II. Die Metalle.

Die Kunst, Metalle aus den Erzen abzuscheiden, ist verhältnismäßig schon sehr alt, allerdings finden wir ihre Spuren erst lange nach den ersten Anzeichen, die auf die Existenz des Menschen überhaupt hinweisen. Die wenigen Werkzeuge und Waffen, deren sich der primitive Mensch bediente, waren aus Stein verfertigt und Beile, Hämmer, Pfeil- und Lanzenspitzen, einseitig zugeschärfte Steinstücke, die als Messer dienten, sind charakteristische, häufig sich wiederholende Funde, die der Kulturepoche, aus der sie stammen, den Namen „*Steinzeit*" verliehen.

Erst viel später wurde der Mensch mit den Metallen bekannt und lernte sie darstellen, formen und verwenden. Die Erklärung für diese Tatsache ist nicht schwer zu geben. Nur wenige Metalle kommen gediegen in der Natur vor, die meisten, und darunter gerade die technisch wichtigen, sind nur als Erze, in Form chemischer Verbindungen vorhanden, aus denen erst durch besondere Operationen das Metall selbst abgeschieden werden muß.

Dieser Umstand macht es auch begreiflich, daß das erste Metall, welches man gewinnen und verwerten lernte, nicht das Eisen, sondern das Kupfer war. Dieses kommt einerseits, wenn auch verhältnismäßig selten, schon gediegen in der Natur vor, andererseits besitzen die Kupfererze die Eigenschaft, verhältnismäßig leicht die Abscheidung des in ihnen verborgenen Metalles zu gestatten. Das Kupfer selbst war seiner Weichheit und geringen Widerstandsfähigkeit wegen nicht sonderlich geeignet, zur Anfertigung von Werkzeugen und Waffen zu dienen, wenn es sich auch weitaus leichter formen und bearbeiten ließ als der spröde Feuerstein. Neben dem Kupfer standen Steinwerkzeuge daher noch lange in Verwendung, ja es mochte nicht einmal die aus Knochen und Fischgräten verfertigten Werkzeuge jener Zeit, wie Nadeln u. dgl., zu verdrängen.

Erst als man gelernt hatte, dem Kupfer durch Legierung mit Zinn eine größere Härte zu verleihen, gelangte dieses Metall allgemein zur Herrschaft. Die Bronze, wie die sehr harte, aber doch leicht herzustellende und formbare Legierung genannt wird, wurde nun zu den verschiedensten Zwecken verwendet. Man verfertigte daraus Werkzeuge und Waffen, Gefäße, Schmuckgegenstände und ähnliche Dinge, und die „*Bronzezeit*" zeigt uns, besonders in ihren späteren Abschnitten, das Bild einer ver-

hältnismäßig weit fortgeschrittenen Kultur, in der auch schon das künstlerische Element eine gewisse Rolle spielte.

Erst viel später wurde das Eisen bekannt und dank seiner zahlreichen wertvollen Eigenschaften riß es dann rasch die Alleinherrschaft an sich. Die moderne Eisenindustrie datiert allerdings erst aus einer viel späteren Epoche. Wir können diese etwa an den Beginn des 17. Jahrhundertes verlegen, als die ersten Hochöfen gebaut wurden und manche die Darstellung des Eisens bedeutsam beeinflussenden Erfahrungen bekannt wurden.

Jahrtausende hindurch wurde die Herstellung der Metalle und von Gemischen derselben, der heute technisch so überaus wichtigen „*Legierungen*", rein empirisch betrieben. Erst mit dem Aufblühen der Chemie als Wissenschaft trat hier eine gewaltige Wandlung der Anschauungen ein, die auch große Umwälzungen auf dem Gebiete der Metallgewinnung im Gefolge hatte. Es gelang dann auch bald, neue Metalle, die man früher nicht kannte, aus den Erzen abzuscheiden und ihre Eigenschaften zu ermitteln, und so entstand neben den schon lange bekannten „technisch wichtigen" Metallen eine neue Gruppe, die man als „seltene Metalle" bezeichnete.

Viele dieser seltenen Metalle konnten zunächst nur auf kompliziertem Wege und in geringen Mengen im Laboratorium gewonnen werden, es war daher auch nicht daran zu denken, sie in der Metalltechnik zu verwenden. Doch auch auf diesem Gebiete haben die letzten Jahre manche Veränderung gebracht. Dank den Fortschritten der chemischen Wissenschaft, welche die Ausarbeitung verbesserter, vereinfachter und wesentlich billigerer Methoden ermöglichte, hat heute manches der früher als selten bezeichneten Metalle Eingang in die Technik gefunden. Ferner wurden auch die Eigenschaften der Legierungen dieser Metalle mit den schon lange bekannten eingehend studiert. Dabei ergab sich die interessante und wichtige Tatsache, daß schon geringe Mengen mancher seltener Metalle die Eigenschaften anderer ganz wesentlich zu verändern vermögen; als Beispiel seien die Legierungen des Eisens mit Chrom, Wolfram, Molybdän, Titan usw. genannt, die die Herstellung der wertvollen „Edelstähle" ermöglichten.

Durch die Anwendung des elektrischen Stromes als Energiequelle gelang es ferner, gewisse Metalle sehr billig und im großen zu gewinnen, die früher wohl bekannt, doch so schwierig darzustellen waren, daß ihre technische Verwendung ausgeschlossen

war. Die Alkalimetalle Natrium und Kalium sind Beispiele dieser Art, ganz besonders aber das Aluminium, das die Herstellung einer Anzahl technisch wichtiger und wertvoller Legierungen ermöglichte.

Die Einteilung der Metalle in technisch wichtige und unwichtige ist heute mithin eigentlich nicht mehr zutreffend. Denn die Zahl der Metalle, die heute technisch so gut wie keine Bedeutung besitzen, ist sehr gering und es ist durchaus nicht ausgeschlossen, daß sie im Laufe der Jahre doch noch auch technische Wichtigkeit erlangen werden. Man könnte daher höchstens eine Einteilung nach der Richtung treffen, daß man die Metalle in solche unterscheidet, die unausgesetzt in großen Mengen verbraucht werden, wie Eisen, Kupfer, Zink usf., und in solche, deren Verbrauch nur gering ist, wie etwa Wolfram, Chrom, Titan usf.

Die Chemie teilt die Grundstoffe, Elemente oder „einfachen Körper", weil sie weder durch physikalische noch durch chemische Hilfsmittel weiter zerlegt werden können, in zwei große Gruppen ein, die man als *Metalle* und als *Nichtmetalle* bezeichnet. Zu den Nichtmetallen zählt man die Elemente: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Bor, Silizium, Kohlenstoff. Sie leiten im allgemeinen — im Gegensatze zu den Metallen — Wärme und Elektrizität nur schlecht und besitzen keinen oder nur unvollkommenen Metallglanz. Für die Metalltechnik sind diese Nichtmetalle aber durchaus nicht ohne Ausnahme gegenstandslos. Einige derselben, und zwar Schwefel, Phosphor, Arsen, Silizium und Kohlenstoff spielen sogar eine wichtige Rolle, weil sie mit vielen Metallen Verbindungen bilden und schon in sehr geringen Mengen vorhanden, die Eigenschaften der Metalle weitgehend zu beeinflussen vermögen. Um nur ein Beispiel dieser Art anzuführen, sei auf das Eisen verwiesen. Das, was die Technik unter Eisen versteht und verarbeitet, einerlei, ob es nun Gußeisen, Schmiedeeisen oder Stahl ist, ist durchaus kein reines Eisen, sondern immer eine Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff und der Gehalt an Kohlenstoff bestimmt die Eigenschaften. Wir werden auf diese wichtigen und interessanten Verhältnisse noch des näheren einzugehen haben. Ehe wir jedoch mit der Erörterung der Technologie der Metalle beginnen, wird es zweckmäßig sein, zunächst ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Beschaffenheit der Erze, überhaupt das allgemeine Verhalten zu erörtern, um später Wiederholungen vermeiden zu können.

a) Die physikalischen Eigenschaften.

Im gewöhnlichen Leben stellt man sich unter einem Metalle immer einen Körper vor, der neben hohem spezifischen Gewichte, eigentümlicher Farbe und besonders einem eigenartigen Glanze, den man deshalb auch als „Metallglanz" bezeichnet, auch noch ganz bestimmte andere Eigenschaften besitzt. Man nimmt z. B. an, daß die Metalle ausnahmslos einen hohen Grad von Dehnbarkeit besitzen, daß sie undurchsichtig seien, erst bei höherer Temperatur schmelzen, sich an der Luft nur langsam verändern und auch — wie dies bei den sogenannten „edlen Metallen" der Fall ist — an der Luft unter allen Umständen ihre ursprüngliche Farbe beibehalten.

Diese Eigenschaften besitzen nun allerdings jene Körper, die wir im gewöhnlichen Leben mit dem Namen „Metalle" bezeichnen und als solche verwenden. Wenn wir aber jene Stoffe ins Auge fassen, die im Sinne des Chemikers als Metalle gelten, so finden wir, daß viele echte Metalle Eigenschaften besitzen, die von den aufgezählten sehr weit abweichen. Wenn wir uns vorerst nur mit jenen Metallen befassen, die zweifellos diesen Namen verdienen, so finden wir, daß sie immer durch einen eigentümlichen Glanz, den „Metallglanz", ausgezeichnet sind. Auch solche Metalle, die vermöge ihrer chemischen Eigenschaften gewöhnlich, d. h. in Berührung mit Luft bezw. Sauerstoff, vollkommen glanzlos erscheinen, besitzen diese Eigenschaft in sehr hohem Grade. Wenn man ein Stück Blei anschneidet, so zeigt bekanntlich die frische Schnittfläche einen sehr schönen Glanz, welcher aber bald verschwindet, weil das Blei die Eigenschaft besitzt, sich in Berührung mit Luft rasch zu ändern.

Neben dem hohen spezifischen Gewichte und dem Metallglanze kommen den Metallen auch noch andere als allgemein angenommene Eigenschaften zu, und zwar wird unter diesen die Dehnbarkeit hervorgehoben. Die meisten jener Körper, die man im gewöhnlichen Leben als Metalle bezeichnet, lassen sich zu dünnen Blechen auswalzen oder in dünne Drähte ausziehen, sie besitzen mithin die Eigenschaft der Dehnbarkeit in hohem Grade. Manche Metalle sind aber nicht nur nicht dehnbar, sondern sogar in hohem Grade spröde. Das Zink und das Antimon sind z. B. Metalle, die sich durch einen bedeutenden Grad von Sprödigkeit auszeichnen.

Selbst die Eigenschaft der Undurchsichtigkeit besitzen die Metalle nur bedingungsweise. Wenn wir ein Metall in eine sehr

dünne Platte verwandeln, so nimmt man wahr, daß die Metalle verschieden gefärbtes Licht hindurchlassen. Bei sehr dünn geschlagenem Golde kann man deutlich den Durchgang von grünem Lichte wahrnehmen, und an sehr dünnen Silberblättchen läßt sich der Durchgang blauer Strahlen beobachten.

Wesentliche Unterschiede ergeben sich auch hinsichtlich des Schmelzpunktes der Metalle. Es gibt Metalle, die schon bei einer Temperatur schmelzen, die weit unter der des siedenden Wassers liegt, und das Quecksilber schmilzt schon bei einer Temperatur von 40° unter Null. Ein anderes interessantes Beispiel ist das seltene und auch technisch unwichtige Metall Gallium, das schon bei Handwärme in den flüssigen Zustand übergeht. Andere Metalle schmelzen dafür erst bei so hohen Temperaturen, daß man sie ursprünglich für unschmelzbar hielt, wie z. B. das Platin.

Die *allgemeinen Eigenschaften der Metalle* lassen sich in die folgenden Sätze kleiden:

Die Metalle zeichnen sich meist durch ein hohes spezifisches Gewicht aus. Blei, Eisen, Gold, Platin sind Repräsentanten jener Metalle, die ein hohes Eigengewicht besitzen, manche jedoch, wie z. B. das Natrium und Kalium, besitzen ein spezifisches Gewicht, das kleiner ist als 1 und schwimmen daher auf dem Wasser.

Die Metalle sind in den meisten Fällen sehr dehnbare Körper, und Kupfer, Silber, Gold usf. sind Vertreter der Gruppe der besonders leicht dehnbaren Metalle. Andere wieder, wie das Zink, Antimon und Wismut, zeichnen sich dagegen durch hohe Sprödigkeit aus.

Die Metalle sind bei gewöhnlicher Temperatur — mit Ausnahme des Quecksilbers — feste Körper, die erst bei höherer Temperatur flüssig werden, allerdings weisen sie hinsichtlich des Schmelzpunktes sehr große Verschiedenheiten auf.

Die Metalle sind ausnahmslos ausgezeichnete Leiter der Wärme und der Elektrizität, d. h. sie nehmen Wärme und Elektrizität sehr rasch auf, geben sie aber ebenso schnell wieder ab.

Mit diesen allgemeinen Sätzen sind die Eigenschaften der Metalle, besonders jene der am häufigsten verwendeten, ziemlich erschöpft, doch sei ausdrücklich betont, daß sich bei den Metallen durchwegs sehr erhebliche Unterschiede beobachten lassen. So ist z. B. die Dehnbarkeit jener Metalle, die man als „dehnbar" zu bezeichnen pflegt, doch sehr verschieden, und auch die Festigkeit, die Wärmeleitungsfähigkeit, mit einem Worte alle genannten

Eigenschaften, variieren innerhalb sehr weiter Grenzen. Dies erhellt z. B. deutlich aus der folgenden Zusammenstellung, die die *Schmelzpunkte* der wichtigsten Metalle angibt.

Name	*Schmelzpunkt Grad C.*
Quecksilber	— 40
Kalium	62
Natrium	96
Zinn	232
Wismut	269
Kadmium	321
Blei	328
Zink	418
Antimon	425
Aluminium	625
Silber	968
Gold	1072
Kupfer	1082
Roheisen	1100
Gußstahl	1375
Palladium	1500
Platin	1775
Iridium	1950

Auch die *Härte* schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen. Setzt man die Härte des Bleies gleich 1 und bezieht man darauf die der anderen Metalle, so gelangt man zu den folgenden relativen Werten:

Name	*Härte*
Blei	1
Zinn	1·7
Wismut	3·3
Kadmium	6·9
Gold	10·7
Zink	11·7
Silber	13·3
Aluminium	17·3
Kupfer	19·3
Platin	24·0
Schmiedeeisen	60·7
Graues Gußeisen	64·0

Bedeutenden Unterschieden begegnen wir auch, wenn wir das *spezifische Gewicht* der Metalle betrachten. Man versteht

darunter das Gewicht der Volumseinheit, bezogen auf Wasser. Wenn es z. B. heißt, das spezifische Gewicht des Goldes ist 19·33, so besagt dies, daß 1 *l* Gold 19·33 mal so schwer ist, als 1 *l* Wasser, mithin 19·33 *kg* wiegt. Im allgemeinen gelten die folgenden Zahlen:

Name	*Spezifisches Gewicht*	*Name*	*Spezifisches Gewicht*
Lithium	0·59	Nickel	8·90
Kalium	0·87	Kupfer	8·95
Natrium	0·97	Wismut	9·82
Magnesium	1·75	Silber	10·57
Aluminium	2·67	Blei	11·37
Vanadium	5·50	Palladium	11·40
Antimon	6·72	Ruthenium	12·26
Chrom	6·74	Quecksilber	13·59
Zink	7·15	Wolfram	18·00
Mangan	7·23	Uran	18·68
Zinn	7·29	Gold	19·33
Eisen	7·88	Iridium	21·15
Molybdän	8·62	Platin	21·48
Kobalt	8·68	Osmium	22.48
Kadmium	8·72		

Allerdings sei bemerkt, daß sich das spezifische Gewicht vieler Metalle durch die Bearbeitung weitgehend beeinflussen läßt, durch Hämmern, Walzen und Ziehen wird es im allgemeinen erhöht.

Auch das Verhalten der *Metalle* bei dieser mechanischen Bearbeitung ist durchaus nicht gleich. *Girardin* hat die folgende absteigende Reihe aufgestellt:

Hämmerbar:	*Walzbar:*	*Ziehbar:*
Blei	Gold	Platin
Zinn	Silber	Silber
Gold	Aluminium	Eisen
Zink	Kupfer	Kupfer
Silber	Zinn	Gold
Aluminium	Blei	Aluminium
Kupfer	Zink	Nickel
Platin	Platin	Palladium
Eisen	Eisen	Zink
	Nickel	Zinn
	Palladium	Blei

Eine allgemeine Eigenschaft der Metalle ist es auch, die Wärme gut zu leiten. Doch zeigen sich auch hierin beträchtliche Unterschiede. Setzt man das *Wärmeleitungsvermögen* des Silbers gleich 100, so beträgt das der anderen Metalle:

Name	*Wärmeleitungsvermögen*
Silber	100
Aluminium	31·33
Antimon	21·50
Blei	8·50
Eisen	11·90
Gold	53·20
Kadmium	20·06
Kupfer	104·07
Magnesium	34·30
Platin	8·40
Quecksilber	1·35
Wismut	1·80
Zink	28·10
Zinn	15·20

Setzt man dagegen das Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers bei 0° als Einheit, so gelangt man zu den folgenden, von *Landolt* und *Börnstein* ermittelten Werten:

Name	*Wärmeleitungsvermögen*
Quecksilber	1·000
Wismut	0·800
Antimon	2·053
Arsen	2·679
Blei	4·818
Nickel	7·374
Zinn	8·237
Platin	8·257
Eisen	8·340
Kobalt	9·685
Kadmium	13·960
Zink	14·100
Aluminium	31·726
Gold	43·840
Kupfer	52·207
Silber	57·226

Eine für die Metalltechnik wichtige Eigenschaft der Metalle ist auch ihre *spezifische Wärme.* Man versteht darunter jene

Wärmemenge, die einem Kilogramme eines Körpers zugeführt werden muß, um ihn um 1° C zu erwärmen. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, ist sie durchaus nicht für alle Metalle gleich, im Gegenteile, es zeigen sich beträchtlich Unterschiede.

Metall	*Spezifische Wärme*
Aluminium	0·214
Eisen	0·114
Kupfer	0·095
Zink	0·095
Silber	0·057
Zinn	0·056
Antimon	0·051
Quecksilber	0·033
Platin	0·032
Gold	0·032
Blei	0·031

Von der spezifischen Wärme hängt die leichtere oder schwerere Schmelzbarkeit — nicht der Schmelzpunkt — der Metalle ab. Metallen mit hoher spezifischer Wärme muß eben viel Wärme zugeführt werden, ehe der Schmelzpunkt erreicht wird. Aluminium, dessen Schmelzpunkt bei 625°, also verhältnismäßig nieder liegt, ist relativ schwerer zu schmelzen als Silber oder Kupfer, weil es eine wesentlich höhere spezifische Wärme besitzt, als diese beiden Metalle. Auch andere Erscheinungen hängen mit der spezifischen Wärme zusammen. So z. B. der bekannte „warme Griff" des Goldes, es erzeugt deshalb kein deutlich wahrnehmbares Kältegefühl in der Hand, wie die meisten anderen Metalle, weil es eine sehr geringe spezifische Wärme besitzt und daher der Handoberfläche nur wenig Wärme entzieht.

Für viele metallurgische Zwecke ist auch das *elektrische Leitungsvermögen* der Metalle von großer Bedeutung. Setzt man das Leitungsvermögen des Silbers für die Elektrizität gleich 100, so beträgt es für einige andere Metalle:

Metall	*elektrisches Leitungsvermögen*
Silber	100
Kupfer	90
Gold	65
Zink	24
Messing	18
Eisen	15

Metall	*elektrisches Leitungsvermögen*
Platin	14
Zinn	14
Blei	8

Es geht z. B. aus dieser Tabelle hervor, daß hinsichtlich seines Leitungsvermögens für den elektrischen Strom dem Silber das Kupfer am nächsten steht, daher wird vielfach auch gerade dieses Metall zur Herstellung von Leitungen für Kraftübertragung und Telephonie, also sowohl für Stark- als auch für Schwachströme verwendet.

b) Die chemischen Eigenschaften.

Die Metalle zeichnen sich in chemischer Hinsicht dadurch aus, daß sie sich mit den Nichtmetallen zu verbinden vermögen und daß sich viele besonders mit dem Sauerstoffe der Luft sehr leicht vereinigen. Die Mehrzahl der im gewöhnlichen Leben gebräuchlichen Metalle verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch mit Sauerstoff, und der bekannteste Fall ist die schon erwähnte Erscheinung, die man an dem Blei beobachten kann. Eine frische Schnittfläche verliert sehr rasch den Metallglanz, weil sich auf der Oberfläche sofort eine Verbindung des Bleies mit Sauerstoff, ein Oxyd, bildet, welches die metallische Oberfläche verdeckt.

Bei anderen Metallen, deren Verwandtschaft zum Sauerstoffe weniger groß ist, dauert es längere Zeit, bis das blanke Metall seinen ihm eigentümlichen Glanz durch Entstehung einer Schichte von Metalloxyd einbüßt. Kupfer z. B. bleibt an der Luft durch längere Zeit blank und nimmt erst nach einiger Zeit die braunrote Färbung an, die wir an Kupfergegenständen zu sehen gewohnt sind und die ebenfalls durch die Entstehung einer Oxydschichte bedingt ist. Manche Metalle bleiben bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt blank und verlieren erst bei höherer Temperatur durch die dann stattfindende Oxydation ihren eigentümlichen Glanz. Wir nehmen diese Eigenschaft z. B. am Zinn und am Antimon wahr, zwei Metallen, die sich erst beim Erhitzen oxydieren.

Der Sprachgebrauch bezeichnet alle jene Metalle, die entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder doch beim Erhitzen ihren Metallglanz verlieren, als „*unedle Metalle*“, und nennt jene, die selbst bei sehr hohen Temperaturen ihren Metallglanz beibehalten, „*edle Metalle*“. Die Zahl der Edelmetalle ist im Ver-

hältnisse zu den unedlen ziemlich gering, und von den häufiger angewendeten Metallen kann eigentlich nur das Silber, das Gold und das Platin hierher gezählt werden.

Nach dem Gesagten läßt sich daher eine Einteilung der Metalle nach ihrem Verhalten zum Sauerstoffe vornehmen, die manche Berechtigung besitzt. Eine weitere Einteilung läßt sich aber auch unter Heranziehung gewisser physikalischer Eigenschaften bestimmter Metalle treffen. Berücksichtigt man nämlich das spezifische Gewicht, so kann man die Metalle in *schwere* und *leichte* unterscheiden. Es gibt nämlich eine Reihe von Metallen, deren spezifisches Gewicht so gering ist, daß sie auf dem Wasser schwimmen, und einige Metalle besitzen kein höheres spezifisches Gewicht, als das Glas. Metalle, die ein so geringes spezifisches Gewicht besitzen, werden von den Chemikern im Gegensatze zu jenen, die sich gerade durch ein hohes Eigengewicht auszeichnen, als „*leichte Metalle*" bezeichnet.

Die Eigenschaften der leichten und der Schwermetalle lassen sich aber auch in bezug auf ihr chemisches Verhalten gut voneinander trennen, und wenn man diese Verhältnisse berücksichtigt, ergibt sich eine recht zweckmäßige Einteilung der Metalle in bestimmte Gruppen, deren Angehörige auch untereinander stets eine gewisse Übereinstimmung besitzen.

Die zur Gruppe der *Leichtmetalle* gehörenden Körper haben ein sehr geringes spezifisches Gewicht, welches nicht über 4 hinausgeht. Für sich allein finden diese Metalle bis nun nur eine sehr beschränkte Anwendung, weil die meisten eine so große Verwandtschaft zum Sauerstoffe haben, daß sie sich in Berührung mit Luft ungemein rasch in Oxyd verwandeln; nur zwei, und zwar das Magnesium und das Aluminium machen hiervon eine wichtige und wertvolle Ausnahme.

Ihrem Vorkommen nach unterscheidet man die Leichtmetalle wieder in mehrere Gruppen und zwar in Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Erdmetalle.

Zu den *Alkalimetallen* rechnet man das Kalium, das Natrium und das Lithium, und noch einige sehr seltene Metalle, wie Cäsium und Rubidium. Kalium und Natrium finden sich in der Asche der Land- und der Meerespflanzen allgemein vor, man nannte sie deshalb wohl auch „Aschenmetalle", und daher stamt ihre, dem Arabischen entlehnte Bezeichnung als Alkali-Metalle, weil „Al-kali" Asche bedeutet. Ihrer großen und leichten Veränderlichkeit wegen besitzen diese Metalle keine Bedeutung für die

Metalltechnik, wohl aber für gewisse chemische Industrien. Sie werden heute nach billigen Verfahren im großen dargestellt.

Die *Erdalkalimetalle* stehen in mancher Beziehung den Alkalimetallen nahe, so durch ihre Verwandtschaft zum Sauerstoffe, die, wenn auch noch sehr bedeutend, doch schon etwas geringer ist, als die der Alkalimetalle. Zur Gruppe der Erdalkalimetalle gehört das Kalzium, im Gipse, Kalksteine und vielen anderen Mineralien enthalten, das Barium, das den Schwerspat bildet, und endlich das Strontium, in der Natur als Strontianit vorkommend. Auch die Erdalkalimetalle haben für die Metalltechnik keine Bedeutung.

Die *Erdmetalle* kommen in vielen Mineralien vor und wir kennen überhaupt eine größere Zahl hierher gehörender Metalle, unter denen doch nur zwei industrielle Bedeutung besitzen. Diese beiden Erdmetalle, die in neuerer Zeit zu verhältnismäßig großer Bedeutung gelangten, sind das Aluminium, vorkommend im Alaun, im Ton, im Feldspat, im Kryolith und einer großen Anzahl anderer Mineralien, und das Magnesium, das in Verbindung mit Kohlensäure den Magnesit bildet und auch im Dolomit enthalten ist. Bei diesen Metallen tritt die Verwandtschaft zum Sauerstoffe nicht mehr so energisch auf, wie bei den früher genannten. Man kann sowohl Aluminium, als auch Magnesium an trockener Luft aufbewahren, ohne daß sie sich mit Sauerstoff verbinden, das Aluminium behält sogar durch verhältnismäßig lange Zeit seinen Glanz bei. Einige andere Erdmetalle werden zwar nicht als solche, wohl aber in Form ihrer Oxyde zu verschiedenen Zwecken, besonders zur Glühstrumpffabrikation verwendet, so das Zer, Lanthan, Didym, Zirkon, Thor usf.

Die *leichten Metalle* besitzen die Eigenschaft, das Wasser ungemein leicht zu zersetzen. Die Alkalimetalle und die Erdalkalimetalle vermögen dies schon bei gewöhnlicher Temperatur, wirft man z. B. ein Stückchen Kalium auf Wasser, so beginnt sogleich eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoff. Das Metall schmilzt durch die bei dem chemischen Prozesse freiwerdende Wärme und der Wasserstoff entzündet sich; das Metall verbindet sich augenblicklich mit dem Sauerstoffe des Wassers zu Kaliumoxyd, welches sich sofort im Wasser auflöst. Dies veranschaulicht die folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Kalium}}{K_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kaliumoxyd}}{K_2O} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H}$$

Das Kaliumoxyd setzt sich aber sofort mit Wasser weiter zu Kaliumhydroxyd um:

$$K_2O + H_2O = 2\,KOH$$

Kaliumoxyd Wasser Kaliumhydroxyd.

Sobald das Kalium verbrannt ist, sieht man auf der Oberfläche des Wassers eine farblose Kugel schwimmen, die aus geschmolzenem Kaliumoxyd besteht und plötzlich unter eigentümlichem Zischen in Stücke zerfällt, die sich mit großer Schnelligkeit im Wasser zu Kaliumhydroxyd auflösen.

