läßt:



Die Fällung und das erste Auswaschen geschehen in Steinzeugsetten, das letzte Auswaschen auf Filterbeuteln.

II. Reduktion des WO_3 .

Durch reduzierendes Rösten. Mischungen von etwa 120 kg WO_3 , 12 bis 15 kg Holzkohle oder Koks und 7 bis 4 kg Kolophonium- oder Pechpulver werden in Tiegeln in heiß gehenden Wind- oder Regenerativ-Gasöfen möglichst hoch erhitzt. Eine Schmelzung des reduzierten Metalles findet nicht statt.

Apparatur und Betrieb wie bei der Reduktion von Chromoxyd (S. 158).

Reduzierendes Schmelzen. Wenn man die gleiche Beschickung, wie sie eben für das reduzierende Rösten angegeben wurde, im elektrischen Ofen zu schmelzen sucht, wird man auf einige Schwierigkeiten stoßen. Der Schmelzpunkt des *W* liegt sehr hoch (2800 bis 2850°), und wenn man auch im elektrischen Lichtbogen Temperaturen von 3500° an C-Elektroden erreichen kann, so ist dieser Temperaturbereich doch stets auf einen kleinen Raum beschränkt. Man muß daher die Elektroden so dicht an das Metall heranbringen, oder dieses selbst zu einem Lichtbogenpole machen, daß eine C-Aufnahme nur schwer zu vermeiden ist. C wird unter Carbidbildung (W_2C und WC) gelöst. Carbidhaltiges Metall ist im elektrischen Lichtbogen leichter schmelzbar.

Eigenschaften des Wolframs.

Spezifisches Gewicht: 19.

Farbe: Graues, kristallinisches Pulver, oder in geschmolzenem Zustande ein fast weißes, schön glänzendes Metall.

Festigkeitseigenschaften: Sehr hart.

Schmelzpunkt: 2800 bis 2850 °.

Siedepunkt: 3700 °.

In seiner Legierungsfähigkeit zeigt *W* fast vollständige Übereinstimmung mit Chrom.

Chemisches Verhalten. Von *O* wird es erst bei höheren Temperaturen oxydiert, auch die Halogene und *S* wirken erst in der Wärme lebhaft.

In den meisten Säuren unlöslich. Die stark oxydierend wirkenden Säuren erzeugen WO_3 , welches sauren Charakter besitzt und sich mit basischen Metalloxyden leicht zu Wolframaten vereinigt.

KADMIUM.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Das Sulfid, CdS , Greenockit, frei sehr selten, gemeinsam mit ZnS in den schlesischen und einigen nordamerikanischen Blenden.

Das Karbonat, $CdCO_3$, fast nur in Begleitung der schlesischen und einiger nordamerikanischen Galmeie.

Sonstige Rohstoffe: Der bei der Verarbeitung von *Cd*-haltigen *Zn*-Erzen entstehende *Zn*-Staub.

A) Rohkadmium.

Da es *Cd*-Erze nicht in so großen Mengen gibt, um einen selbständigen Hüttenbetrieb zu unterhalten, so kommt die *Cd*-Gewinnung nur als Nebenbetrieb von Zinkhütten in Frage, welche *Cd*-haltige Erze zu verarbeiten haben. Wie unter *Zn* (S. 166) zu ersehen ist, wird das bei der Röstung solcher Erze neben ZnO entstehende CdO bei der Reduktion zuerst reduziert, und es geht auch das *Cd* zuerst über. Es findet sich dann in dem zuerst erhaltenen Zinkstaube teils als Metall, teils als Oxyd und Karbonat, neben großen Mengen *Zn* und ZnO (70 bis 80 %). Die Darstellung des *Cd* aus diesem Rohstoffe besteht in einem wiederholten

Reduzierenden Rösten mit fraktionierter Destillation in Ton- und schließlich in Eisenretorten. Arbeitsweise gleicht der der ZnO -Reduktion, nur wird die Temperatur niedriger gehalten. Näheres unter Zink.

B) Reinkadmium.

Das mehr oder weniger *Zn*-haltige Kadmium kann durch Wiederholung vorstehend erwähnten

Reduzierenden Röstens mit fraktionierter Destillation bis auf geringe *Zn*-Gehalte angereichert werden, ist auch von Zink durch

Elektrolyse zu scheiden.

Anoden: *Zn*-haltiges *Cd*.

Kathoden: Rein-*Cd*.

Elektrolyt: $CdCl_2$ oder $CdSO_4$.

Stromdichte: 60 bis 150 A/qm.

EMK: 2,8 bis 3,5 Volt.

Eigenschaften des Kadmiums.

Spezifisches Gewicht: 8,6 bis 8,7.

Farbe: Weiß, stark glänzend.

Festigkeitseigenschaften: Weich, dehnbar.

Gefüge: An der Oberfläche zur Bildung von Dendriten geneigt, sonst körnig. Die Kristallkörner wachsen erheblich durch längeres Erwärmen.

Schmelzpunkt: 322°.

Siedepunkt: 1025°.

Legierbar mit den meisten Metallen. Es bildet einige, sehr leicht schmelzbare Legierungen: 4 g *Bi*, 1 g *Sn*, 2 g *Pb*, 1 g *Cd*. Lipowitz-Metall: 15 g *Bi*, 4 g *Sn*, 8 g *Pb*, 3 g *Cd*. Ersteres schmilzt bei 71°, letzteres bei 60°.

Chemisches Verhalten: Bei niederen Temperaturen an der Luft haltbar, verbindet sich aber leicht mit den Halogenen. Bei höheren Temperaturen verbrennt es leicht in *O* und *S*. In HCl , H_2SO_4 und HNO_3 , auch in Alkalihydraten leicht löslich. — EMK gegen *H*: +0,420 Volt.

ZINK.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Zinkblende, *ZnS*. Gangarten, bezw. gemeinschaftliches Vorkommen:

1. Bleiglanz in Deutschland im Erzgebirge, Ems und Oberharz, ferner in Böhmen und Ungarn, Australien.
2. Dolomit, Brauneisenstein, auch Galmei, oft auf Letten, Rheinland, Westfalen, Belgien, Oberschlesien, Nordspanien, Algier, Nordamerika; 3. auf Gneis mit Pyriten in Schweden.

Galmei, $ZnCO_3$. Gangarten: oft mit Zinkblende und Bleiglanz, stets mit Zinksilikaten auf Kalkstein, Dolomit auch Brauneisenstein, Rheinland, Westfalen, Belgien, Nordspanien, England, Nordamerika.

Kieselzink, $H_2 Zn_2 Si O_5$.

Willemitt, $Zn_2 Si O_4$. Gangarten und gemeinschaftliches Vorkommen wie bei Galmei.

Rotzinkerz: $Zn O$. Gangarten wie Franklinit.

Franklinit, Zn (oder Mn, Fe) O , Fe_2 (oder Al_2, Mn_2) O_3 . Gangarten: Rotzink, Kalkstein in Nassau, vorwiegend in Sterling und Franklin Counties, New Jersey, U. S. A.

Sonstige Rohstoffe:

Zinkstaub, erstes Verdichtungsprodukt bei der Zinkreduktion mit bis 90 % Zn .

Flugstaub aus Ofenkanälen und Kondensationsanlagen für Hüttenrauch. Ofengalmei, Gichtschwamm, Ansätze in Hochöfen, in denen Zn -haltige Erze verschmolzen werden.

Krätzen, Abfälle bei der Raffination zinkhaltiger Metalle, aus Metallgießereien, Verzinkereien u. s. w.

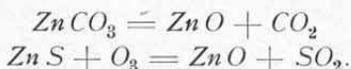
Zinkschaum, Ag -, Pb -, Cu -haltige Zn -Legierungen von der Zinksilberung des Werkbleies.

A) Rohzinkgewinnung.

Röstreduktionsarbeit.

1. Das Rösten bezweckt die Überführung von $Zn S$ und anderen Sulfiden, sowie des $Zn CO_3$ und anderer Karbonate in Oxyde. Austreiben von mechanisch und chemisch gebundenem Wasser.

Die Vorgänge beim Rösten sind folgende:



Gegenüber anderen Sulfiden Röstung der Blende schwierig; es entsteht außer Oxyd basisches Sulfat, welches letzteres schwer zersetzbar; beide bilden dichte Überzüge auf dem Blendekorn und hindern den Luftzutritt nach innen. Vollkommene Röstung, welche wegen schädlicher Wirkung der Sulfide auf die Retorten nötig, kann nur bei äußerer Wärmezufuhr erreicht werden.

Röstapparate:

Haufen und Stadeln zum Trocknen, selten zum Brennen karbonathaltigen Materials.

Schachtöfen zum Brennen karbonathaltigen Materials.

Flammöfen mit feststehendem Herd, Handbetrieb oder mechanischen Rührwerken vereinzelt. Neuerdings zum Verrösten pyrithaltiger Blenden zwecks Aufbereitung. Flammöfen mit bewegtem Herd auch nur vereinzelt in Anwendung.

Muffelöfen, zuerst von Liebig und Eichhorn durch Anordnung von Heizkanälen im Feinkiesbrenner des Maletra-Schaffner-Systems, dann von Hasenclever mit Erfolg in Zinkhütten ein-

geführt. In Öfen dieser Art werden mit vier Mann (je zwei zu 12 Stunden) 4 bis 4,5 Tonnen Erz geröstet. Pro Tonne Erz werden 150 bis 200 kg Kohle verbraucht.

2. **Reduktion der Röstprodukte.** Die Eigenschaften des Zinkoxydes und des Zinkes erfordern für die Durchführung eines flotten Betriebes die Entfernung des Metalles aus den Reduktionsapparaten in Dampf- und Verdichtung des Metallampfes in Vorlagen, also eine mit der Reduktion verbundene Destillation; denn, wenn auch eine Reduktion des Zinkoxydes durch Kohlenstoff schon bei deutlicher Rotglut eintritt, so vollzieht sich dieselbe unter diesen Bedingungen nur langsam und unvollständig, praktisch muß die Reduktionstemperatur des Zinkoxydes zwischen 1000 und 1300⁰ gehalten werden, während der Schmelzpunkt des Zinkes bei 415⁰ und der Siedepunkt des Zinkes bei 930 bis 950⁰ liegt.

Zuschläge: Reichlicher Kohlezuschlag, um während der Reduktion die Bildung von CO_2 zu verhüten; dieselbe oxydiert Zink zu Oxyd bei Rotglut in den Vorlagen: Zinkstaubbildung.

Zinksilikate bedürfen keines die Kieselsäure bindenden Zuschlags, das darin enthaltene ZnO wird trotzdem reduziert, indem die SiO_2 als solche oder in Form saurer Silikate zurückbleibt und die Rückstände schmelzbar macht; je schwerer die Rückstände schmelzbar sind, desto besser für die Haltbarkeit der Apparate.

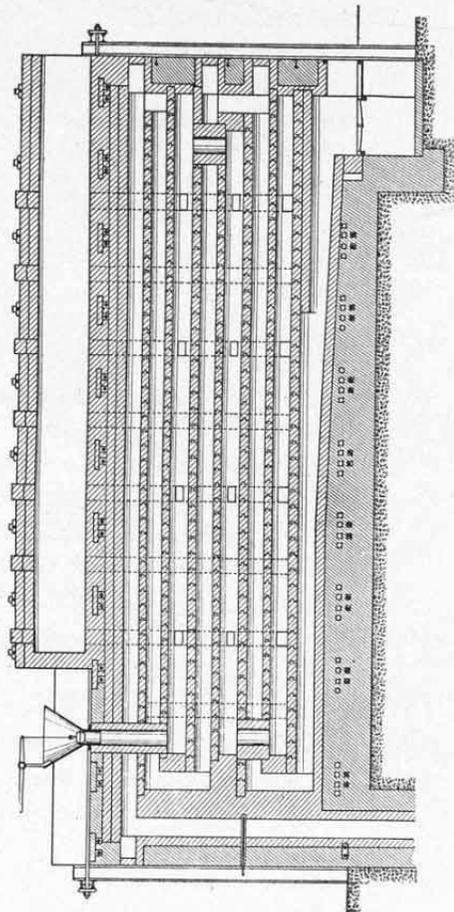


Fig. 199.

Hasenclevers Röstofen. — Maßstab 1:100.

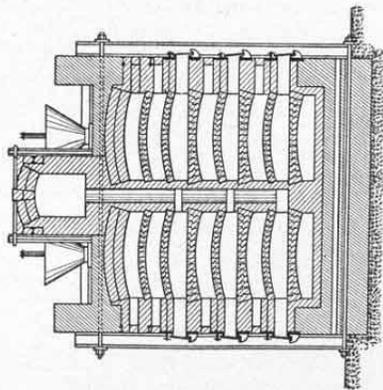


Fig. 198.

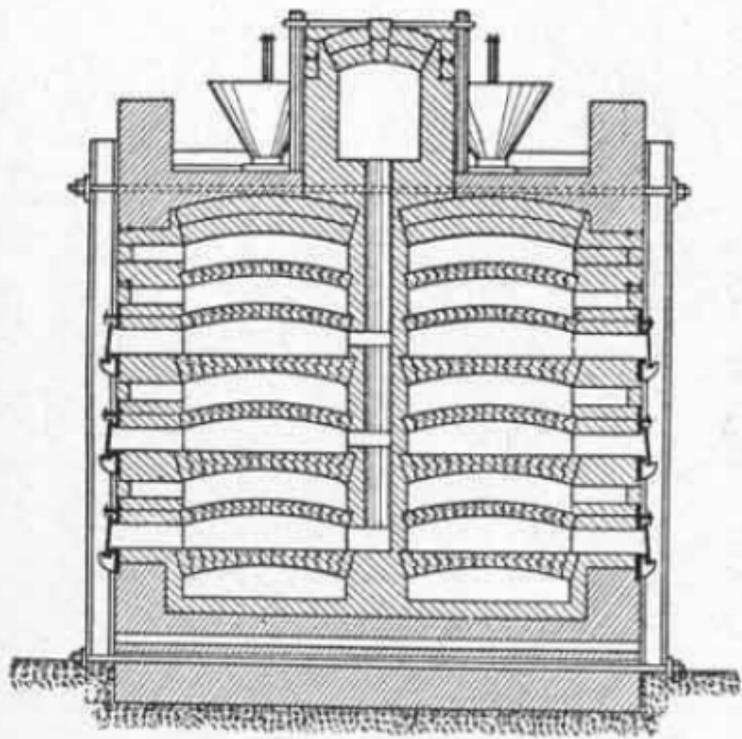


Fig. 198.