Die *Erdmetalle* verhalten sich beim Zusammentreffen mit Wasser minder energisch, sie besitzen eine etwas geringere Reaktionsfähigkeit, doch zerlegen sie das Wasser auch schon bei der Kochhitze. Auch braucht man z. B. das Magnesium nur wenig über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, um zu bewirken, daß es an der Luft sehr energisch unter bedeutender Licht- und Wärmeentwickelung verbrennt.

Zur Gruppe der *Schwermetalle* gehören alle jene, die in der Metalltechnik Bedeutung besitzen. Nach ihrem Verhalten zum Sauerstoffe lassen sich die Schwermetalle in zwei Gruppen einteilen, in *unedle Metalle*, die entweder schon bei gewöhnlicher oder doch bei erhöhter Temperatur Verbindungen mit Sauerstoff (Oxyde) bilden, und in *Edelmetalle*, die sich direkt, d. h. durch Erhitzen an der Luft, nicht mit Sauerstoff vereinigen und auch bei Gegenwart von Säuren und in der Glühhitze gegen das Wasser vollständig indifferent bleiben. Das Silber, das Gold und das Platin sind die wichtigsten der in diese Gruppe gehörenden Metalle.

Die Metalle können im flüssigen Zustande, also durch Zusammenschmelzen miteinander gemengt werden und wir erhalten auf diese Weise jene Körper, die man als *Legierungen* bezeichnet. Obwohl man nun die Mehrzahl der Metalle in beliebigen Verhältnissen miteinander mischen könnte und infolgedessen eine geradezu unbegrenzte Zahl von Legierungen möglich ist, so finden wir doch, daß sich gewisse Metalle besonders leicht in bestimmten Gewichtsverhältnissen miteinander vereinigen und wir können im gewissen Sinne eine solche Legierung als chemische Verbindung ansehen, während wir jene Legierungen, die nur durch Zusammenschmelzen von Metallen nach beliebig gewählten Verhältnissen dargestellt wurden, beiläufig so betrachten können, wie ein Gemisch zweier Flüssigkeiten, z. B. von Wasser und Weingeist. Je größer die Menge des einen Gemengteiles ist, desto mehr zeigt das Ge-

menge die Eigenschaften des betreffenden Körpers, hier also jenes Metalles, welches in größerer Menge vorhanden ist. Es wäre aber unrichtig, diese für viele Metallgemische geltende Tatsache als allgemein gültig für alle Legierungen anzunehmen, in manchen Fällen genügt schon die geringe Beimengung eines Metalles zu einem anderen, um seine ursprünglichen Eigenschaften sehr in den Hintergrund zu drängen.

Wir sehen z. B., daß gewisse Metalle die Eigenschaft besitzen, andere weiche und dehnbare Metalle in bedeutender Weise zu härten; wir sehen überdies, daß gewissen Körpern, die nicht in die Reihe der Metalle gehören, eine noch viel größere Einflußnahme auf die Eigenschaften eines Metalles zukommt. Besonders dieses Verhalten besitzt die größte Bedeutung für die technische Gewinnung und Verarbeitung vieler Metalle.

Neben den Metallen selbst haben nämlich auch noch gewisse Körper, die zur Gruppe der Nichtmetalle gehören, die Fähigkeit, die Eigenschaften der Metalle sehr weitgehend zu verändern. Hervorragend in dieser Beziehung ist vor allem der Kohlenstoff, der Schwefel, der Phosphor, das Arsen und das Silizium. Oft genügen schon verhältnismäßig sehr geringe Mengen dieser Elemente, um die Eigenschaften eines Metalles in sehr erheblichem Maße zu ändern. Die Kenntnis des Einflusses geringer Mengen dieser Körper auf die Eigenschaften der Metalle ist daher für die Metalltechnik höchst wichtig, ja eine große Anzahl höchst wichtiger technischer Metalle verdankt ihre Eigenschaften ausschließlich solchen Beimengungen.

Der ungemein große Einfluß, den diese Körper auf die Eigenschaften vieler Metalle nehmen, läßt sich, obwohl sie nur in sehr geringen Mengen beigemengt sind, am deutlichsten an dem Verhalten des Eisens zeigen.

Das reine Eisen, wie wir es z. B. in Gestalt feiner Drähte für Klaviere oder von guten Schuhnägeln kennen, ist ein Metall mit geringer Härte und außerordentlicher Zähigkeit, welches erst bei sehr hohen Temperaturen geschmolzen werden kann. Diese reinste Gattung des Eisens enthält höchstens 0·5% fremder Stoffe, und diese bestehen aus wechselnden Mengen Mangan, Silizium und Kohlenstoff. Eisen dagegen, dem bis zu 1·5% fremder Stoffe beigemengt sind, unter denen der Kohlenstoff die Hauptrolle spielt, zeigt ganz andere Eigenschaften, es wird gewöhnlich als „Stahl“ bezeichnet.

Wie allgemein bekannt, unterscheidet sich der Stahl durch seine Eigenschaften sehr bedeutend vom Schmiedeeisen. Er ist hart und elastisch, zäher als das Schmiedeeisen und läßt sich auch etwas leichter schmelzen als dieses. Vermehrt man den Kohlenstoffgehalt des Eisens noch mehr, etwa bis zu 3%, so geht das Eisen in jene Modifikation über, die man als „Gußeisen" bezeichnet. Das Gußeisen ist viel leichter schmelzbar als der Stahl, ist dabei aber spröde, läßt sich nicht mit dem Hammer bearbeiten, weil es springt, und zeigt je nach dem Gehalte an Kohlenstoff eine graue bis beinahe weiße Färbung (graues und weißes Gußeisen) und kristallinische Beschaffenheit.

In noch höherem Grade als der Gehalt an Kohlenstoff wirkt auf die Eigenschaften des Eisens ein Gehalt an Schwefel oder Phosphor ein. Eisen, das nur einige Tausendstel Prozente Schwefel enthält, kann nur in der Hitze bearbeitet werden, weil es „kaltbrüchig" ist, es springt, kalt bearbeitet, unter dem Hammer. Ein noch geringerer Gehalt an Phosphor bedingt sogar, daß das Eisen nicht einmal in der Glühhitze mit dem Hammer bearbeitbar ist. Selbst wenn man es glühend macht, springt es unter dem Hammer und wird deshalb „rotbrüchig" genannt.

Sehr kleine Mengen von Silizium, welche einem Metalle beigemischt werden, bewirken mitunter eine überraschende Erhöhung seiner Festigkeit. Ein Beispiel dieser Art ist die Siliziumbronze, andere Beispiele, wie die „Edelstähle", auf die wir schon kurz verwiesen und die ihre geradezu hervorragenden Eigenschaften ebenfalls der Beimengung verhältnismäßig sehr geringer Mengen anderer Elemente verdanken, werden wir noch kennen lernen.

Das *Vorkommen der Metalle* in der Natur ist höchst verschieden. Nur wenige treten gediegen, d. h. im reinen Zustande als Metalle auf, die meisten werden zunächst in Form chemischer Verbindungen, als *Erze* gewonnen, aus denen dann durch chemische Prozesse das Metall selbst abgeschieden werden muß. Die wichtigsten dieser Vorkommen sind folgende:

1. *Elemente*: Gold, Platin, Wismut, Kupfer.

2. *Chloride* und *Fluoride:* Hierher gehören die Salze, wie Chlornatrium, Chlorkalium, dann Flußspat (Fluorkalzium), Kryolith (Fluoraluminium) usw.

3. *Oxyde:* Diese Gruppe umfaßt viele wichtige Erze, wie z. B. Rotkupfererz, Eisenglanz, Brauneisenstein usw.

4. *Karbonate:* Sie bestehen aus Verbindungen der Metalle mit Kohlensäure. Spateisenstein, kohlensaurer Barit, kohlensaures Strontium, Magnesit usw. sind Beispiele dieser Art.

5. *Sulfide* und *Arsenverbindungen:* Erze, die Verbindungen der Metalle mit Schwefel oder Arsen sind, kommen häufig vor; als einige Beispiele nennen wir Bleiglanz, Schwefelkies, Zinkblende, Rotgiltigerz usf.

6. *Sulfate:* Unter diesem Namen versteht man die Verbindungen der Metalle mit Schwefelsäure, wie z. B. Schwerspat und Gips, schwefelsauren Barit, bzw. schwefelsauren Kalk.

7. *Borate:* Hierher gehört der Borazit (Magnesiumborat), der Borax (Natriumborat) usw.

8. *Nitrate:* Verbindungen der Metalle mit Salpetersäure treten, ihrer leichten Löslichkeit wegen, in der Natur nur selten auf. Das bekannteste Beispiel sind die Salpeterlager Chiles, die sich im regenlosen Distrikte vorfinden.

Zur *Abscheidung der Metalle* aus ihren Verbindungen ist stets die Zufuhr von Energie nötig. Am häufigsten geschieht sie unter Zufuhr von Wärme, doch hat gerade in den letzten Jahren auch die elektrische Energie zur Darstellung vieler Metalle große Bedeutung erlangt. Je nachdem die Gewinnung der Metalle im geschmolzenen Zustande, oder aus Lösungen geschieht, unterscheidet man ihre Darstellung auf trockenem und nassem Wege. Kupfer kann beispielsweise aus seinen Erzen unter Zufuhr von Wärme abgeschieden werden oder es läßt sich aus Lösungen seiner Salze durch den elektrischen Strom niederschlagen.

In dem Zustande aber, wie die Erze im Bergbaue gefördert werden, sind sie nur in wenigen Fällen sofort zur weiteren Verarbeitung tauglich. Zunächst findet stets eine Scheidung statt, die den Zweck verfolgt, taubes Gestein auszulesen und das Erz anzureichern. Dann ist häufig noch eine weitere Vorbereitung der Erze nötig, die entweder im Verwittern und Abliegen der Erze an der Luft besteht, oder in der Erhitzung ohne Luftzutritt, dem Brennen, bzw. mit Luftzutritt, dem Rösten. *F. Fischer* definiert dies (Chem. Technologie) folgendermaßen:

Durch das *Verwittern* und *Abliegen* an der Luft bezweckt man eine Absonderung des Lettens und Schiefertones von den Erznieren, wie es bei den Eisenerzen und bei dem Galmei vorkommt, und auch zuweilen eine Oxydation der Eisenerze und des beigemengten Schwefelkieses zu Eisenvitriol, der dann durch den Regen fortgewaschen wird. Das *Brennen*, Kalzinieren oder Mürbe-

brennen soll gewisse Erze, wie Eisensteine, Galmei, Kupferschiefer u. dgl. auflockern, flüchtige Stoffe, wie Wasser, Kohlensäure, bituminöse Stoffe austreiben. Durch das *Rösten* bezweckt man entweder nur eine Oxydation, z. B. des Magneteisensteines zu Oxyd, oder gleichzeitig eine Verflüchtigung gewisser Stoffe. Blende gibt z. B. beim Rösten Zinkoxyd und schwefelige Säure, Arsenide lassen arsenige Säure entweichen, Zinnober zerfällt in Quecksilber und schwefelige Säure. Beim Rösten mit Kochsalz entweichen Chloride.

Oft mischt man ärmere und reichere Erze derselben Art, um die Erzmasse auf einen gewissen mittleren Gehalt zu bringen. Diese Arbeit, das *Gattieren, Mischen* oder *Möllern* hat auch den Zweck, die verschiedenen Gangarten, welche die Erze begleiten, in der Weise zu mengen, daß sie beim darauffolgenden Schmelzen zur Bildung einer Schlacke von der erforderlichen Beschaffenheit beitragen. Wo durch das Gattieren der Erze eine solche Beschaffenheit nicht herzustellen ist, setzt man der Erzmasse gewisse Stoffe hinzu, welche man je nach ihrer Wirkung *Zuschläge* oder *Flüsse* nennt. Zuschläge veranlassen die Abscheidung eines nutzbaren Bestandteiles aus einem Erze oder einem Hüttenprodukte und dienen zu dessen Ansammlung. Die Zuschläge sind *Röstzuschläge*, wie Kohle, gebrannter Kalk, Kochsalz, *Schmelzzuschläge*, wie Quarz und gewisse Silikate (Hornblende, Feldspat, Tonschiefer, Lehm, Flußspat, Kalkstein, Gips, Augit, Grünstein, Chlorit, Schwerspat usw.), ferner *salzige Zuschläge*, wie Pottasche, Soda, Borax, Glaubersalz, Natronsalpeter; *metallische Zuschläge*, wie Eisen bei der Zerlegung von Zinnober und Bleiglanz, Zink zur Gewinnung des Silbers aus Werkblei, Arsen zur Anreicherung des Nickel- und Kobaltgehaltes in Speisen, Eisenhammerschlag, Roteisenstein und Braunstein beim Frischen des Roheisens, endlich *metallreiche Zuschläge*, zu denen vorzüglich die eisenoxydulreichen Frischschlacken gehören, welche entweder durch ihren Sauerstoffgehalt, z. B. beim Eisenfrischen, oder durch ihren Eisengehalt als Niederschlagsmittel, z. B. zum Niederschlagen des Bleies aus dem Bleiglanze, wirken.

Flüsse befördern nur die Abscheidung des Metalles, indem das zu schmelzende Gemenge leichter flüssig gemacht wird und sich die ausgebrachten Metallteilchen leichter zu vereinigen vermögen. Es gibt Flüsse, welche auf das Schmelzgemenge nicht wesentlich chemisch einwirken, sondern nur Leichtflüssigkeit und Verdünnung bewirken, wie z. B. Flußspat, Borax, Kochsalz,

verschiedene Schlackensorten und solche, die außerdem noch reduzierend wirken, wie ein Gemenge von Weinstein und Salpeter.

Die wichtigsten *hüttenmännischen Ausdrücke* usw. definiert *Fischer* folgendermaßen:

Das Vermengen der Erze mit den Zuschlägen und Flüssen wird „*Beschicken*" genannt. Die Menge der Beschickung, welche innerhalb einer bestimmten Zeit, in der Regel innerhalb 12 Stunden verarbeitet wird, heißt *Schicht*, die auf einmal in einen Schachtofen aufzugebende Masse von Beschickung mit Brennstoff wird *Gicht*, *Post* oder *Charge* genannt.

Hüttenprodukte sind die durch die Hüttenprozesse erzeugten Metalle. Der Grad ihrer Reinheit wird bei edlen Metallen mit *fein* (z. B. Feinsilber, Feingold), bei unedlen Metallen mit *gar* oder *roh* (z. B. Garkupfer, Roheisen) bezeichnet. Ein höherer Grad von Reinheit wird durch das Wort „*raffiniert*" ausgedrückt.

Hüttenfabrikate nennt man solche Hüttenprodukte, welche in den Erzen nicht fertig gebildet enthalten sind, sondern erst während des Zugutemachens in der Weise sich bilden, daß mehrere Bestandteile der Erze und der Beschickung sich vereinigen. Meist sind die Hüttenfabrikate schon *Handelsware*. Hierher gehören z. B. das antimon- und arsenhaltige Hartblei, das Spiegeleisen, die verschiedenen Stahlsorten, die Arsenikalien, wie arsenige Säure, Operment und Realgar, das Schwefelantimon usw. Dabei bilden sich vielfach *Nebenprodukte*, die, wenn sie noch soviel von den auszubringenden Metalle enthalten, daß die weitere Verarbeitung möglich wird, *Zwischenprodukte* heißen. Im entgegengesetzten Falle, wenn sie nicht mehr schmelzwürdig sind und aus der Hütte entfernt werden, pflegt man sie *Abfälle* zu nennen. Die Zwischenprodukte sind oft Legierungen, wie Tellersilber, aus Silber, Kupfer und Blei bestehend, Werkblei, d. i. Blei mit einem geringen Gehalte von Silber und Kupfer, Schwarzkupfer, ein eisen- und bleihaltiges Kupfer usw., ferner Schwefelmetalle, Arsenmetalle, sogenannte „Speisen" wie die Kobalt- und Nickelspeise der Blaufarbenwerke und Nickelhütten, im wesentlichen aus Arsennickel bestehend, Kohlenmetalle, z. B. Roheisen und Stahl, und endlich Oxyde, wie die Bleiglätte.

Die wichtigsten Hüttenabfälle sind die *Schlacken*, glasige Massen, deren wichtigste die Silikatschlacken, Verbindungen der Kieselsäure mit Erden, besonders mit Kalk, Magnesia, Tonerde und Metalloxyden, z. B. Eisenoxydul, Manganoxydul usw. sind. Sie bilden sich während des Schmelzprozesses aus den in

den Rohstoffen nie fehlenden Beimengungen und Zuschlägen und erfüllen bei der Ausbringung der Metalle die wichtige Aufgabe, die mit ihnen zugleich sich ausscheidenden Metallteilchen vor der oxydierenden Gebläseluft zu schützen, indem sie sie umhüllen und ihnen gestatten, sich zu vereinigen.

Soll eine Schlacke dem Schmelzprozesse entsprechend zusammengesetzt sein, so muß sie ein geringeres spezifisches Gewicht als das durch den Schmelzprozeß dargestellte Produkt besitzen, damit sie dessen Oberfläche bedecken kann. Ihre Masse muß ferner gleichartig sein, endlich muß sie auch eine gewisse Leichtschmelzbarkeit besitzen, damit die ausgebrachten Metallteilchen infolge ihres höheren spezifischen Gewichtes in der flüssigen Schlacke mit Leichtigkeit niedersinken können. Natürlich muß auch die chemische Zusammensetzung entsprechend sein, damit die Schlacke auf das sich ausscheidende Produkt nicht wieder zerlegend oder verändernd einwirkt.

Überblickt man die Eigenschaften aller Metalle, so ergibt sich, daß viele untereinander große Ähnlichkeit besitzen, die sich nicht nur auf das Aussehen, Vorkommen, den Schmelzpunkt usf. erstreckt, sondern vor allem in der Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens zum Ausdrucke kommt. Auf Grund dieser chemischen Eigenschaften lassen sich die Metalle in Gruppen einteilen, deren einzelne Glieder untereinander manche Übereinstimmung zeigen. Man bezeichnet diese Gruppen auch kurz nach dem technisch wichtigsten Metalle, das sie enthalten. Diese *natürlichen Gruppen*, in denen die technisch wichtigen Metalle gesperrt gedruckt sind, umfassen die Metalle in folgender Ordnung:

1. **Gruppe der Alkalimetalle.**
   Kalium, *Natrium*, Lithium, Cäsium, Rubidium.
2. **Gruppe der Erdalkalimetalle.**
   Kalzium, Strontium, Barium.
3. **Magnesiumgruppe.**
   Beryllium, *Magnesium*, *Zink*, *Kadmium*.
4. **Bleigruppe.**
   Blei, Thallium.
5. **Kupfergruppe.**
   Kupfer, *Silber*, *Quecksilber*.
6. **Zergruppe.**
   Yttrium, Lanthan, Zer, Didym usw.
7. **Aluminiumgruppe.**
   Aluminium, Indium, Gallium.

8. **Eisengruppe.**
Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel.

9. **Chromgruppe.**
Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.

10. **Zinngruppe.**
Zinn, Titan, Germanium, Zirkonium, Thorium.

11. **Antimongruppe.**
Vanadium, *Antimon, Wismut,* Tantal, Niob.

12. **Goldgruppe.**
Gold, Platin, Palladium, Rhodium, *Iridium,* Ruthenium, Osmium.

In dieser Reihenfolge wollen wir nun die Gewinnung der technisch wichtigen Metalle besprechen.

1. Natrium und Kalium.

Die Alkalien wurden lange Zeit hindurch für einfache Körper gehalten, doch schon *Lavoisier* schloß aus ihrer Ähnlichkeit mit den Metalloxyden, daß sie Metalle enthalten. Diese Vermutung wurde bestätigt, als es *H. Davy* im Jahre 1807 gelang, aus ihnen die Metalle Natrium und Kalium abzuscheiden. Diese Entdeckung ist vor allem darauf zurückzuführen, daß *Davy* die Mittel zur Zusammenstellung einer großen galvanischen Batterie erhielt und ihm mithin eine bedeutende Menge elektrischer Energie zur Verfügung stand. Er beschreibt diese hochwichtige und damals viel Aufsehen erregende Entdeckung mit den folgenden Worten:

„Ein Stückchen reines Kali, welches einige Sekunden der Atmosphäre ausgesetzt war, um seine Oberfläche durch Anziehen von Feuchtigkeit leitend zu machen, wurde auf eine isolierte Platinscheibe gelegt, welche mit der negativen Seite einer Batterie mit 250 Platten in Verbindung stand, die in intensiver Tätigkeit war, ein Platindraht, der mit der positiven Seite verbunden war, wurde in Berührung mit der Oberfläche des Kalis gebracht. Der ganze Apparat befand sich in der offenen Atmosphäre. Unter diesen Umständen fand eine lebhafte Einwirkung statt. Das Kali fing an seinen beiden Elektrisationspunkten zu schmelzen an; an seiner Oberfläche fand ein lebhaftes Aufbrausen statt, während an der unteren Seite keine elastische Flüssigkeit entwickelt wurde. Aber kleine Kügelchen mit lebhaftem starken Metallglanze erschienen, von denen einige mit Explosion und lebhaft heller Flamme verbrannten, sobald sie gebildet waren.

Andere blieben, liefen aber dann an und bedeckten sich mit einem weißen Überzuge.

Wie viele Versuche zeigten, waren diese Kügelchen die Substanz, die ich suchte, ein eigentümlich brennbares Prinzip, die Basis des Kalis."

Die Entdeckung des Kaliums und des Natriums, das *Davy* in der gleichen Weise darstellte, erregte großes Aufsehen wegen der merkwürdigen Eigenschaften der Metalle. Einige Chemiker wollten sie allerdings nicht für Elemente gelten lassen, sondern für Verbindung solcher mit Wasserstoff. Die genaue Untersuchung dieser Körper stellte jedoch bald fest, daß es sich hier um richtige Elemente handelt.

Die erste Darstellung der Alkalimetalle geschah also genau nach dem gleichen Verfahren, dessen man sich heute zu ihrer Gewinnung im großen bedient: durch Schmelzelektrolyse. Allerdings konnte damals und auch später dieser Weg nicht betreten werden, weil die elektrische Energie, die man nur mit Hilfe von Batterien gewinnen konnte, viel zu teuer kam, auch war kein Bedürfnis nach größeren Mengen dieser Metalle vorhanden.

Man arbeitete zunächst andere Verfahren aus, welche die Darstellung der Alkalimetalle gestatteten. Die älteren gehen von der Soda (kohlensaurem Natrium) aus und reduzieren sie bei Weißglut durch Kohle. Das Natrium destillierte in eiserne Vorlagen über, die zum Teile mit Petroleum gefüllt und mit Wasser gekühlt waren. Später ging man zur Darstellung der Alkalimetalle aus Ätznatron, bzw. Ätzkali über, die man verdampfte und mit glühender Kohle in Berührung brachte, wodurch die Reduktion stattfand. Heute wird aber, wie erwähnt, alles Natrium durch Schmelzelektrolyse gewonnen, da die Beschaffung der elektrischen Energie keine technischen Schwierigkeiten mehr bereitet. Ursprünglich verarbeitete man die Chloride, also Kochsalz, bzw. Chlorkalium, ging aber davon ab, weil das gleichzeitig auftretende Chlor Unannehmlichkeiten verursachte; heute verwendet man ganz allgemein die allerdings teueren Hydroxyde, doch ist dadurch die Darstellung wesentlich vereinfacht worden. Denn das Natriumhydroxyd schmilzt schon bei etwa 300°, während der Schmelzpunkt des Kochsalzes erst bei rund 800° liegt.

Zuerst versuchte man, den elektrischen Strom nur zur Zerlegung zu verwenden, die Schmelze dagegen durch Feuerung von außen flüssig zu erhalten. Dies besitzt den Nachteil, daß die geschmolzene Masse unausgesetzt mit den Gefäßwandungen

in Berührung ist, wodurch leicht Zwischenreaktionen zwischen dem Gefäßmateriale, z. B. Kieselsäure oder Eisen und dem reduzierten geschmolzenen Metalle eintreten. Man griff daher zu dem Auswege, den Strom auch gleichzeitig als Wärmequelle zu benützen, die Temperatur jedoch so zu regeln, daß an der Wandung des Gefäßes, in dem sich die Elektrolyse vollzieht, stets ungeschmolzenes Material vorhanden ist. Die Elektrolyse geht mithin gewissermaßen in einem Tiegel von Ätznatron selbst vonstatten und die erwähnte Einwirkung unter Bildung von Siliziumverbindungen oder von Eisenlegierungen wird vermieden.

Als Elektrodenmaterial benützt man für die Anode, an der sich bei der Elektrolyse des Ätznatrons Sauerstoff ausscheidet, Eisen oder Nickel. Als Kathode wird Eisen verwendet. Bei der Elektrolyse von Chloriden, wobei an der Anode Chlor frei wird, bedient man sich der Kohle als Anodenmaterial.

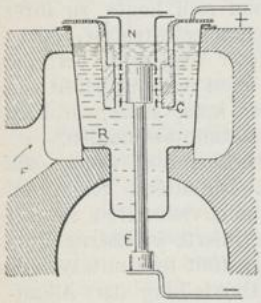


Abb. 18. Vorrichtung zur Schmelzelektrolyse des Ätznatrons nach Castner.

Die am Niagara verwendete Vorrichtung der Schmelzelektrolyse des Ätznatrons nach dem Verfahren von *Castner* beschreibt *Arndt* (Dammer, chemische Technologie der Neuzeit) folgendermaßen:

Der eiserne Tiegel *R* (Abb. 18), der sich in seinem unteren Teile verengt, ist eingemauert und wird von *F* her durch Flammengase geheizt. Als Elektrolyt dient Ätznatron; die Kathode *E* ist von unten her eingeführt, ihren dicken oberen Teil umgibt der Nickelzylinder *C*, der zugleich Anode ist.

Über der Kathode hängt eine zylindrische Glocke *N*, in die das abgeschiedene flüssige Metall aufsteigt. Nach unten setzt sich die Glocke in ein Drahtnetz fort, das sich zwischen die Elektroden schiebt und verhüten soll, daß Natrium zur Anode hinüberschwimmt und oxydiert wird. Von Zeit zu Zeit wird die Glocke abgenommen und das angesammelte Metall mit einem durchlöcherten Löffel ausgeschöpft. Das mitgeschöpfte Ätznatron fließt durch die Löcher aus, während das Natrium wegen seiner großen Oberflächenspannung im Löffel zurückbleibt, gesammelt und umgeschmolzen wird. Gleichzeitig mit dem Natrium wird

an der Kathode Wasserstoff frei, der gelegentlich beim Öffnen des Deckels Explosionen veranlaßt. An der Anode wird Sauerstoff entwickelt. Zum Beginn der Elektrolyse gießt man in den Tiegel geschmolzenes Ätznatron, das im unteren, engen Teile des Tiegels erstarrt und die Kathode selbsttätig abdichtet. Jeder Tiegel faßt über 100 *kg* Ätznatron und erhält 1200 Ampere bei 5 Volt. Die Temperatur des Bades darf nicht über 330° steigen, sonst sinkt die Ausbeute rasch, die unter normalen Umständen bis 90% der theoretisch möglichen Menge beträgt. In der Fabrik der Niagara Electrochemical Co. sind 120 solcher Tiegel aufgestellt und zu je 30 hintereinander geschaltet. Täglich können bis zu 3000 *kg* Natrium hergestellt werden; 1 *kg* erfordert 7 Kilowattstunden und kommt auf etwa 1 Mark zu stehen. Zum Versand wird das Natrium in Blechbüchsen luftdicht verlötet. Im Handel kostet 1 *kg* gegenwärtig rund 3 Mark.