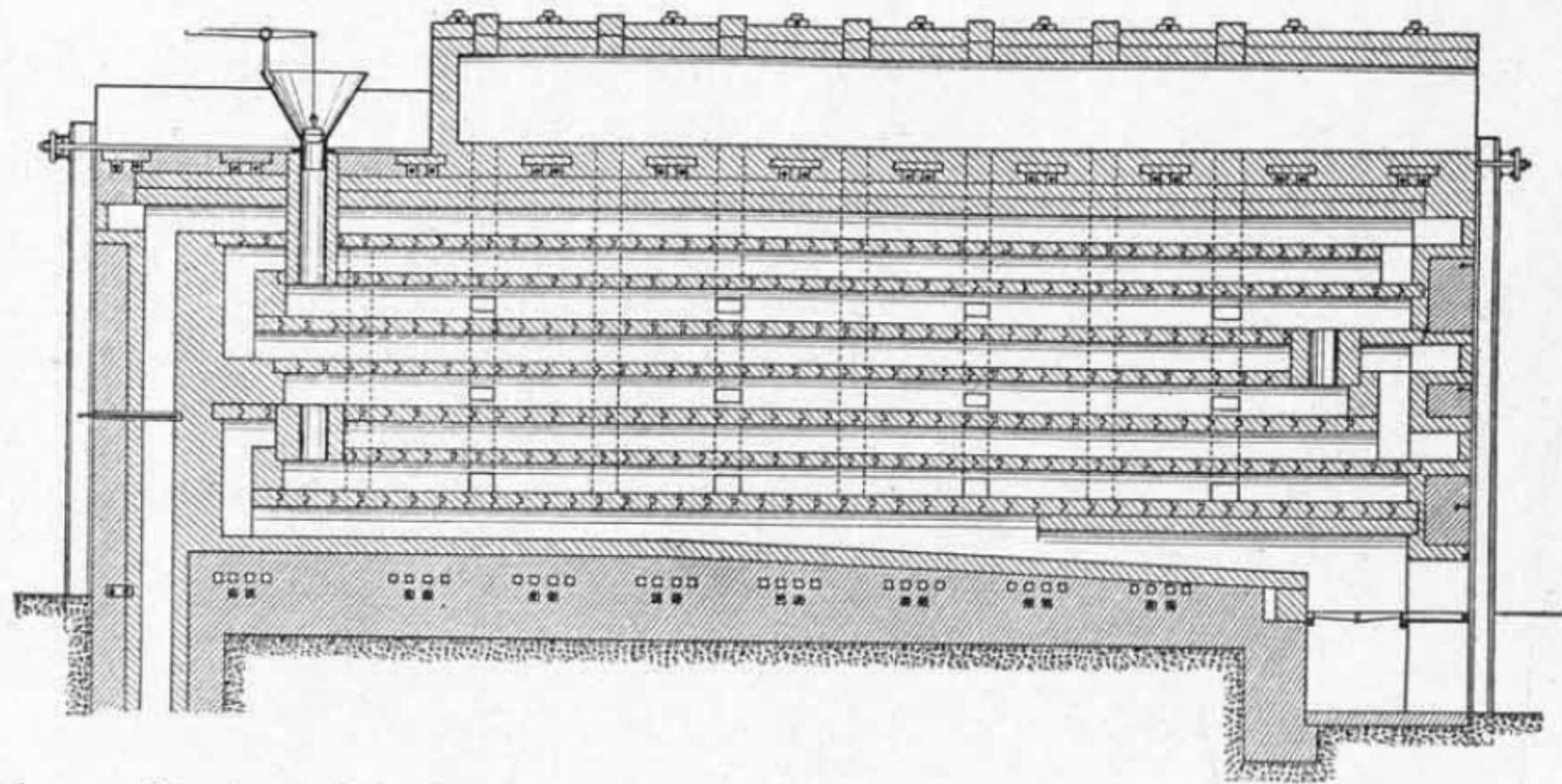


Fig. 199.

Hasenclevers Röstofen. — Maßstab 1:100.

Verhalten der außer ZnO in der Beschickung vorhandenen Bestandteile:

Zinksulfid ist zwar durch Kohle nicht unreduzierbar, setzt sich aber mit meist vorhandenen Eisenverbindungen oder daraus reduziertem Eisen zu FeS und Zn um; FeS wirkt auf die Apparaturwandungen sehr nachteilig.

Kadmiumverbindungen verhalten sich wie Zinkverbindungen. CdO ist jedoch leichter reduzierbar und leichter flüchtig; daher in dem zuerst übergehenden Zinkstaub enthalten.

Von den Eisen- und Manganverbindungen werden Fe_2O_3 und Mn_2O_3 zu FeO und Fe , bzw. MnO reduziert. FeO und MnO bilden mit Silikaten leicht schmelzbare Schlacken; gefährlich für die Gefäße. FeS wird nicht verändert; leicht schmelzbar; den Gefäßwandungen schädlich.

Bleioxyd in freiem Zustande leicht reduzierbar, teilweise mit Zn flüchtig, gebunden an Kieselsäure, leicht schmelzbare Doppelsilikate bildend; gefährlich für Gefäßwandungen.

Kieselsäure frei nützlich, da mit SiO_2 -Gehalt der Schmelzpunkt der Rückstände steigt.

Unter den verschiedenen Arbeitsbedingungen haben sich in den verschiedenen Ländern und im Anschluß an die verschiedenen Erzbergwerke Verschiedenheiten in der Apparatur und der Erzverarbeitung ausgebildet, welche wir, soweit sie größere Bedeutung erlangt haben, in drei Gruppen zusammenfassen können: Schlesische, belgische und rheinische Arbeitsweise.

In allen Fällen werden einseitig geschlossene Muffeln (Röhren), halb-oval, oval oder zylindrisch als Reduktionsgefäße angewandt. Bestimmend für Größe und Form der Muffeln sind oder waren folgende Umstände:

Zinkgehalt: Je größer der Zinkgehalt, desto kleiner dürfen die Muffeln werden.

Reduzierbarkeit: Je schwerer das Erz reduzierbar, desto kleiner die Muffeln.

Brennmaterial: Der Einfluß des Brennmaterials tritt bei den heute zur Verwendung kommenden Gasfeuerungen in den Hintergrund. Früher erforderten Öfen mit zahlreichen kleinen Muffeln langflammiges Brennmaterial, Öfen mit großen Muffeln konnten kurzflammiges Brennmaterial verwerten.

Die vorstehenden Gründe haben zur Entwicklung folgender Muffelsysteme und denselben angepaßter Öfen geführt:

In Schlesien, wo arme Erze, teilweise auch kurzflammige Kohlen vorlagen, verwandte man große Muffeln. Die schlesischen Muffeln messen im Lichten: Höhe 650 mm; Breite 150 bis 200 mm; Länge 700 bis 2150 mm; Wandstärke vorn 20, hinten bis 65 mm.

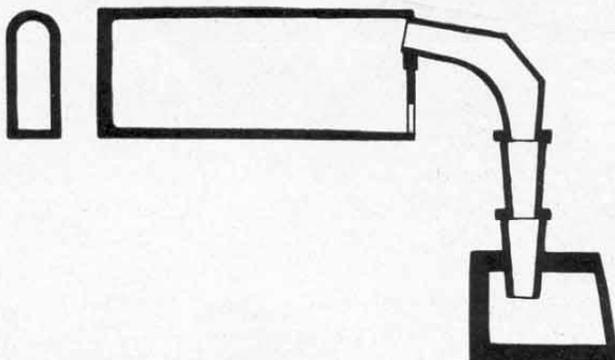
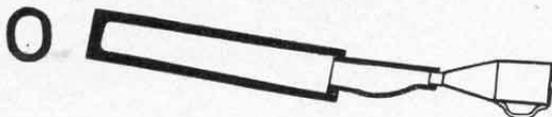
Fig. 200.
Schlesisch.Fig. 201.
Rheinisch.Fig. 202.
Belgisch.

Fig. 200 bis 202. Muffelsysteme. — Maßstab 1:50.

Die Vorlagen für schlesische Muffeln: Metallrohre, Metallkästen, auch Tonrohre konischer oder gebauchter Form.

Fassungsvermögen: bis zu 100 kg Erz, dazu bis zu 40 % Reduktionskohle.

Anordnung in den Heizkammern: In einer Reihe, bis zu 36 Stück nebeneinander; zwei Heizkammern mit Längsrückwänden gegeneinander, so daß ein Ofen bis 72 Muffeln faßt.

Feuerungen: Meist Siemens-Regenerativfeuerungen.

Brennmaterialverbrauch: Ein oberschlesischer Ofen mit 60 Muffeln von je 100 kg Erzfüllung verarbeitete in 24 Stunden 6 Tonnen Erz mit 6,1 Tonnen Heizkohle und 2,4 Tonnen Reduktionskohle.

Ausbringen: 1 Tonne Zink. Pro Tonne wurden demnach verbraucht 6,1 Tonnen Heizkohle und 2,4 Tonnen Reduktionskohle.

In Belgien, wo reiche Erze und langflammige Kohlen zur Verfügung standen, wurden kleine Muffeln, entweder zylindrische Röhren von 150 bis 250 mm Durchmesser, oder Ovalröhren, 160 bis 180 mm breit und 200 bis 280 mm hoch, angewandt; 1000 bis 1450 mm Länge; Wandstärke vorn 20, hinten 40 mm.

Vorlagen für die belgischen Muffeln: Konische Tonröhren, Länge 400 mm, Durchmesser vorn 75 mm, Durchmesser hinten 150 mm; das weite Ende wird in die Muffel geschoben; auf das engere Ende

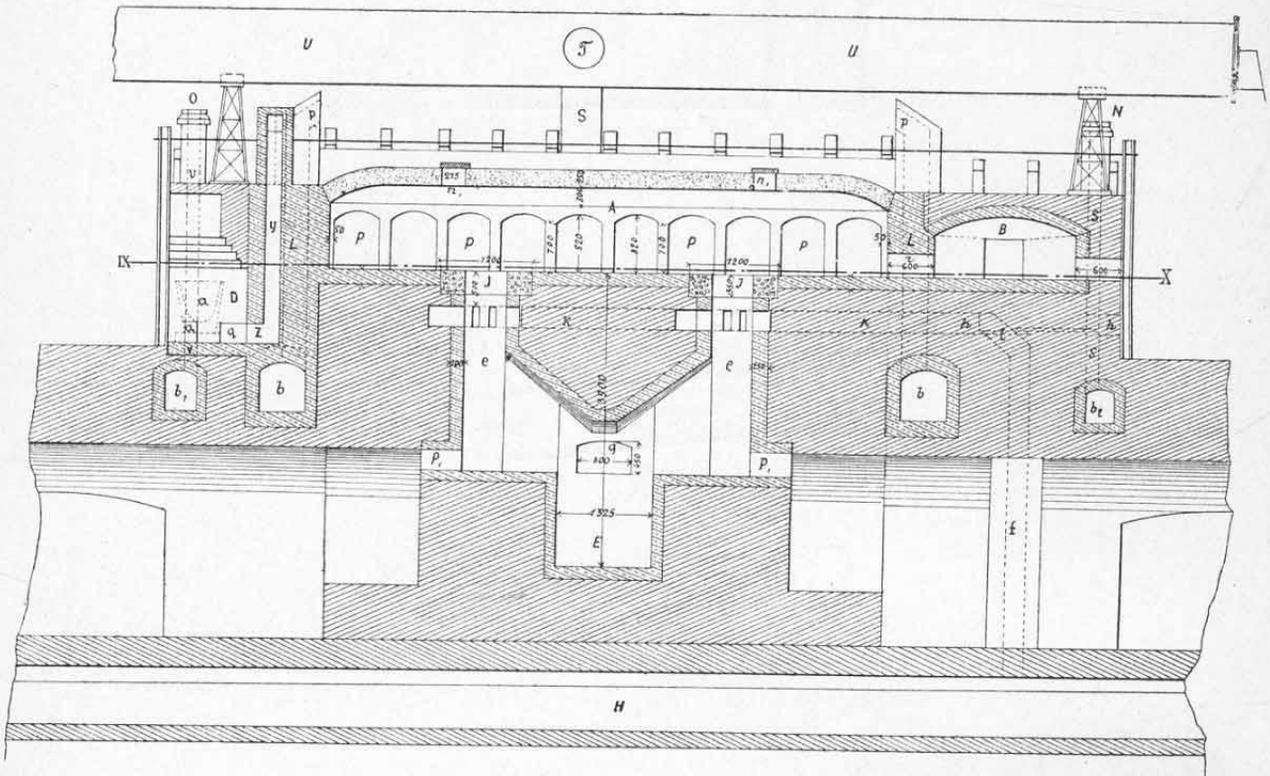


Fig. 203

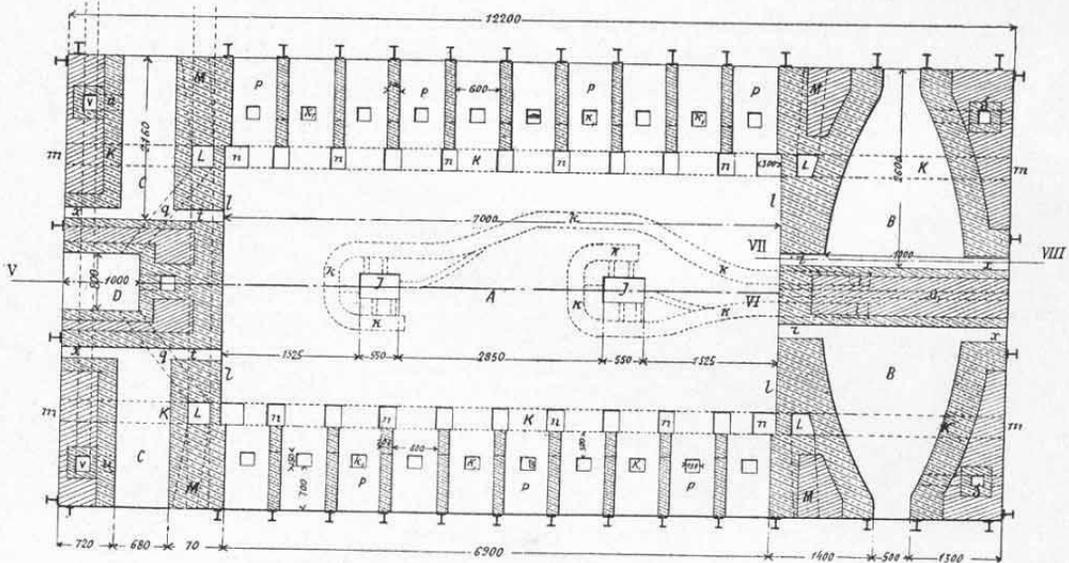


Fig. 204.

Zinkofen zu Dombrowa nach Schrubko. — Maßstab 1:100.

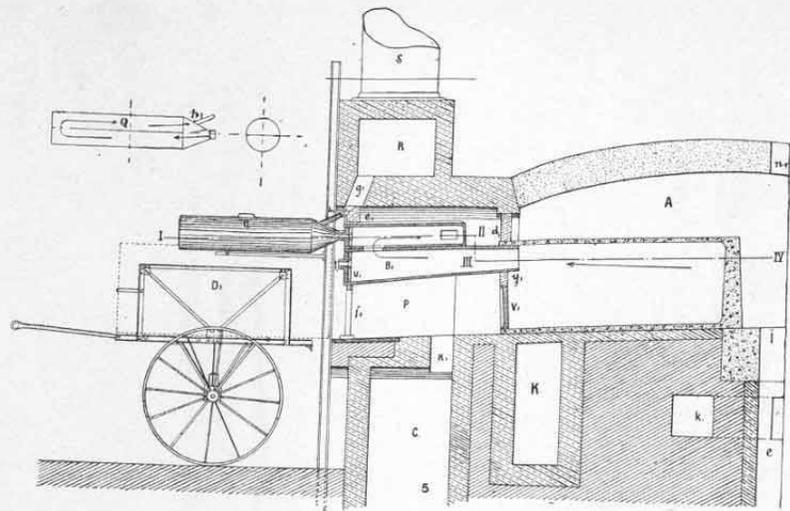


Fig. 205. Maßstab 1:50.

Zinkofen zu Dombrowa nach Schrubko.
A Heizraum für Muffeln. — *B* Galmeirösten. — *C* Muffelwärmofen.
 — *D* mit *a* Zn-Sammelbehälter. — *E, e, G*, Generatorgasleitung. —
F Generatoren. — *H* Windleitung mit Zweigkanälen *g* zu den Ge-
 neratoren, *f, i, k* zu den Gasschächten *e*. — Hier Verbrennung, Flammen
 treten bei *I* in die Retortenräume *A*. — Durch 22 Fuchslöcher *u* und
 Kanäle *K, L* Ableitung der Heizgase entweder durch *b* in den
 Schornstein oder durch *p* ins Freie. — Kanäle *R* und Rohrleitungen
S, T, U führen die Muffelgase ab.

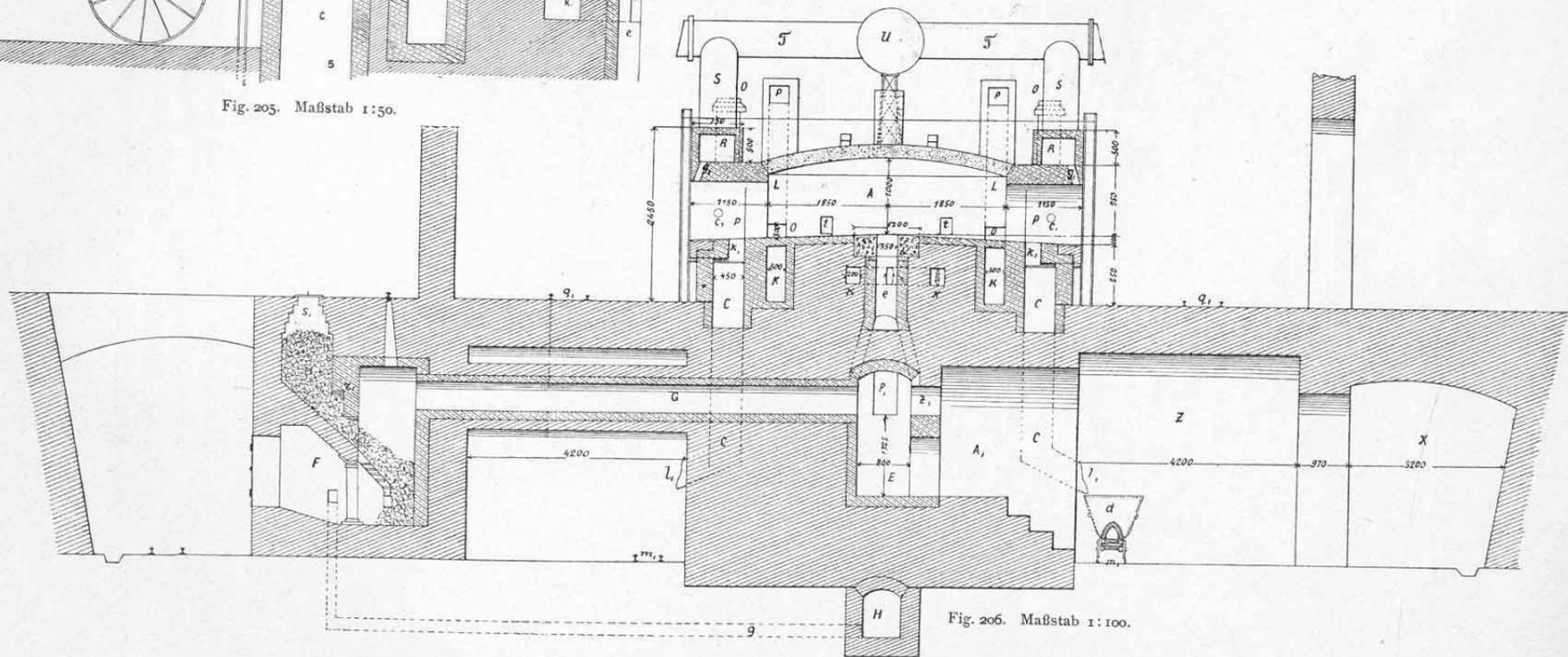


Fig. 206. Maßstab 1:100.

wird zu Anfang eine Eisenblechtrommel (Allonge) zum Auffangen des Zinkstaubes aufgesetzt.

Fassungsvermögen der belgischen Muffeln annähernd 20 kg Erz nebst 40 bis 60 % Reduktionskohle.

Anordnung der belgischen Muffeln in den Heizkammern: In sechs bis acht Reihen übereinander; je zwei bis drei vertikale Reihen münden in gemeinschaftliche Nischen, in denen die Vorlagen liegen. Hinteres Ende der Röhren liegt auf Stützwänden, vorderes Ende in der Nischenwand, im übrigen freiliegend. In einem Ofenblock mit meist zwei mit den Rückwänden zusammenstoßenden Heizkammern legt man 56 bis 400 Röhren.

Feuerungen: Siemens-Regenerativ- oder Rekupe-rativgasfeuerungen verschiedener Systeme, selten mehr direkte Kohlenfeuerungen; in Nordamerika jedoch auch Naturgasfeuerungen.

Brennmaterialverbrauch: Ofen mit 56, bzw. 70 Muffeln brauchten auf 1,0, bzw. 1,35 bis 1,44 Tonnen Erz in 24 Stunden 1,8, bzw. 2,5 bis 2,55 Tonnen Heizkohle.

Ausbringen: Auf die Tonne ausgebrachten Zinkes wurden demnach verbraucht 4,5, bzw. 4,5 bis 5,5 Tonnen Heizkohle, außerdem 1,7, bzw. 1,3 bis 1,9 Tonnen Reduktionskohle.

In rheinischen Zinkhütten hat man gesucht, die Vorzüge größerer Muffeln mit der Möglichkeit der Anordnung der kleineren Muffeln in den Heizkammern zu vereinigen, indem man halbovale Muffeln benutzt, deren Größen zwischen den schlesischen und den belgischen liegen, und so gewählt sind, daß sie bei voller Belastung doch noch frei in den Heizkammern nach Art der belgischen Methode aufgesetzt werden können.

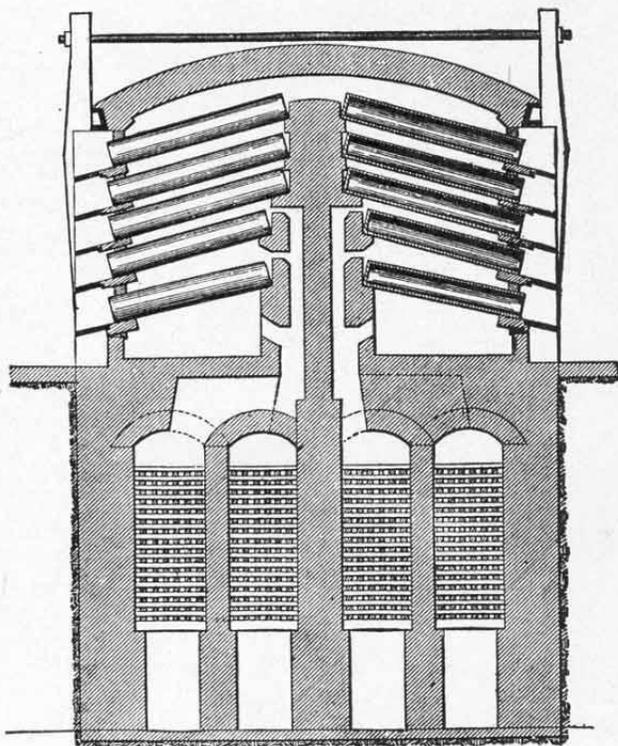


Fig. 207. Ofen für belgische Muffeln mit Siemens' Regenerativfeuerung.

Die Dimensionen der im Rheinland gebräuchlichen Muffeln sind: Breite bis 160 mm, Höhe bis 300 mm, Länge bis 1400 mm.

Vorlagen für die rheinischen Muffeln: Ausgebauchte, an beiden Seiten offene Tonröhren, welche mit dem weiteren Ende in den Obertheil der Muffelöffnung gesteckt werden; vor das engere steckt man zu Beginn des Betriebes Blechtrommeln zum Auffangen des zuerst übergehenden Zinkstaubes.

Fassungsvermögen der rheinischen Muffeln: Die rheinischen Muffeln können 25 bis 34 kg Erz nebst 40 bis 50 % Reduktionskohle aufnehmen.

Anordnung der rheinischen Muffeln in den Heizkammern: Die Muffeln stehen in drei Horizontalreihen übereinander; je zwei

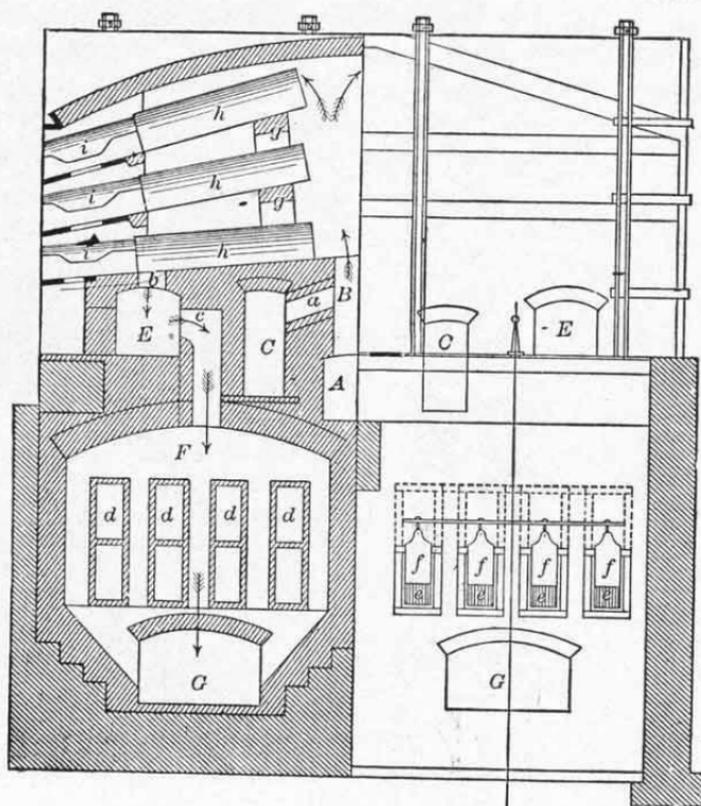


Fig. 208. Ofen für rheinische Muffeln mit Rekuperativfeuerung.

vertikale Reihen münden in eine Vordernische, in welcher die Vorlagen liegen. Lagerung wie bei den belgischen Muffeln. Die Ofenblöcke enthalten Muffelreihen von 40 bis 80, also in drei Reihen übereinander 120 bis 240 Muffeln.

Feuerungen: Siemenssche Regenerativfeuerungen werden für diese Öfen weniger benutzt als Rekuperativfeuerungen.

Brennmaterialverbrauch: In einer rheinischen Anlage verbrauchte ein großer Ofen mit 240 Muffeln und Rekuperativfeuerungen

auf 8 Tonnen Erz mit 52 bis 54 % Zink 8,5 bis 9,2 Tonnen Heizkohle und 3,2 Tonnen Reduktionskohle in 24 Stunden. Auf einer anderen rheinischen Zinkhütte verbrauchten sieben Öfen mit je 252 Muffeln in 24 Stunden auf 50 Tonnen Erz mit 53 bis 55 % Zink 80 Tonnen Heizkohle und 20 bis 22 Tonnen Reaktionskohle.

Ausbringen: Auf die Tonne ausgebrachten Zinkes kamen 2,5 Tonnen Heizkohle und 1 Tonne Reduktionskohle.

Herstellung der Muffeln geschieht auf den meisten Zinkwerken an Ort und Stelle. Die Arbeit zerfällt in:

Brennen eines Teiles des zur Muffelfabrikation dienenden Tones.

Zerkleinern des gebrannten Tones.

Mischen des zerkleinerten Tones mit 50 bis 100 % frischem Ton.

Vorstampfen und Pressen der Mischung nach längerem Lagern zu Muffeln.

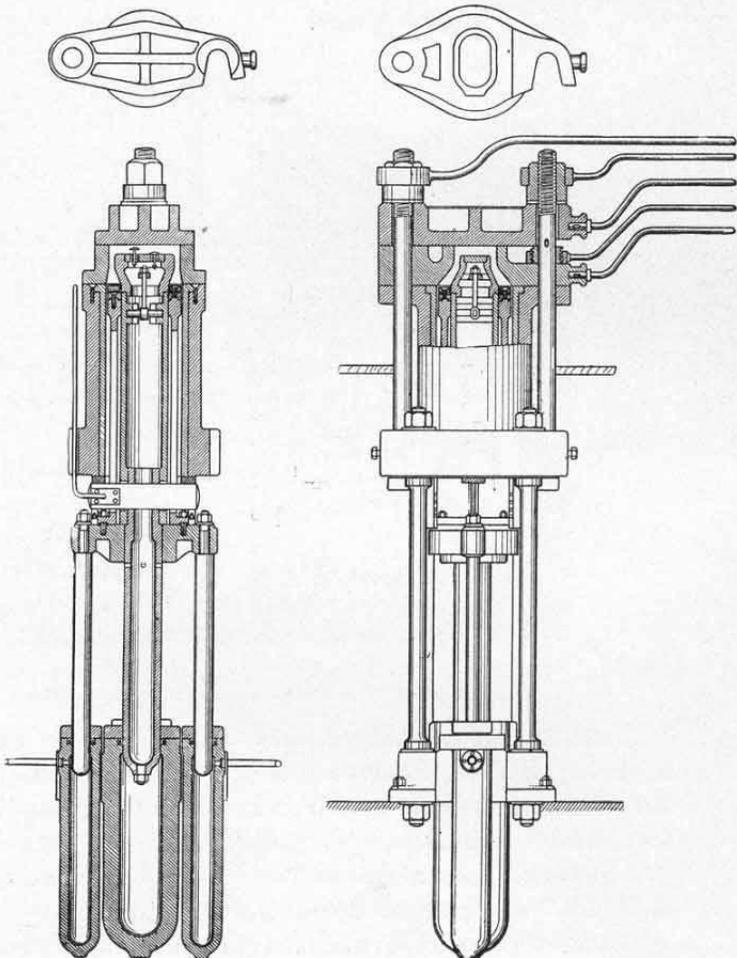


Fig. 209. Muffelpresse der Maschinenfabrik C. Mehler, Aachen. — Maßstab 1:40.

Trocknen und Brennen der Muffeln. In den Brennöfen sind stets so viele Muffeln zu halten, wie zum Ersatz der schadhaft werdenden Muffeln im Betriebe nötig sind, da zur Vermeidung von Beschädigungen durch Abkühlung und Wiedererhitzen die gebrannten Muffeln heiß vom Brennofen in die Muffelöfen eingesetzt werden müssen.

Muffelverbrauch: Die Muffeln halten je nach dem Betriebe 40 bis 30 Tage, was einem Ersatze von 3 bis 7 % der im Betrieb befindlichen Muffeln entspricht.

Erwähnenswert sind zahlreiche Versuche, elektrische Erhitzung für die Röstreduktionsarbeit anzuwenden. So schlugen die Gebrüder Cowles schon 1885 die Verwendung von Retorten vor, welche, durch Kohlekontakte an beiden Enden geschlossen, die Einschaltung der Beschickung als wärmeerzeugenden Widerstand in einem elektrischen Stromkreis gestatteten. Die ständige Veränderung des Beschickungskörpers durch den Reduktionsvorgang und die mit steigender Temperatur wachsende Anteilnahme der Retorten und sonstiger Gefäßwandungen an der Stromleitung haben Schwierigkeiten verursacht, welche bis heute noch nicht überwunden sind.

Das Niederschlagsverfahren, bestehend im Verschmelzen sulfidischer Erze mit Eisen oder eisenhaltigen Zuschlägen, ist in verschiedenen Richtungen versucht worden.

Im Gebläseschachtofen ist diese Möglichkeit vollständig ausgeschlossen, indem die Reaktionsgase nie frei von SO_2 und CO_2 erhalten werden können. Das Zn würde also auch nie als zusammenschmelzbares Metall erhalten werden.

Versuche, das ZnS mit geschmolzenem Fe in einem drehbaren, geschlossenen Konverter umzusetzen, blieben auch erfolglos. Die für die hinreichend schnelle Durchführung der Reaktion erforderliche Mischung zwischen ZnS und Fe läßt sich durch Bewegung des Converters nicht erreichen.