Fast die Gesamtmenge des gegenwärtig in ansehnlichen Quantitäten fabriksmäßig dargestellten Natriummetalles wird in der chemischen Fabriksindustrie verwendet. Man stellt daraus Natriumsuperoxyd und Zyannatrium dar, ferner dient es als sehr kräftig wirkendes Reduktionsmittel. Wegen seiner Eigenschaft, sich sehr leicht mit Wasser zu verbinden, bezw. es zu zersetzen, wird es, zu dünnen Drähten oder Bändern gepreßt, auch zur vollständigen Entwässerung von Alkohol und Äther verwendet.

2. Kalzium.

Das Kalzium ist ein silberweißes Metall, daß an der Luft jedoch bald gelblich anläuft. Es kann durch Schmelzelektrolyse leicht aus dem Chlorkalzium dargestellt werden, das bei rund 770° schmilzt, während der Schmelzpunkt des Kalziums erst bei etwa 800° liegt. Man läßt die Kathode nur die Oberfläche des geschmolzenen Chlorkalziums berühren, wobei sich an ihr, wenn die Temperatur des Bades genügend tief gehalten wird, eine Stange aus Kalziummetall abscheidet, die durch eine Kruste von erstarrtem Chlorkalzium geschützt ist.

Das Kalzium besitzt die interessante und wichtige Eigenschaft, alle Gase mit Ausnahme der „Edelgase" (Argon, Helium usw.) zu binden, und darauf gründet sich seine technische Verwendbarkeit. Mit Stickstoff verbindet es sich zu Stickstoffkalzium $Ca_3 N_2$, mit Wasserstoff zu Kalziumhydrür $Ca H_2$.

Kalziumhydrür zersetzt sich mit Wasser folgendermaßen:

$$Ca\,H_2 + 2\,H_2O = Ca\,(OH)_2 + 2\,H_2$$

Kalziumhydrür Wasser Kalziumhydroxyd Wasserstoff

Es wird also gasförmiger Wasserstoff frei, und zwar liefert 1 *kg* Kalziumhydrür über 1100 *l* Wasserstoff, weil nicht nur der mit dem Kalzium verbundene Wasserstoff, sondern auch die Hälfte des im zersetzten Wasser enthaltenen frei wird. Das Kalziumhydrür kann daher zur raschen und einfachen Beschaffung von Wasserstoffgas, z. B. für Ballonfüllungen in Betracht kommen und bietet vor dem Transporte des komprimierten Wasserstoffes in den schweren Stahlflaschen große Vorteile.

Eine andere interessante Anwendung des Kalziums beruht ebenfalls auf seiner Fähigkeit, Sauerstoff und Stickstoff zu absorbieren. Diese in geschmolzenen Metallen gelösten Gase sind die Ursache, daß häufig poröse Güsse entstehen, die Poren können dann leicht zu Brüchen Anlaß geben. Bringt man nun — nach dem Verfahren von *Brandenburg* und *Wiens*, D. R.-P. 187.414 — Briketts aus Kalziumspänen und Aluminiumpulver in das geschmolzene Metall, so werden die Gase absorbiert und man erhält viel dichtere Güsse, dies wird schon durch den Zusatz sehr geringer Mengen der genannten Metalle erreicht.

Das Kalzium ist zwar teurer als das Natrium — 1 *kg* kostet etwa 14 Mark — doch ist der Preis jetzt schon so niedrig, daß der technischen Anwendung des Kalziums zu vielen Zwecken nichts mehr im Wege steht.

Der Gruppe der Erdalkalimetalle gehören außer Kalzium noch das Strontium und Barium an, deren Darstellung heute natürlich auch keine besonderen Schwierigkeiten mehr bereitet. Doch haben diese beiden Metalle bislang noch keine technische Verwendung gefunden.

3. Magnesium.

Zur Magnesiumgruppe gehören drei technisch wichtige Metalle, und zwar Magnesium, Zink und Kadmium, die zu verschiedenen Zwecken verwendet werden.

Das Magnesium kommt in der Natur sehr häufig in verschiedenen, oft gebirgsbildenden Verbindungen vor, so als *Magnesit* (kohlensaure Magnesia, *Dolomit*, ein Gemenge von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Kalk, als kieselsaure Magnesia), Meerschaum, Talk, Speckstein, Serpentin usf., Schwefelsaures Magnesium und Chlormagnesium bilden einen Bestandteil der Staßfurter Abraumsalze.

Ursprünglich wurde Magnesium unter Verwendung von Natriummetall als Reduktionsmittel dargestellt und war, da auch dieses Metall teuer war, entsprechend selten und kostbar. Jetzt wird es im großen ebenfalls durch Elektolyse gewonnen, indem man Carnallit, d. i. eine Doppelverbindung von Chlormagnesium und Chlorkalium, im geschmolzenen Zustande durch den elektrischen Strom zerlegt.

Die Schmelzelektrolyse wird in neuerer Zeit genau so ausgeführt, wie bei Kalzium angegeben, doch ist darauf zu sehen, daß die Schmelze stets eine genügende Menge Chlormagnesium enthält, weil sich sonst an der Kathode neben Magnesium auch Kalium abscheidet und dem Magnesium beimengt. Da sich das Kalium an der Luft weit rascher verändert als das Magnesium, ist kaliumhaltiges Magnesium ebenfalls viel weniger widerstandsfähig.

Magnesium ist silberweiß, nicht sehr zähe, läßt sich hämmern und walzen und bleibt an trockener Luft unverändert. Erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit ungemein hellem, blendendem, bläulichweißem und an chemisch wirksamen Strahlen sehr reichem Lichte zu einem zarten, leichten weißen Pulver, zu Magnesiumoxyd. Darauf beruht zum Teil seine Anwendung, es wird zu Magnesiumfackeln, zu Blitzlichtpulvern für photographische Zwecke, zu Signalraketen usf. verarbeitet.

Doch auch zur Darstellung wichtiger Legierungen wird es herangezogen. So liefert es mit Aluminium das wertvolle *Magnalium*, das leichter ist als Aluminium, und sich auch besser bearbeiten läßt als dieses. Da das Magnalium gegen die Einwirkung der Luft und des Wassers sehr widerstandsfähig ist, wird es zur Herstellung von Teilkreisen für Nivellierinstrumente, für hochempfindliche Wagen usf. verwendet. Auch das „*Elektron*" ist eine hochprozentige Magnesiumlegierung, die sich durch große Leichtigkeit und die Eigenschaft, sich leicht bearbeiten zu lassen, auszeichnet. Das spezifische Gewicht dieser Legierung ist kleiner als 2.

In der Gießerei wird Magnesium ebenfalls angewendet, weil es Sauerstoff sehr leicht bindet. Nach *Geilenkirchen* genügt es, dem Eisen 0·05% Magnesium zuzusetzen, um es zu desoxydieren und seine Bruchfestigkeit bedeutend zu erhöhen.

4. Zink.

Das Zink — früher auch „Spiauter" genannt — ist ein grauweißes, stark kristallinisches Metall, welches mittlere Härte

und Sprödigkeit besitzt. An der Luft ist es ziemlich beständig und überzieht sich nur langsam mit einer weißen Schichte von Zinkoxyd. Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Zinkes bei verschiedenen Temperaturen. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt es einen ziemlich hohen Grad von Sprödigkeit, biegt man ein Stück Zinkblech einige Male hin- und her, so bricht es an der Bugstelle bald entzwei. Erhitzt man dagegen Zink, so erlangt es bei Temperaturen zwischen 110 und 150° einen so bedeutenden Grad von Dehnbarkeit, daß es sich zu den dünnsten Blechen auswalzen läßt. Erwärmt man es etwas stärker, so nimmt die Dehnbarkeit rasch ab und bei 200° ist das Zink so spröde, daß man es in einem Mörser zu feinem Pulver zerstampfen kann. Wegen dieses eigentümlichen Verhaltens muß das Zink daher immer bei erhöhter Temperatur gewalzt werden. Sein spezifisches Gewicht beträgt im Durchschnitte 6·9, steigt aber bei gewalztem Metalle bis auf 7·2.

Das Zink schmilzt bei einer Temperatur von 418°; erhitzt man das geschmolzene Zink bei Luftzutritt nur wenig über seinen Schmelzpunkt, so entzündet es sich und verbrennt mit heller weißer Flamme zu einem sehr lockeren, rein weißen, in der Hitze gelben Pulver von *Zinkoxyd*, es zeigt nach dieser Richtung mithin große Ähnlichkeit mit dem Magnesium, dem es auch durch sein chemisches Verhalten nahe steht. Bei Weißglut siedet und verdampft das Zink und kann destilliert werden.

In der Natur kommt das Zink nie gediegen vor, dagegen häufig mit Schwefel verbunden als *Zinkblende*. Andere wichtige Zinkerze sind der *Galmei*, er ist kohlensaures Zink (Zinkspat), und das *Kieselzinkerz*, eine Verbindung von Zink und Kieselsäure. *Rotzinkerz* ist ein durch Mangan- und Eisenoxyd rötlich gefärbtes Zinkoxyd. Meist kommen die Zinkerze gemeinsam mit Bleierzen vor, die bedeutendsten Fundstätten liegen in Europa in Oberschlesien und in der Gegend von Aachen, ferner wird es auch in Schweden, Spanien und Sardinien gefördert.

Der Verhüttung der Erze muß die *Aufbereitung* vorangehen, die besonders bei der Verarbeitung von Zinkblende schwierig ist. Häufig wendet man in neuerer Zeit die *magnetische Separation* an, wobei eine Trennung der Erze durch die Einwirkung starker Magnete stattfindet. Man führt die zerkleinerten Erze auf einem Transportbande über die Pole starker Magnete hinweg, wobei das Gut in die stark magnetischen, schwach magnetischen und nicht magnetischen Bestandteile zerlegt wird. Zunächst werden die

Erze auf mindestens 2·5 *mm* Korngröße zerkleinert, dann naß aufbereitet und dann dem Magnetseparator übergeben. Man erhält dadurch ein Konzentrat, das etwa 30% Zink, 8 bis 10% Blei und 8 bis 10% Eisen enthält, das geröstet und dann abermals geschieden wird, wobei man schließlich zwei Konzentrate mit folgender Zusammensetzung erhält:

	Zinkkonzentrat	Eisenkonzentrat
Zink	44%	5 bis 7%
Eisen	5 bis 6%	47%
Blei	15 bis 20%	—

Natürlich lassen sich nicht alle Zinkblende enthaltenden Erze auf magnetischem Wege konzentrieren, weil sich die anderen Sulfide, besonders die Eisensulfide, nicht dem Magnete gegenüber gleich verhalten. Magnetkies ist z. B. stark, Pyrit dagegen nur wenig magnetisch. Man pflegt daher die Erze zuvor zu rösten, um die Sulfide in Oxyde umzuwandeln, die stärker magnetisch sind.

Die entsprechenden aufbereiteten Erze werden dann, ehe das Zink abgeschieden werden kann, *geröstet*. Man bezweckt dadurch, das Schwefelzink oder das kohlensaure Zink in Oxyd überzuführen und erreicht dies in der Weise, daß man Zinkspat in Schachtöfen, welche eine ähnliche Einrichtung wie die Kalköfen besitzen, brennt. Es entweicht dann Wasser und Kohlensäure und das geröstete Erz kann nach der Zerkleinerung sofort verhüttet werden. In neuerer Zeit benützt man zum Rösten des Galmeis oft Etagenöfen mit mechanischen, die Fortbewegung der Erze besorgenden Vorrichtungen oder Flammöfen mit beweglichen Kammern.

Weit schwieriger und umständlicher gestaltet sich der Röstprozeß, wenn es sich um die Verarbeitung von Zinkblende, also von Schwefelzink, handelt. Wird nämlich Zinkblende im Röstofen erhitzt, so entweicht durchaus nicht aller Schwefel glatt in Form von schwefeliger Säure, sondern es entsteht gleichzeitig auch schwefelsaures Zink, das nur bei sehr hohen Temperaturen in Zinkoxyd übergeht. Die schwefelige Säure ließ man ursprünglich entweichen, erst als die Klagen über die Beschädigung der Vegetation immer zahlreicher wurden, ging man daran, sie unschädlich zu machen. Man erreichte dies durch zweckmäßigen Bau der Röstöfen, auch verbindet man mit dem Rösten der Zinkblende häufig die Darstellung der Schwefelsäure und läßt die Röstgase gleich in die Bleikammern eintreten, deren Einrichtung wir später

kennen lernen werden. Auch flüssige schwefelige Säure wird hergestellt oder es wird nach dem Kontaktverfahren gearbeitet.

Die Frage der Entschwefelung der Zinkerze und die Gewinnung bezw. Unschädlichmachung der schwefeligen Säure ist am besten durch die Konstruktion der *Hegeler*schen *Muffelöfen* gelöst worden. Dieser Ofen besteht aus sieben übereinander liegenden Muffeln von je 14 *m* Länge und 1·37 *m* Breite, von denen die drei untersten durch Generatorgas geheizt werden. Mechanische Vorrichtungen im Inneren der Muffeln besorgen die Fortbewegung der Erze. Da die Öfen geschlossen sind, ist das Entweichen von schwefeliger Säure fast unmöglich. Auch gewinnt man nur wenig mit Luft verdünnte Röstgase, deren weitere Verarbeitung durch Kondensation der schwefeligen Säure dadurch wesentlich erleichtert wird.

Um nun aus den gerösteten Zinkerzen, in denen das Zink in Verbindung mit Sauerstoff, als Oxyd vorhanden ist, metallisches Zink darzustellen, werden die Erze mit Kohle erhitzt, reduziert. Die Kohle bemächtigt sich dann des Sauerstoffes, mit dem sie Kohlenoxyd bildet und das Metall wird in freiem Zustande abgeschieden:

$$ZnO + C = Zn + CO$$

Zinkoxyd Kohle Zink Kohlenoxyd.

Da aber die Temperatur, bei der das Zinkoxyd reduziert wird, weit höher liegt, als der Schmelzpunkt des Zinks, und sich dieses bei dieser Temperatur schon in Dampf verwandelt, ist mit der Reduktion gleichzeitig eine Destillation des Zinks verbunden. Die Zinkdämpfe werden in geeigneten Vorlagen verdichtet, worauf, wenn nötig, noch die Raffination des gewonnenen Metalles folgt.

Die Vorrichtungen, deren man sich zur Gewinnung des Zinks bedient, sind nicht an allen Orten gleich. Je nach der Größe und der Anordnung der Gefäße, in denen man die Destillation des Zinks durchführt, unterscheidet man drei Verfahren. Bei den in Schlesien üblichen Öfen ist nur eine Reihe großer Muffeln vorhanden, die belgischen Öfen enthalten bedeutend kleinere Muffeln, die jedoch in fünf bis sieben Reihen übereinander liegen. Die rheinisch-westfälischen Öfen stehen ihrer Konstruktion nach etwa in der Mitte zwischen den belgischen und schlesischen.

Bei dem in *Belgien* üblichen *Verfahren* wird das geröstete Erz mit Kohle gemengt in Retorten aus feuerfestem Tone von röhrenförmiger Gestalt gefüllt. Jede dieser Retorten ist ungefähr 1 *m* lang und besitzt im Lichten 20 *cm* Durchmesser. Das offene

Ende wird mit einer schwach kegelförmigen Tonröhre verbunden, über die ein aus Eisenblech gefertigter Kegel gestülpt werden kann. Je 50 bis 150 solcher Retorten werden in einen Ofen eingelegt.

Man beginnt nun zu feuern, wobei gegenwärtig fast ausschließlich Generatorgas verwendet wird. Ist die Temperatur hoch genug gestiegen, so reduziert die Kohle das Zinkoxyd, und das sich bildende Kohlenoxyd entweicht durch die Röhren und verbrennt an ihrem Ende mit bläulicher Flamme. Endlich beginnt sich das Zink zu verflüchtigen, man erkennt dies daran, daß die Kohlenoxydflamme durch verbrennendes Zink glänzend wird. Nun stülpt man den erwähnten Eisenkegel über die Mündungen der Retorten und darin sammelt sich zunächst ein staubartiges Gemenge von Zink und Zinkoxyd, der *Zinkstaub*, an, der gesammelt und bei der nächsten Operation wieder verwendet wird. Nach ungefähr zwei Stunden beginnt dann das Metall in reichlicherer Menge überzugehen, man fängt es in großen eisernen Löffeln auf und gießt es in Barren. Dann wird der Eisenblechkegel abermals aufgesteckt und nach weiteren 2 Stunden der geschilderte Vorgang wiederholt. Dies geschieht so oft, bis nach 11 bis 12 Stunden der Inhalt der Retorten erschöpft ist und sie neuerlich beschickt werden müssen. Die Beschickung der Retorten besteht meist aus 30 *kg* Erz und 12 *kg* Kohle, woraus 12 bis 15 *kg* Zink und etwas Zinkstaub gewonnen werden.

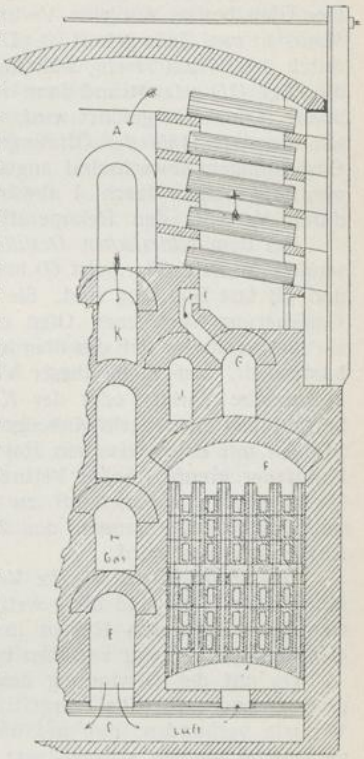


Abb. 19. Zinkofen nach Convers und de Saulles.

Einen *Zinkofen* neuer Konstruktion der *New Jersey Zinc Co.* nach *Convers* und *de Saulles*, der nach dem Rekuperativsysteme arbeitet, zeigt Abb. 19. Es wird nicht nur die zur Verbrennung der Gase nötige Luft, sondern auch das Heizgas vorgewärmt. Der Ofen besitzt nur eine Verbrennungskammer, die durch eine Mauer in zwei Teile geteilt ist. Das Gas tritt aus den Generatoren durch den Kanal *H* ein, während die Luft aus dem Kanal *E* in die Züge *DD* gelangt und dann aus den Rekuperativkammern *FF* in die Kanäle *GG* geführt wird, von wo sie in der Verbrennungskammer mit Hilfe der Öffnungen *C* verteilt wird, die mit den Gasöffnungen abwechselnd angeordnet sind. Die Verbrennungsprodukte steigen durch *A* abwärts in den Kanal *K* und werden durch Verteiler den Rekuperativkammern *FF* zugeführt.

Bei dem *schlesischen Destillationsverfahren* benützt man besondere Muffeln, die meist 60 bis 70 *cm* hoch, 16 bis 20 *cm* breit und bis fast 2 *m* lang sind. Sie werden in einen geeigneten, mit Gasfeuerung versehenen Ofen eingesetzt und mit der Vorlage verbunden, in der sich das überdestillierende Zink als „Tropfzink" ansammelt. An Stelle dieser Vorlagen ist in neuerer Zeit die *Dagner*sche Vorlage oder der *Kleemann*sche Rost getreten. Er besteht aus einer rechtwinkeligen Tonvorlage, die einen kurzen Stutzen mit einem eisernen Roste trägt, auf dem beständig ein Koksfeuer brennt. Seine Verbrennungsprodukte verhindern das Hinzutreten von Sauerstoff zu dem überdestillierenden Zink, wodurch das Verbrennen der Zinkdämpfe vermieden und die Ausbeute erhöht wird.

Das *rheinisch-westfälische Verfahren* wendet zwar ebenfalls Muffeln an, doch sind diese weit kleiner als die schlesischen, sie werden in mehreren Reihen in den Ofen eingesetzt, der mit Generatorgasfeuerung versehen ist.

Da mit der Gewinnung des Zinks durch Destillation stets gewisse und selbst bei sorgfältigstem Betriebe unvermeidliche Verluste verbunden sind und überdies nur hochprozentige Erze verarbeitet werden können, war man bemüht, ärmere Erze auf *elektrolytischem Wege* auszubeuten. Es bestehen heute Verfahren, die sowohl auf der Elektrolyse wässeriger Zinksalzlösungen (Sulfate oder Chloride) als auf der Schmelzelektrolyse beruhen, doch ist allem Anscheine nach die Frage der Zinkgewinnung mit Hilfe der Elektrizität noch nicht so weit gelöst, um auch wirtschaftlich mit dem Destillationsverfahren in Wettbewerb treten zu können.

Wenn genügend reine Erze verarbeitet werden, so ist das überdestillierende Zink so rein, daß es sofort verwendet werden kann. Ist es jedoch durch Blei oder durch andere Metalle verunreinigt, so wird es durch Schmelzen in einem Flammofen raffiniert. Ein anderes Verfahren zur *Raffination* besteht in der abermaligen Destillation, doch wird dieser Weg nur bei sehr bleireichem oder edelmetallhaltigem Zink beschnitten.

Als *Nebenprodukte* werden einerseits Zinkstaub, andererseits der vom Hüttenrauch mitgerissene Staub erhalten. Nach *Rzehulka* enthält der schlesische *Zinkstaub*, d. i. der sich bei Beginn der Destillation abscheidende Anteil:

Zink	40·0%
Blei	2·0%
Kadmium	3·5%
Zinkoxyd	50·0%
Zinkkarbonat	3·5%
Unlösliches	1·0%

Der Zinkstaub wird teils neuerdings verarbeitet, teils zur Gewinnung von Kadmium benützt. Auch dient er als Reduktionsmittel, als Farbe usf.

Der vom Hüttenrauch mitgerissene *Staub*, der niedergeschlagen werden muß, um die Vegetation nicht zu beschädigen, enthält ebenfalls 30 bis 50% Zink und wird wieder verarbeitet. Seine Menge beträgt 8 bis 10% der Beschickung, es handelt sich mithin um ganz beträchtliche Zinkmengen, die hier wiedergewonnen werden.

Das Zink wird vielfach als Blech zu Dacheindeckungen und ähnlichen Zwecken verwendet. Fast noch wichtiger ist seine Anwendung zur Herstellung von Legierungen, unter denen das *Messing*, ein Gemenge von Kupfer und Zink, seiner Bedeutung nach wohl an erster Stelle steht.

5. Kadmium.

Das Kadmium kommt in der Natur in einigen Mineralien, z. B. mit Schwefel verbunden, im Greenokit vor. Zum Zink steht es beiläufig in dem gleichen Verhältnisse, wie das Kobalt zum Nickel oder das Mangan zum Eisen und bildet einen fast immer vorhandenen Begleiter des Zinks. In seinen Eigenschaften ist es auch dem Zink sehr ähnlich, es ist aber etwas weniger spröde und besitzt auch einen höheren Grad von Zähigkeit. Sein Siedepunkt liegt niederer, diese Eigenschaft wird benützt, um das

Kadmium von dem Zink zu trennen. Man fängt nämlich in den Zinkhütten die zuerst überdestillierenden Dämpfe von Zink, die sehr reich an Kadmium zu sein pflegen, gesondert auf und verwendet diese Masse zur Abscheidung des Kadmiums. Zu diesem Zwecke wird der kadmiumreiche Zinkstaub mit Kokspulver gemengt und abermals destilliert.

Ein sehr reines, zinkfreies Kadmium wird nach dem Verfahren von *R. Biewend* (D. R.-P. 132.142) gewonnen. Es beruht darauf, daß sich Kadmiumoxyd schon durch Erhitzen mit metallischem Eisen oder Eisenoxydul- und Manganoxydulsalzen reduzieren läßt. Man verfährt derart, daß Zinkstaub oder zinkischer Rauch und Ofenbruch der Eisenhochöfen zur Oxydation des darin enthaltenen Zinks an der Luft schwach erhitzt und dann mit einer genügenden Menge von Eisen- oder Mangankarbonat, Eisenoxalat oder metallischem Eisen versetzt und aus eisernen Muffeln destilliert wird. Der Prozeß vollzieht sich nach der folgenden Gleichung:

$$6\,FeCO_3 + 2\,CdO = 2\,Fe_3O_4 + 6\,CO_2 + 2\,Cd$$

Eisenkarbonat Kadmiumoxyd Eisenoxyduloxyd Kohlensäure Kadmium,

Auch auf *nassem Wege* wird Kadmium dargestellt, indem man Lösungen von Kadmiumsalzen mit metallischem Zink oder Aluminium fällt. Die Ausfällung ist auf einen elektrolytischen Vorgang zurückzuführen, wobei Zink oder Aluminium aufgelöst wird, doch läßt es sich dabei nicht vermeiden, daß auch Zink mit fällt und das Kadmium verunreinigt.

Deshalb wird in neuerer Zeit der Prozeß auch so durchgeführt, daß man kadmiumhaltigen Schlamm, der sich als Abfall der Lithoponfabriken ergibt, zu Anodenplatten formt und diese in einer Lösung von Kadmiumchlorid oder -sulfat elektrolysiert.

Das Kadmium wird zur Herstellung einiger Legierungen verwendet; eine besonders wichtige Rolle spielt es in jenen Legierungen, die sich durch einen sehr niederen Schmelzpunkt auszeichnen. Ferner wird es zur Anfertigung von Amalgamen, die in der Zahnheilkunde verwendet werden, benützt. Kadmiumsulfid ist intensiv gelb gefärbt und dient als Malerfarbe.

6. Blei.

Das Blei ist ein Metall, das in der Technik vielfach Anwendung findet, die es zum Teil seiner Widerstandsfähigkeit verdankt.

Es dient zur Anfertigung von Röhren für Wasserleitungen, zur Herstellung der Bleikammern zur Fabrikation der Schwefelsäure nach dem älteren Verfahren, als Material für Dacheindeckungen usf. Weil es aber nur eine geringe Härte besitzt — es läßt sich mit dem Fingernagel ritzen —, ist seine sonstige Verwendung nicht allzu groß, dagegen spielt es eine wichtige Rolle in gewissen Legierungen. In früheren Zeiten hat man allerdings das Blei vielfach zu den verschiedensten Zwecken verwendet und man verfertigte daraus besonders Statuen, die zwar der Einwirkung der Luft ziemlich gut widerstehen, doch der Weichheit des Bleies wegen nicht als besonders dauerhaft anzusehen sind.

Reines Blei ist ein bläulich-weißes Metall, das an der Luft rasch grau anläuft; sein spezifisches Gewicht ist hoch, es beträgt 11·3. Man kann das Blei zwar zu sehr dünnen Blechen auswalzen, aber nicht in sehr dünne Drähte ausziehen, da es nicht die nötige Zugfestigkeit besitzt. Blei schmilzt bei 328° und kann bei Weißglut verflüchtigt werden, doch ist die Flüchtigkeit nicht so groß, um das Metall auf diesem Wege darstellen oder reinigen zu können.

Zum Sauerstoffe besitzt das Blei eine große Verwandtschaft, beim Schmelzen an der Luft überzieht es sich mit einer Schichte von gelbem Oxyd. Entfernt man diese durch Wegschieben mit einem Haken, so tritt die rein weiße Farbe des Metalles hervor, um sogleich wieder zu verschwinden. Auf diese Weise kann man große Mengen Blei in kurzer Zeit in Oxyd überführen.

Zur Bleigruppe gehört außer dem Blei nur noch das ihm nahestehende Metall *Thallium*, das jedoch nur in sehr geringen Mengen vorkommt und keine technische Bedeutung besitzt.