Durch elektrische Erhitzung von Mischungen fein verteilter Blende und gleichfalls möglichst fein verteilten Eisens im elektrischen Ofen, in welchem ständig eine Schmelze von FeS , das sich ohnehin während der Umsetzung



bildet, als Erhitzungswiderstand gehalten wird, wird sich die Frage voraussichtlich praktisch lösen lassen. Da FeS sowohl Fe wie ZnS löst, so besorgt diese Schmelze auch selbsttätig die zur Herbeiführung und für den ruhigen Verlauf der Reaktion erwünschte feine Verteilung von Fe und ZnS .

Die direkte elektrolytische Verarbeitung von Erzen auf Rohzink durch Verwendung der letzteren als Anoden in wäßrigen Zn -Lösungen ist ohne Erfolg geblieben.

B) Reinzink.

Durch saigerndes Schmelzen in Flammöfen, deren Herdsohle von der Feuerbrücke nach der gegenüberliegenden Wand hinzu abfällt, pflegt man das meist Pb -haltige Rohzink des Röstreduktionsverfahrens zu reinigen. Aus dem geschmolzenen Zink scheiden sich hierbei am Boden spezifisch schwere

Legierungen von Blei, bzw. Eisen mit Zink ab und werden von der tiefsten Stelle des Herdes von Zeit zu Zeit abgestochen. Oben auf dem Metallbade scheiden sich spezifisch leichtere, schwerer als Zink schmelzende, mechanisch eingeschlossene Verunreinigungen aus, welche von der Oberfläche abgezogen werden. Das Zink selbst wird in der Regel mit eisernen Löffeln ausgeschöpft, in Platten vergossen und bei geeigneter Temperatur gewalzt.

Destillation wendet man bei bleireicheren, auch edelmetallhaltigen Legierungen (*Zn*-Reichschaum von der *Zn*-Entsilberung) an.

Apparate:

Tiegel in Windöfen, älteste Art für kleineren Betrieb.

Flaschenförmige Destilliergefäße in kippbaren Windöfen (Fig. 210 bis 212).

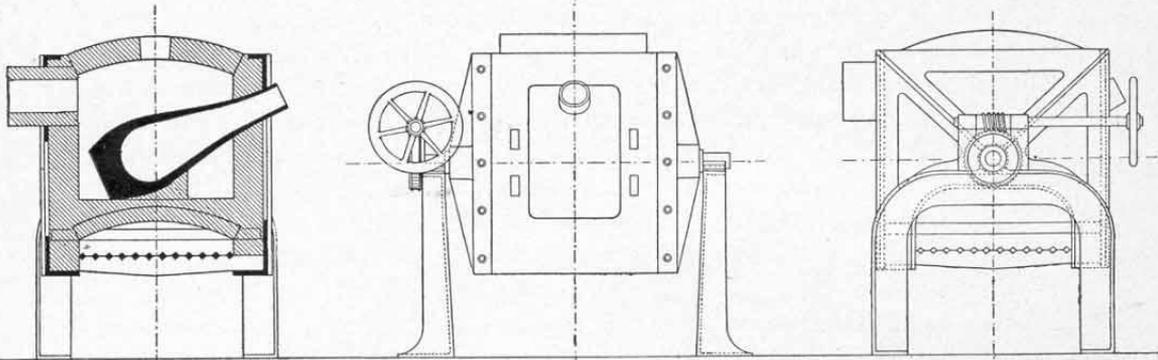


Fig. 210.

Fig. 211.

Fig. 212.

Faber du Faur's Ofen. — Maßstab 1:50.

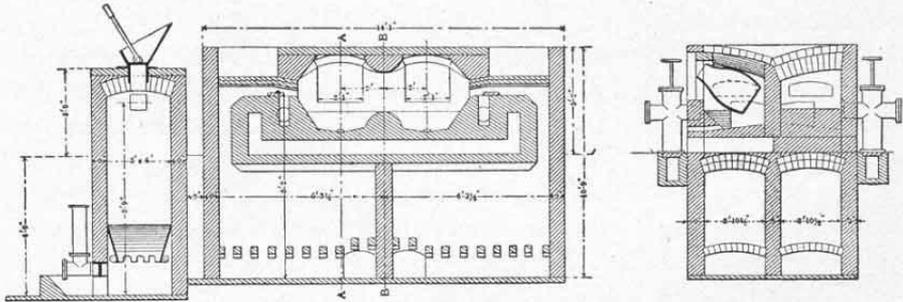


Fig. 213.

Fig. 214.

Ofen der Port-Pirie-Hütte der Broken Hill Propriety Company (Australien). — Maßstab 1:100.

Flaschen- oder röhrenförmige Destilliergefäße (innen aus Graphit, außen aus Schamotte) in Flammöfen (Fig. 213 und 214).

Elektrolytische Scheidung von *Zn*-Legierungen, z. B. *Zn*-Reichschaum hat sich praktisch nicht bewährt.

Laugerei und elektrolytische *Zn*-Fällung ist an einigen Stellen ohne wirtschaftlichen Erfolg versucht, auf den Werken von Brunner, Mond & Co.,

Northwich, England, nach Patenten von Höpfner praktisch durchgeführt worden. Es setzt sich aus folgenden Einzelarbeiten zusammen:

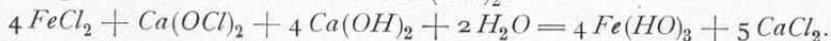
Chlorierende Röstung von *Zn*-Erzen oder *Zn*-haltigen Kiesabständen in Flammöfen.

Laugerei mit Wasser.

Laugenreinigung durch

Auskristallisieren der Sulfate oder Umsetzen derselben mit CaCl_2 .

Fällung von *Fe* und *Mn* mittels $\text{Ca}(\text{OCl})_2$.



Fällung elektropositiver Metalle mit Zinkstaub.

Elektrolyse der Laugen.

Anoden: Kohleplatten.

Kathoden: Rotierende *Zn*-Platten.

Elektrolyt: ZnCl_2 -Lösung mit 0,08 bis 0,12 % freier *HCl*.

Stromdichte: 100 qm.

EMK: 3,3 bis 3,8 Volt.

Apparatur ist sehr kompliziert, da die Anodenplatten in besondere Zellen eingesetzt werden müssen, von denen jede mit *Cl*-Ableitungsröhren versehen werden muß.

Obwohl bisher praktisch ohne Erfolg versucht, scheint das sulfatisierende Rösten der *Zn*-Erze vorteilhafter, da sich die Sulfatlaugen ohne Diaphragmen elektrolysieren lassen. Auch können an der Anode nutzbare Nebenprodukte erzeugt werden, um die EMK voll auszunutzen.

Eigenschaften des Zinkes.

Spezifisches Gewicht: 6,9 bis 7,2.

Farbe: bläulich-weiß, glänzend.

Festigkeitseigenschaften: zwischen 100 und 150⁰ sehr dehnbar, läßt sich zu Blech und Draht auswalzen, hämmern und pressen; bei 200⁰ so spröde, daß es sich pulverisieren läßt.

Gefüge: Auf der Oberfläche Dendritenbildung, innen grobkörnig. Das Barrengefüge Fig. 215.

Schmelzpunkt: 419⁰.

Siedepunkt: 940⁰ C.

Elektrizitätsleitfähigkeit: 0,27 des *Ag*.

Legierbar mit den meisten Metallen. Erwähnt wurden bereits die Legierungen mit *Au*, *Ag*, *Pb* (Zinkentsilberung). Außerdem sind viel in Anwendung Legierungen mit *Cu* (Messing), mit *Cu* und *Sn* (Bronzen), mit *Cu* und *Ni* (Neusilber), mit *Sn* und *Sb* (Lagermetalle).

Chemisches Verhalten: *Zn* wird zwar in der Atmosphäre schnell oberflächlich oxydiert, die Oxydschicht bildet aber eine sehr dichte Schutz-

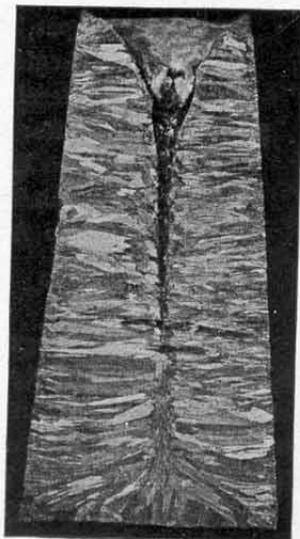


Fig. 215. Zink-Barren-Gefüge.

schicht, so daß sich *Zn*-Gegenstände auch aus dünnen Blechen lange halten. Von den Halogenen wird es bei gewöhnlicher Temperatur, von den übrigen Metalloiden bei höheren Temperaturen energisch angegriffen. Es reduziert auch H_2O bei mäßiger Rotglut. Bei seiner hohen elektrolytischen Lösungstension (EMK gegen *H*: + 0,770 V) ist es in *HCl*, H_2SO_4 , *HNO*₃ und den Alkalihydraten leicht löslich. Mit ersteren bildet es in Wasser leicht lösliche Salze, in denen es als zweiwertiges Kation vorhanden ist, mit letzteren Zinkate, in denen es im Anion steht.

MANGAN.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Als Oxyd und Hydrooxyd in folgenden Erzen:

Braunit, das normale Oxyd Mn_2O_3 .

Hausmannit, ein Oxyduloxyd, Mn_3O_4 (*MnMn*₂*O*₄, ein Manganit).

Braunstein, Pyrolusit, Polianit, ein Superoxyd, MnO_2 , oder Manganat, $MnMnO_4$, das verbreitetste Manganerz.

Manganit, sehr ungeeigneter Name für ein Hydrooxyd, $Mn_2O_2(HO)_2$.

Salze:

Manganspat, $MnCO_3$. — Wichtiges Erz für die Herstellung der *Fe-Mn*-Legierungen.

Mangankiesel, Rhodonit, $MnSiO_3$.

Sonstige Rohstoffe:

Mn-haltige Schlacken, besonders aus den Roheisenmischern und von der Fabrikation *Mn*-reicher Legierungen.

Metallische Abfälle, Ferromangan.

A) Manganlegierungen.

Die größten Mengen von *Mn* werden im Eisenhüttenbetriebe gebraucht, und da es überdies schwierig ist, aus reinen *Mn*-Erzen durch die weniger kostspieligen Schmelzverfahren ein an der Luft haltbares, reineres Metall herzustellen, so kommt für den hüttenmännischen Großbetrieb nur die Gewinnung von

Eisenlegierungen in Frage:

Spiegeleisen ist die Bezeichnung für die Legierungen mit wenig *Mn*, nämlich mit 5 bis 20 % *Mn*.

Ferromangan nennt man die *Mn*-reicheren Legierungen mit 30 bis 80 % *Mn*. Die Herstellung beider erfolgt ganz nach dem Vorbilde der Roheisengewinnung durch reduzierendes Verschmelzen von *Mn*-haltigen *Fe*-Erzen, bezw. von *Mn*- und *Fe*-Erzen im Hochofen. Die Arbeitsbedingungen verändern sich nur insofern, als mit steigendem *Mn*-Gehalte der zu er-

schmelzenden Legierung auch die Ofentemperatur und der Gehalt an Basen (besonders MnO) der Schlacken erhöht werden müssen. Die letzteren weisen Gehalte von 8 bis 30 % MnO auf. Diese starke Mn -Verschlackung ist unvermeidlich, da bei ärmeren Schlacken sich das primär abgeschiedene Mn noch mehr, als es ohnehin schon geschieht, mit Eisenoxyden wieder umsetzen würde. Auch entstehen große Mn -Verluste durch Verflüchtigung.

B) Manganverbindungen.

Unter den Manganverbindungen, welche für metallurgische Zwecke in Frage kommen, bezw. auf Hüttenwerken hergestellt werden können, sind nur das

Mangansilicid, bezw. Legierungen von Mangansiliciden, zu nennen. Eins dieser Silicide hat die Zusammensetzung Mn_2Si , einem Mn -Gehalte von rund 20 % entsprechend. Es gibt nur einen wirtschaftlich gangbaren Weg der Darstellung des Silicides, nämlich den des reduzierenden Verschmelzens von Manganoxyden und Sand im elektrischen Ofen. Da nun aber alle Mn -Erze so stark Fe -haltig sind, daß das erschmolzene Silicid für manche Zwecke nicht brauchbar sein würde, so verschmilzt man solche Erze, wie Weckbecker durch eingehende Versuche im metallurgischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen nachgewiesen hat, zweckmäßig zuerst auf ein Ferromangan und eine Fe -freie Schlacke, welche letztere nun bei weiterem reduzierenden Verschmelzen unter Zuschlag von Sand ein fast Fe -freies Silicid von 20 bis 22 % Si liefert.

C) Reinmangan.

Reines Mangan läßt sich auch aus dem reinsten Manganoxyd durch Reduktion mit C nicht erschmelzen. Man erhält auch bei knapp bemessenem C -Zuschlag stets ein C -, bezw. Mn_3C -haltiges Metall, welches sich, da das Mangancarbid sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zersetzt, an der Luft nicht hält. Ein einigermaßen haltbares, C -armes, aber im übrigen nicht ganz reines Mn -Metall, läßt sich durch das

Niederschlagsverfahren nach Goldschmidt gewinnen. Mn_2O_3 wird mit Al_2 gemischt und durch Zündmasse ($3BaO_2 + Al_2$) angezündet. Die Reaktionswärme ist so groß, daß sich die Umsetzung unter vollständiger Verflüssigung des Metalles und der Schlacke (Al_2O_3) selbsttätig vollzieht.

Eigenschaften des Mangans.

Spezifisches Gewicht: 7 bis 8.

Farbe: Weiß, glänzend.

Festigkeitseigenschaften: Sehr hart und spröde.

Bruch: Glatt, fast glasig.

Schmelzpunkt: 1233 °.

Verdampft bei dieser Temperatur schon ziemlich lebhaft.

Siedepunkt: 2200 °.

Legierbar wie Fe , außerdem aber auch leicht mit Cu und den Edelmetallen.

Chemisches Verhalten: *Mn* ist eins der reaktionsfähigeren Metalle. Es hat eine große Affinität zu fast allen Metalloiden und besitzt eine ziemlich hohe elektrolytische Lösungstension, sowohl in den wässrigen Lösungen der Säuren (+ 1,075 Volt gegen *H*), wie in den für die Hüttenprozesse in Betracht kommenden Schmelzflüssen (gutes Entschweflungsmittel für Roheisen).

Mn bildet eine große Reihe von Oxyden und davon sich ableitenden Verbindungsreihen. Die *O*-ärmeren Oxyde haben basischen, die *O*-reicheren sauren Charakter.

ALUMINIUM.

Rohstoffe.

Natürlich vorkommende Rohstoffe:

Oxyde und Hydrooxyde:

Korund, Saphir, sehr reines Al_2O_3 .

Smirgel, unreines Al_2O_3 .

Beauxit, Hydrargillit, $Al(HO)_3$, mit $Fe(HO)_3$ vereinigt.

Salze:

Kryolith, $AlF_3 \cdot 3NaF$.

Alaun, $Al_2(SO_4)_3$, mit anderen Sulfaten.

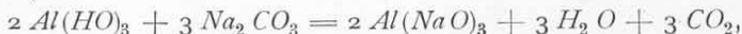
Silikate, unter diesen besonders die Feldspate, z. B. $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ als Verwitterungsprodukte des Feldspates.

Reinaluminium.

Ein Roh-*Al* zu erschmelzen und dieses nach Art der bisher berücksichtigten Metalle zu raffinieren, ist bei *Al* ausgeschlossen, da es eins der elektropositivsten der in Frage kommenden Metalle ist. Es kommen daher nur Verbindungen des *Al* als Rohstoffe in Frage, welche in der Natur schon rein genug vorkommen oder sich leicht reinigen lassen. Zu den ersteren gehört der Kryolith, zu den letzteren der Hydrargillit oder Beauxit. Bei der heutigen Darstellungsmethode kommt der Kryolith nur als Fluß- (Lösungs-) mittel für das aus Beauxit leicht rein zu erhaltende Al_2O_3 in Frage.

I. Reinigung des rohen $Al(HO)_3$ geschieht durch folgende Arbeiten:

1. Überführung in $Al(NaO)_3$. Nach älterer Arbeitsweise durch Rösten mit Soda,



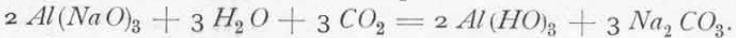
oder Lösen unter Druck von 5 bis 7 Atmosphären in eisernen Kesseln,



Bei Anwendung dieses Verfahrens ist ein vorheriges schwaches Rösten des Erzes erforderlich, um FeO in Fe_2O_3 überzuführen.

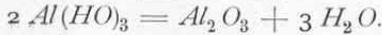
2. **Laugerei des Röstgutes** des alten Verfahrens, in beiden Fällen dann Filtration: Lösung $Al(NaO)_3$, Rückstand Fe_2O_3 und Gangarten des Erzes.

3. **Zersetzung des Aluminates durch CO_2 :**



Das $Al(HO)_3$ fällt aus der Lösung aus und wird von letzterer durch Filtration, Waschen und Trocknen getrennt.

4. **Zersetzung des $Al(HO)_3$** erfolgt in einem, mit zylindrischen Drehherde versehenen Flammofen (siehe Fig. 94, S. 50).



II. **Elektrolyse des Al_2O_3 im Schmelzfluß**, Héroult-Verfahren, beruht auf der elektrolytischen Zersetzbarkeit des in geschmolzenem $AlF_3 \cdot 3 NaF$ gelösten

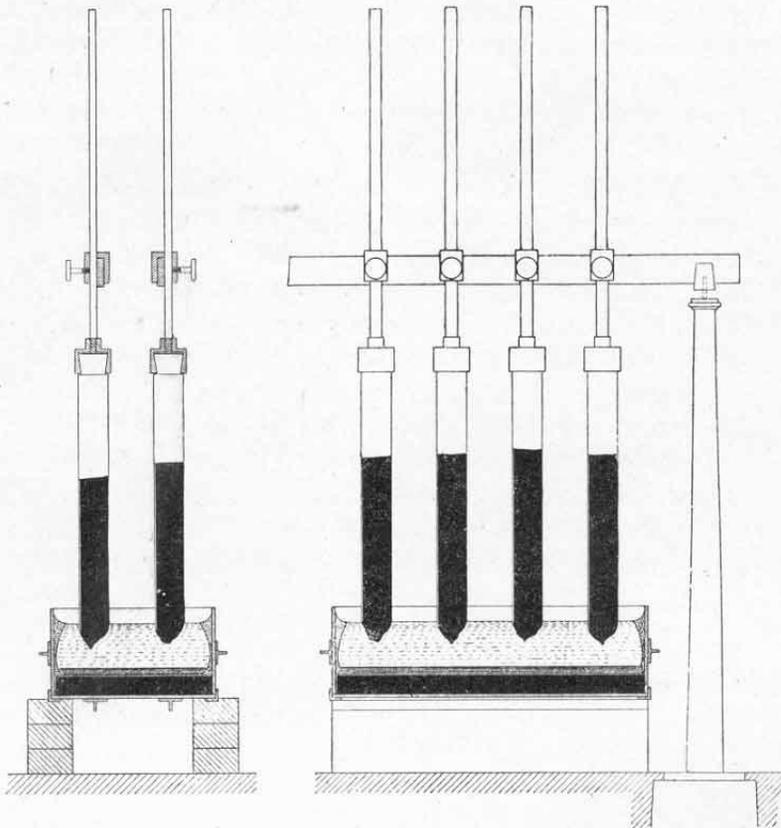


Fig. 216. Elektrischer Ofen der nach Héroult arbeitenden Werke. — Maßstab 1:25.

Al_2O_3 , unter gleichzeitiger Benutzung des Elektrolysisstromes zur Erzeugung der Schmelzwärme für Elektrolyt und ausscheidendes Metall. Die Arbeitsbedingungen sind heute folgende:

Elektrolysiergefäße: Schmiedeeiserne Kessel von rechteckigem Querschnitt, im Lichten 1000 bis 1500 mm lang, 550 bis 750 mm breit; am Boden mit Kohle, an den Seiten mit $AlF_3 \cdot 3 NaF$ ausgekleidet. Beide

Auskleidungen werden durch von unten, unter Vermittlung von Ventilatoren, die Gefäße umspülende Luftströme so kühl gehalten, daß von der Bodenauskleidung kein *C* ins *Al* übergeht und die Wandauskleidung nicht schmilzt.

Elektrolyt: Al_2O_3 , gelöst in geschmolzenem $AlF_3 \cdot 3NaF$.

Anoden: Kohleblöcke, von oben in den Trog eingeführt.

Kathoden: Anfangs die *C*-Auskleidung im Boden des Gefäßes, später das am Boden sich sammelnde *Al*.

Temperatur: $750^{\circ}C$.

Stromdichte: 7000 A/qm Kathodenfläche (-Horizontalbadquerschnitt).
Nach Mitteilungen von Wallace, 1898.

Badspannung: Unter Einziehung der für Leitungs- und Kontaktübergangswiderstände verlorenen EMK durchschnittlich 7,5 Volt pro Ofen, wenn auch zeitweise niedriger.

Kraftverbrauch: Pro Tonne (1000 kg) Tagesleistung (24 Stunden) 1400 elektrische P.S.

Betrieb und Vorgänge während der Elektrolyse: Zur Inbetriebsetzung nähert man die oberen Elektroden dem Kohleboden bis zur Entstehung eines Lichtbogens, schüttet $AlF_3 \cdot 3NaF$ ein, hält den Lichtbogen aufrecht, bis die Menge des geschmolzenen Kryolithes ein Eintauchen der oberen Elektrode gestattet, fährt fort mit dem Kryolithzusatz, bis die Schmelze 200 bis 300 mm hoch im Troge steht. Nun ersetzt man das durch Elektrolyse ausscheidende *Al* entsprechend der Stromstärke durch Al_2O_3 , von welchem jedoch kein großer Überschuß im Bade gehalten werden darf. Am Boden (Kathode) scheidet sich das *Al* aus, während an den in die Schmelze eintauchenden Anoden *O* zur Ausscheidung kommt, der sich hier mit *C* verbindet. Das *Al* wird von Zeit zu Zeit abgestochen oder ausgeschöpft.

Trotzdem mehrere andere Verfahren sich auch im großen technisch durchführbar erwiesen haben, konnten sie sich wirtschaftlich dem Héroult-Verfahren gegenüber nicht halten. Sie besitzen daher nur historisches Interesse. Von denselben seien nur die folgenden erwähnt, da sie für die allmähliche Entwicklung der *Al*-Industrie von Bedeutung gewesen sind:

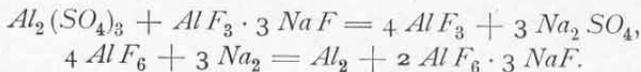
Bunsen schied 1854 als erster *Al* aus einer geschmolzenen *Al*-Verbindung $AlCl_3$ ab.

St. Claire Deville machte auch im Jahre 1854 nach Bunsen den Versuch, das abgeschiedene *Al* durch Al_2O_3 im Bade zu ersetzen, gab aber die Elektrolyse doch wieder auf und schlug den lange fabrikmäßig befolgten Weg der Zersetzung des $AlCl_3NaCl$ durch *Na* ein.

Rose empfahl 1855 die Zersetzung von Kryolith durch *Na*,

Beketoff 1865 die Zersetzung des Kryolithes durch *Mg*.

Grabau ging 1887 von $Al_2(SO_4)_3$ als Rohstoff aus und fand folgendes interessante Verfahren:



Die Gebrüder Cowles führten im Jahre 1884 das reduzierende Verschmelzen des Al_2O_3 mit C im elektrischen Ofen durch, konnten aber kein reines Al so erhalten, mußten daher mit Zuschlag von Cu oder Fe auf die Al -Legierungen: Aluminiumbronze und Ferroaluminium, hinarbeiten.

Eigenschaften des Aluminiums.

Spezifisches Gewicht: 2,53.

Farbe: weiß, hoher Glanz.

Festigkeitseigenschaften: bei 100 bis 150° sehr gut schiedbar und walzbar; bei 500° leicht zu pressen; bei 530° so mürbe, daß es sich pulverisieren läßt.

Gefüge: je nach der Art des Gießens fein dendritisch bis körnig (Fig. 217 und 218).

Schmelzpunkt: 687° C.

Wärme- und Elektrizitätsleitfähigkeit: etwa 0,66 des Ag .

Legierbar mit den meisten Metallen. Bei den Versuchen der Darstellung des Al , sowie für seine technische Verwendung sind diejenigen mit Cu , Ni , Co , Fe , Sb , Sn , Zn , Mg besonders bekannt geworden.

Chemisches Verhalten: Bei gewöhnlicher Temperatur gegen die Bestandteile der Atmosphäre sehr widerstandsfähig; selbst bei 700 bis 800° oxydiert es sich noch sehr langsam, dann aber mit sehr großer Wärmeleistung (1 kg = 6274 Cal.). Mit den Halogenen verbindet es sich schon bei niedrigen, mit den übrigen Metalloiden bei höheren Temperaturen leb-

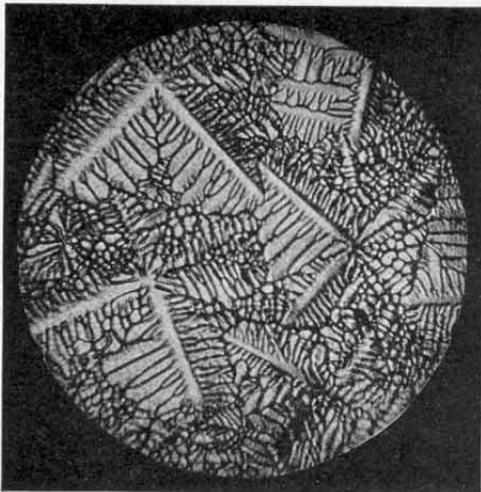


Fig. 217. Dendritisch ausgebildete Grundfläche gegossenen Aluminiums. Vergr. 35fach.

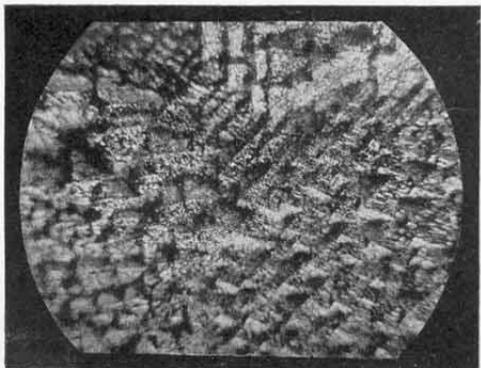


Fig. 218. Grobkörnige Innenfläche eines teilweise erstarrten Blockes, aus dem das noch flüssige Al abgegossen war. Vergr. 15fach.

haft, selbst mit *N*. Trotz seiner hohen Lösungstension ($+ 1,276$ gegen *H*) löst es sich lebhaft nur in *HCl* und in *NaHO*, in *H₂SO₄* nur träge, in *HNO₃* sehr langsam. *Al* ist aber ein sehr kräftiges Reduktions- und Fällungsmittel für Metalloxyde und andere Metallverbindungen, sowohl im festen, geschmolzenen und gelösten Zustande. Besonders bei der Umsetzung mit den *O*-reicheren Oxyden wird so viel Wärme entwickelt, daß selbst schwer schmelzbare Metalle (vergl. Chrom, S. 158) und das als Schlacke entstehende *Al₂O₃* schmelzen oder zum großen Teile verdampfen. In den technisch wichtigeren Verbindungen ist es entweder als dreiwertiges Kation (Typus *Al₂O₃*) enthalten oder es tritt bei der Vereinigung mit stark basischen Metalloxyden in das Anion (Aluminate, welche sich vom Typus *H₃AlO₃* ableiten).

Alphabetisches Register.

- Abstrich, Silber 23.
Azapfarbeit, Luce Rozan, Silber 24.
Abzug, Silber 23.
Allen, Röstöfen, Kupfererze 48.
Allis-Chalmers, Bleischachtöfen 92.
—, Schachtöfen, Kupfer 55.
Aluminium 178.
—, Becketoff 180.
—, Bunsen 180.
—, Cowles 181.
—, Deville 180.
—, Eigenschaften 181.
—, Grabau 181.
—, Heroult 179.
—, Rose 180.
Aluminiumerze 178.
Aluminiumhydroxyd, natürliches, Reinigung 178.
Aluminiumoxyd, Elektrolyse 179.
Amalgamation, Gold 2.
— mit Reagentien, Silber 30.
— ohne Reagentien, Silber 29.
—, Silber 29.
—, —, Cazo-Verfahren 34.
—, —, Kesselverfahren 34.
—, —, Kröhnkes Verfahren 31.
—, —, Patio-Verfahren 31.
—, —, Washoe-Prozeß 34.
Amalgamator, Laszlo-, Silber 30.
Amalgamfänger, Silber 29.
Anaconda-Konverter, Kupfer 69. 71.
Anreicherung des Kupfers durch Laugerei 64.
— durch Laugerei und Fällung, Nickel 117.
— mit Kupferscheidung durch Stein-schmelzen, Nickel 116.
Anreicherungsarbeiten, Antimonerze 106.
—, Bleierze 85.
—, Eisenerze 125.
—, Kupfer 44.
—, Nickelerze 113.
— ohne Kupferscheidung, Nickel 114.
—, Wismut 78.
—, Zinnerze 96.
Antimon 106.
—, Eigenschaften 111.
—, Raffinationsschmelzarbeiten 110.
—, Sternschmelzen 111.
Antimonerze 106.
—, Anreicherungsarbeiten 106.
—, Borchers' Ring- und Flammofen für 81. 82.
—, Elektrolyse 109.
—, Hartblei 110.
Antimonerze, Laugerei 107.
—, Niederschlag 108.
—, oxydierendes Rösten mit Sublimation 107.
—, Reduktion 108.
—, Saigern 106.
Antimonialblei 110.
Argall, Röstöfen, Kupfererze 51.
Armschlackenschmelzen, Zinn 101.
Arsen, Entfernung aus Zinnerzen 96.
Aufbereitung, chemische, Wismuterze 78.
—, —, Zinnerze 96.
—, mechanische, Zinnerze 96.
Augustin-Verfahren der Silberlaugerei 37.
Aushebearbeit, Pattinson, Silber 23.
Austen, Konstitution der Eisen-Kohlenstoff-legierungen 133. 136.
Austenit 137.
Beketoff, Aluminium 180.
Belgische Arbeitsweise, Zink, Röstreduk-tionsarbeit 167.
Benedicks, Konstitution der Eisen-Kohlen-stofflegierungen 136.
Bertrand-Verfahren, oxydierendes Ver-schmelzen von Eisen 145.
Bessemer-Verfahren, Verblasen von Eisen 145.
Betts, Elektrolyse, Blei 94.
Blei 85.
—, Bretagne-Verfahren, Röstreaktionsarbeit 87.
—, Eigenschaften 94.
—, Elektrolyse, Betts 94.
—, Englischs Verfahren, Röstreaktions-arbeit 87.
—, Französisches Verfahren, Röstreaktions-arbeit 87.
—, Herdprozesse, Röstreaktionsarbeit 87.
—, Kärntner Verfahren, Röstreaktionsarbeit 87.
—, Niederschlagsverfahren 89.
—, oxydierendes Verschmelzen 94.
—, Reaktionsarbeit 85.
—, Reaktionsschmelzen, Schenck und Raß-bach 86.
—, Reduktionsschmelzen 88.
—, Röstreduktionsverfahren 87.
—, Röstarbeit 85. 87.
—, —, nach Huntington-Heberlein, Savels-berg, Carmichael-Bradford 88.
—, Saigerungs- und Kristallisationsprozesse 93.
—, Tarnowitzer Verfahren, Röstreaktions-arbeit 87.