Im gediegenen Zustande wird das Blei nur selten gefunden, doch mußte das metallähnliche Aussehen seiner Erze, besonders des Bleiglanzes, schon frühzeitig die Aufmerksamkeit auf sich ziehen, um so mehr, als die Abscheidung des Bleies keine besonderen Schwierigkeiten verursacht.

Das wichtigste *Bleierz* ist der *Bleiglanz*, der aus 86 Teilen Blei und 14 Teilen Schwefel besteht; meist enthält er auch geringe Mengen Silber. Er besitzt die charakteristische Farbe des Bleies und lebhaften Metallglanz. Ferner kommt das Blei auch als Arsenverbindung, als Bleiarsenglanz, als Bleiantimonglanz usw. vor, doch besitzen diese Bleierze nur untergeordnete Bedeutung.

Die Bleierze sind ziemlich verbreitet und kommen in der Regel in Gesellschaft anderer Erze vor, bekannt ist der Bleiberg bei Villach und Raibl am Fuße des Predilpasses in Kärnten;

wichtige Fundstätten sind ferner Přibram, Mies und Bleistadt in Böhmen. In Deutschland befinden sich in Oberschlesien bedeutende Lager von Bleierzen, dann im Oberharz, in Nassau und Hessen an der Lahn, im sächsischen Erzgebirge usf. Auch England, Belgien, Frankreich, Spanien, Nordamerika usw. fördern große Mengen von Bleierzen.

Die *Verarbeitung der Bleierze* erfolgt im allgemeinen nach drei verschiedenen Methoden, die man als Niederschlagsarbeit, Röstschmelzprozeß und Flammofenprozeß bezeichnet.

Bei der *Niederschlagsarbeit* wird der Bleiglanz mit Eisen erhitzt, wobei der Schwefel an das Eisen tritt und das Blei frei wird. Gleichzeitig nimmt das Schwefeleisen auch eine geringe Menge Schwefelblei auf und bildet den „Bleistein", der gesondert verarbeitet wird. Der Vorgang der Reduktion des Bleies durch Eisen spielt sich nach der folgenden Gleichung ab:

$$\underset{\text{Bleiglanz}}{PbS} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} = \underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} + \underset{\text{Blei.}}{Pb}$$

Dieser Prozeß ist jedoch in mehr als einer Hinsicht mangelhaft und daher auch schon fast ganz verlassen. Man setzte das Eisen entweder als solches zu oder reduzierte es gleichzeitig aus eisenoxydhaltigen Erzen. Dazu ist eine sehr hohe Temperatur nötig, wodurch bedeutende Verluste an Blei eintreten, auch die Bildung des Bleisteines ist sehr lästig. Ferner ist die Reaktion zwischen Schwefelblei und Eisen eine „umkehrbare Reaktion", der Vorgang kann nämlich ebensogut in der einen wie in der anderen Richtung verlaufen, derart, daß sich schon reduziertes Blei wieder mit Schwefeleisen zu Schwefelblei und metallischem Eisen umsetzt. Nach welcher Richtung der Prozeß verläuft, hängt nur von den Mengenverhältnissen der miteinander reagierenden Stoffe ab. Gegen Ende des Prozesses, wo schon viel Blei und relativ wenig Schwefelblei vorhanden ist, wird der Vorgang leicht nach der unerwünschten Richtung verlaufen. Die Niederschlagsarbeit beruht demnach auf ganz unzulänglichen Vorgängen und ist als unwirtschaftlich, wie erwähnt, schon nahezu ganz verlassen worden.

Der *Röstschmelzprozeß* oder *Röstreaktionsprozeß* besteht darin, daß zunächst der Bleiglanz geröstet wird, um das Schwefelblei teilweise in Bleioxyd und in schwefelsaures Blei (Bleisulfat) überzuführen:

$$\underset{\text{Bleiglanz}}{PbS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O} = \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{schwefelige Säure, und}}{SO_2}$$

$$PbS + 4O = PbSO_4$$

Bleiglanz Sauerstoff Bleisulfat.

Das Röstprodukt wird dann entweder in Schachtöfen mit Koks verschmolzen oder dem Röstreduktionsprozeß unterworfen, wobei eine Umsetzung mit dem Bleiglanze stattfindet. Dieser Vorgang verläuft in mehreren Phasen, die durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht werden:

$$Pb + PbSO_4 = 2PbO + SO_2$$

Blei Bleisulfat Bleioxyd schwefelige Säure.

Das Schwefelblei setzt sich dann mit dem Bleisulfat in folgender Weise um:

$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$$

Schwefelblei Bleisulfat Blei schwefelige Säure.

Endlich findet eine Wechselwirkung zwischen Bleioxyd und Schwefelblei statt:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$$

Schwefelblei Bleioxyd Blei schwefelige Säure.

Auch die Anwendung dieses Prozesses bedingt Bleiverluste, doch kann der Röstreduktionsprozeß bei allen Bleierzen angewendet werden. Die Niederschlagsarbeit eignet sich nur für solche Bleierze, die bloß geringe Mengen fremder Schwefelmetalle enthalten und der Röstschmelzprozeß kann nur dann angewendet werden, wenn Erze vorliegen, die im Maximum 4 bis 5% Kieselsäure führen.

Auf der Anwendung des Röstschmelzprozesses beruht der in England übliche *Flammofenprozeß*, bei dem ein kalkhaltiger, aber kieselsäurefreier Bleiglanz verarbeitet wird. Dieser wird zunächst kurze Zeit, während man die Temperatur rasch steigert, auf dem Herde eines Flammofens geröstet, endlich fließt Blei aus und unzersetzter Bleiglanz hinterbleibt. Er wird dann abermals bei niedriger Temperatur einer zweiten Röstung unterworfen und durch Erhöhung der Temperatur wird die zweite Reaktion eingeleitet; diese Vorgänge werden solange wiederholt, als noch Blei ausfließt. Zuschläge von Kalk verhindern, daß die ganze Masse schmilzt. Diese Öfen besitzen im allgemeinen die durch Abb. 20 veranschaulichte Einrichtung. Auf dem Roste *F* wird ein Feuer bereitet, dessen Gase durch den Feuerungsraum *A* über den Sumpf B nach dem Schlot *C* ziehen. Im Sumpfe sammelt sich das ausfließende Blei an und wird durch eine Stichöffnung von Zeit zu Zeit abgezogen. Durch den Trichter *T* wird die Charge eingebracht, *P* dient als Schüröffnung zur Bedienung

des Feuers und die Öffnungen *o* sind bestimmt, das Umkrücken der Masse zu ermöglichen.

Interessant ist auch die *Verarbeitung* der *Rammelsberger Bleierze*, die nur verhältnismäßig wenig Blei enthalten. Sie sind im Durchschnitt folgendermaßen zusammengesetzt:

Blei	12%
Zink	18%
Eisen	5%
Kupfer	0·3%
Schwefel	13 bis 16%

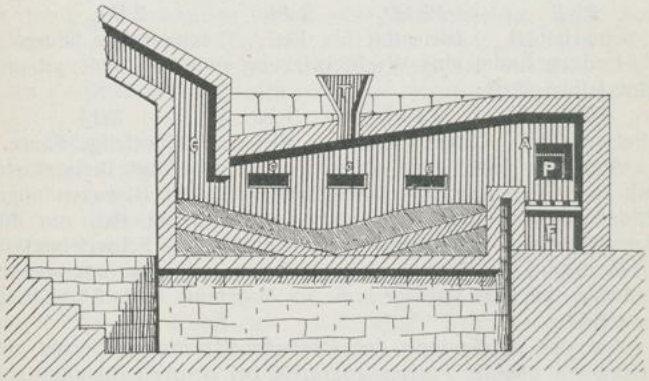


Abb. 20. Flammofen.

Die nach Größenstufen getrennt gehaltenen Erze werden — nach einer Beschreibung von *F. Fischer* — einer mehrfachen Röstung unterworfen. Die erste findet im Freien in sehr großen Haufen von etwa 11·5 m^2 Grundfläche, 4 m^2 Oberfläche, 4·5 *m* Länge der schrägen Seitenflächen bei etwa 2 *m* senkrecht gemessener Höhe statt. Durch dichte Packung jedes, etwa 400 *t* Roherz fassenden Haufens, wobei grobe Stücke zum unteren Teil und zur Mitte, immer kleinere nach oben und außen hin genommen, die Decke aber von Schlieg und die Außenseiten von einer starken Lage von Röstklein aus früheren Röstungen gebildet werden, sucht man den Röstprozeß zu verlangsamen und eine weitgehende Sulfatbildung zu erreichen. Ein derartiger Rösthaufen verharrt, durch sein in 24 bis 36 Stunden abbrennendes Holzbett entzündet,

8 bis 9 Monate in Glut, wobei von der 3. bis 4. Woche an und bis zum Ende des 3. Monates regulinischer Schwefel sich an der Oberfläche ausscheidet, der aus hierzu eingestampften Vertiefungen gesammelt wird. Später kommt freie schwefelige Säure fast gar nicht mehr zur Entwickelung, sondern es bilden sich nur mehr Sulfate im Rösthaufen selbst.

Dieser ersten folgen noch zwei Röstungen unter Schuppen, die 2 bis 3 Monate dauern, so daß der ganze Röstprozeß einschließlich der Umarbeitung der Haufen etwa 15 Monate währt. Beim Umarbeiten wird schon das Röstklein ausgeschieden und, während die Stückerze weiter geröstet werden, mit Wasser ausgelaugt, wobei Zinkvitriol gewonnen wird. Die Auslaugung geschah ursprünglich in Kästen, wird aber jetzt in rotierenden Trommeln durchgeführt. Die Laugen werden darauf 20 bis 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 80 bis 85° erhalten und dadurch ziemlich von Eisen befreit, das sich als basisches Sulfat abscheidet. Die durch längere Ruhe geklärte Lauge wird dann bis zur Gare versotten und in flache Kristallisationsgefäße abgelassen. Der aus ihnen abgeschiedene Zinkvitriol wird zumeist an Weißfarbenfabriken verkauft.

Das ausgelaugte und in Flammöfen getrocknete Röstklein wird hierauf zusammen mit den bei der Röstung unzerfallen gebliebenen Stückerzen auf Werkblei verschmolzen; da diese reicher an Schwerspat zu sein pflegen, kann man ihren Bleigehalt selten auf mehr als 8% schätzen, während der des Röstkleins 14 bis 15% beträgt. Beide mengt man deshalb so zusammen, daß das Röstklein etwas mehr als die Hälfte beträgt und gibt als Zuschlag 20 bis 30% der eigenen und etwa 25% Schlacken von der Verarbeitung der eisenreicheren kupferhaltigen Erze. Die dadurch erzielte Schlacke, deren sehr basische Natur das im gerösteten Erz immer noch reichlich vorhandene Zink entfernen und unschädlich machen soll, wird, wenn man den gefundenen Schwefelgehalt der Anwesenheit von etwa 20% Metallsulfiden zuschreibt, als eine Silikatschlacke aufgefaßt. Sie enthält:

Kieselsäure	12·87%
Tonerde	3·12%
Bariumoxyd	23·40%
Kalk	2·10%
Magnesia	0·42%
Eisenoxyd	20·64%
Zinkoxyd	26·00%

Bleioxyd	0·50%
Kupferoxyd	0·87%
Manganoxyd	1·48%
Schwefel	6·40%

Die Schmelzung findet in Hochöfen von 6 *m* Höhe statt, der Wind wird durch 5 gleichmäßig im Umkreise verteilte Formen zugeführt. Durchschnittlich vermag solch ein Ofen nicht mehr als 10.000 *kg* Erz bezw. 14 bis 15.000 *kg* Beschickung während 24 Stunden zu verarbeiten, bei einem Ausbringen von 12·5% bis 13% des Erzes an Werkblei und einem Verbrande von etwa 22% des Erzes und etwa 15% der Beschickung an Koks.

Die Ofengase werden durch die in die langen Flugstaubkanäle eingelegten Zughindernisse von Staub befreit, die in der Nähe der Gichten sich ablagernden feinen Erzteilchen werden zum Teil direkt wieder dem Schmelzofen zugeführt, zum Teil aber mit zum Bedecken der Rösthaufen benutzt, wobei, wie beschrieben, der Zinkgehalt als Sulfat gewonnen wird.

Die in Kärnten übliche Arbeitsweise ist dem englischen Verfahren ähnlich, nur werden kleinere Herde verwendet. Zunächst wird die Röstung solange fortgesetzt, bis sich Bleitropfen zeigen, dann wird die Temperatur gesteigert und solange gerührt, bis kein Rührblei mehr austritt. Nachdem nun Kohle zugefügt wurde, wird das Erhitzen fortgesetzt, wobei das schon wesentlich unreinere Preßblei ausfließt. Das reinste Blei, das zu Beginn des Prozesses gewonnen wird, wird auch Jungfernblei genannt.

Das sogenannte *Werkblei*, das nach den verschiedenen Verfahren gewonnen wird, ist stets mehr oder weniger silberhaltig und der Gehalt an Silber ist meist groß genug, um seine Ausbringung lohnend zu machen. Früher erreichte man dies in der Weise, daß das Werkblei auf dem Treibherde bei starkem Luftzutritte geschmolzen und hierdurch, da es sich sehr leicht oxydiert, nach und nach in Bleiglätte übergeführt wurde. Diese wurde dann in Schachtöfen mit Kohle reduziert. War alles Blei abgestrichen, so hinterblieb das Silber in geschmolzenem Zustande und nach dem Zerreißen der letzten, in allen Farben schillernden Haut von Bleiglätte zeigte es plötzlich seine helle Oberfläche, den „Silberblick".

Die Treibarbeit ist aber nur dann wirklich lohnend, wenn das Blei größere Mengen Silber enthält. Es war daher ein großer Fortschritt, als vor beiläufig 70 Jahren das *Pattinson*sche Verfahren aufkam, welches es gestattet, das Blei auf sehr einfache und

billige Weise zu entsilbern. Dieses Verfahren beruht auf der Erscheinung, daß, wenn geschmolzenes Blei langsam abgekühlt wird, sich zunächst Bleikristalle abscheiden, die wesentlich weniger Silber enthalten, als der noch flüssige Teil. Indem man nun die sich bildenden Kristalle immer ausschöpft und sie sowie den flüssigen Anteil immer aufs neue dieser Behandlung unterwirft, erhält man schließlich einerseits fast silberfreies Blei, andererseits das sehr silberhaltige Weichblei, welches dann mit Vorteil auf dem Treibherde verarbeitet werden kann. Wir werden dieses Verfahren noch ausführlicher im Abschnitte „Silber" zu erörtern haben.

Die Zusammensetzung verschiedener Bleisorten (aus der Muldener Hütte bei Freiberg i. Sa.) veranschaulichen die folgenden Analysen:

	Rohes Werkblei	Raffiniertes Blei	Hartblei	Antimonblei *a*	*a*
Blei	97·72	99·28	87·60	90·76	87·60
Arsen . . .	1·36	0·16	7·90	1·28	0·40
Antimon . .	0·72	Spur	2·80	7·31	11·60
Eisen . . .	0·07	0·05	Spur	0·13	Spur
Kupfer . .	0·25	0·25	0·40	0·35	Spur
Silber . . .	0·49	0·53	—	—	—

7. Kupfer.

Die zur Kupfergruppe gehörenden Metalle — Kupfer, Silber und Quecksilber — besitzen ausnahmslos große technische Wichtigkeit. Unter allen Metallen ist das Kupfer wohl jenes, das am längsten bekannt ist, schon deshalb, weil es auch gediegen vorkommt und nur geschmolzen zu werden brauchte, um sogleich das Metall in solcher Form zu liefern, wie man es für technische Zwecke benötigt.

Das Kupfer besitzt eine eigentümliche rote Farbe („Kupferrot"), überzieht sich jedoch an der Luft allmählich mit einer braunen Oxydschichte. Das spezifische Gewicht des Kupfers beträgt 8·9, es zeichnet sich neben der sehr großen Dehnbarkeit auch durch bedeutende Festigkeit aus. Dank diesen Eigenschaften läßt es sich zu sehr dünnen Platten auswalzen und zu feinen Drähten ziehen. Kupfer schmilzt erst bei Rotglut und beginnt sich bei starker Weißglut zu verflüchtigen; die Flamme wird durch Kupfer lebhaft grün gefärbt.

Mit einer großen Zahl anderer Metalle geht das Kupfer sehr leicht Verbindungen ein und man erhält hierdurch eine Anzahl von Legierungen, die zu den wichtigsten gezählt werden müssen, die wir kennen, denn ihre Eigenschaften machen sie für viele Zwecke der Metalltechnik geradezu unentbehrlich. Ihre Wichtigkeit erhellt schon aus der Aufzählung einiger Legierungen, in denen dieses Metall enthalten ist. Alle Legierungen, die man mit den Namen Bronze, Glocken-, Kanonen-, Lagermetall usw. bezeichnet, enthalten ebenso Kupfer, wie das Neusilber, Argentan, Packfong u. a. m.

In der Natur kommt das Kupfer, wie erwähnt, sowohl gediegen, als auch in Form von Erzen vor, von denen sich viele durch prächtige Färbungen auszeichnen. Im gediegenen Zustande findet es sich in mächtigen Massen in der Nähe des Lake Superior in Nordamerika, wo es in Adern, die den Sandstein durchsetzen, auftritt. Die größte zusammenhängende Masse, die hier gefunden wurde, besaß ein Gewicht von ungefähr 420.000 *kg*.

Die *Kupfererze* lassen sich in zwei Gruppen einteilen, von denen die eine die Verbindungen des Metalles mit Sauerstoff und Kohlensäure, die andere jene mit Schwefel umfaßt. Das *Rotkupfererz* ist Kupferoxydul, die *Kupferlasur* Kupferkarbonat und der *Malachit* eine Verbindung von Kupferkarbonat mit Kupferhydroxyd; er enthält 72% Kupfer, 18% Kohlensäure und 10% Wasser, das Rotkupfererz besteht aus 88·8% Kupfer und 11·2% Sauerstoff.

Wichtiger, besonders für Deutschland, als diese Erze sind die Sulfide, die Verbindungen des Kupfers mit Schwefel, neben dem auch Antimon und andere Metalle vorkommen. Die wichtigsten sind *Kupferglanz*, das sich durch prachtvolle Färbung auszeichnende *Buntkupfererz* und der *Kupferkies*. Die Zusammensetzung dieser Erze geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

	Kupferglanz	Kupferkies	Buntkupfererz
Kupfer	79%	34%	55%
Schwefel	21%	35%	28%
Eisen	—	30%	16%

Kupferschiefer ist ein im Zechstein vorkommender bituminöser Mergelschiefer mit eingesprengtem Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz.

Das Kupfer ist, wenn es auch hinsichtlich der Häufigkeit des Vorkommens nicht mit dem Eisen rivalisieren kann, doch auf

der Erde sehr verbreitet. Die *Hauptfundstätten* in Deutschland sind Sangerhausen und Eisleben im Mansfeldischen, das Siegerland, Obermarsberg in Westfalen, Sachsen, Harz usf., in Rußland findet es sich in großen Mengen im Ural, Altai und in Transkaukasien. In Österreich fördern Kärnten und Böhmen Kupfererze, auch in Ungarn wird es in Kremnitz und Schmöllnitz gewonnen. Große Kupfergruben finden sich ferner in Schweden zu Falun und Garpenberg, in England in Cornwall, Wales und Devonshire; den Reichtum Amerikas an Kupfer haben wir schon angedeutet. Aber auch in Afrika, Australien und Asien wird Kupfer gefördert.

Die *Kupferproduktion* ist gewaltig und steigt von Jahr zu Jahr, weil der Bedarf an diesem heute, besonders seit der Entwickelung der Elektrotechnik so wichtigen Material unausgesetzt steigt. Die Kupferproduktion an Feinkupfer betrug in den Jahren 1905 bis 1909 in metrischen Tonnen zu 1000 *kg*

1905	692.800
1906	725.300
1607	725.000
1908	766.000
1909	853.200

Noch deutlicher geht das gewaltige Ansteigen der Kupferproduktion aus der Zusammenstellung der Metallgesellschaft und Metallurgischen Gesellschaft A.-G. in Frankfurt a. M. über die Hüttenproduktion an Rohkupfer hervor. Sie umfaßte in den Jahren 1890 bie 1909 die folgenden Mengen in metrischen Tonnen:

1890	298.062
1895	406.452
1900	499.200
1902	553.300
1904	647.900
1905	693.900
1906	717.800
1907	703.000
1908	744.600
1909	844.100

Die sich gewaltig steigernde Nachfrage hat naturgemäß auch auf die Mittel zur Produktion eingewirkt und sie verbessert und ausgestaltet. *Lange* (Abschnitt Kupfer in Dammers „Chemische Technologie der Neuzeit") sagt hierüber:

„In den bis 1910 verflossenen letzten zwanzig Jahren hat die Metallurgie des Kupfers einen Aufschwung genommen, wie er

wohl bisher überhaupt noch keinem anderen Metalle beschieden gewesen sein mag und auch nicht wieder in der Geschichte der Metalle zu verzeichnen sein wird. Die Kupfergewinnungsprozesse sind in ungeahnter Weise vervollkommnet worden, und die Produktion an Kupfer hat sich dank der wissenschaftlichen und technischen Fortschritte seit 1890 ziemlich verdreifacht. Diese höchst beachtenswerten Errungenschaften in der Verhüttung des Kupfers sind zum größten Teile der Elektrotechnik zu verdanken, welche direkt in die Elektrizitätswerke ungefähr 42% der gesamten Kupferproduktion aufnimmt. Sie bevorzugt das Elektrolytkupfer trotz des höheren Preises wegen seiner größeren Reinheit und hat eine derartige Verbreitung gefunden, daß alljährlich ungefähr 400.000 Tonnen, d. h. neun Zehntel der Produktion der Vereinigten Staaten von Nordamerika, bezw. vier Siebentel der Weltproduktion elektrolytisch hergestellt werden. Dieser Löwenanteil der Elektrolyse an der Kupferraffination hat in den letzten Jahren eine weitere Vergrößerung durch die elektrolytische Fabrikation von Hohlkörpern, d. i. vor allem von Röhren u. dgl. erfahren. Hand in Hand mit der Elektrolyse sind die trockenen Verfahren gegangen, welche neben einigen wenigen nassen Prozessen das Ausgangsmaterial für die Elektrolyse, das Rohkupfer, zu liefern haben. Auch sie haben fortwährend Verbesserungen erfahren und liefern ein für die Elektrolyse und in untergeordnetem Maße für die Raffination auf trockenem Wege vollkommen geeignetes Rohmaterial."

Die *Verhüttung* der Kupfererze richtet sich ganz nach ihrer Beschaffenheit und ist daher sehr verschieden. Am einfachsten gestaltet sie sich, wenn oxydierte Erze, wie Rotkupfererz, Malachit und Kupferlasur vorliegen. Zunächst werden die Erze schwach geröstet und dann unter Zuschlag von kupferreicher Schlacke, Kalkstein und Kohle in einem sogenannten Krummofen niedergeschmolzen. Das hierbei gewonnene *Schwarzkupfer* wird mit der Schlacke in einen Vortiegel abgestochen und dann in dünne Scheiben, „Rosetten" gebracht, indem man die Schlacke mit Wasser ablöscht, abzieht, und die darunter befindliche Schicht von erstarrtem Kupfer abhebt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis der Tiegel entleert ist.

Um *schwefelhaltige Kupfererze* zu verarbeiten, werden verschiedene Wege eingeschlagen, welche im wesentlichen alle auf die folgenden Operationen hinauslaufen:

1. Rösten der Erze.
2. Rohschmelzen.
3. Rösten des Rohsteines.
4. Konzentrationsschmelzen.
5. Todrösten des Konzentrationssteines.
6. Schwarzkupferschmelzen.
7. Raffinieren.

Zunächst wird das Erz in eigenen Öfen geröstet, und zwar werden große Chargen, etwa 3000 *kg* Erz und mehr auf einmal in Angriff genommen. Während des Röstprozesses wird mit eisernen Stangen wiederholt tüchtig umgerührt, nach 12 bis 24 Stunden ist das Rösten gewöhnlich beendet und es hat sich dann eine genügende Menge Kupferoxyd und Eisenoxyd aus dem der Röstung unterworfenem Gemenge von Kupfer- und Eisenkies, welche Silikate oder Quarz enthalten, gebildet.

Dann wird das Röstgut in einem anderen Ofen unter Zusatz einer kupferhaltigen Schlacke verschmolzen, wobei der „*Bronzestein*", der aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen besteht, gewonnen wird; die sich bildende Schlacke enthält neben anderen Kieselsäureverbindungen hauptsächlich Eisensilikat. Während des Schmelzens setzt sich das Kupferoxyd mit einem Teile des Eisensulfides in Kupfersulfid und Eisenoxyd um, dieses geht in die Schlacke. Soll diese Operation gelingen, so darf das Erzgemisch nicht über 14 und nicht unter 9% Kupfer enthalten. Der Zweck dieser Operation ist zunächst der, ein kupferreiches Material herzustellen.

Dieser „*Bronze-* oder *Kupferstein*", der etwa 35% Kupfer enthält, wird hierauf abermals geröstet und dann mit Kupfererzen, welche aus Oxyden oder Karbonaten bestehen und Silikate als Gangart enthalten, sowie mit Kupferschlacken, die sich bei späteren Operationen bilden, zusammengeschmolzen, wobei man den „*Konzentrationsstein*", der fast aus reinem Schwefelkupfer besteht und eine Schlacke erhält, die bei der ersten Schmelzung verwendet wird. Wird dieser Konzentrationsstein nun abermals geröstet und geschmolzen, so erhält man neben einer kupferhaltigen Schlacke das *Schwarz-* oder *Blasenkupfer*, das noch der weiteren Reinigung bedarf.

Zu diesem Zwecke wird es in großen Chargen in einem mit einem Gebläse versehenem Ofen 14 bis 16 Stunden lang geschmolzen, wobei der größte Teil des vorhandenen Schwefels entfernt, das Metall aber kupferoxydulhaltig wird, wodurch es seine Zähigkeit

verliert. Um nun auch das Kupferoxydul zu entfernen, wird die Schlacke abgezogen, auf das geschmolzene Metall Anthrazit oder Steinkohle gestreut und von Zeit zu Zeit die Masse mit einer Stange aus grünem Birkenholze umgerührt. Es entwickeln sich dabei Gase, Kohlenwasserstoffe, die das Kupferoxydul zu Metall reduzieren, dieser Prozeß wird „Polen" genannt. Das auf diese Weise raffinierte Kupfer wird dann in eiserne Formen gegossen und erstarren gelassen.

Ein anderes Verfahren, das von dem geschilderten abweicht, wurde im Mansfeldischen zur Verhüttung des dort gewonnenen *Kupferschiefers* angewendet. Dieser Kupferschiefer ist arm an Kupfer, er wird zunächst in großen Haufen von 6000 bis 20.000 Zentnern auf einer Unterlage von Reisig geröstet, wobei die im Schiefer immer vorhandenen organischen Substanzen ebenfalls verbrennen. Dieses Rösten dauert oft mehrere Monate; sein Zweck besteht darin, die organische Substanz, sowie Wasser und Arsen zu entfernen, gleichzeitig geht aber auch eine geringe Menge Schwefel weg. Das geröstete Erz wurde dann mit Flußspat und Schlacken von Schwarzkupfer in eigenen Schachtöfen geschmolzen, wobei kupferarme Rohschlacke und Rohstein erhalten werden, dieser enthält zwischen 30 und 50% Kupfer.

Aus dem Schachtofen wurde der Rohstein in Wasser fließen gelassen um ihn zu granulieren, d. h. in Form kleiner Körner zu erhalten. Der Rohstein wird abermals geröstet und in Mengen von 2500 bis 3000 *kg* mit je 300 bis 400 *kg* Quarzsand verschmolzen, wobei man den „Spurstein" mit ungefähr 65% Kupfer neben den Sulfiden des Eisens, Kobalts, Nickels und Silbers erhält. Die Menge des Silbers beträgt etwa 0·02% von der des Kupfers; um es zu gewinnen, wurde der feingemahlene Spurstein abermals geröstet, wobei das Silbersulfid in lösliches Sulfat übergeht, das mit heißem Wasser ausgelaugt wird. Der Rückstand enthielt nun hauptsächlich die Oxyde und gelangte nach abermaliger Erhitzung als „Garrost" in die Schwarzkupferarbeit, die darin besteht, daß er mit geröstetem Dünnstein und Rohschlacken verschmolzen wird. Hierbei wird Schwarzkupfer mit 90 bis 95% Metall, Dünnstein, welcher aus Kupfer und Eisensulfid besteht, und Schwarzkupferschlacke mit 1 bis 3% Kupfer erhalten. Das Schwarzkupfer wurde dann weiter auf Raffinadekupfer verarbeitet.

Die Umständlichkeit dieser Verfahren zur Verhüttung der Kupfererze gab den Anlaß, Verbesserungen zu ersinnen und es

lag nahe, das Prinzip des *Bessemerprozesses*, das wir bei Besprechung der Verhüttung der Eisenerze noch ausführlich erörtern werden, auch hier anzuwenden. Dies verursachte jedoch verschiedene Schwierigkeiten, deren wesentlichste darin bestehen, daß eine viel größere Menge fremder Bestandteile vorhanden ist als im Eisen, die zum größten Teile verschlackt werden müssen und nur zum geringsten Teile sich verflüchtigen, ferner daß jene Stoffe, in erster Linie Silizium, fehlen, durch deren Verbrennung die zur Flüssigerhaltung der Massen erforderliche Temperatur erzeugt wird.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelangte *Manhes* im Jahre 1880 dadurch zum Ziele, daß er den Luftstrom nicht, wie beim Bessemern des Eisens, am Boden des Konverters, sondern oberhalb des geschmolzenen Rohsteines eintreten ließ, wodurch die Luft direkt in diesen eintrat. Die Vorteile dieses Verfahrens sind sehr groß, denn man erhält selbst aus armen und unreinen Erzen durch nur drei Operationen, und zwar Rohsteinschmelzen, Bessemern und Raffinieren, ein vorzügliches Produkt, aber es ging der gesamte Schwefel verloren, indem er sich als schwefelige Säure verflüchtigte.

Die Verfahren zur Gewinnung des Kupfers, die wir eben in ihren Grundzügen schilderten, sind natürlich, veranlaßt durch die steigende Bedeutung dieses technisch hochwichtigen Metalles, wesentlich verbessert und ausgestaltet worden. Wir wollen nunmehr die wesentlichsten Neuerungen der trockenen Prozesse erörtern und dann die nassen Prozesse besprechen.

Große Bedeutung hat der „*amerikanische Prozeß der Kupfergewinnung*“, auch kurz als „*Pyritschmelzen*“ bezeichnet, erlangt. Darunter ist nach *Lange* das reine Verfahren zu verstehen, bei dem gar kein oder allerhöchstens 3% Koks zugegeben werden; verwendet man bei dieser Arbeit etwa 3 bis 10% Koks, so spricht man von „*partiellem*“ oder „*teilweisem Pyritschmelzen*“, während bei einem Koksverbrauche von 10 bis ungefähr 15%, wobei also die Verbrennung der Sulfide nur mehr eine untergeordnete Rolle spielt, die Bezeichnung „*pyritisches Schmelzen*“ am Platze ist.

Bei der Verarbeitung eines geeigneten kupferhaltigen kiesigen Erzes durch Pyritschmelzen ist ein kontinuierlicher Betrieb technisch wie wirtschaftlich am vorteilhaftesten, weshalb nur der Hochofen in Frage kommt, da sich nur in ihm eine fortwährende Oxydation ermöglichen läßt. Der Hauptvorteil des Pyritschmelzens besteht darin, daß womöglich gar kein Koks nötig ist, die Hitze

wird durch das Verbrennen der Erze selbst geliefert, deshalb muß die Beschickung einen bestimmten Gehalt an Schwefelkies besitzen. Wichtig ist ferner, daß nicht etwa der verbrennende Schwefel die größte Wärmemenge liefert, sondern vielmehr das Eisen, weshalb der Erfolg des Pyritschmelzens direkt vom Umfange der Eisenverbrennung, bzw. der Verschlackung abhängt.

Ein Nachteil des Verfahrens liegt jedoch darin, daß beim Pyritschmelzen der gesamte Schwefelgehalt der Erze verloren geht, wodurch gleichzeitig eine schwere Schädigung der Vegetation in der Umgebung der Hütten verursacht wird. Auf Tasmanien, wo das Pyritschmelzen im größten Umfange und in der vollendetsten Durchführung angewendet wird, fällt zwar dieser Nachteil weniger ins Gewicht, weil dort der Ackerbau fast noch gar nicht entwickelt ist. Da aber die entweichenden Gase sehr reich an schwefeliger Säure sind, würde ihre Weiterverarbeitung auf Schwefelsäure kaum besondere Schwierigkeiten verursachen, denn sie enthalten 6 bis 10% Schwefeldioxyd.

Um die Schwefelverluste zu vermindern und die sonstigen Nachteile, die mit dem reinen Pyritschmelzen verbunden sind, zu umgehen, ist man vielfach vom reinen Pyritschmelzen zum *Pyritischen Schmelzen* übergegangen. Man röstet dementsprechend die feinkörnigen Erze nicht mehr ausschließlich in mechanischen Röstflammöfen auf ungefähr 7% ab, um sie sodann für sich oder mit rohem, klarem Erz im Flammofen zu verschmelzen, sondern verwendet dazu auch Herd- und Muffelöfen, welche die Verarbeitung der Röstgase auf Schwefelsäure gestatten. Erst dann verbläst man das im Schwefelgehalte ziemlich reduzierte Röstgut mit rohem, großstückigem Erz im Schachtofen unter Zuschlag von etwa 10 bis 15% Koks auf Kupferstein. So wird überdies ein Teil des Schwefels und des Eisens als Brennstoff und das Eisenoxydul als Verschlackungsmittel für Kieselsäure ausgenützt.

In ähnlicher Weise wird bei dem *Knudsenprozeß* gearbeitet, der sich vom Pyritschmelzen jedoch vor allem dadurch unterscheidet, daß er nicht kontinuierlich ist. Hier wird Brennmaterial — Koks — nur zur jedesmaligen Einleitung des periodischen Prozesses, bzw. zur Erzeugung der für die Reaktion erforderlichen Ausgangstemperatur benötigt; ist diese Temperatur erreicht, so vollzieht sich der Prozeß unter genügender Wärmeentwickelung von selbst weiter, es ist nicht einmal nötig, den Gebläsewind anzuwärmen. Der Ofen, den *Knudsen* verwendet, ist ein Konverter mit basischem Futter aus Magnesitsteinen. Vor Aufgabe

einer neuen Charge gibt man in den von der vorangegangenen Post noch hellrot glühenden Ofen zunächst 60 *kg* Koks und bringt diese mittels des Gebläsewindes zur Hellrotglut. Sodann wird die ganze Charge — über 8000 *kg* bei den älteren Öfen — auf einmal aufgegeben und nun unter hohem Winddrucke zu blasen begonnen. Es beginnt alsbald eine äußerst lebhafte Oxydation des Eisens und Schwefels, wobei der Prozeß dann ebenso wie beim Pyritschmelzen verläuft. Man erzielt einen Kupferstein, der etwa 46 bis 50% Kupfer enthält. Nach dem Abgießen der fertig geschmolzenen und verblasenen Massen wird der Ofen sofort und möglichst schnell zur Aufnahme einer neuen Charge hergerichtet.

Der wesentlichste Nachteil des Knudsenprozesses besteht darin, daß er nicht ununterbrochen verläuft. Die Kontinuität wird dagegen in geradezu idealer Weise bei dem neuesten Kupferschmelzprozeß, dem *Finkverfahren*, erzielt. Der Finkofen vereinigt alle Vorteile des Pyrit- und des Knudsenofens. *Lange* beschreibt den Ofen und den Finkprozeß folgendermaßen:

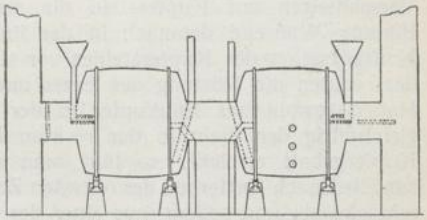


Abb. 21. Trommelkonverter nach Fink.

„Dieser neue Apparat (Abb. 21) besteht aus zwei nebeneinander befindlichen, durch ein Rohr miteinander verbundenen Trommelkonvertern, die, jeder für sich, vollkommen drehbar sind und eine Auskleidung aus feuerfestem Material besitzen. Jeder der beiden Öfen, die sich in entgegengesetzter Richtung drehen, hat seinen eigenen Essenkanal mit Klappe, eigenen Einfülltrichter mit Schneckentransport, ein von unten eintretendes und bis in die horizontale Mittellinie der Trommel reichendes Brennstoffzuleitungsrohr und ein ähnliches, von oben eingeführtes Rohr für die Windzufuhr, welches jedoch nicht fest, sondern in vertikaler Richtung verschiebbar ist. Der Betrieb in diesem Doppelofen gestaltet sich, wenn der Gasstrom von der linken nach der rechten Ofenhälfte geht, in folgender Weise: Die im linken Konverter befindliche Beschickung soll bereits soweit angerichtet sein, daß der hier entstandene Stein von ungefähr 50% nunmehr auf

Rohkupfer zu verblasen ist. Zu diesem Zwecke wird nötigenfalls durch das Heizmaterialrohr flüssiger oder gasförmiger Brennstoff, beispielsweise Petroleum oder Generatorgas, eingeblasen, während das Luftzuleitungsrohr, welches die für die Verbrennung von Eisen, Schwefel und eventuell Brennstoff erforderliche Luft herbeiführt und welches während des Verblasens des rohen Erzes auf etwa 50%igen Stein in der Mitte der unteren Hälfte des Konverters mündet, nunmehr mittels teleskopartiger Verschiebevorrichtungen entsprechend tiefer eingeführt wird, etwa bis in die Mitte des Kupfersteines. Die im linken Teile des Apparates entstehende, zum weitaus größten Teile dem Steine entstammende Hitze wird dazu verwendet, das bei Beginn dieser Periode in den rechten Konverter mittels des Trichters aufgegebene rohe Erz vorzuerhitzen, und ihm, soweit es nicht in Form von Eisen und Schwefel den nötigen Brennstoff selbst besitzt, beim Rösten und Verschmelzen auf Kupferstein die erforderliche Wärme zuzuführen. Während demnach in der linken Seite des Ofens die Konzentration des Kupfersteines vor sich geht, vollzieht sich in der rechten die Röstung des Erzes und Erzeugung des Steines. Haben sowohl das Rohkupfer in der linken Hälfte, als auch gleichzeitig der Stein in der rechten Hälfte den erforderlichen Kupfergehalt erreicht, so läßt man aus der linken Trommel zunächst nach Entfernen des obersten Zapfens die Konzentrationsschlacke ab, und sodann aus einer der tieferliegenden Öffnungen das Rohkupfer. Nach dem darauf folgenden Neubeschicken des Ofens mit frischem Erz werden die Stellungen der Ofenklappen gewechselt und der Prozeß geht nun von neuem in der umgekehrten Richtung weiter.

Aus dieser Beschreibung ist auch ersichtlich, daß sich der Finkprozeß bei genügendem Eisen- und Schwefelgehalt des Erzes, genau so wie das Pyritschmelzen und der Knudsenprozeß, fast ohne jede Wärmezufuhr von außen vollzieht. Die Wärmezufuhr muß sich naturgemäß nach der jeweiligen Zusammensetzung des Erzes richten. So besteht der unter Umständen einzublasende Brennstoff aus Kohle, Holzkohle, Öl oder Sägespänen; er muß immer die für das Einblasen nötige Feinheit besitzen, wodurch überdies die Hitze noch vermehrt wird, weil die Verbrennung rascher und vollständiger erfolgt. Natürlich kann man sämtliche Sorten von Erzen, auch Oxyde oder Karbonate, welche selbst gar keine Hitze erzeugen können, in dem neuen Ofen verarbeiten, nur müßte in diesem Falle der für die Bildung des Steines nötige

Schwefel in irgend einer Form mit aufgegeben werden, etwa als roher Kies oder in Form von Sodarückständen.

Dieses neue Verfahren läßt sich so gut wie kontinuierlich durchführen; es nützt die Hitze der Gase soweit wie irgend möglich aus, das Fortschreiten der Oxydation läßt sich fortwährend durch Probeentnahmen kontrollieren, und selbst bei staubfeinem Material erzeugt es weniger Flugstaub als andere ähnliche Prozesse. Auch läßt sich, namentlich bei Verwendung von Vorherden, eine sehr reine Schlacke erzielen. Überhaupt ermöglicht dieser Finksche Apparat eine so vollkommene Ausnutzung der Brennstoffe, wie er selten von irgend einem anderen erreicht werden wird: „das einzige Produkt des Kamines besteht in einem dünnen, weißen, von festen Bestandteilen ganz freiem Rauch."

Auch der schon in seinen Anfängen geschilderte *Konverterprozeß* hat vielfache Ausgestaltungen und Verbesserungen erfahren. Allgemein erzeugt man jetzt nach *Lange* im Schacht- oder Flammofen einen Stein mit 40 bis 50% Kupfer, der direkt im Konverter verblasen werden kann. Um die im flüssigen Steine enthaltene Hitze auszunützen und nicht erst wieder einen Kupolofen oder kleinen Flammofen zum Verflüssigen des erstarrten Steines verwenden zu müssen, transportiert man in fast allen modernen Werken den eben abgestochenen, flüssigen Stein in großen Gießpfannen, welche mittels elektrisch angetriebener Krane bewegt werden, nach den Konvertern und verbläst hier sofort auf Rohkupfer. Auch hat man die alte beschwerliche Birnenform der Konverter verlassen und verwendet meist nur noch trommelförmige Konverter, die mit Wasserkraft oder Elektrizität bewegt werden.

Ein großer Nachteil des Bessemerprozesses liegt darin, daß das Futter des Konverters direkt zur Verschlackung des im Steine enthaltenen Eisens dient, daher stark angegriffen wird und nach Möglichkeit kieselsäurereich sein muß, wodurch der Prozeß sehr verteuert wird. Nun haben zahlreiche Versuche ergeben, daß die Schlackenbildung durch Eintragung von Kieselsäure in das Metallbad zum Zwecke der Schlackenbildung nicht zum Ziele führt, weil die Temperatur nicht genügend hoch gehalten werden kann. *Brandt* hat jedoch gefunden, daß sich bei Verwendung mit Sauerstoff angereicherter Luft einesteils der Verblaseprozeß unter Bildung viel stärkerer Hitze und daher viel rascher vollzieht, andererseits die Wärmeentwicklung dann so stark ist, daß sie auch die Schlackenbildung unter Verwendung

direkt zugegebenen Quarzes gestattet. Dann braucht das Futter des Konverters nicht mehr so zusammengesetzt zu sein, daß es die Schlacke bildet oder sich daran beteiligt und es kann aus einem haltbareren und billigeren Materiale, z. B. aus Magnesit oder Dolomit hergestellt werden. Natürlich hängt die Anwendbarkeit dieses Verfahrens von der billigen Darstellung des nötigen Sauerstoffes ab. Dieser Nachteil wurde übrigens bei dem von *Pierce* und *Smith* ausgearbeiteten Konverterprozesse dadurch umgangen, daß bedeutend größere Trommeln und größere Düsenquerschnitte verwendet werden, wodurch es gelingt, auch ohne Zufuhr von Sauerstoff die Temperatur so hoch zu steigern, daß die Schlackenbildung glatt verläuft.

Auch der *elektrische Strom* wurde als Wärmequelle zur Darstellung des Kupfers auf trockenem Wege verwendet, wodurch verschiedene, mit dem gewöhnlichen Verfahren verbundene Übelstände entfallen. So ist die Einwirkung schädlicher Gase vermieden, Überhitzungen und damit verbundene Verflüchtigung der Metalle werden umgangen, der ganze Prozeß ist sauberer und kann viel besser geleitet werden. Überall dort, wo elektrische Energie genügend billiger zur Verfügung steht — und dies wird besonders in der Nähe großer Wasserkräfte der Fall sein — verdient daher dieses Verfahren die größte Beachtung.

Die *nassen Prozesse* zur Gewinnung des Kupfers beruhen im Prinzipe darauf, daß das Metall aus den Erzen in geeigneter Weise in Lösung gebracht und die Lösung gefällt wird. Verwittern schwefelhaltige Kupfererze, so wird immer wenigstens ein Teil des Kupfers in schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol übergeführt, der leicht in Wasser löslich ist. Diesem Vorgange verdanken die in vielen Gruben auftretenden „*Zementwässer*“ ihre Entstehung. Legt man Eisenabfälle in solch eine Lösung von Kupfervitriol, so spielt sich ein elektrolytischer Prozeß ab, bei dem Kupfer ausfällt und Eisen aufgelöst wird; solches Kupfer wird als „*Zementkupfer*“ bezeichnet. Ähnliche Vorgänge sucht man auf künstlichem Wege hervorzurufen und erreicht dies auf verschiedene Weise. Die nassen Prozesse kommen hauptsächlich dann in Betracht, wenn so kupferarme Erze vorliegen, daß sie die Verhüttung nicht lohnen würden. Auch werden sie zur Verarbeitung mancher Hüttenprodukte, wie gewisser Steine, dann eingeschlagen, wenn entweder ihre weitere Verarbeitung auf trockenem Wege auf Schwierigkeiten stoßen würde, oder wenn gleichzeitig auch Edelmetalle gewonnen werden sollen.

Die Überführung des Kupfers aus den Erzen in den löslichen Zustand kann auf nassem und trockenem Wege erfolgen. Im ersten Falle befeuchtet man z. B. die Erze mit roher Salzsäure, wobei sich Eisenchlorid bildet, das die Schwefelmetalle zersetzt. Rascher als diese „*Haufenchloration*“ führt der trockene Weg zum Ziele, indem man die Erze unter Zusatz von Kochsalz röstet. Schließlich werden die Erze mit Wasser oder in gewissen Fällen mit Salzlösungen, wie Eisenchlorid, unter schwefeligsaurem Natron oder kohlensaurem Ammon ausgelaugt und das Kupfer durch Eisenabfälle oder direkt durch den elektrischen Strom (Elektrokupfer) ausgefällt.

Der *Dötsch-Prozeß* spielt sich beispielsweise in den folgenden Phasen ab. Zunächst werden die Kiese mit einer Lösung von Eisenchlorid behandelt, wobei das Schwefelkupfer in Kupferchlorid unter Abscheidung von Schwefel umgesetzt wird:

$$CuS + Fe_2Cl_6 = 2\,FeCl_2 + CuCl_2 + S$$

Kupfersulfid Eisenchlorid Eisenschlorür Kupferchlorid Schwefel.

Dann wirkt das Eisenchlorid auch auf das Kupfersulfür unter Bildung von Kupferchlorür ein:

$$Cu_2S + Fe_2Cl_6 = FeCl_2 \quad Cu_2Cl_2 + S$$

Kupfersulfür Eisenchlorid Eisenchlorür Kupferchlorür Schwefel.

Die praktische Brauchbarkeit dieser Reaktionen liegt darin, daß das Eisenchlorid in Lösung vorzugsweise die Kupfersulfüre angreift, während der Eisenkies fast ganz unverändert bleibt. Statt des Eisenchlorids verwendet man auch eine Lösung von Eisenvitriol und Kochsalz, die sich zu Natriumsulfat und Eisenchlorid umsetzen. Das Kupferchlorür wird mit Eisen gefällt, die Lauge kann nach dem Durchleiten von Chlor neuerdings benutzt werden.

Das Zementkupfer ist nie vollständig rein und muß erst auf Schwenksieben oder Horden gereinigt werden, wobei man ein Produkt von 70 bis 90% Kupfergehalt erhält. Reines Zementkupfer kann mit Zuschlägen von Kalk unmittelbar im Flammofen zu Schwarzkupfer verarbeitet werden, unreinere Sorten müssen dagegen unter Zuschlag von Schwefelverbindungen zunächst zu Kupferstein verschmolzen werden.

Die größte Bedeutung haben aber in neuerer Zeit die *elektrolytischen Prozesse* zur Kupfergewinnung erlangt. So wird nach dem Verfahren von *Siemens & Halske* folgendermaßen gearbeitet: Der zerkleinerte Kupferkies wird zunächst bis zur vollständigen Oxydation des Eisens abgeröstet, worauf sich das Kupfer zum größten Teile als Halbschwefelkupfer im Röstgute vorfindet.

Dann wird das Röstgut mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd behandelt, wobei Halbschwefelkupfer, Schwefelkupfer und Kupferoxyd als Kupfersulfat in Lösung geht, während das Eisenoxydsulfat zu Eisenoxydulsulfat reduziert wird. Wird nun diese Lauge der Elektrolyse unterworfen, so wird das Kupfer an der Kathode ausgefällt, gleichzeitig geht auch das Eisenoxydulsulfat wieder in Eisenoxydsulfat über, das neuerdings in der Laugerei verwendet wird.

Für die *Raffination* des Kupfers ist ferner der *elektrolytische Prozeß* ebenfalls von der größten Bedeutung, er wird zur Reinigung von Schwarz- oder Garkupfer benützt. Zu diesem Zwecke werden abwechselnd 1 bis 2 *cm* starke Platten aus Schwarz- oder Garkupfer und dünne Platten bzw. Bleche von reinem Kupfer in einem Bade von verdünnter Schwefelsäure aufgehangen. Jede Sorte der Platten wird dann für sich und in solcher Weise mit den Polen einer Dynamomaschine verbunden, daß der elektrische Strom vom Schwarzkupfer nach dem Reinkupfer geht. Das im Schwarzkupfer enthaltene Kupfer wird dadurch gelöst und auf den reinen Kupferblechen niedergeschlagen, andere lösliche Bestandteile bleiben in Lösung, Verunreinigungen sinken zu Boden. Auf diese Weise wird nicht nur chemisch reines Kupfer gewonnen, sondern es ist auch möglich, alle, selbst in ganz geringen Mengen vorhandenen Edelmetalle, Gold und Silber vollständig zu gewinnen, während nach den besten Methoden der Röstung und Auslaugung das Silber nur bis auf etwa 0·03% gewonnen werden kann. Wird überdies der Prozeß in der richtigen Weise durchgeführt, so erhält man ein Kupfer, das direkt walzbar ist; allerdings beeinflussen mitunter geringe und nicht immer vorauszusehende Störungen die Form der Abscheidung des Kupfers, wodurch es sich nicht gleichmäßig niederschlägt und nochmals umgeschmolzen werden muß. Natürlich kann man den Kupferelektroden eine beliebige Form erteilen, auf diese Weise ist es möglich, auch Hohlkörper aus ganz reinem Kupfer auf verhältnismäßig einfache Weise herzustellen.

An Stelle der Platten aus Schwarzkupfer hat man auch den Kupferstein selbst als Anode verwendet. Die Herstellung der Anoden aus Kupferstein bedingt aber einen vorhergehenden Schmelzprozeß des gerösteten Kupfererzes und dies bildet den wesentlichsten und teuersten Teil der Kupfergewinnung auf trockenem Wege. Der Guß der Anodenplatten ist außerdem schwierig und unsicher und der elektrolytische Prozeß selbst

wird durch das Zerfallen der Anoden vor ihrer vollständigen Lösung sehr gestört.

Bei dem schon erwähnten Verfahren von *Siemens & Halske* besteht die der Elektrolyse unterworfene Flüssigkeit aus einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol, der man zur Verbesserung der Leitfähigkeit etwas freie Schwefelsäure zufügt. Diese Flüssigkeit wird im ununterbrochenen Strome dem Kathodenraume zugeführt, wobei sich ein Teil des Kupfers durch die Wirkung des elektrischen Stromes als Metall auf der Kathode niederschlägt. Dann fließt sie in den Anodenraum, um am Boden abgezogen zu werden.

Auf diesem Wege geht, wie erwähnt, das schwefelsaure Eisenoxydul durch Sauerstoffaufnahme wieder in schwefelsaures Eisenoxyd über, dieses besitzt ein höheres spezifisches Gewicht und sinkt an den Kohlenstäben oder Platten, die als Anode dienen, zu Boden. Die abfließende Flüssigkeit ist also kupferärmer geworden, sie besitzt aber nun ihrerseits die Eigenschaft, Schwefelverbindungen des Kupfers, wie auch metallisches Kupfer in Kupfervitriol überzuführen. Dabei geht das schwefelsaure Eisenoxyd wieder in Eisenvitriol über, während der gleichzeitig frei werdende Sauerstoff das Kupfer oxydiert. Diese Oxydation bzw. Auflösung des Kupfers geschieht bei manchen fein gepulverten, schwefelhaltigen Kupfererzen schon vollständig im ungerösteten Zustande bei mäßiger Erwärmung. Bei anderen Erzen muß eine mäßige Röstung des Erzpulvers der Lösung des Kupfers vorangehen.

Das Auslaugen des Erzpulvers durch die entkupferte, oxydierte Flüssigkeit geschieht in schmalen, niedrigen, aber langen Rinnen aus Holz, in denen durch zwei einander entgegenarbeitende Flügelwalzen das Erzpulver in der Lauge schwebend erhalten wird. Die aus den Fällungszellen austretende, teilweise entkupferte und gleichzeitig oxydierte Lauge wird nun ununterbrochen mit dem Erzpulver gemischt, dem Anfange der Rinne zugeführt und verläßt sie mit dem entkupferten Pulver am anderen Ende. Durch ein in der Rinne liegendes Dampfrohr wird der Lösungsprozeß nach Erfordernis durch Erwärmen gefördert. Die Trennung des ausgelaugten Erzpulvers von der Flüssigkeit erfolgt durch Absetzen oder in einer Filtervorrichtung und die kupferreiche Lösung wandert neuerdings durch den Apparat.

Wir haben es mithin hier mit einem Kreisprozesse zu tun, der sich zwischen der Elektrolyse und der Auslaugung der Erze

derart abspielt, daß die Auslaugeflüssigkeit auf elektrolytischem Wege in den Zersetzungszellen erzeugt und durch den chemischen Prozeß bei der Lösung der kupferhaltigen Teile des Erzes die ursprüngliche Zusammensetzung des Elektrolyten wieder hergestellt wird.

Über die Verwendung des Kupfers zur Herstellung zahlreicher und wichtiger Legierungen werden wir später sprechen.

8. Silber.

Das Silber kommt in der Natur sowohl gediegen, als auch vererzt vor und ist gleich dem Kupfer ein ebenfalls schon seit den ältesten Zeiten bekanntes Metall. Es zeichnet sich durch die charakteristische silberweiße Farbe aus, die es selbst beim Schmelzen an der Luft beibehält, und deshalb ist das Silber zu den edlen Metallen zu zählen. Das spezifische Gewicht des Silbers ist sehr bedeutend, es beträgt 10·49; es ist härter als Gold, aber etwas weicher als Kupfer und ist nach dem Golde das dehnbarste aller Metalle. Silber läßt sich zu den dünnsten Blättern schlagen, die, wie schon früher erwähnt, blaues Licht durchfallen lassen, und wegen seiner bedeutenden Festigkeit zu ganz dünnen Drähten ausziehen, die so fein sind, daß sie mit freiem Auge kaum wahrgenommen werden können.