- Bleierze 85.
 —, Anreicherungsarbeiten 85.
 —, Halbhöfen 93.
 —, Haufenröstung 89.
 —, Hochöfen 93.
 —, Konverter, Carmichael-Bradford 91. 92.
 —, —, Huntington-Heberlein 91.
 —, —, Savelsberg 91. 92.
 —, Krummöfen 93.
 —, Rösten, Flammöfen 90.
 —, Schachtöfen 91.
 —, Schlackenröstung 90.
 —, Sinterrösten 91.
 Bleischachtofen, Allis-Chalmers 92.
 —, Nordamerikanischer Wassermantelofen 92.
 —, Oberharz 92.
 —, Pilz 92.
 Bleistein, Weidmann 89.
 Bodenschmelzen, Nickel 117.
 Borchers, elektrischer Ofenbetrieb, Zinnerze 100.
 —, elektrisches Verschmelzen von Nickelstein 121.
 —, Feinnickel aus Konzentrationsstein 123.
 —, Flammofen für Wismut und Antimonerze 82.
 —, Kupfersteinelektrolyse 76.
 —, Ringofen für Wismut und Antimonerze 81.
 —, Tiegelofen mit Regenerativgasfeuerung, Chrom 156.
 —, Verfahren der Nickellaugerei 119.
 Botichamalgalamation, Silber 36.
 Bradford, Konverter, Bleierze 91. 92.
 Bretagne-Verfahren, Röstreaktionsarbeit, Blei 87.
 Brisker, Eisenhüttenkunde 140.
 Broken Hill Propriety Company, Zinnofen 174.
 Brown, Röstofen, Kupfererze 48. 49.
 Brückner, Röstöfen, Kupfererze 50.
 Bunsen, Aluminium 180.
 Butters, Vakuumfilter für Golderzschlamm 15.
- Carmichael, Konverter, Bleierze 91. 92.
 Cazo-Verfahren, Amalgamation, Silber 34.
 Cementit 133. 137.
 Charpy, Konstitution der Eisen-Kohlenstofflegierungen 136.
 Chemische Aufbereitung, Wismuterze 78.
 —, —, Zinnerze 96.
 — Lösung und Fällung des Goldes 2.
 —, —, Platins 20.
 Chloration, Gold 2.
 —, Platin 20.
 Chlorationsanlage, Golderze, Thies-Rothwell 5.
 Chlorationstrommel für Golderze 3.
 Chlorierenden Rösten, Muffelofen zum Kupfer 52.
 Chlorierendes Lösen, Gold 18.
 — Schmelzen, Silber 38.
 Chrom 156.
 —, Eigenschaften 159.
 —, Scheidung des Eisens von 157.
 Chromeisenstein, reduzierendes Verschmelzen 156.
- Chromerze 156.
 Chromlösungen, Elektrolyse von 159.
 Chromoxyd, Reduktion des 158.
 Colby, Induktionsöfen, Eisen, Stahl 150.
 Colorado Iron Works, Schachtofen, Kupfer 55.
 Cowles, Aluminium 181.
 Cowper, Winderhitzer, Eisen 131.
 Cyanidanlage, Gold 10.
 Cyanidlaugen, Gold aus, Richmond 17.
 —, Goldfällung aus 11.
 Cyanidlaugerei, Gold 7.
- Darby, Rückkohlungsverfahren von Eisen 154.
 De Ferranti, Induktionsöfen, Eisen, Stahl 150.
 Destillation, Quecksilber 43.
 —, Zink 174.
 Deutsche Treibarbeit, Rohsilbergewinnung 26.
 Deville, Aluminium 180.
 Direkte elektrolytische Verarbeitung von Nickelstein 123.
 Dötsch, Kupferlaugerei 67.
 Douglas, Kupferlaugerei 67.
- Eigenschaften des Aluminiums 181.**
 — — Antimons 111.
 — — Bleies 94.
 — — Chroms 159.
 — — Eisens 155.
 — — Goldes 19.
 — — Kadmiums 163.
 — — Kupfers 76.
 — — Mangans 177.
 — — Nickels 124.
 — — Platins 21.
 — — Quecksilbers 43.
 — — Silbers 40.
 — — Wismuts 84.
 — — Wolframs 162.
 — — Zinkes 175.
 — — Zinns 105.
- Einsatzhärten, Eisen, Stahl 154.
 Eisen 125.
 —, Bertrand-Thiel-Verfahren, oxydierendes Verschmelzen 145.
 —, Bessemer-Verfahren, Verblasen 145.
 —, Eigenschaften 155.
 —, Einsatzhärten 154.
 —, elektrischer Ofen, Röchling-Rodenhauser 151. 152.
 —, elektrisches Schmelzverfahren 147.
 —, Fertigstellung schmiedbaren 153.
 —, Garschaum 134.
 —, Gilchrist-Verfahren 145.
 —, Girod-Ofen 149. 150.
 —, Herdfrischen 140.
 —, Heroult-Ofen 148.
 —, Hochofen 127. 129.
 —, —, Krupp 127.
 —, Induktionsöfen, Colby 150.
 —, —, de Ferranti 150.
 —, —, Kjellin 150.
 —, kohlendendes Rösten 154.
 —, Konverter 145.
 —, Legieren im Schmelzfluß 154.
 —, Leistungen der elektrischen Öfen 153.

- Eisen, Mischkristalle 134.
 —, oxydierendes Rösten, Glühfrischen, Eisen, Wüst 140.
 —, Verschmelzen in Flammöfen 145.
 —, Puddeln 142.
 —, Rückkohlung (Darby-Phönix) 154.
 —, Scheidung von Chrom 157.
 —, — des Wolframs von 161.
 —, schmiedbares 139.
 —, Siemens-Martin-Verfahren, Eisen 145.
 —, Siemens-Ofen 146.
 —, Talbot-Verfahren, Eisen 145.
 —, Tempern 140.
 —, Thomas-Gilchrist-Verfahren, Eisen 145.
 —, Verblasen 143.
 —, Verschweißen 154.
 —, Vorgänge im Hochofen 131.
 —, Wärmetechnik des Siemensofens, Mayer 147.
 —, Winderhitzer, Cowper 131.
 —, Wittkowitz-Verfahren 146.
 —, Zementieren 154.
 Eisenerze 125.
 —, Anreicherungs- und Vorbereitungsarbeiten 125.
 —, reduzierendes Rösten 127.
 —, — Verschmelzen 127.
 Eisenfrischen, Reduktion 153.
 Eisenhochofen, Gichtgas 138.
 —, Roheisen 133.
 —, Schlacke 138.
 Eisenhochofens, Erzeugnisse des 133.
 Eisenhüttenkunde, Brisker 140.
 Eisen-Kohlenstofflegierungen, Konstitution der, Benedicks 136.
 —, —, Charpy 136.
 —, —, Goerens 133. 136.
 —, —, Roberts-Austen 133. 136.
 —, —, Roozeboom 136.
 —, —, Wüst 133. 136.
 Eisenlegierungen 139.
 Eisenverbindungen 139.
 Elektrischer Ofen, Leistungen, Eisen 153.
 Elektrischer Ofenbetrieb, Zinnerze, Borchers und Mattonet 100.
 — Ofen, Eisen, Stahl, Röchling-Rodenhauser 151. 152.
 Elektrisches Schmelzverfahren, Eisen, Stahl 147.
 Elektrolyse, Aluminiumoxyd 179.
 —, Antimonerze 109.
 —, Blei, Betts 94.
 —, Chromlösungen 159.
 —, Kupferstein 76.
 —, Nickel 122.
 —, Reinantimon 111.
 —, Silber 38. 40.
 —, Wismut 84.
 Elektrolytische Goldscheidung 18.
 — Kupferscheidung 75.
 — Lösung und Fällung, Zinn 101.
 — Scheidung, Zink 174.
 — Verarbeitung von Nickelstein, direkte 123.
 — Zinkfällung, Höpfner 174.
 Elektrostahl 147. 154.
 Englische Treiarbeit, Rohsilbergewinnung 26.
 Englischs Verfahren, Röst-Reaktionsarbeit, Blei 87.
 Entschwefelndes Verschmelzen, Nickel 121.
 Entschwefelnden Zuschlägen, Rösten mit, Quecksilber 43.
 Erzen, Feinnickel direkt aus, Monds 123.
 Erzeugnisse des Eisenhochofens 133.
 Faber du Faur, Zinkofen 174.
 Fällung, Anreicherung durch Nickel 117.
 —, chemische, des Goldes 2.
 —, —, — Platins 20.
 — des Goldes 18.
 — — Kupfers 72.
 —, elektrolytische, Zinn 101.
 Fässeramalgamation, Silber 36.
 Feingold 18.
 Feinkupfer 73.
 Feinnickel 121.
 — aus Konzentrationsstein, Borchers und Günther 123.
 — — Rohnickel 121.
 — direkt aus Erzen, Monds 123.
 Feinplatin 20.
 Feinsilber 40.
 Ferrit 136.
 Ferrochrom 156.
 Ferromangan 139. 176.
 Ferromolybdän 139.
 Ferrosilicium 139.
 Ferrovanadium 139.
 Ferrowolfram 139. 160.
 Fertigstellen des schmiedbaren Eisens 153.
 Filterbotte, Gold 8.
 Filterpresse, Klein, Schanzlin & Becker 12.
 —, London und Hamburg Gold Recovery Ltd. 14.
 Filtration, Quecksilber 43.
 Flammöfen als Vorherde, Kupfer 58.
 — mit beweglichen Herden, Kupfererze 50.
 —, oxydierendes Verschmelzen in, Eisen 145.
 —, Rösten von Bleierzen 90.
 —, Verschmelzen von Wismuterzen, in 82.
 — zum Rohsteinschmelzen, Kupfer, Mathewson 60.
 — —, Peters 59.
 Flammofen für Wismut und Antimonerze, Borchers 82.
 —, Kupfer, Mansfeld 61.
 —, —, Mathewson 61.
 —, —, Peters 61.
 Flammofenbetrieb, Zinnerze 98.
 Flammofenröstung, Kupfererze 47.
 Flammofenschmelzen, Kupfer 63.
 Flußeisen 143.
 Franke, Kupfersteinelektrolyse 76.
 Französisches Verfahren, Röstreaktionsarbeit, Blei 87.
 Freiburger Schwefelsäurelaugerei, Silber 38.
 Garschaum, Eisen 134.
 Gasfeuerung, Tiegelofen mit Regenerativ-, Chrom, Borchers 156.
 Gichtgas, Eisenhochofen 138.

- Gießmaschine, Kupfer, Walker 74.
 Gilchrist-Verfahren, Verblasen von Eisen 145.
 Giroföfen, Eisen, Stahl 149. 150.
 Glühfrischen, oxydierendes Eisen, Wüst 140.
 Goerens, Konstitution der Eisen-Kohlenstoff-
 legierungen 133. 136.
 Gold 1.
 —, Amalgamation 2.
 —, aus Cyanidlaugen, Richmond 17.
 —, chemische Lösung und Fällung 2.
 —, Chloration 2.
 —, chlorierendes Lösen 18.
 —, Cyanidanlage 10.
 —, Cyanidlaugerei 7.
 —, Eigenschaften 19.
 —, Filterbottich 8.
 —, Lösen in Metallen 1.
 —, Lösung und Fällung 18.
 —, Röstöfen, Pearce 2.
 —, Überlaufbottich 8.
 —, Verbleiung 2.
 —, Verkupferung 1.
 —, Versilberung 2.
 Golderze 1.
 —, Chlorationsanlage, Thies-Rothwell 5.
 —, Chlorationstrommel für 3.
 —, Muffelöfen 6.
 —, Naßgriesmühle für, Krupp 11.
 Golderzschlamm, Vakuumfilters für, Butters
 15.
 Goldfällung aus Cyanidlaugen 11.
 — mit Zink 16.
 Goldscheidung, elektrolytische 18.
 Goldschmidt, Weißblechzinnung 102.
 Grabau, Aluminium 181.
 Graphit 137.
 Graues Roheisen 135.
 Günther, Feinnickel aus Konzentrationsstein
 123.
 —, Kupfersteinelektrolyse 76.
 Halbhochöfen, Bleierze 93.
 Hartblei, Antimonerze 110.
 Harzer Schwefelsäurelaugerei, Silber 38.
 Haufenamalgamation, Silber 31.
 Haufenröstung, Bleierze 89.
 —, Kupfererze 45.
 Heberlein, Konverter, Bleierze 91.
 Herden, Flammöfen mit beweglichen, Kupfer-
 erze 50.
 Herdflamöfen, Kupfererze 47.
 Herdfrischen, Eisen 141.
 Herdprozesse, Röstreaktionsarbeit, Blei 97.
 Heroult, Aluminium 179.
 Heroultöfen, Eisen, Stahl 148.
 Herrenschmidts Verfahren, Nickel 118.
 Herreshoff, Röstöfen, Kupfererze 47. 48.
 Hixon, Röstöfen, Kupfererze 48.
 Hochöfen, Bleierze 93.
 Hochofen, Eisen 127. 129.
 —, —, Krupp 127.
 —, Vorgänge im, Eisen 131.
 Hocking-Oxland, Röstöfen, Kupfererze 51.
 Holthoff, Röstöfen, Kupfererze 48.
 Höpfner, Laugerei und elektrolytische Zink-
 fällung 174.
 Hofmann, Kupferlaugerei 67.
 —, Laugenreinigung, Kupfer 67.
 —, Silberlaugerei 37.
 Humboldt, Röstöfen, Kupfererze 48.
 Huntington-Konverter, Bleierze 91.
 Hunt, Kupferlaugerei 67.
 Induktionsöfen, Eisen, Stahl, Colby 150.
 —, —, —, de Ferranti 150.
 —, —, —, Kjellin 150.
 Johnson, Schachtöfen, Kupfer 56.
 Kadmium 162.
 —, Eigenschaften 163.
 Kadmiurerze 162.
 Kärntner Verfahren, Röstreaktionsarbeit, Blei
 87.
 Kauffmann, Röstöfen, Kupfererze 48.
 Kellers, Röstöfen, Kupfererze 50.
 Kernrösten, Kupfer 62.
 Kesselverfahren, Amalgamation, Silber 34.
 Kiesbrenner, Kupfererze 47.
 Kiln, Mansfelder Kupfererze 46.
 Kißverfahren der Silberlaugerei 37.
 Kjellin, Induktionsöfen, Eisen, Stahl 150.
 Klein, Schanzlin & Becker, Filterpresse 12.
 Kohlendes Rösten, Eisen, Stahl 154.
 Kohlenstoff-Eisenlegierungen, Konstitution
 der, Benedicks 136.
 —, —, —, Charpy 136.
 —, —, —, Goerens 133. 136.
 —, —, —, Roberts-Austen 133. 136.
 —, —, —, Roozeboom 136.
 —, —, —, Wüst 133. 136.
 Konstitution der Eisen-Kohlenstofflegie-
 rungen, Benedicks 136.
 — — —, Charpy 136.
 — — —, Goerens 133. 136.
 — — —, Roberts-Austen 133. 136.
 — — —, Roozeboom 136.
 — — —, Wüst 133. 136.
 Konverter, Bleierze, Carmichael-Bradford
 91. 92.
 —, —, Huntington-Heberlein 91.
 —, —, Savelsberg 91. 92.
 —, Eisen 145.
 —, Kupfer, Anaconda 69. 71.
 —, Verblasen des Rohsteines in, Kupfer 63.
 —, Verblasen in, Nickel 115.
 Konzentrations-Speiseschmelzen, Nickel 115.
 Konzentrationsstein, Feinnickel aus, Borchers
 und Günther 123.
 Konzentrations-Steinschmelzen, Kupfer 63.
 —, Nickel 115.
 Kopschmelzen, Nickel 117.
 Kupfer 44.
 —, Anreicherung durch Laugerei 64.
 —, Anreicherungsarbeiten 44.
 —, Eigenschaften 76.
 —, Fällung 72.
 —, Flammöfen als Vorherde 58.
 —, Flammöfen, Mansfeld 61.
 —, —, Mathewson 60. 61.
 —, —, Peters 61.