Der Schmelzpunkt des Silbers liegt bei 968° und bei Weißglühhitze findet schon starke Verdampfung statt, wobei sich das Silber in einen Dampf von bläulicher Farbe verwandelt. Sehr eigentümlich ist das Verhalten des Silbers, wenn man es an der Luft schmilzt. Es absorbiert hierbei eine sehr bedeutende Menge Sauerstoff, jedoch ohne sich mit ihm chemisch zu verbinden. Beim Erstarren läßt es dann allen verschluckten Sauerstoff wieder fahren und man bezeichnet die hierbei stattfindende eigentümliche Auftreibung des Silbers, wobei sich kleine, Vulkanen ähnliche Gebilde zeigen, als „*Spratzen*“.

Das Silber ist zu weich, um für sich allein verarbeitet zu werden. Man wendet daher reines Silber nur für besondere Zwecke an, bei denen die Gegenwart eines anderen Metalles nachteilige Wirkungen äußern würde. In der Regel werden Legierungen des Silbers verwendet, und zwar besonders solche, die Kupfer enthalten. Silbergeräte und Silbermünzen sind immer aus Legierungen angefertigt, die als wesentlichsten Bestandteil neben Silber Kupfer enthalten.

Gediegenes Silber ist meist ein Begleiter von Silbererzen und findet sich in Gängen bisweilen in mächtigen Klumpen und Platten; zu Kongsberg in Schweden hat man Stücke bis zu 380 *kg* und mit 90% Silbergehalt gefunden und zu Johann-Georgenstadt sollen sogar Klumpen im Gewichte bis zu 5000 *kg* gefördert worden sein. Selbstverständlich gehören solche gewaltige Silbermassen zu den seltenen Vorkommnissen. Stücke im Gewichte von 4 bis 5 *kg* sind jedoch ziemlich häufig. In Gestalt von haar-, draht- und blechförmigen Gebilden kommt Silber ebenfalls vor.

Das gediegene Silber enthält in der Regel solche Mengen Gold, daß sich dessen Gewinnung lohnt, und manche Stücke sind sogar sehr goldreich. Außerdem enthält es häufig kleine Mengen von Kupfer, Arsen, Eisen und Quecksilber.

Ein sehr interessantes Vorkommen des Silbers ist das *Silberamalgam*, eine Legierung von Silber mit Quecksilber, der gewisse Mengen von Arsen und Antimon beigemengt sind; sein Silbergehalt schwankt zwischen 55 und 84%. Je nach dem Grade seiner Reinheit ist das Silberamalgam weiß, gelblich, stahlgrau bis schwarz und besitzt nur geringe Härte.

Silberglanz oder Glaserz ist Schwefelsilber mit ungefähr 87% Silbergehalt. Es bildet meist würfelförmige Kristalle, kommt aber auch haar-, draht- und plattenförmig vor. Dieses Mineral zeichnet sich durch große Geschmeidigkeit und Biegsamkeit aus, erdige Varietäten führen den Namen Silberschwärze. Ein anderes wichtiges, ebenfalls aus Silber und Schwefel bestehendes Silbererz ist das *Sprödglaserz* oder *Schwarzgiltigerz*. Neben anderen Körpern enthält es immer noch Antimon; der Silbergehalt beträgt in vollkommen reinem Zustande 68·5%.

Durch eine sehr schöne Färbung, sowie ebenfalls durch hohen Silbergehalt zeichnen sich die *Rotgiltigerze* aus, die eine karminrote bis koschenillerote Farbe besitzen, das lichte Rotgiltigerz führt daher auch den Namen „Rubinblende". In Gesellschaft des Silberglanzes und der Rotgiltigerze kommt häufig auch der *Polybasit* oder Eugenglanz vor, der neben 61 bis 75% Silber noch wechselnde Mengen von Kupfer, Eisen, Zink, Antimon, Arsen und Schwefel enthält.

Große Weichheit besitzt auch das aus Silber und Chlor bestehende Hornsilber, das 75% Silber enthält und mit dem Messer geschnitten werden kann. Es findet sich in solcher Menge, daß es zur Silbergewinnung verwendet wird, nur in Mexiko, Peru und Chile, seine Farbe ist perlgrau bis bläulich.

Von den aufgezählten Mineralien sind neben dem gediegenen Silber die Rotgiltig- und Schwarzgiltigerze, sowie der Silber- und Eugenglanz als Silberlieferanten die wichtigsten. Hohe Bedeutung besitzt jedoch auch eine große Zahl anderer Mineralien, die zu den Glanzen und Kiesen gehören und neben anderen Metallen so bedeutende Mengen Silber enthalten, daß es lohnend ist, dieses für sich abzuscheiden, derart, daß man dann aus einem Minerale Silber und Kupfer, Silber und Blei, Silber, Quecksilber und Kupfer usw. darstellt.

Unter den Bleierzen enthält der Bleiglanz, der, wie wir wissen, aus Schwefelblei besteht, meist 0·01 bis 0·03, in seltenen Fällen bis zu 1% Silber. Weißbleierz führt ebenfalls Silber, doch meist in so geringen Mengen, daß die Ausbringung nicht lohnt. Auch Zinkerze führen Silber, und zwar gewisse mexikanische Erze solche Mengen, daß das Silber mit Nutzen abgeschieden wird. Kupferkies, Buntkupfererz und Kupferglanz sind arm an Silber, dagegen enthalten jene Kupfererze, die man als „*Fahlerze*“ zu bezeichnen pflegt, in der Regel größere Mengen und manchmal steigt der Silbergehalt auf 30% und darüber. Auch Antimonerze, gewisse Eisenkiese, Wismut-, Arsen- und Kobalterze enthalten meistens Silber; zum Unterschiede von den eigentlichen Silbererzen werden diese als Silber-Dürrerze bezeichnet und je nach der Beschaffenheit kiesige, blendige, Fahlerz-Dürrerze usw. genannt. Ob aber solche Erze zur Abscheidung des Silbers geeignet sind, d. h. ob der Wert des gewonnenen Silbers größer ist als die Produktionskosten, muß in jedem Falle entschieden werden und es lassen sich im Hinblicke auf den sehr schwankenden Silbergehalt dieser Materialien und die große Wertverschiebung, die das Silber in den letzten Jahren erfuhr, keine bestimmten Normen hierüber aufstellen.

Die wichtigsten *Fundstätten* des Silbers sind Přibram und Joachimsthal in Böhmen, Schemnitz und Kremnitz in Ungarn, Freiberg in Sachsen, Andreasberg im Harz, ferner Falun, Sahla und Kongsberg in Schweden, dann Nevada, Sibirien usf.

Die *Gewinnung des Silbers* aus seinen Erzen erfolgt je nach der Natur derselben in verschiedener Weise, im allgemeinen lassen sich drei Arten unterscheiden. Entweder legiert man es mit Blei, indem man die Erze mit diesem Metalle oder mit Bleiglanz schmilzt und dann in der gleichen Weise verfährt wie bei der Bleiarbeit. Das silberhaltige Blei wird dann bei Luftzutritt geschmolzen, um es zu oxydieren. Oder man amalgamiert das

Silber mit Quecksilber und entfernt dieses durch Destillation. Das dritte Verfahren endlich besteht darin, daß man das Silber in ein lösliches Salz überführt und aus der Lösung in geeigneter Weise ausfällt.

Die *Gewinnung des Silbers mittels Blei* beruht darauf, daß beim Schmelzen von Silberglanz mit Blei Silber abgeschieden wird. Der Vorgang wird durch die folgenden Formeln veranschaulicht:

$$\underset{\text{Schwefelsilber}}{Ag_2S} + \underset{\text{Blei}}{Pb} = \underset{\text{Silber}}{2\,Ag} + \underset{\text{Schwefelblei und}}{PbS}$$

$$\underset{\text{Schwefelsilber}}{Ag_2S} + \underset{\text{Bleioxyd}}{2\,PbO} = \underset{\text{Silber-Bleilegierung}}{2\,AgPb} + \underset{\text{schwefelige Säure.}}{SO_2}$$

Man erhält mithin silberhaltiges Blei und einen Stein aus Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefeleisen usf. Für die Bleiarbeit werden eigentliche Silbererze, geröstete kiesige Erze, silberhaltige Kupfer- und Bleierze in geröstetem oder ungeröstetem Zustande verwendet, wobei man die zu entsilbernden Erze mit geschmolzenem Blei behandelt. Dabei gewinnt man, ebenso wie bei der Verarbeitung von silberhaltigem Bleiglanz, silberhaltiges Werkblei.

Die *Aufarbeitung* des silberhaltigen *Werkbleies* kann nun in verschiedener Weise geschehen und es lassen sich die folgenden Verfahren unterscheiden:

1. Verarbeitung auf dem Treibherde.
2. Verarbeitung nach dem *Pattinson*-Prozeß.
3. Verarbeitung nach dem *Parkes*-Prozeß.
4. Elektrolytisches Verfahren.

Die *Treibarbeit* wird im Treibherde ausgeführt. Es ist dies ein Gebläseflammofen mit offenem Herd, dessen Sohle mit Mergel ausgeschlagen ist. Der Feuerraum ist von dem eigentlichen Herde durch eine Brücke getrennt, durch Regulierung des Gebläsewindes vermag man das Feuer nach den verschiedenen Stellen des Herdes zu dirigieren, sowie auch seine Ausbreitung und Intensität zu regulieren. Das zu verarbeitende Material wird durch eine seitliche Öffnung eingetragen, durch eine andere Öffnung wird das entstehende Bleioxyd, die Bleiglätte, abgezogen. Der alte Treibherd ist mit einer an einem Krane beweglichen Haube aus Eisenblech, die mit Ton ausgeschlagen ist, verschlossen, nach jeder Operation wird sie abgenommen. Die modernen deutschen und englischen Treiböfen unterscheiden sich nur wenig von dieser Konstruktion. Abb. 22 zeigt den Längsschnitt durch einen *deutschen Treibherd.*

Zunächst schmilzt das Blei im Treibherde unter der Einwirkung des Feuers, wobei sich unter seinem oxydierenden Einflusse vorerst unreines Bleioxyd, der Abstrich, bildet. Im weiteren Verlaufe des Prozesses entsteht dann reine Bleiglätte, die zum größten Teile abfließt, zum geringsten von der porösen Auskleidung des Herdes aufgesogen wird. Die Menge des Bleies verringert sich mithin immer mehr und der noch vorhandene Anteil wird immer reicher an Silber. Ist schließlich die Operation dem Ende nahe, so überzieht sich das hinterbleibende Silber mit einer dünnen, in allen Farben des Regenbogens schillernden Haut,

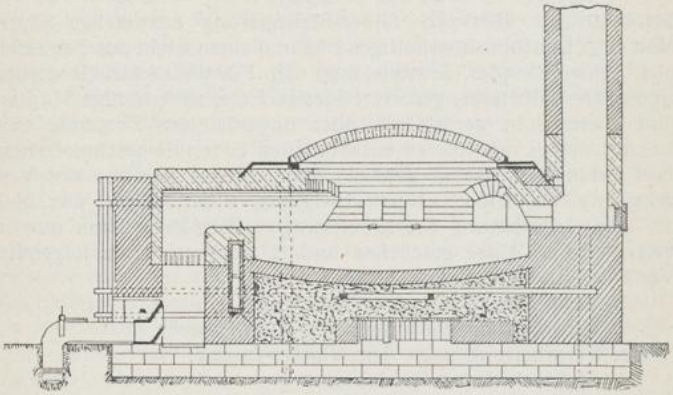


Abb. 22. Deutscher Treibherd, Längsschnitt.

welche, sobald die Oxydation vollständig beendet ist, zerreißt und die glänzende Oberfläche des geschmolzenen Silbers, den „Silberblick" erscheinen läßt. Dieses *Blicksilber* wird dann nochmals unter Luftzutritt geschmolzen, um es von allen etwa noch vorhandenen oxydierbaren Metallen zu befreien; dieser Vorgang wird als „*Feinbrennen*" bezeichnet.

Dieses Verfahren ist jedoch nur dann am Platze, wenn das zu verarbeitende Blei mehr als 0·1% Silber enthält. Im anderen Falle muß der Treibarbeit eine Anreicherung des Bleies mit Silber vorangehen, die entweder mittels des Pattinsonschen Verfahrens oder durch Schmelzen mit Zink nach dem Parkes-Prozeß erzielt wird.

Das von *Pattinson* schon im Jahre 1833 angegebene Verfahren beruht auf der Erscheinung, daß sich beim Erstarren von geschmolzenem, silberhaltigem Blei zunächst oktaederförmige Bleikristalle ausscheiden, die ärmer an Silber sind, als die Legierung selbst. Diese Kristalle werden ausgeschöpft; schmilzt man sie neuerdings und behandelt man die Schmelze in der gleichen Weise, so scheiden sich neuerdings ärmere Kristalle aus. Durch eine Reihe derartiger Trennungen ist man imstande, das Blei in einen kleinen und silberreichen Teil, das Reichblei mit 0·5 bis 1·5% Silber und einen größeren, aber sehr silberarmen Teil, das Armblei mit 0·001 bis 0·003% Silber zu trennen. Das Maximum der Anreicherung des Bleies mit Silber nach dem *Pattinson*schen Verfahren liegt etwa bei 2·5%.

Als verbesserte Modifikation des alten Pattinsonschen Verfahrens ist der von *Luce-Rozan* angegebene Vorgang anzusehen, wobei das Werkblei zunächst in kippbaren Kesseln geschmolzen und dann in Kristallisierkessel übergeführt wird. Dann wird in die Kristallisierkessel Wasserdampf eingeblasen, bis etwa zwei Drittel des Bleies kristallisiert sind, die flüssig gebliebene Blei-Silberlegierung abgelassen und der Kristallisierkessel angeheizt, um die darin befindlichen Bleikristalle zu verflüssigen. Man bringt dann neuerdings Werkblei in den Kessel und wiederholt den Vorgang solange, bis die im Kessel hinterbleibenden Kristalle genügend entsilbert sind.

Der *Parkes*-Prozeß beruht darauf, daß das Zink zum Silber eine größere Verwandtschaft besitzt, als zum Blei. Wird geschmolzenes Werkblei mit Zink gesättigt und erkalten gelassen, so scheidet sich an der Oberfläche eine schaumige Legierung von Silber und Zink, der *Zinkschaum*, ab, der ein geringeres spezifisches Gewicht und einen niederen Erstarrungspunkt als das Bleibad besitzt und mit durchlöcherten Löffeln abgeschöpft werden kann. Da jedoch auch andere Metalle, besonders Kupfer und Gold in das Zink übergehen, kann nach diesem Verfahren gleichzeitig auch eine weitere Trennung durchgeführt werden.

Die im Oberharz üblichen gußeisernen Kessel, die zur Entsilberung mittels Zink dienen, fassen 15.000 *kg* Werkblei und werden vom Boden aus angeheizt, wobei die Feuergase in Zügen um die Kessel herumgeführt werden. Den *Betrieb der Zinkentsilberung* mit gleichzeitiger besonderer Extraktion des Goldes und Silbers beschreibt *Schäfer* (Chem. Technol. der Neuzeit) folgendermaßen:

In die Entsilberungskessel, die auf der Innenseite mit Kalkmilch bestrichen sind, werden 15.000 *kg* Werkblei eingesetzt und eingeschmolzen, wozu 8 Stunden erforderlich sind. Während dieser Zeit setzen sich an der Oberfläche die sogenannten „*Schlicker*" ab, bleioxydische Produkte mit einem hohen Kupfergehalte. Nachdem man die Schlicker mit durchlöcherten Löffeln abgezogen hat, beginnt das Einrühren einer geringen Menge von aluminiumfreiem Zink zum Zwecke der Extraktion des Goldes und Kupfers, und zwar werden ein Drittel Prozent des Chargengewichtes, also 50 *kg* hinzugegeben. Das Bad wird hierbei nur mäßig erhitzt, weil das Zink während des Abkühlens erst bei ziemlich tiefer Temperatur (415°) abgeschieden wird. Vor dem Eintränken wird das Zink angewärmt, um das „Schlagen" des Bades zu verhüten. Es schwimmt auf dem Bleibade, bis es geschmolzen ist, worauf es mit Rührkellen eingerührt wird.

Nach dem Einrühren des Zinks wird das Feuer gelöscht und das Bad sich selbst überlassen. Der sich zuerst an den Wandungen bildende Schaum wird fortwährend abgeschöpft, bis die Oberfläche des Bades blank ist, nicht aber bis zum „Einfrieren" der Charge. Dann wird der Kessel schnell auf Rotglut erhitzt, zugedeckt, um die Oxydation des Bleies zu verhindern und der Restabhub von der vorangegangenen Entsilberung zugegeben. Hierzu sind beträchtlich höhere Temperaturen erforderlich.

Nun folgt das Einrühren von aluminiumhaltigem Zink, und zwar in der Menge von 1·2% der Charge. Diese großen Zinkmengen vermag das Bad nicht zu lösen, weshalb sie sich teilweise wieder ausscheiden, wobei die ersten 300 bis 400 *kg* „Rahm" besonders silberreich sind. Dieser wird abgeschöpft, auf gußeiserne Platten geworfen und fein zerteilt. Man muß darauf achten, daß beim Abziehen des Rahmes das Feuer kräftig geht, weil sich sonst der Hauptabhub mit ausscheidet, also ein Produkt entsteht, dessen Silbergehalt prozentisch niedriger ist.

Erst nach dem Abschöpfen des Rahmes wird das Feuer gelöscht und das Bad sich selbst überlassen. Der sich während der ersten Stunden abscheidende Zinkschaum, der Hauptabhub, wird für sich verarbeitet. Man setzt das Abschöpfen bis zum Einfrieren der Charge fort und erhält so den Restabhub, der wegen seines geringen Silbergehaltes der folgenden Zinkentsilberungsoperation, wie schon erwähnt, zugesetzt wird. Der Kessel wird dann wieder stark erhitzt und eine Probe genommen, deren Silbergehalt festgestellt wird. Überschreitet dieser das

Maximum von 0·0006%, so wird ein weiterer Zinkzusatz nötig, und zwar gibt man für je 0·0002% Silber einen Zinkzuschlag von 5 *kg*, doch tritt dieser Fall selten ein. Die Dauer einer Entsilberung beträgt im allgemeinen 22 Stunden. Werden Gold und Silber nicht besonders extrahiert, so vereinfacht sich die Operation.

Die *Verarbeitung* des aus einer Legierung von Blei, Silber und Zink bestehenden *Zinkschaumes* geschieht am besten derart, daß man aus dem Zinkschaum das Reichblei erzeugt, das sich seines hohen Silbergehaltes wegen für den Treibprozeß eignet. Das *Flach*sche Verfahren besteht im Verschmelzen des Zinkschaumes in Schachtöfen, wobei das Zink in die mit aufgegebene, hoch eisenhaltige Schlacke geführt wird. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die erhaltenen Steine und Schlacken nach Möglichkeit silberarm sind, weshalb zweckmäßig bleihaltige Vorschläge gegeben werden, wenn man von der vorangehenden vollständigen Aussaigerung des Bleies aus dem Zinkschaum abgesehen hat.

Die Entsilberung von Werkblei durch Elektrizität hat allem Anscheine nach bis jetzt noch keine befriedigende Ausgestaltung erfahren.

Der *Amalgamationsprozeß* oder die Gewinnung des Silbers durch Quecksilber beruht darauf, daß Silber und Quecksilber sehr leicht eine Legierung, ein „Amalgam" bilden, das dann durch Destillation, wobei das Quecksilber verflüchtigt und wieder aufgefangen wird, zerlegt werden kann. Der Amalgamationsprozeß wird bei sehr silberarmen Erzen, auch bei silberhaltigem Kupferstein u. dgl. angewendet, besitzt jedoch mehr lokale Bedeutung.

Das Verfahren, wie es z. B. früher in Freiberg angewendet wurde, bestand in folgendem: Man setzte den zu amalgamierenden Erzen etwa 10% Kochsalz zu und röstete das Gemenge, um Arsen und Antimon zu verflüchtigen. Gleichzeitig fand eine Umsetzung zwischen dem Kochsalz und dem geröstetem Schwefelkiese statt, wobei schwefelsaures Natrium, Eisenchlorid und schwefelige Säure sich bildeten. Ferner entstand Kupfersulfat und Ferrisulfat, die das noch unverändert vorhandene Schwefelsilber zu Silbersulfat oxydieren, wobei sie selbst zu Oxydulsalzen reduziert wurden. Das Silbersulfat setzte sich dann mit dem Chlornatrium zu unlöslichem Chlorsilber und Natriumsulfat um, auch die anderen Metalle wurden in Chloride übergeführt. Dann wurde die Masse gemahlen und in die Amalgamierfässer gebracht,

in denen sie mit Wasser, Eisenstückchen und Quecksilber gemengt, 16 bis 18 Stunden lang herumgedreht und gründlich gemischt wurde.

Durch die Gegenwart des Eisens werden die Metalle als solche ausgeschieden und verbinden sich mit dem Quecksilber zu Amalgam, das sich im unteren Teile der Fässer ansammelt. Zur Trennung des Amalgames von dem im Überschusse zugesetzten Quecksilber wurde es in einem Sacke abgepreßt, wobei ein festes Amalgam hinterblieb, das etwa 11% Silber und 3 bis 4% Kupfer enthält. Durch Destillation wurde dann das Amalgam zerlegt, wobei kupferhaltiges Silber („Tellersilber") hinterbleibt.

In Mexiko, Chile und Peru wird folgendermaßen gearbeitet: Die Erze enthalten neben metallischem Silber auch Schwefelsilber, Chlorsilber nebst viel Gangart, und diese kann, da es in jenen Gegenden an fließendem Wasser mangelt, nicht durch Schlämmen entfernt werden. Man geht daher in der Weise vor, daß man die Erze vollkommen vermahlt und sie dann mit Wasser in einen feinen Schlamm verwandelt. Dieser wird in einen mit Steinfliesen ausgelegten Hof gebracht, mit 3 bis 5% Salz gemischt und durch Maultiere zertreten gelassen. Des anderen Tages wird dann der „*Magistral*" zugefügt, es ist dies ein durch Rösten von Kupferkies erhaltenes unreines Kupfersulfat, dann wird Quecksilber zugegeben und durch Maultiere abermals die innige Mischung bewirkt; die ganze Operation der eigentlichen Amalgamierung dauert je nach den Umständen 15 bis 45 Tage. Schließlich befreit man durch Schlämmen mit Wasser das entstandene Silberamalgam von der Gangart, preßt das überschüssige Quecksilber ab und unterwirft es der Destillation, wobei poröses Silber hinterbleibt, welches umgeschmolzen und in Stangen gegossen wird.

Die chemischen Vorgänge, die sich bei der Amalgamation abspielen, sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Jedenfalls entsteht zunächst durch Einwirkung des Kochsalzes auf das Kupfersulfat Kupferchlorid, und dieses wandelt das Schwefelsilber in Chlorsilber um. Indem dabei das Kupferchlorid Chlor an das Silber abgibt, geht es selbst in Kupferchlorür über, dieses löst sich in der Kochsalzlösung und vermag dann eine weitere Menge Schwefelsilber in Chlorsilber überzuführen, wobei schließlich Schwefelkupfer entsteht. Wirkt dann weiter Quecksilber auf das Chlorsilber ein, so wird dieses zu Metall reduziert, das sich im Quecksilber löst, ein Teil des Quecksilbers nimmt

aber das ursprünglich mit dem Silber verbundene Chlor auf und geht hierdurch in Quecksilberchlorür, in unlösliches Kalomel über. Der in Kalomel verwandelte Teil des Quecksilbers ist für die weitere Silbergewinnung verloren, weshalb das Verfahren ziemlich kostspielig ist. Diese Vorgänge lassen sich nach *Fernandez* durch die folgenden Gleichungen veranschaulichen:

$$2\,NaCl + CuSO_4 = Na_2SO_4 + CuCl_2$$

Kochsalz Kupfersulfat Natriumsulfat Kupferchlorür

$$CuCl_2 + 2\,Ag_2S = 2\,Ag_2Cl + CuS + S$$

Kupferchlorür Schwefelsilber Silberchlorür Kupfersulfid Schwefel

$$Ag_2Cl + Hg = 2\,Hg + HgCl$$

Silberchlorür Quecksilber Silber Quecksilberchlorür.

Das alte Amalgamationsverfahren eignet sich nur für reichere Erze, besonders seit dem allgemeinen Sinken des Silberpreises. Einen Fortschritt bedeutet der *Kröhnke*-Prozeß, wobei zur Amalgamierung Zink- und Bleiamalgame verwendet werden. Die Amalgamation erfolgt in Rollfässern, die mit den folgenden Reagentien nacheinander beschickt werden: Kochende Salzlösung, Zinkamalgam, dann Kupferchlorürlauge, dann erst wird der Erzschlamm eingetragen, worauf die Fässer 4 bis 5 Stunden hindurch bewegt werden. Schließlich wird der Erzschlamm in Waschbottichen abgespült und das Amalgam gesammelt und weiter verarbeitet. Zur Destillation des Amalgames dient der in Abb. 23 abgebildete Kröhnkeofen.

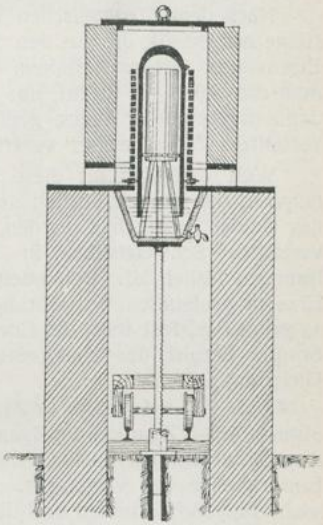


Abb. 23. Kröhnke-Ofen zur Destillation des Amalgams.

Dort, wo das Silber nicht ausschließlich durch die Treibarbeit gewonnen wird, sind jetzt allgemein die *hydrometallurgischen Prozesse* in Anwendung. Sie bestehen darin, daß das Silber in geeigneter Weise in ein lösliches Salz übergeführt, dieses gelöst und schließlich gefällt wird. Hauptsächlich werden arme

Erze nach diesen Verfahren verarbeitet, weil sie nicht nur sehr billig sind, sondern auch den größten Teil des Silbers zu gewinnen gestatten.

Das älteste derartige Verfahren wurde von *Augustin* angegeben, es besteht darin, daß die Erze zunächst allein, dann aber unter Zugabe von Kochsalz geröstet werden, wodurch man das Silber in Chlorsilber überführt. Die Röstmasse wird dann in geeigneten Vorrichtungen mit Kochsalzlösung behandelt, wobei das Chlorsilber als Doppelsalz $Ag\,Cl\,.\,Na\,Cl$ gelöst wird. Läßt man diese Lösung über Kupferspäne fließen, so wird das Silber als feines Pulver gefällt, dieses wird mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, um alle fremden Metalle zu entfernen, getrocknet und im Flammofen zusammengeschmolzen.

Nach dem *Ziervogel*schen Vorgange werden zunächst Kupfersteine hergestellt, die aus den Schwefelverbindungen des Kupfers, Eisens und Silbers bestehen. Werden diese geröstet, so erhält man das Silber als Sulfat, das wasserlöslich ist. Die Lösung wird dann in geeigneter Weise gefällt und der Niederschlag von fein verteiltem Silber weiter verarbeitet.

Weit wichtiger als diese Verfahren ist jedoch die *Zyanidlaugerei*, die wir ausführlich noch bei Erörterung der Gewinnung des Goldes besprechen werden. Sie beruht darauf, daß sehr fein verteiltes Schwefelsilber in Zyankalium- bzw. Zyannatriumlösungen löslich ist. Behandelt man mithin die fein gemahlenen Erze in geeigneten Vorrichtungen mit einer Zyannatriumlösung, so gelingt es, fast 98% des Edelmetallgehaltes auszuziehen. Nach *Schäfer* beruht der chemische Vorgang der Laugerei auf der Gleichung:

$$Ag_2\,S \;+\; 4\,K\,CN \;=\; 2\,(Ag\,CN + K\,CN) \;+\; K_2\,S$$

Silbersulfid + Zyankalium Zyankalium-Zyansilber Schwefelkalium. Das Zyankalium-Zyansilber und Schwefelkalium sind mithin die Endprodukte des Vorganges. Da sich aus dem Schwefelkalium leicht Polysulfide bilden und diese zersetzend auf das Zyankalium einwirken, wobei Schwefelzyanverbindungen (Rhodanide) entstehen, fügt man auch geringe Mengen von essigsaurem Blei hinzu.

Zur Zerlegung des Doppelsalzes Zyankalium-Zyansilber unter Abscheidung von metallischem Silber benützt man entweder Zinkspäne oder den elektrischen Strom.

Große Silbermengen werden in neuerer Zeit auch auf *elektrolytischem Wege* gewonnen, und zwar aus dem Schwarzkupfer.

Dieser Prozeß bietet nicht nur den Vorteil, daß alles mit Kupfer legierte Silber und Gold gewonnen wird, sondern man erhält gleichzeitig auch sehr reines Kupfer. Man erreicht dies in der gleichen Weise, wie die Abscheidung des reinen Kupfers auf elektrolytischem Wege, die wir schon erörterten. Hängt man nämlich abwechselnd Platten von Schwarzkupfer und von reinem Kupfer in ein angesäuertes Bad von Kupfervitriol und läßt man den elektrischen Strom in der Richtung vom Schwarzkupfer zum reinen Kupfer gehen, so schlägt sich auf diesem reines Kupfer nieder, während das Silber und Gold teils an der Anode, dem Schwarzkupfer, als loses Pulver hängen bleibt, teils zu Boden fällt. Dieses vorwiegend aus Silber bestehende Pulver ist in der Regel so goldhaltig, daß auch die Gewinnung des Goldes lohnend ist, man unterwirft es dann der *Affination*, wobei Silber und Gold getrennt werden.

Da das durch Bleiarbeit, Amalgamation oder Fällung gewonnene Silber stets noch andere Metalle enthält, muß es noch weiter gereinigt werden, man bezeichnet diese Arbeit als „*Feinbrennen*". Enthält das Silber nur noch Blei, so wird das Feinbrennen durch Treibarbeit erzielt. Im anderen Falle setzt man ihm zunächst Blei zu, worauf man die Oxydation, wobei auch die anderen Verunreinigungen entfernt werden, durchführt.

Die *Produktion von Rohsilber*, ausgedrückt in metrischen Tonnen Reinmetall, die Silberpreise in Pence pro Unze und der Wert der Produktion in 1000 Mark, nach den statistischen Zusammenstellungen der Metallgesellschaft A.-G. und der Berg- und Metallbank zu Frankfurt a. M. betrugen in den Jahren 1900 bis 1908:

Jahr	Produktion in Tonnen	Preis pro Unze	Wert in 1000 Mk.
1900	5612	$30^1/_2$	467.900
1902	5782	26	410.900
1904	5503	$28^1/_2$	428.700
1905	5624	30	461.200
1906	5650	$33^1/_3$	514.700
1907	6113	$32^3/_5$	544.700
1908	6603	$26^1/_3$	475.200

Obwohl sich von 1900 bis 1908 die Produktion um fast 1000 Tonnen steigerte, betrug der Wert der Produktion 1908 doch nur um 7·3 Millionen Mark mehr als 1900 — eine Folge des Sinkens des Silberpreises.

9. Quecksilber.

Da sich das Quecksilber an manchen Fundstätten im gediegenen Zustande vorfindet, ist es auch schon seit längerer Zeit bekannt. Vermöge seiner besonderen Eigenschaften mußte es gleichzeitig auch die besondere Aufmerksamkeit erwecken, es ist nämlich bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und unter allen Metallen jenes, das den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt, er liegt bei — 39° C.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet das Quecksilber eine Flüssigkeit, die unter allen bekannten flüssigen Körpern das höchste spezifische Gewicht besitzt, es beträgt 13·596. Der Siedepunkt des Quecksilbers liegt ebenfalls niedriger als jener der anderen Metalle, es siedet bei 350°, und selbst bei gewöhnlicher Temperatur ist die Flüchtigkeit des Quecksilbers so bedeutend, daß sie durch die Wage nachgewiesen werden kann. Im Hinblicke auf sein Verhalten an der Luft steht das Quecksilber etwa in der Mitte zwischen jenen Metallen, die sich leicht mit Sauerstoff verbinden und jenen, die keine besondere Verwandtschaft zu diesem Körper besitzen.

Wenn man Quecksilber längere Zeit hindurch auf eine Temperatur erhitzt, die seinem Siedepunkte ziemlich nahe liegt (300°), so verwandelt es sich allmählich in ein scharlachrotes Pulver, in Quecksilberoxyd. Erhitzt man dieses Oxyd wieder stärker, so zerfällt es in Sauerstoff und Quecksilber. Da sich das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Sauerstoff verbindet und selbst an feuchter Luft seinen Metallglanz beibehält, rechnet man es gewöhnlich zu den edlen Metallen.

Gegen die meisten anderen Metalle verhält sich das Quecksilber so wie die anderen Metalle, wenn sie geschmolzen sind: es löst sie auf und die Lösung zeigt dann andere Eigenschaften. Man bezeichnet die Legierungen des Quecksilbers als „*Amalgame*". Die Amalgame sind entweder flüssig und der Grad der Flüssigkeit hängt von den Mengen der Metalle ab, die im Quecksilber gelöst wurden, teils sind sie auch feste Körper, die deutlich kristallisieren und mitunter einen hohen Härtegrad erreichen.

Die Amalgame finden in der Industrie die weitgehendste Anwendung. Man benützt das Quecksilber entweder bloß als ein zeitweiliges Lösungsmittel für gewisse Metalle, wie dies z. B. bei der Feuervergoldung und -Versilberung geschieht, oder man

verwendet die kristallinischen Legierungen selbst, so z. B. in der Zahnheilkunde und früher ganz allgemein zum Belegen der Spiegel.

Das Quecksilber kommt, wie erwähnt, zwar auch gediegen vor, doch spielt die Gewinnung aus seinen Erzen die Hauptrolle. Das wichtigste Erz ist der *Zinnober*, der aus Schwefelquecksilber besteht. Er wird in größeren Mengen zu Almaden und Almadenjas in Spanien, zu Idria in Krain, dann auch zu Kremnitz und Schemnitz, in Siebenbürgen und im Ural gefördert. Örtlich hat auch das *Quecksilberlebererz* Bedeutung, das ein unreiner, mit vielen tonigen und auch bituminösen Beimengungen verunreinigter Zinnober ist.

Der Metallgehalt der Quecksilbererze überschreitet nur selten 15%, bewegt sich sogar in der Regel unter 10%. Doch ist auch die Verarbeitung wesentlich ärmerer Erze noch durchaus lohnend, so werden in Kalifornien Erze verarbeitet, die nur 0·5% Quecksilber enthalten, und in Idria beträgt der Quecksilbergehalt der Erze 0·3 bis 3%. Die Erze werden zunächst durch Aufbereitung sortiert und konzentriert, nach *Pilz* unterscheidet man in Idria die folgenden Sorten:

Stahlerz, maximaler Gehalt an Quecksilber	76%
Lebererz	65%
Ziegelerz	50%
Korallenerz	4%

Auch manche *Fahlerze* enthalten Quecksilber, doch nur in sehr geringen Mengen, wenn auch Varietäten vorkommen, die bis zu 20% enthalten. Das Quecksilber wird dann als Nebenprodukt bei der Verarbeitung auf Kupfer und Silber gewonnen.

Die *Verarbeitung* der *Quecksilbererze* umfaßt drei Stadien, und zwar:

1. Das Rösten und die Destillation.
2. Die Kondensation der Quecksilberdämpfe.
3. Die weitere Verarbeitung und Reinigung des Kondensates.

Die *Destillation der Quecksilbererze* beruht auf der Tatsache, daß der Zinnober schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur (400°) in Quecksilber und Schwefel zerfällt, der in Form von schwefeliger Säure entweicht:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

Quecksilbersulfid Sauerstoff Quecksilber schwefelige Säure.

Manche Erze zerfallen jedoch nicht so glatt und dann muß zu Zuschlägen gegriffen werden, die den Schwefel zu binden vermögen. Als solche verwendet man Eisen (Hammerschlag) oder

Kalk. Unter Verwendung von Eisen entsteht Schwefeleisen und der Vorgang spielt sich folgendermaßen ab:

$$\underset{\text{Quecksilbersulfid}}{HgS} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Eisensulfid.}}{FeS}$$

Wird Kalk als Zuschlag benützt, so bildet sich Schwefelkalzium und schwefelsaurer Kalk (Gips):

$$\underset{\text{Quecksilbersulfid}}{4\,HgS} + \underset{\text{Kalk}}{4\,CaO} = \underset{\text{Quecksilber}}{4\,Hg} + \underset{\text{Schwefelkalzium}}{3\,CaS} + \underset{\text{schwefelsaures Kalizium.}}{CaSO_4}$$

Je nachdem nun bloß das Rösten und die Destillation des Zinnobers oder die Zerlegung durch Zuschläge, wie Eisen oder Kalk, vorgenommen wird, werden Gefäß-, Schacht- oder Flammöfen oder bloß Gefäßöfen verwendet. Die Röstprozesse ohne Zuschläge besitzen den Vorteil, daß die Produktion vergrößert und mit Brennmaterial gespart werden kann, doch sind hier Quecksilberverluste durch Entweichen unkondensierter Teile, die mit der schwefeligen Säure in die Kondensationsvorrichtungen gelangen, nicht zu vermeiden.

Ein Beispiel für die Zusammensetzung der zu Idria geförderten Erze geben die folgenden Analysen nach *Janda:*

	Reicher Erzgries	Armer Erzgries	Arme Erzgröbe
Quecksilbersulfid . .	6·74	0·95	0·38
Eisensulfid	9·49	11·64	4·45
Eisenkarbonat . . .	2·52	6·66	4·76
Kalziumkarbonat .	26·18	27·13	34·86
Magnesiumkarbonat.	16·69	10·24	24·92
Kalziumsulfat . . .	1·05	2·93	0·79
Magnesiumsulfat . .	0·44	0·74	0·32
Kalziumphosphat .	0·75	0·41	0·32
Tonerde	2·60	4·80	3·53
Kieselsäure	30·04	31·77	23·82
Bitumen	0·97	0·70	0·68
Organische Substanz und Wasser . . .	2·53	2·03	1·17

Unter den Schachtöfen hat sich der *Novaksche Schachtröstofen* (Abb. 24) am besten bewährt. Er ist 9·5 *m* hoch und besitzt einen mittleren Durchmesser von 2·5 *m*, nach unten verjüngt er sich etwas. Er faßt allgemein 28.000 *kg* Erz und besitzt nach *Schäfer* und *Weiskopf* die folgende Einrichtung: Groberz und

Holzkohle werden in abwechselnden Lagen aufgegeben. *b* ist ein Verteilungskegel mit Öffnungen zur Zuführung erwärmter Luft, *c* ist der mit einem Deckel versehene Chargierkegel, *a* sind die Ausziehkanäle. Das Durchsetzquantum beträgt für einen Ofen innerhalb 24 Stunden 12 bis 14.000 *kg* Erz, der Verbrauch an Holzkohlen beträgt 1·5 m^3. Gezogen wird in einer Achtstundenschicht dreimal.

Vielfach werden auch die *Schüttröstöfen* verwendet, die nach *Harpf* aus einem feuerfest gemauerten Schachte bestehen, der mit Schamottekörpern derart ausgesetzt ist, daß das oben aufgegebene grießförmige Erz auf diesen Körpern während des Abröstens ruht und, sobald eine Portion abgeröstet ist und unten herausgezogen wird, von den oberen Etagen des Ofens kaskadenartig herabrieselt, um dann wieder, in veränderter Lage, auf weiter unten befindlichen Schamottekörpern liegen zu bleiben.

Während bei diesen Öfen das Röstgut und Kohle gleichzeitig aufgegeben werden, wird bei dem in Oregon, Amerika häufig verwendeten *Dennis*ofen aus Holz bereitetes

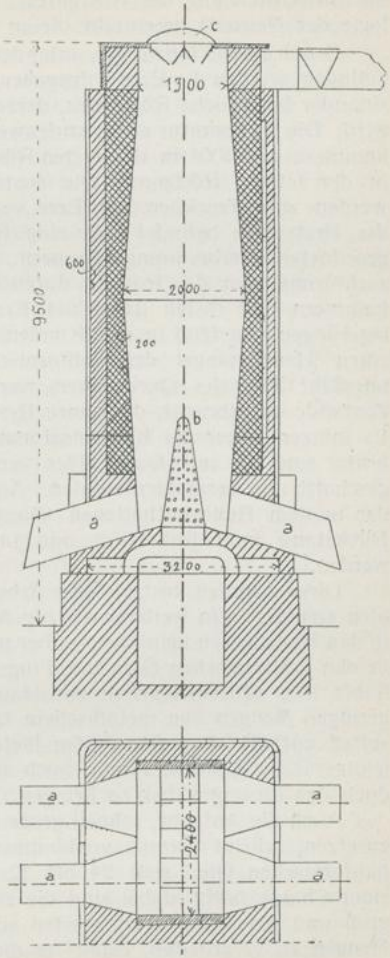


Abb. 24. Schacht-Röstofen nach Novak, Längsschnitt und Grundriß.

Generatorgas zur Feuerung benützt. Seine Anwendung beschleunigt die Entschwefelung des Röstgutes. *Schäfer* (Chemische Technologie der Neuzeit) beschreibt diesen Ofen folgendermaßen:

Durch einen Fülltrichter, unter dem sich zwei Trockenkammern befinden, werden die Erze aufgegeben. Sie gelangen in vier untereinander befindliche Röstzonen, deren Temperatur genau geregelt wird. Die Temperatur steigt stufenweise von 200° in den Trockenkammern auf 300° in der ersten Röstzone, bis auf 750 bis 875° in der letzten Röstzone. Die austretenden, sehr heißen Gase werden zum Trocknen der Erze verwendet. Zu beiden Seiten des Erzturmes befindet sich eine Reihe von übereinander angeordneten Verbrennungskammern. Die Gase streichen zickzackförmig über das Röstgut durch die einzelnen Verbrennungskammern und rösten dabei das Erz. Es werden dadurch Ablagerungen von Ruß in den Kondensatoren vermieden, die sonst einen Hauptmangel der kalifornischen Öfen darstellen. Nur ungefähr 30% des Quecksilbers werden in den Öfen in reinem Zustande ausgebracht, der ganze Rest ist in dem Ruß enthalten. Es müssen daher die Kondensatoren geöffnet, die Wände abgekratzt und die mit Quecksilber versetzten Rußmengen herausgeschafft und vermahlen werden. Auf diesem Wege werden 80% der in dem Ruße enthaltenen Quecksilbermenge erhalten. Der Rückstand muß brikettiert und in den Ofen zurückgebracht werden.

Diese ziemlich kostspieligen Arbeiten werden in dem *Dennis*ofen erspart. Ein weiterer Vorzug des Ofens besteht darin, daß in den Rauchgasen kein Quecksilber mit fortgeführt wird, während in den kalifornischen Öfen der Flugstaub in den Staubkammern 8 bis 15% Quecksilber, in der Hauptsache rohes Sulfid neben geringen Mengen von metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfat, enthält. Der *Dennis*ofen bietet auch die Möglichkeit, die leidige Rauchgasfrage, wenn auch nicht endgültig zu lösen, so doch der Lösung näher zu bringen.

Auch die Aufgabe, schnell große Mengen Zinnobererze durchzusetzen, scheint *Dennis* vollkommen gelöst zu haben. In den kalifornischen Öfen sind 24 bis 52 Stunden zur Durchsetzung einer Charge nötig, dabei sind die einzelnen Chargen nur mäßig groß und die Installierungskosten sehr bedeutend. Um größere Mengen zu verarbeiten, bedarf es daher mehrerer Öfen, und, da jeder seine eigene Bedienungsmannschaft erfordert, erhöhen sich die Kosten des Betriebes gleich bedeutend. Beim *Dennis*ofen

ist dagegen die Arbeitszeit bis auf 4 Stunden eingeschränkworden. In dieser außerordentlich kurzen Zeit wird ein vollständiges Rösten des Gutes und vollkommene Verdampfung det darin enthaltenen Quecksilbers erzielt. Die tägliche Leistungss fähigkeit eines Dennisofens, dessen Erzturm einen Inhalt von 85·6 m^3 besitzt, beträgt 240.000 *kg*. Zur *Verdichtung* der aus den Öfen kommenden Quecksilberdämpfe wurden früher ganz allgemein die sogenannten „*Aludeln*" verwendet. Dies sind birnenförmige, langgezogene, beiderseits offene Gefäße aus Ton, die durch Ineinanderfügen zu „Aludelschnüren" vereinigt wurden; die Fugen dichtete man mit Lehm. Dann ging man zu röhrenförmigen Kühlvorrichtungen über, die zunächst aus Gußeisen verfertigt wurden. Weit besser bewährten sich jedoch Kondensatoren aus glasiertem Steinzeug, die vor den eisernen Kondensatoren auch den Vorzug besitzen, gegen Säuredämpfe unempfindlich zu sein. Das Kondensationsprodukt, die „*Stupp*", haftet an ihren glatten Flächen nur wenig, sammelt sich im tiefsten Teile der Kondensatoren an und kann von den Wänden leicht mittels eines Wasserstrahles abgespült werden.

Die aus dem Ofen austretenden Röstprodukte treten in die *Kondensationsvorrichtung* ein und werden hier infolge der Temperaturerniedrigung verdichtet. Diese Periode der Quecksilbergewinnung bietet jedoch die größten Schwierigkeiten des ganzen Prozesses, weil die Quecksilberdämpfe durch Luft und andere Gase ungemein verdünnt sind und sich mit ihnen auch feste Produkte, wie Asche, Flugstaub, Quecksilbersalze und vor allen Dingen teerige Substanzen und organische Destillationsprodukte, die aus dem Bitumengehalt der Quecksilbererze stammen, niederschlagen und die Abscheidung von reinem Quecksilber erschweren. (*Schäfer.*)

Von den Kondensatoren gelangen die Gase erst durch hölzerne, dann durch lange, gemauerte Flugstaubkammern zu einem Ventilator, der die vereinigten Abgase aller Öfen einer Hütte ansaugt und der Zentralesse zuführen. Früher waren die durch Verflüchtigung der Quecksilberdämpfe auftretenden Verluste sehr bedeutend und betrugen nach *Pilz* oft sogar 50%. Durch Verbesserung der Öfen und vor allem der Kondensatoren wurden sie jedoch wesentlich vermindert; heute kann man annehmen, daß nur etwa 0·08% der Gesamtproduktion unverdichtet bleibt.

Die „*Stupp*", wie das Kondensationsprodukt, neben dem sich auch reines Quecksilber vorfindet, genannt wird, ist ein

dunkel gefärbter Schlamm, der neben fein verteiltem Quecksilber auch Quecksilbersalze, Teerstoffe, Asche und Flugstaub enthält.

Die Zusammensetzung dieser Masse veranschaulichen die folgenden, zu Idria erhobenen Zahlen, dazu sei bemerkt, daß außerdem auch geringe Mengen Alkalien, sowie Feuchtigkeit in der Stupp enthalten zu sein pflegen.

Metallisches Quecksilber	65·04%	mit	65·04%	Quecksilber
Schwefelquecksilber	6·97%	„	6·00%	„
Basisch-schwefelsaures Quecksilber	0·20%	„	0·16%	„
Schwefeligsaures Quecksilber. . .	0·12%	„	0·08%	„
Quecksilberchlorid	0·08%	„	0·06%	„
Quecksilberchlorür	0·05%	„	0·04%	„
Eisenoxyd und Tonerde	1·11%			
Einfach Schwefeleisen	0·94%			
Kalk	9·57%			
Magnesia	0·40%			
Schwefeltrioxyd	9·10%			
Ammoniak	0·21%			
Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoff	2·19%			
Ruß	1·98%			
Kieselsäure	1·20%			

Aus der Stupp wird das Quecksilber durch Auspressen mit einer Krücke, eventuell unter Zusatz von Kalk oder Asche gewonnen. Zweckmäßiger ist jedoch das Auspressen in der von *Exeli* konstruierten *Stuppmühle* oder *Stuppresse*, die nach *Schäfer* (Dammer, Chem. Techn. der Neuzeit) die folgende Einrichtung besitzt.

Die Stuppresse besteht aus einer eisernen Trommel, den beweglichen und den feststehenden Messern. Wird die Trommel in Umdrehung versetzt, so wird die Stupp zwischen die Messer gedrückt und ausgepreßt. Das Quecksilber fließt in seitlich unter dem Fußboden liegende zylindrische Gefäße. Es muß besonders darauf geachtet werden, daß sich das ausfließende Quecksilber nicht wieder mit der Stupp zu einer salbenartigen Masse vereinigt. In Idria setzt man der Stupp, bevor sie in die Presse gebracht wird, gebrannten Kalk zu, um die vorhandene Feuchtigkeit des Schlammes zu binden, bzw. die Verseifung der harzigen und teerigen Verbindungen durchzuführen und dadurch

das Ausquicken des Quecksilbers zu befördern und die sauer reagierenden Kondensationsprodukte zu neutralisieren. In dieser Form gelangt das Material in die Stuppmühle. Die noch 3 bis 25, durchschnittlich 18% Metall enthaltenden Stuppreßlinge wandern wieder in die Öfen zur nochmaligen Destillation zurück.

Das Quecksilber ist meist schon sehr rein, man preßt es noch durch Leder oder benützt den von *Weiskopf* eingeführten Apparat (Fig. 25), der als Reiniger und Fülltrichter dient.

Wenn reines Quecksilber ausgehoben werden soll, wird der Trichter *a* verschlossen unter die Oberfläche des Quecksilbers gedrückt, wobei der Verschluß durch Festdrücken des gut eingeschliffenen Ventilchens *b* mittels der Führungsstange *c* leicht bewirkt wird. Durch den Druck des Quecksilbers wird das Ventilchen in die Höhe gedrückt und das Quecksilber tritt aus dem Inneren des Bades staubfrei und rein von unten in den Trichter *a* ein. Durch das Gewicht des im Trichter befindlichen Quecksilbers wird das Ventilchen *b* beim Herausheben wieder selbsttätig geschlossen, das Metall wird dann sofort in die bereitstehenden Flaschen aus Gußeisen, Schmiedeeisen oder Mannesmannröhren gefüllt oder auch in Beuteln aus Schafleder in kleinen Holzfäßchen versendet.

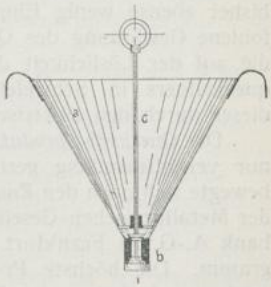


Abb. 25. Trichter zum Reinigen und Einfüllen von Quecksilber.

Nach *Schnabel* beträgt in Idria der Anteil der Apparate an der Menge des erzeugten Quecksilbers:

Quecksilber, unmittelbar aus den Kondensatoren	20%
„ durch Pressen der Stupp erhalten .	56%
„ durch Brennen der Stupprückstände	15%
Quecksilberverlust etwa	9%
	100%

An Versuchen, die immer in verlustreicher und auch in sanitärer Hinsicht trotz aller Vorsichtsmaßregeln durchaus nicht einwandfreie Destillation des Quecksilbers durch *nasse Verfahren* zu ersetzen, hat es nicht gefehlt, doch hat bisher keines festen Fuß zu fassen vermocht. Die nassen Verfahren beruhen auf dem dem Silber in mancher Hinsicht ähnlichen chemischen Verhalten

des Quecksilbers und auf der Extraktion des Quecksilbersulfides aus den Erzen durch geeignete Lösungsmittel, wie Kupferchlorid, Schwefelalkalien usf.

Sieveking empfahl, das Erz zunächst sehr fein zu pulvern und mit Wasser in einen Schlamm zu verwandeln, der dann mit Kupferchlorür bei Anwesenheit einer Kupfer-Zinklegierung extrahiert wird. Es findet dann die folgende Umsetzung statt:

$$\underset{\text{Quecksilbersulfid}}{HgS} + \underset{\text{Kupfersubchlorür}}{Cu_2Cl_2} = \underset{\text{Kupferchlorür}}{CuCl_2} + \underset{\text{Kupfersulfid}}{CuS} + \underset{\text{Quecksilber.}}{Hg}$$

Der Legierung fällt hier die Aufgabe zu, das Quecksilber aus der Lösung gleich als Metall auszufällen, doch hat dieses Verfahren bisher ebenso wenig Eingang gefunden, wie die ebenfalls empfohlene Gewinnung des Quecksilbers auf elektrolytischem Wege, die auf der Löslichkeit der Quecksilbersalze und des Schwefelquecksilbers in Schwefelnatriumlösung und der Zerlegbarkeit dieser durch den elektrischen Strom beruht.

Die *Quecksilberproduktion* war in den Jahren 1900 bis 1909 nur verhältnismäßig geringen Schwankungen unterworfen und bewegte sich nach den Zusammenstellungen der Metallgesellschaft, der Metallurgischen Gesellschaft A.-G. und der Berg- und Metallbank A.-G. zu Frankfurt am Main etwa um 3·3 Millionen Kilogramm. Die höchste Produktion war im Jahre 1902 zu verzeichnen, sie betrug 4·1 Millionen Kilogramm.

Das Quecksilber findet, wie erwähnt, mannigfache Anwendung. Es dient zur Bereitung von Amalgamen, zur Gewinnung von Silber und Gold aus den Erzen durch den Amalgamationsprozeß, endlich zur Füllung von Thermometern und Barometern. Wichtig ist ferner seine Verwendung zur Darstellung von künstlichem Zinnober, endlich zur Darstellung von Knallquecksilber, einer schon durch geringe Erschütterung zur Explosion zu bringenden stickstoffhaltigen Verbindung, die zum Füllen der Zündhütchen und Zündkapseln der modernen Hinterladerpatronen verwendet wird.

10. Aluminium.

Die Aluminiumgruppe umfaßt die Metalle Aluminium, Indium und Gallium, von denen jedoch nur das an erster Stelle genannte technische Bedeutung besitzt. In der Natur findet es sich zwar

nie gediegen, doch in ungeheueren Mengen in zahlreichen Verbindungen vor, von denen wir zunächst hier nur den Ton und die Feldspate nennen wollen.

Reines Aluminium besitzt eine silberähnliche Färbung, ist sehr dehnbar, ziemlich hart und schmilzt bei 625°. Besonders zeichnet es sich durch sein geringes spezifisches Gewicht aus, das nur 2·56 beträgt. An der Luft ist das Aluminium so beständig wie das Zinn und überzieht sich nur langsam mit einer dünnen Oxydschichte. In Schwefelsäure und Salpetersäure ist es ziemlich schwierig löslich, dagegen leicht in Kalilauge, wobei sich Wasserstoff entwickelt. Es entsteht dabei Natriumaluminat nach der folgenden Formel:

$$Al + 3\,NaOH = Al(ONa)_3 + 3\,H$$

Aluminium Natriumhydroxyd Natriumaluminat Wasserstoff.