- Kupfer, Flammöfen zum Rohsteinschmelzen,
 Peters 59.
 —, Flammofenschmelzen 63.
 —, Gießmaschine, Walker 74.
 —, Kernrösten 62.
 —, Konverter, Anaconda 69. 71.
 —, —, Stalman 70.
 —, —, Sticht 70.
 —, Konzentrations-Steinschmelzen 63.
 —, Laugenreinigung, Hofmann 67.
 —, Muffelofen zum chlorierenden Rösten 52.
 —, oxydierendes Rösten 63.
 —, Pyritschmelzverfahren, Sticht 62.
 —, Pyritsteinschmelzen 62.
 —, Raffinationsschmelzen 73.
 —, Reaktionsschmelzen 67.
 —, Rohsteinschmelzen 51.
 —, Röstreduktionsarbeit 72.
 —, Schachtofen, Allis-Chalmers 55.
 —, —, Colorado Iron Works 55.
 —, —, Johnson 56.
 —, —, Mansfeld 54.
 —, —, Mathewson 57.
 —, —, Oker 54.
 —, —, Sticht 55. 56.
 —, Schlackenberechnung 51.
 —, Schlackentriften 58.
 —, Steintriften 58.
 —, Verblasen des Rohsteines in Konvertern 63.
 —, Vorherde 58.
 Kupfererze 44.
 —, Flammöfen mit beweglichen Herden 50.
 —, Flammofenröstung 47.
 —, Haufenröstung 45.
 —, Herdflammöfen 47.
 —, Kiesbrenner 47.
 —, Maletra-Schaffner-Ofen 46.
 —, Mansfelder Kiln 46.
 —, Muffelöfen 51.
 —, oxydierendes Rösten 45.
 —, Röstöfen, Allen 48.
 —, —, Argall 51.
 —, —, Brown 48.
 —, —, Brückner 50.
 —, —, Herreshoff 48.
 —, —, Hixon 48.
 —, —, Hocking-Oxland 51.
 —, —, Holthoff-Wethey 48.
 —, —, Humboldt 48.
 —, —, Kauffmann 48.
 —, —, Kellers 50.
 —, —, Macdougall 47. 48.
 —, —, O'Harra 48.
 —, —, Parkes 48.
 —, —, Pearce 48.
 —, —, Spence 50.
 —, —, Wethey 50.
 —, —, White-Howell 50.
 —, —, O'Harra-Brown 48. 49.
 —, Röstarbeiten 45.
 —, Schachtflammofen, Stedtefeld 47.
 —, Schmelzarbeiten 45.
 —, Stadelröstung 45.
 —, Stückkiesofen, Lunge 46.
 Kupferkonverter, Stalman 69. 70.
 —, Sticht 69. 70.
 Kupferlaugerei, Dötsch 67.
 —, Douglas 67.
 —, Hofmann 67.
 —, Hunt 67.
 —, Rio-Tinto 66.
 —, Stadtberger Hütte 65.
 Kupferscheidung, Anreicherungsarbeiten
 ohne Nickel 114.
 — durch Steinschmelzen, Anreicherung mit,
 Nickel 116.
 —, elektrolytische 75.
 Kupferstein, Elektrolyse 76.
 —, Natur, Röntgen 63.
 —, Schachttöfen für 53.
 —, Verblasen, Manhes 68.
 Kupfersteinelektrolyse, Borchers 76.
 —, Franke 76.
 —, Günther 76.
 Kristallisation des Zinnes 104.
 Kristallisationsprozeß, Blei 93.
 Kröhnkes Verfahren, Amalgamation, Silber 31.
 Krummöfen, Bleierze 93.
 Krupp, Hochofen, Eisen 127.
 —, Naßgriesmühle für Golderze 11.
 —, Tiegelstahl 154.
 Laszlo, Amalgamator, Silber 30.
 Laugenreinigung, Kupfer, Hofmann 67.
 Laugerei, Anreicherung des Kupfers durch 64.
 —, — durch, Nickel 117.
 —, Antimonerze 107.
 —, Zink, Höpfner 174.
 Legieren im Schmelzfluß, Eisen, Stahl 154.
 Lehmer, elektrisches Verschmelzen von
 Nickelstein 121.
 Leistungen der elektrischen Öfen, Eisen 153.
 London und Hamburg Gold Recovery Co.
 Ltd. Filterpresse 14.
 Lösen, chlorierendes, Gold 18.
 — des Goldes in Metallen 1.
 — — Nichtgoldes 16. 19.
 — — Nichtsilbers 38.
 — — Platins in Metallen 20.
 — — Silbers 36.
 — — — in Metallen 22.
 Lösung, chemische, des Goldes 2.
 —, —, — Platins 20.
 — — Goldes 18.
 —, elektrolytische, Zinn 101.
 Lunge, Stückkiesofen, Kupfererze 46.
 Macdougall, Röstofen, Kupfererze 47. 48.
 Maletra-Schaffner-Ofen, Kupfererze 46.
 Mangan 176.
 —, Eigenschaften 177.
 —, Niederschlagsverfahren 177.
 —, Scheidung des Wolframs von 161.
 Manganerze 176.
 Manganlegierungen 176.
 Mangansilicid 177.
 Manganverbindungen 177.
 Manhes, Verblasen von Kupferstein 68.
 Mansfelder Kiln, Kupfererze 46.
 Mansfeld, Flammofen, Kupfer 61.
 Martensit 137.

- Martinofen, Wärmetechnik, Eisen, Mayer 147.
 Martinverfahren, oxydierendes Verschmelzen von Eisen 145.
 Mathewson, Flammofen, Kupfer 60.
 —, Flammöfen zum Rohsteinschmelzen, Kupfer 60.
 —, Schachtofen, Kupfer 57.
 Mattonet, elektrischer Ofenbetrieb, Zinnerze 100.
 Mayer, Wärmetechnik des Martinofens, Eisen 147.
 Mechanische Aufbereitung, Zinnerze 95.
 Mehler, Muffelpresse, Zink 172.
 Metallen, Lösen des Goldes in 1.
 —, — — Platins in 20.
 —, — — Silbers in 22.
 Mischkristalle, Eisen 134.
 Monds, Feinnickel direkt aus Erzen 123.
 Mörseramalgamation, Silber 30.
 Muffelofen, Golderze 6.
 —, zum chlorierenden Rösten, Kupfererze 52.
 Muffelöfen, Kupfererze 51.
 Muffelpresse, Zink, Mehler 172.
 Muffelsysteme, Zink 167.
N
 Nachamalgamatoren, Silber 29.
 Naßgriemühle für Golderze, Krupp 11.
 Naßmühlenamalgamation, Silber 29. 30.
 Natur des Kupfersteines, Röntgen 63.
 Nichtblei, oxydierendes Verschmelzen 93.
 Nichtgold, Lösen 16. 19.
 Nichtsilber, Lösen 38.
 Nickel 113.
 —, Anreicherung durch Laugerei und Fällung 117.
 —, Anreicherung mit Kupferscheidung durch Steinschmelzen 116.
 —, Anreicherungsarbeiten ohne Kupferscheidung 114.
 —, Bodenschmelzen 117.
 —, Borchers und Warlimonts Verfahren der Nickellaugerei 119.
 —, Eigenschaften 124.
 —, Elektrolyse 122.
 —, Entschwefelndes Verschmelzen 121.
 —, Herrenschmidts Verfahren 118.
 —, Konzentrationsstein bzw. Konzentrationspeiseschmelzen 115.
 —, Kopfschmelzen 117.
 —, oxydierendes Rösten 114. 116.
 —, — — des Rohsteines bzw. der Rohspeise 115.
 —, Raffinierendes Schmelzen 121.
 —, Rohmetallarbeiten 119.
 —, Rohstein bzw. Rohspeiseschmelzen 114.
 —, Rohsteinschmelzen 116.
 —, Röstreaktionsschmelzen 121.
 —, Röstreduktionsarbeit 120.
 —, Steinschmelzen 116.
 —, Verblasen in Konvertern 115.
 Nickelerze 113.
 —, Anreicherungsarbeiten 113.
 Nickellaugerei, Borchers und Warlimonts Verfahren der 119.
 Nickelstein, direkte elektrolytische Verarbeitung von 123.
 Nickelstein, elektrisches Verschmelzen, Borchers und Lehmer 121.
 Niederschlagsarbeit, Antimonerze 108.
 —, Blei 89.
 —, Mangan 177.
 —, Wismuterze 83.
 —, Zink 173.
O
 Oberharzer Bleischachttöfen 92.
 Ofenbetrieb, elektrischer, Zinnerze, Borchers und Mattonet 100.
 Öfen, Leistungen der elektrischen, Eisen 153.
 Ofen, elektrischer, Eisen, Stahl, Röchling-Rödenhauser 151. 152.
 —, Girod-, Eisen Stahl 149. 150.
 —, Heroult-, Eisen, Stahl 148.
 —, Maletra-Schaffner-Kupfererze 46.
 —, Siemens-, Eisen 146.
 O'Harra-Röstöfen, Kupfererze 48. 49.
 Okersches Verfahren der Silberlaugerei 36.
 Oxydierendes Glühfrischen, Eisen, Wüst 140.
 — Rösten des Rohsteines bzw. der Rohspeise, Nickel 115.
 — —, Eisen, Wüst 140.
 — —, Kupfererze 45.
 — — mit Sublimation, Antimonerze 107.
 — —, Nickel 114. 116.
 — —, Quecksilber 41.
 — — Schmelzen von Wismut 83.
 — —, Zinn 103.
 — Steinrösten, Kupfer 63.
 — Verschmelzen, Bertrand-Thiel-Verfahren, Eisen 145.
 — — des Bleies 94.
 — — — Rohsilbers 40.
 — — in Flammöfen, Eisen 145.
 — —, Nichtblei 93.
 — —, Siemens-Martin-Verfahren, Eisen 145.
 — —, Talbot-Verfahren, Eisen 145.
P
 Parkes, Röstofen, Kupfererze 48.
 Patera, Silberlaugerei 37.
 Patio-Verfahren, Amalgamation, Silber 31.
 Pattinson, Ausbearbeit, Silber 23.
 Pfannenamalgamation, Silber 30. 36.
 Pearce, Röstofen, Gold 2.
 —, Kupfererze 48.
 Perlit 137.
 Peters, Flammofen, Kupfer 59.
 —, Flammöfen zum Rohsteinschmelzen, Kupfer 59.
 Phönix, Rückkohlungsverfahren von Eisen 154.
 Pilz, Bleischachttöfen 92.
 Platin 20.
 —, chemische Lösung und Fällung 20.
 —, Chloration 20.
 —, Eigenschaften 21.
 —, Lösen in Metallen 20.
 —, Verbleien 20.
 —, Vergolden 20.
 —, Verkupfern 20.
 —, Vernickeln 20.
 Platinerze 20.
 Pochwerksamalgamation, Silber 29.
 Puddeln, Eisen 142.
 Pyritschmelzverfahren, Sticht, Kupfer 62.
 Pyritsteinschmelzen, Kupfer 62.

- Quecksilber 41.
 —, Destillation 43.
 —, Eigenschaften 43.
 —, Filtration 43.
 —, oxydierendes Rösten 41.
 —, Rösten mit entschwefelnden Zuschlägen 43.
 —, Wäschen mit Säuren 43.
 Quecksilbererze 41.
 —, Rösten 41.
 Raffinationsschmelzarbeiten, Antimon 110.
 Raffinierungsschmelzen, Kupfer 73.
 Raffinierendes Schmelzen, Nickel 121.
 Raßbach, Blei Reaktionsschmelzen 86.
 Reagentien, Amalgamation mit, Silber 30.
 —, — ohne, Silber 29.
 Reaktionsarbeit, Blei 85.
 —, Bretagneverfahren, Blei 87.
 —, englisches Verfahren, Blei 87.
 —, französisches Verfahren 87.
 —, Herdprozesse, Blei 87.
 —, Kärntner Prozeß, Blei 87.
 —, Tarnowitzer Verfahren, Blei 87.
 Reaktionsschmelzen, Blei, Schenck und Raßbach 86.
 —, Kupfer 67.
 Reduktion, Antimonerze 108.
 — der Wolframsäure 161.
 — des Chromoxyd 158.
 —, Eisenfrischen 153.
 Reduktionsarbeit, Blei 87.
 —, Wismuterze 79.
 Reduktionsschmelzen, Blei 88.
 Reduzierendes Rösten, Eisenerze 127.
 — Verschmelzen des Chromeisensteines 156.
 —, Eisenerze 127.
 — von Wolframit oder Scheelit 160.
 —, Zinnerze 97.
 Regenerativgasfeuerung, Tiegelofen mit, Chrom, Borchers 156.
 Reichschlackenschmelzen, Zinn 101.
 Reinaluminium 178.
 Reinantimon 110.
 —, Elektrolyse 111.
 Reinblei 93.
 Reinchrom 157.
 Reinigung des Werkbleies, Silber 22.
 — von natürlichem Aluminiumhydroxyd 178.
 Reinkadmium 163.
 Reinmangan 177.
 Reinquecksilber 43.
 Reinwismut 83.
 Reinwolfram 160.
 Reinzink 173.
 Reinzinn 103.
 Rheinische Arbeitsweise, Zink, Röstreduktionsarbeit 170.
 Richmond, Gold aus Cyanidlaugen 17.
 Ringofen für Wismut- und Antimonerze, Borchers 81.
 Rio-Tinto, Kupferlaugerei 66.
 Roberts, Konstitution der Eisen-Kohlenstofflegierungen 133. 136.
 Röchling, elektrischer Ofen, Eisen, Stahl 151. 152.
 Rodenhäuser, elektrischer Ofen, Eisen, Stahl, 151. 152.
 Rohantimon 108.
 Rohbleigewinnung 85.
 Roheisen 127.
 —, Eisenhochofen 133.
 —, graues 135.
 —, weißes 134.
 Roheisenmischer 145.
 Rohgold 1.
 Rohkadmium 162.
 Rohkupfer 67.
 Rohmetallarbeiten, Nickel 119.
 Rohnickel, Feinnickel aus 121.
 Rohplatin 20.
 Rohquecksilber 41.
 Rohsilber, oxydierendes Verschmelzen 40.
 Rohsilbergewinnung, deutsche Treibarbeit 26.
 —, englische Treibarbeit 26.
 Rohspeise, oxydierendes Rösten, Nickel 115.
 Rohspeiseschmelzen, Nickel 114.
 Rohstein, oxydierendes Rösten, Nickel 115.
 —, Verblasen in Konvertern, Kupfer 63.
 Rohsteinschmelzen, Flammöfen, Kupfer, Mathewson 60.
 —, —, —, Peters 59.
 —, Kupfer 51.
 —, Nickel 114. 116.
 Rohwismut 79.
 Rohzink 164.
 Rohzinn 96.
 Röntgen, Natur des Kupfersteines 63.
 Roozeboom, Konstitution der Eisen-Kohlenstofflegierungen 136.
 Rose, Aluminium 180.
 Rößler, sulfierendes Schmelzen, Silber 38.
 Röstarbeit, Blei 85. 87.
 —, Bretagne-Verfahren 87.
 —, Englisches Verfahren, Blei 87.
 —, Französisches Verfahren, Blei 87.
 —, Herdprozesse, Blei 87.
 —, Kärntner Verfahren, Blei 87.
 —, Tarnowitzer Verfahren, Blei 87.
 Röstarbeiten, Kupfererze 45.
 Rösten, Bleierze 87.
 —, kohlendendes, Eisen, Stahl 154.
 — mit entschwefelten Zuschlägen, Quecksilber 43.
 —, Muffelofen zum chlorierenden, Kupfer 52.
 —, oxydierendes, des Rohsteines bezw. der Rohspeise, Nickel 115.
 —, —, Eisen, Wüst 140.
 —, —, Kupfererze 45.
 —, —, mit Sublimaten, Antimonerze 107.
 —, —, Nickel 114. 116.
 —, —, Quecksilber 41.
 —, reduzierendes, Eisenerze 127.
 — von Bleierzen, Flammöfen 90.
 — — Quecksilbererzen 41.
 Röstofen, Gold, Pearce 2.
 —, Kupfererze, O'Harra-Brown 49.
 Röstöfen, Kupfererze, Argall 51.
 —, —, Brown 48.
 —, —, Brückner 50.
 —, —, Herreshoff 47. 48.
 —, —, Hixon 48.

- Röstöfen, Kupfererze, Hocking-Oxland 51.
 —, —, Holthoff-Wethey 48.
 —, —, Humboldt 48.
 —, —, Kauffmann 48.
 —, —, Kellers 50.
 —, —, Macdougall 47. 48.
 —, —, O'Harra 48.
 —, —, Parkes 48.
 —, —, Pearce 48.
 —, —, Spence 50.
 —, —, Wethey 50.
 —, —, White Howell 50.
 Röstreaktionsschmelzen, Nickel 121.
 Röstreduktionsarbeit, belgische Arbeitsweise, Zink 167.
 —, Nickel 120.
 —, Kupfer 72.
 —, rheinische Arbeitsweise, Zink 170.
 —, schlesische Arbeitsweise, Zink 166.
 —, Zink 164.
 Rothwell, Chlorationsanlage, Golderze 5.
 Rozan, Luce, Abzapfarbeit 24.
 Rückkohlung von Eisen (Darby-Phoenix) 154.
 Russel-Verfahren der Silberlaugerei 37.
- Saigern, Antimonerze 106.
 —, Zinn 103.
 —, Wismuterze 79.
 Saigernes Schmelzen, Zink 173.
 Salpetersäurescheidung, Silber 37.
 Säuren, Waschen mit, Quecksilber 43.
 Savelsberg, Bleierze, Konverter 91. 92.
 Schachtflamofen, Kupfer, Stedtefeld 47.
 Schachtofenbetrieb, Zinnerze 97.
 Schachtöfen, Bleierze 91.
 — für Kupferstein 53.
 Schachtofen, Kupfer, Allis-Chalmers 55.
 —, —, Colorado Iron Works 55.
 —, —, Johnson 56.
 —, —, Mathewson 57.
 —, —, Sticht 55. 56.
 Scheelit, reduzierendes Verschmelzen von 160.
 Scheidung des Eisens von Chrom 157.
 — — Wolframs von Eisen und Mangan 161.
 —, elektrolytische, Zink 174.
 Schenck, Blei, Reaktionsschmelzen 86.
 Schlacke, Eisenhochofen 138.
 Schlackenberechnung, Kupfer 51.
 Schlackenröstung, Bleierze 90.
 Schlackentriften, Kupfer 58.
 Schlammgerinnen-Amalgamation, Silber 29.
 Schlesische Arbeitsweise, Zink, Röstreduktionsarbeit 166.
 Schmelzarbeiten, Kupfererze 45.
 —, Raffinations-, Antimon 110.
 Schmelzen, chlorierendes, Silber 38.
 —, oxydierendes, Zinn 103.
 —, —, Wismut 83.
 —, raffinierendes, Nickel 121.
 —, saigernes, Zink 173.
 —, schwefelndes, Antimon 110.
 —, sulfierendes, Rößler, Silber 38.
 —, —, Wismut 84.
 Schmelzfluß, Legieren im, Eisen, Stahl 154.
- Schmelzverfahren, elektrisches, Eisen, Stahl 147.
 Schmiedbares Eisen 139.
 —, —, Fertigstellen 153.
 Schmiedeeisen 140.
 Schwefel, Entfernung aus Zinnerzen 96.
 Schwefelndes Schmelzen, Antimon 110.
 Schwefelsäurelaugerei, Freiburger, Silber 38.
 —, Harzer, Silber 38.
 Schwefelsäurescheidung, Silber 38.
 Schweißisen 141.
 Schrubko, Zinkofen 168.
 Siemens-Ofen, Eisen 146.
 —-Verfahren, oxydierendes Verschmelzen von Eisen 145.
 Silber 22.
 —, Abstrich 23.
 —, Abzapfarbeit, Luce Rozan 24.
 —, Abzug 23.
 —, Amalgamation 29.
 —, —, Cazo-Verfahren 34.
 —, —, Kesselverfahren 34.
 —, —, Kröhnkes Verfahren 31.
 —, — mit Reagentien 30.
 —, — ohne Reagentien 29.
 —, Amalgamfänger 29.
 —, Augustin-Verfahren der Silberlaugerei 37.
 —, Aushebearbeit, Pattinson 23.
 —, Bottichamalgamation 36.
 —, chlorierendes Schmelzen 38.
 —, deutsche Treibarbeit, Rohsilbergewinnung 26.
 —, Eigenschäften 40.
 —, Elektrololyse 38. 40.
 —, englische Treibarbeit, Rohsilbergewinnung 26.
 —, Fässeramalgamation 36.
 —, Freiburger Schwefelsäurelaugerei 38.
 —, Harzer Schwefelsäurelaugerei 38.
 —, Kießverfahren der Silberlaugerei 37.
 —, Laszlo-Amalgamator 30.
 —, Lösen in Metallen 22.
 —, Mörseramalgamation 30.
 —, Nachamalgamatoren 29.
 —, Naßmühlenamalgamation 29. 30.
 —, Okersches Verfahren der Silberlaugerei 37.
 —, Patera-Hofmann-Verfahren der Silberlaugerei 37.
 —, Patio-Verfahren, Amalgamation 31.
 —, Pfannenamalgamation 30. 36.
 —, Pochwerksamalgamation 29.
 —, Reinigung des Werkbleies 22.
 —, Rößlers sulfierendes Schmelzen 38.
 —, Russel-Verfahren der Silberlaugerei 37.
 —, Salpetersäurescheidung 37.
 —, Schlammgerinnen-Amalgamation 29.
 —, Schwefelsäurescheidung 38.
 —, Verbleiung 22.
 —, Verkupferung 22.
 —, Washoe-Prozeß der Amalgamation 34.
 —, Ziervogel-Verfahren der Silberlaugerei 36.
 Silberanreicherung 23.
 Silbererze 22.
 Silberlaugerei, Augustin-Verfahren 37.
 —, Kießverfahren 37.
 —, Okersches Verfahren 37.

- Silberlaugerei, Patera - Hofmann - Verfahren 37.
 —, Russel-Verfahren 37.
 —, Ziervogel-Verfahren 36.
 Sinterrösten, Bleierze 91.
 Sorbit 137.
 Speiseschmelzen, Konzentrations-, Nickel 115.
 Spence, Röstöfen, Kupfererze 50.
 Spiegeleisen 139. 176.
 Stadelröstung, Kupfererze 45.
 Stadtberger Hütte, Kupferlaugerei 65.
 Stahl 140.
 —, Einsatzhärten 154.
 —, elektrischer Ofen, Röchling-Rodenhauser 151. 152.
 —, elektrisches Schmelzverfahren 147.
 —, Girod-Ofen 149. 150.
 —, Heroult-Ofen 148.
 —, Induktionsöfen, Colby 150.
 —, —, de Ferranti 150.
 —, —, Kjellin 150.
 —, —, Röchling-Rodenhauser 151. 152.
 —, kohlendendes Rosten 154.
 —, Kruppsche Tiegel 154.
 —, Legieren im Schmelzfluß 154.
 —, Verschweißen 154.
 —, Zementieren 154.
 Stalman, Kupferkonverter 69, 70.
 Staubrösten, Bleierze 91.
 Stedtefeld, Schachtflamofen, Kupfererze 47.
 Steinrösten, oxydierendes, Kupfer 63.
 Steinschmelzen, Anreicherung mit Kupfer-scheidung durch, Nickel 116.
 —, Konzentrations-, Kupfer 63.
 —, —, Nickel 115.
 —, Nickel 116.
 Steintriften, Kupfer 58.
 Sternschmelzen, Antimon 111.
 Sticht, Kupferkonverter 69, 70.
 —, Pyrit-Schmelzverfahren, Kupfer 62.
 —, Schachtofen, Kupfer 55. 56.
 Stückiesofen, Kupfer, Lunge 46.
 Sublimation, oxydierendes Rosten mit, Antimonerze 107.
 Sulfierendes Schmelzen, Silber, Rößler 38.
 — — von Wismut 84.
 Talbot-Verfahren, oxydierendes Verschmelzen von Eisen 145.
 Tarnowitz Verfahren, Röstreaktionsarbeit, Blei 87.
 Temperkohle 137.
 Temporn, Eisen 140.
 Thiel-Verfahren, oxydierendes Verschmelzen von Eisen 145.
 Thies, Chlorationsanlage, Golderze 5.
 Thomas-Verfahren, Verblasen von Eisen 145.
 Tiegel, Verschmelzen von Wismuterzen in 79.
 Tiegelstahl, Krupp 154.
 Tiegelofen mit Regenerativfeuerung, Chrom, Borchers 156.
 Treibarbeit, deutsche und englische, Rohsilbergewinnung 26.
 Treiböfen, Silber 28.
 Troostit 137.
 Überlaufbottiche, Gold 8.
 Vakuumfilter für Golderzschlamm 15.
 Verblasen des Rohsteines in Konvertern, Kupfer 63.
 —, Eisen 143.
 —, —, Bessemer-Verfahren 145.
 —, —, Thomas-Gilchrist-Verfahren 145.
 — in Konvertern, Nickel 115.
 — von Kupferstein, Manhes 68.
 Verbleien, Platin 20.
 Verbleiung, Gold 2.
 —, Silber 22.
 Vergolden, Platin 20.
 Verkupfern, Platin 20.
 Verkupferung, Gold 1.
 —, Silber 22.
 Vernickeln, Platin 20.
 Verschmelzen, oxydierendes, des Bleies 94.
 —, —, des Nichtbleies 93.
 —, —, Eisen, Bertrand-Thiel-Verfahren 145.
 —, —, Siemens-Martin-Verfahren 145.
 —, —, Talbot-Verfahren 145.
 —, —, in Flammöfen, Eisen 145.
 —, reduzierendes, des Chromeisensteines 156.
 —, —, Eisenerze 127.
 —, —, von Wolframit oder Scheelit 160.
 —, —, Zinnerze 97.
 — von Wismuterzen in Flammöfen 82.
 — — — Tiegeln 79.
 Verschweißen, Eisen, Stahl 154.
 Versilberung, Gold 2.
 Vorbereitungsarbeiten, Eisenerze 125.
 Vorgänge im Hochofen, Eisen 131.
 Vorherde, Flammöfen als, Kupfer 58.
 —, Kupfer 58.
 Walker, Kupfer, Gießmaschine 74.
 Warlimont, Verfahren der Nickellaugerei 119.
 Wärmetechnik des Martinofens, Eisen, Mayer 147.
 Waschen mit Säuren, Quecksilber 43.
 Washoe-Prozeß der Amalgamation, Silber 34.
 Wassermantelofen, nordamerikanischer, Bleischachtöfen 92.
 Weichblei 93.
 Weidmann, Bleistein 89.
 Weißblechabfälle, Verarbeitung, Zinn 101.
 Weißblechentzinnung, Goldschmidt 102.
 Weißes Roheisen 134.
 Werkbleigewinnung 85.
 Werkblei, Reinigung, Silber 22.
 Wethey, Röstöfen, Kupfererze 48. 50.
 White-Howell, Röstöfen, Kupfererze 50.
 Winderhitzer, Eisen, Cowper 131.
 Wismut 78.
 —, Borchers' Ring- und Flammofen für 81. 82.
 —, Eigenschaften 84.
 —, Elektrolyse 84.
 —, oxydierendes Schmelzen 83.
 —, sulfierendes Schmelzen 84.
 Wismuterze 78.
 —, Anreicherungsarbeiten 78.
 —, chemische Aufbereitung 78.

- Wismuterze, Niederschlagsarbeit 83.
 —, Reduktionsarbeit 79.
 —, Saigern 79.
 —, Verschmelzen in Flammöfen 82.
 —, — — Tiegeln 79.
 Wittkowitz-Verfahren, Eisen 146.
 Wolframate, Entfernung aus Zinnerzen 96.
 Wolfram 160.
 —, Eigenschaften 162.
 —, Scheidung von Eisen und Mangan 161.
 Wolframzerze 160.
 Wolframit, reduzierendes Verschmelzen von 160.
 Wolframsäure, Reduktion 161.
 Wüst, Konstitution der Eisen-Kohlenstofflegierungen 133. 136.
 —, oxydierendes Rösten, Glühfrischen, Eisen 140.
Zementieren, Eisen, Stahl 154.
 Ziervogel-Verfahren der Silberlaugerei 36.
 Zink 163.
 —, belgische Arbeitsweise, Röstreduktionsarbeit 167.
 —, Destillation 174.
 —, Eigenschaften 175.
 —, elektrolytische Scheidung 174.
 —, Goldfällung mit 16.
 —, Laugerei, Höpfner 174.
 —, Muffelpresse, Mehler 172.
 —, Muffelsysteme 167.
 —, Niederschlagsverfahren 173.
 Zink, rheinische Arbeitsweise, Röstreduktionsarbeit 170.
 —, Röstreduktionsarbeit 164.
 —, saigernes Schmelzen 173.
 —, schlesische Arbeitsweise, Röstreduktionsarbeit 166.
 Zinkentsilberung 24.
 Zinkerze 163.
 Zinkfällung, elektrolytische, Höpfner 174.
 Zinkofen, Broken Hill Propriety Company 174.
 —, Faber du Faur 174.
 —, Schrubko 168.
 Zinn 95.
 —, Armschlackenschmelzen 101.
 —, Eigenschaften 105.
 —, elektrolytische Lösung und Fällung 101.
 —, Kristallisation 104.
 —, oxydierendes Schmelzen 103.
 —, Reichschlackenschmelzen 101.
 —, Saigern 103.
 —, Verarbeitung von Weißblechabfällen 101.
 Zinnerze 95.
 —, Anreicherungsarbeiten 96.
 —, Chemische Aufbereitung 96.
 —, elektrischer Ofenbetrieb, Borchers und Mattonet 100.
 —, Entfernung der Wolframate 96.
 —, — des Schwefels und Arsens 96.
 —, Flammofenbetrieb 98.
 —, mechanische Aufbereitung 96.
 —, reduzierendes Verschmelzen 97.
 —, Schachtofenbetrieb 97.
 Zuschlägen, Rösten mit entschwefelten, Quecksilber 43.