Aluminium wird in steigenden Mengen sowohl im reinen Zustande, als auch zur Herstellung wichtiger Legierungen verwendet. Aluminiumbronze ist eine Legierung von Aluminium und Kupfer, Magnalium eine Legierung mit Magnesium.

Die *Tonerde* ist eine Verbindung von Aluminium mit Sauerstoff, kieselsaure Tonerde bildet einen Bestandteil der meisten Gesteinsmassen der Erdrinde und im reinsten Zustande die Porzellanerde oder Kaolin. Reine kristallisierte Tonerden sind die Edelsteine Saphir, Korund und Rubin, Tonerdehydrat findet sich als *Bauxit* und Wocheinit in Baux im südlichen Frankreich und in der Wochein in Krain. *Kryolith* ist im wesentlichen Fluoraluminium, das wichtigste Ausgangsmaterial für die moderne Darstellung dieses Metalles durch Schmelzelektrolyse bildet jedoch der Bauxit.

Bis etwa zum Jahre 1880 verursachte die Darstellung von metallischem Aluminium Schwierigkeiten; sie konnte nur durch Reduktion von Aluminiumsalzen durch Natrium bewirkt werden, das damals ebenfalls nur auf ziemlich umständlichem Wege gewonnen werden konnte. Die Verbindungen des Aluminiums werden nämlich weder durch Kohle, noch durch Wasserstoff reduziert. *Wöhler* stellte es derart dar, daß er Aluminiumchlorid durch geschmolzenes Natrium zerlegte. *Deville* wendete dann später die Doppelverbindung Aluminium-Natriumchlorid an, die sich leichter reduzieren läßt.

Nach dem *Deville*schen Verfahren wurde Bauxit gepulvert und mit Soda in Flammöfen erhitzt. Dabei entsteht lösliches Natriumaluminat, das nach dem Erkalten der Schmelze in Wasser

gelöst wird. Leitet man in diese Verbindung Kohlensäure, so wird sie unter Abscheidung von Tonerde zerlegt, die in Form einer weißen, gallertartigen Masse ausfällt. Nach dem Auswaschen wurde die Tonerde getrocknet und mit Kochsalz und Kohle gemischt zu Kugeln geformt. Diese wurden abermals scharf getrocknet und dann in aufrechtstehende Retorten aus feuerfestem Ton gebracht, in die man von unten Chlor einleitete, während man sie langsam auf Weißglut erhitzte. Es bildet sich Aluminiumnatriumchlorid, das sich verflüchtigt und durch ein am oberen Ende der Retorte angebrachtes Rohr nach einer mit Tonplatten ausgelegten Kammer gelangte, in der es sich verdichtete, Kohlenoxyd und überschüssiges Chlor entwichen durch Rohre ins Freie. Je 100 *kg* dieses Doppelchlorids wurden mit 35 *kg* Natrium und 40 *kg* Kryolith, der als Flußmittel zu dienen hat, gemischt und auf der Sohle eines Flammofens zusammengeschmolzen. Das reduzierte Metall sammelte sich auf dem Boden des Herdes an und wurde in Barren gegossen.

Heute wird, wie angedeutet, alles Aluminium ausschließlich durch *Schmelzelektrolyse* dargestellt. Der zuerst von *Heroult* eingeschlagene Weg bestand darin, reine Tonerde durch den elektrischen Strom zu schmelzen und gleichzeitig zu zerlegen; den *Heroult*schen Ofen veranschaulicht Abb. 26. Er besitzt die folgende Einrichtung:

Ein auf dem Boden isoliert aufliegender Kasten *a* aus Eisen wird mit einer starken Ausfütterung *A* von Kohlenplatten versehen, welche untereinander durch einen Kohlenkitt verbunden werden. Dieser Verbindungskitt kann je nach Umständen Teer, Melasse oder ein ähnliches Material sein. Der den Behälter *A* umschlossen haltende Kasten *a* soll ebenfalls aus einem die Elektrizität gut leitendem Materiale verfertigt werden. Will man eine sehr günstige Leitungsfähigkeit durch innigste Berührung der äußeren Behälterkohlenwände mit der Innenwand des Kastens *a* erzielen, so wird er in der Weise hergestellt, daß man ihn um den Kohlentiegel *A* gießt; während des Erkaltens zieht er sich dann zusammen und legt sich enge an den Behälter bzw. die Kohle an.

Im Kasten *a* befindet sich eine Anzahl Stifte *a'* aus Kupfer, die den negativen elektrischen Strom mit geringstem Widerstande nach innen zum Behälter *A* führen. In diesen taucht die positive Elektrode *B*, deren einzelne Kohlenstäbe entweder aufeinandergelegt oder mit Zwischenräumen versehen sind, welche dann mit leitendem Materiale, wie Kupfer oder weicher Kohle

ausgefüllt sein müssen. Am oberen Ende sind die Kohlenplatten *b* durch das Rahmenstück *g* zusammengefaßt, dessen Öse *e* zum Einhängen in eine Kette dient, mittels welcher das Kohlen-

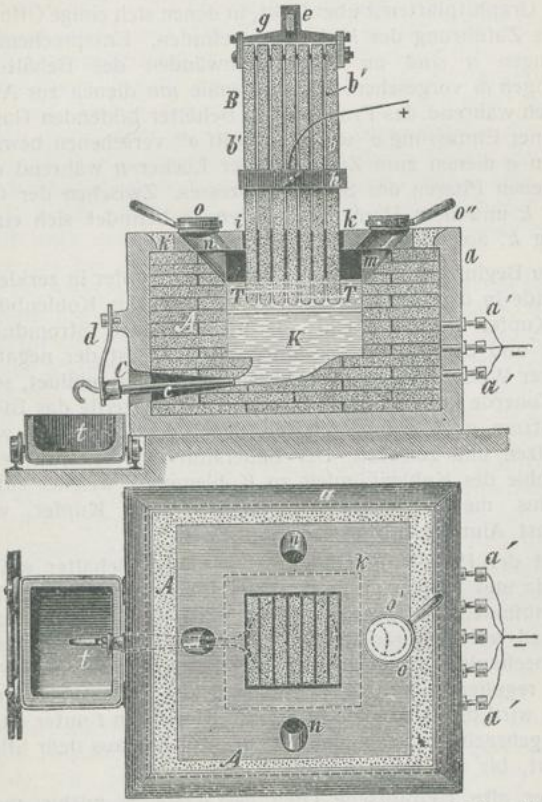


Abb. 26. Ofen zur Darstellung von Aluminium nach Heroult.

bündel *B* eingestellt, d. h. in seine richtige Stellung gebracht und höher oder tiefer gestellt werden kann. Das den Umfang des Kohlenbündels umschließende Rahmenstück *h* ist mit den

nötigen Klemmvorrichtungen, wie Schrauben u. dgl. zur Feststellung des positiven Kabels versehen.

Mit Ausnahme eines für die senkrechte Bewegung des Kohlenbündels nötigen Spielraumes *i* wird die Öffnung des Behälters *B* durch Graphitplatten *k* überdeckt, in denen sich einige Öffnungen *n* zwecks Zuführung des Materiales befinden. Entsprechend diesen Öffnungen *n* sind an den Seitenwänden des Behälters Aussparungen *m* vorgesehen. Diese Kanäle *mn* dienen zur Ableitung der sich während des Prozesses im Behälter bildenden Gase. Die mit einer Einfassung *o'* und dem Griff *o''* versehenen beweglichen Platten *o* dienen zum Zudecken der Löcher *n* während der verschiedenen Phasen des Schmelzprozesses. Zwischen der Graphitplatte *k* und dem Rand des Kastens *a* befindet sich eine Ausfüllung *k'* aus Holzkohlenpulver bestehend.

Zu Beginn der Operation bringt man Kupfer in zerkleinertem Zustande in den Behälter *A*. Hierauf wird das Kohlenbündel an das Kupfer herangebracht, derart, daß der Stromdurchgang erfolgt und das Kupfer geschmolzen wird. Ist der negative Pol in dieser Weise durch das geschmolzene Kupfer gebildet, so bringt man Tonerde in den Behälter und hebt gleichzeitig das Bündel *B*. Der Strom muß nun durch die Tonerde gehen, diese wird geschmolzen und zersetzt. Der Sauerstoff der Tonerde verbrennt die Kohle des Kohlenbündels zu Kohlenoxyd, welches entweicht, und das metallische Aluminium geht zum Kupfer, wodurch zunächst Aluminiumbronze erzeugt wird.

Ist der Prozeß im Gange, so wird der Behälter weiter mit Tonerde und Kupfer gespeist. Das Höher- oder Tieferstellen des Kohlenbündels, entsprechend dem Widerstande, kann durch ein Handrad mit Zahnrädern und Schraube bewirkt werden, oder auch mechanisch durch einen Elektromotor, der durch ein Amperemeter reguliert wird. Zum Ablassen der flüssigen Aluminiumbronze wird die mit Kohle gefütterte Blockform *t* unter das Stichloch *c* gebracht und der Kohlenstab *c* solange aus dem Stichloche entfernt, bis die Form gefüllt ist.

Der alte Heroultsche Ofen gestattete es mithin nur, eine Legierung von Kupfer und Aluminium, die *Aluminiumbronze* darzustellen, allerdings in höchst einfacher und billiger Weise. Später hat man das Verfahren so verbessert, daß reines Aluminium gewonnen wird, wobei der elektrische Ofen nur unwesentliche Abänderungen erfuhr.

Die Niagarafall-Werke, denen als Energiequelle die gewaltige Wassermasse des Niagarafalles zur Verfügung steht, verwenden Öfen, die 1·8 *m* lang, 1 *m* breit und 1 *m* hoch sind. Je 10 bis 11 Anodenkohlen tauchen in ein Bad, ihr Querschnitt beträgt etwa 44 cm^2. Die Stromstärke beträgt nach *Arndt*, Chem. Technologie der Neuzeit, 10.000 Ampere, so daß jede Anode mit etwa 250 Ampere belastet ist. Um Kurzschluß mit dem am Boden ausgeschiedenem Metalle zu vermeiden, muß der Abstand der Anoden vom Boden sorgsam geregelt werden. Man schmilzt durch den elektrischen Strom ein, indem man zunächst die Anode soweit senkt, daß sie den Boden berührt, durch Heben der Anode einen Lichtbogen erzeugt und durch dessen Hitze eine kleine Menge Kryolith einschmilzt. Dann hebt man die Anode höher und gibt nach und nach soviel Kryolith und Tonerde zu, daß der Ofen bis zur gewünschten Höhe gefüllt ist.

Ist die Elektrolyse im Gange, so scheidet sich an der Kathode Aluminium ab und zwar im geschmolzenen Zustande, weil die Temperatur der Schmelze zwischen 800 und 900°, der Schmelzpunkt des Aluminiums aber schon bei 650° liegt. Das spezifische Gewicht des Aluminiums liegt höher als das der Schmelze, es sammelt sich daher am Boden an, es wird von Zeit zu Zeit abgestochen oder mit eisernen Löffeln ausgeschöpft, an der Anode dürfte im wesentlichen Kohlenoxyd entweichen. Die Badspannung beträgt etwa 5 Volt. Da Dynamos für eine so niedrige Spannung unvorteilhaft wären, schaltet man eine größere Reihe von Bädern hintereinander. Die Ausbeute beträgt etwa 60 bis 70% der theoretisch aus dem Stromverbrauche möglichen Aluminiummenge, die Gewinnung von 1 *kg* Aluminium erfordert 22 bis 30 Kilowattstunden.

Das Aluminium wird teils im reinen Zustande, teils in Form von Legierungen vielfach angewendet. In Form von Pulver dient es als Anstrichfarbe. Aluminiumkochgeschirre zeichnen sich ebensosehr durch ihre Widerstandsfähigkeit, wie durch ihr hübsches Aussehen aus. Sein Vermögen, sich im geschmolzenen Zustande sehr begierig mit Sauerstoff zu verbinden, bedingt seine Anwendung in der Eisengießerei als Desoxydationsmittel, darauf beruht aber auch eine weitere, höchst bedeutungsvolle Verwendung, das von *Goldschmidt* angegebene *Thermitverfahren.*

Die Verwandtschaft des geschmolzenen Aluminiums zum Sauerstoff ist nämlich so groß, daß es ihm auch Metalloxyden entzieht, wobei das Metall abgeschieden wird und sich Tonerde

bildet. Mengt man z. B. Eisenoxyd mit Aluminiumpulver und entzündet man das Gemenge, so spielt sich der folgende Vorgang ab:

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Aluminium}}{Al_2} = \underset{\text{Eisen}}{Fe_2} + \underset{\text{Tonerde.}}{Al_2O_3}$$

Ebenso verhält sich das Aluminium auch gegenüber den Oxyden seltener Elemente, wie Chrom, Wolfram, Mangan usf., die nach dem *Goldschmidt*schen Verfahren mit Leichtigkeit, teils im reinen Zustande, teils in Form technisch wichtiger Legierungen dargestellt werden können. Zur Entzündung des Gemenges von Aluminium mit den Oxyden solcher schwerschmelzbarer Metalle verwendet *Goldschmidt* eine sogenannte „Zündkirsche", die aus Aluminiumpulver und Bariumsuperoxyd unter Zuziehung eines geeigneten Klebstoffes hergestellt wird. In diese Kugel wird ein Stückchen Magnesiumband gesteckt, das entzündet wird, dadurch gerät die Zündkirsche in Brand und die Verbrennung setzt sich dann auf das Aluminiumgemenge fort. An Stelle von Bariumsuperoxyd kann auch Natriumsuperoxyd oder ein anderer, sehr leicht Sauerstoff abgebender Körper verwendet werden.

Die Darstellung schwer schmelzbarer Metalle, z. B. von Chrom oder Mangan mit Hilfe von Aluminium geschieht nun in der Weise, daß zunächst das Aluminium und das zu reduzierende Oxyd innig gemengt werden. Ein kleiner Teil dieser Mischung wird in einen Tiegel gebracht und darin entzündet; in dem Maße, als die Reaktion fortschreitet, trägt man weitere Mengen dieses Gemisches ein. Das Metall scheidet sich in reinem Zustande aus und wird von der darauf schwimmenden Schlacke von geschmolzener Tonerde überdeckt. Das Verfahren kann, wenn es einmal im Gange ist, ununterbrochen ausgeübt werden, indem man zwei Abstichöffnungen anbringt, von denen eine für das Metall, die andere für die Schlacke bestimmt ist. Da die Reaktion sehr schnell vonstatten geht, so vermag man selbst in einem mäßig großen Tiegel in der Minute 1 bis 2 *kg* Aluminium zu verbrennen, wobei der Tiegelinhalt in ruhigem Flusse erhalten wird. Da sich ausschließlich feste, bzw. geschmolzene und keine gasförmigen Verbrennungsprodukte bilden, lassen sich mit dieser ganz einfachen Vorrichtung in einem geschlossenen Raume größere Mengen Metall herstellen. Gewöhnlich benützt man mit Magnesia ausgekleidete Tontiegel, kann aber auch mit Magnesia ausgekleidete Erdlöcher verwenden.

Wird die Mischung so gewählt, daß immer ein geringer Überschuß von Sauerstoff in Form des zu reduzierenden Oxydes vorhanden ist, so verbrennt das Aluminium vollständig und man erhält keine Aluminiumlegierungen, sondern reine, aluminiumfreie Metalle, die auch nicht mit Kohlenstoff verunreinigt sind, weil das Aluminium selbst kohlenstoffrei ist. Man verwendet das Thermitverfahren auch, um Eisen zusammenzuschweißen, indem man über der zu vereinigenden Stelle ein aus Aluminium und Eisenoxyd bestehendes Gemenge entzündet und Vorsorge trifft, daß das geschmolzene Eisen in die Fuge dringt.

Die Wirkung des Aluminiums ist einerseits auf seine große Verwandtschaft zum Sauerstoffe, andererseits auch auf seine hohe *Verbrennungswärme* zurückzuführen, die unter allen Metallen die höchste ist. Sie beträgt 7140 Wärmeeinheiten, die Verbrennungswärmen einiger anderer Elemente sind:

Kohlenstoff	8100
Aluminium	7140
Magnesium	6077
Natrium	3293
Eisen	1352
Zink	1314
Kupfer	321
Blei	243

Die *Produktion* an *Aluminium* ist im raschen Steigen begriffen, weil auch die Nachfrage nach diesem technisch wertvollen und eigenartigem Metalle unausgesetzt zunimmt. Sie betrug 1892 kaum 500.000 *kg*, im Jahre 1907 dagegen schon über 20 Millionen Kilogramm, wozu noch bemerkt sein mag, daß das Aluminium des Handels sehr rein ist und gewöhnlich nur 0·1% Verunreinigungen enthält. Der Marktpreis beträgt rund 2 Mark pro Kilogramm, die Herstellungskosten dürften jedoch wesentlich geringer sein.

11. Eisen.

Die Eisengruppe umfaßt die Elemente Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt, vier Metalle, die untereinander große Ähnlichkeit hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens zeigen. Die größte technische Wichtigkeit unter ihnen besitzt natürlich das Eisen, doch auch Mangan, Nickel und Kobalt spielen teils allein, teils in Legierungen eine große Rolle.

Eisen.

Das Eisen gehört zu jenen Körpern, die in der Entwickelungsgeschichte des Menschen eine so gewaltige Rolle spielen, daß man gewisse Kulturabschnitte nach ihnen benannt hat. Mit eben demselben Rechte, mit dem man — wie schon an einer früheren Stelle dargelegt wurde — von einer Stein- und einer Bronzezeit spricht, kann man auch von der *Eisenzeit* sprechen, also von jedem Zeitalter, in dem die Menschen schon das Eisen darzustellen und zu verarbeiten wußten. Natürlich waren diese geschichtlichen und vorgeschichtlichen Kulturperioden nicht scharf gegeneinander abgegrenzt, wir müssen vielmehr, was durch das gemeinsame Vorkommen zahlreicher Funde bestätigt wird, annehmen, daß noch in der Zeit, in der die Verwendung des Eisens schon ziemlich allgemein war, sehr viele Geräte und Schmuckgegenstände aus Bronze benutzt wurden, neben denen vielleicht auch noch manche Steinwaffe bestand. Auch wäre es irrig, bei allen Kulturvölkern die Aufeinanderfolge von Steinzeit, Bronzezeit und Eisenzeit anzunehmen. Diese Reihenfolge scheint zwar bei den ältesten Kulturvölkern tatsächlich bestanden zu haben, es ist aber nicht daran zu zweifeln, daß es auch Völker gab, in deren Entwickelung die Bronzezeit ganz fehlte und auf die Steinzeit unmittelbar die Eisenzeit folgte. Dies scheint z. B. bei gewissen Völkerschaften, die im Inneren von Afrika heimisch sind, der Fall gewesen zu sein.

Daß die Kunst, Eisen darzustellen, sich in das Dunkel der Sage verliert, ist leicht zu begreifen. Denn schon unter Gegenständen, die aus Pfahlbauten stammen, finden wir solche aus Eisen, ebenso unter Funden aus Mooren und aus den vorgeschichtlichen Gräbern am Hallstätter Salzberge, hier neben Bronze. Auch den alten Ägyptern war das Eisen wohl bekannt, ein Stück Schmiedeeisen wurde beispielsweise in der großen Cheops-Pyramide gefunden, man schätzt sein Alter auf fast 5000 Jahre. Wenn vielleicht auch ursprünglich die Kunst, das Eisen aus seinen Erzen darzustellen, noch nicht bekannt war, so dürfen wir nicht übersehen, daß das Eisen zwar höchst selten auf der Erde in gediegenem Zustande vorkommt, aber nicht gerade selten in ziemlich reinem Zustande als Meteoreisen auf die Erde gelangt. Solches Meteoreisen mag vielleicht das erste Eisen gewesen sein, das geformt und bearbeitet wurde.

Die Erfindung, Gußeisen und Stahl herzustellen, ist aller Wahrscheinlichkeit nach der Bereitung von Schmiedeeisen vorangegangen. Im 7. Jahrhunderte vor dem Beginne unserer Zeit-

rechnung war z. B. in China die Gewinnung des Gußeisens schon auf einer hohen Stufe der Entwickelung und man verstand auch schon es zu verarbeiten. *Aristoteles* berichtet in seinen Schriften von „hartem" und „weichem" Eisen. Auch der Stahl, also künstlich gehärtetes Eisen, dürfte schon in sehr alten Zeiten bekannt gewesen sein, wenigstens ist darauf aus der Bearbeitung sehr harter Gesteine, wie Porphyr und Granit zu schließen.

Die *Form* der *ältesten Öfen* zum Erschmelzen des Eisens aus seinen Erzen war höchst einfach. Man fand solche, aus alter Zeit stammende Öfen, im Taunus, sie besaßen große Ähnlichkeit mit jenen, die primitive Völker im Inneren Afrikas anwendeten. Hier bildete ein kleiner Schacht aus Ton, der unten mit drei Öffnungen versehen war, den Schmelzofen, in dem Erz und Brennstoffe aufgegeben wurden. Durch eine der drei Öffnungen wurde das erschmolzene Metall abgestochen, in die beiden anderen wurden Röhren eingesetzt, durch die mit Hilfe primitiver Gebläse, die aus ausgehöhlten Baumstämmen mit eingesetztem Kolben bestanden, beständig Luft in den Schmelzraum gepreßt wurden.

Die Eisengewinnung in Europa geschah in der früheren Zeit in kleinen Herden oder Öfen, die mit Holzkohlen geheizt wurden. Solche Öfen findet man heute noch im Taunus und zu Wicklitz in Böhmen, von einer etwa ein Meter starken Erdschichte überdeckt. Diese Öfen sind in der Regel 1 *m* hoch und unten 0·5, oben 1·5 *m* weit, mit einem Kernschacht aus roter Tonmasse ausgeschlagen und von einem aus Quarzitstücken bestehenden Mantel umgeben. In diesen kleinen Herden erhielt man ein schmiedbares Eisen, das als „Luppe" ausgebrochen und gleich an Ort und Stelle zu Beilen, Zangen, Hacken usf. verarbeitet wurde. Diese Methode der Eisenbereitung, die sogenannte „*Rennarbeit*" oder „*Luppenfrischen*" hat sich in manchen Gegenden, wo leine, leicht reduzierbare Eisenerze und billiges Brennmaterial zu Gebote stand, lange, bis in unsere Zeit erhalten. Doch wurde sie naturgemäß immer seltener, weil sie auf die Dauer den Wettbewerb mit den großen, mit modernen Hilfsmitteln ausgestatteten Eisenproduktionsstätten nicht auszuhalten vermochte. Man scheint übrigens bald dahin gelangt zu sein, das beim Frischprozesse erhaltene Roheisen ohne Unterbrechung in demselben Feuer zu einem hämmerbaren Produkte zu verfrischen. Nach diesem Verfahren wird z. B. in einzelnen Teilen des Orients, in Indien usf. der berühmte *Wootzstahl* hergestellt, d. i. ein weißgrelles Roheisen, das erst

durch wiederholte Glühung unter Kohleverlust die Eigenschaften des hämmerbaren Stahles annimmt.

Natürlich standen nicht immer reine, leicht verarbeitbare Erze zur Verfügung und man war genötigt, um der Nachfrage nach Eisen zu entsprechen, auch zur Verarbeitung minder reiner, strengflüssigerer Erze überzugehen. Dies war aber nur möglich, indem man die Temperatur erhöhte, und dies erzielte man zunächst durch Erhöhung der Umfassungsmauern der Frischherde. So gelangte man allmählich zur Konstruktion der *Schachtöfen*, wobei man außer einem stahlartigen Produkte („Wolf"), das erst bei wiederholten Glühungen guten Stahl oder Frischeisen gab, auch ein flüssiges Produkt auf der Sohle des Ofens erhielt, das sich erst nach längerer Zeit und unter bedeutendem Aufwande an Brennmaterial in einen Stahlklumpen verwandeln ließ, während der „Wolf" durch Schweißen oder Schmieden verhältnismäßig leicht weiterbearbeitet werden konnte. Diese Öfen wurden „*Wolfs*- oder *Stücköfen*" genannt.

Später erkannte man es als zweckmäßiger, das in den Wolfsöfen entstehende Roheisen aus dem Ofen im flüssigen Zustande abzustechen und in einem besonderen flachen Herde auf Stabeisen oder Stahl zu verarbeiten, woraus sich ein kontinuierlicher Ofenbetrieb in Blase- oder Blauöfen mit geschlossener Brust auf weißgrelles Roheisen entwickelte. Dann erhielt man bei immer zunehmender Höhe der Öfen statt des weißgrellen ein flüssigeres, graues Roheisen, das man an Stelle der Bronze zum Gießen von Geschützkugeln und grobem Geschütz verwendete. Die erste Entwickelung der Hochöfnerei unter Benützung von Holzkohlen dürfte wohl in Deutschland stattgefunden haben, von wo sich dieser wichtige Fortschritt dann nach Frankreich, Schweden, England und Rußland verbreitete.

Doch erst der Übergang von der Holzkohle zu den fossilen Brennstoffen führte einen großen Umschwung in der Eisenindustrie herbei und führte zu tiefgreifenden Änderungen im Bau und Betriebe der Öfen. So wurde schon 1735 ein Hochofen in England mit Koks beschickt und Ende des 18. Jahrhunderts war die Anwendung des Koks zum Betriebe der Hochöfen in England schon ganz allgemein. Die wesentlichsten Vorteile der Verwendung des Koks liegt darin, daß die Erzielung einer höheren Temperatur und eines reineren Eisens möglich wird.

Im Jahre 1829 wendete *Neilson* zu Glasgow zuerst erhitzte Gebläseluft an, ab 1837 datieren die ersten Versuche, auch die

Gichtgase zu verwerten. Das nächste Ziel, auf das nun hingearbeitet wurde, war die Erhöhung der Produktion bei gleichzeitiger Ersparung an Brennmaterial, wozu man zur Vergrößerung des Hochofens namentlich der Weite nach, Vermehrung der Windmenge und Erhöhung der Windtemperatur überging.

Ein weiterer Fortschritt auf dem Gebiete der Eisendarstellung war die Einführung des *Flammofenfrischens* (Puddelns) mit Steinkohle an Stelle des früher üblichen Herdfrischens. Zuerst wurde dieses Verfahren im Jahre 1784 den englischen Eisenwerksbesitzern *Cort* und *Parnell* patentiert. Große Bedeutung gewann ferner die Anwendung brennbarer Generatorgase in Gegenden, wo Steinkohle schwer zu erhalten ist; die ersten Versuche, die im Jahre 1840 zu Jenbach in Tirol durchgeführt wurden, fielen sehr befriedigend aus. *Siemens* gestaltete dann dieses Verfahren durch Konstruktion seines Regenerativofens weiter aus, was dann später zu weiteren Verbesserungen der Puddelöfen führte und zu den Bestrebungen, unmittelbar aus Erzen Schmiedeeisen herzustellen und die Abscheidung des Roheisens überflüssig zu machen.

So bedeutende Fortschritte nach dem Gesagten auf dem Gebiete der Erzeugung von Roh- und Stabeisen zu verzeichnen waren, so gering waren sie bis zum Beginne des 18. Jahrhunderts auf dem Gebiete der Stahlerzeugung. 1722 wurde in England *Reaumurs* Verfahren eingeführt, nach dem schwedisches Eisen durch Zementieren mit Kohle in Stahl verwandelt und dieser durch Gerben raffiniert wurde. 1750 stellte *Huntsmann* zu Sheffield durch Umschmelzen des Zement- und Herdstahles Guß- oder Tiegelstahl her, worauf dann *Krupp* in Essen dieses Verfahren verbesserte und ausgestaltete. Dieser Gußstahl war aber wegen der Notwendigkeit, das vorzüglichste Rohmaterial und besondere Vorrichtungen anzuwenden, sehr kostspielig.

Während man, namentlich durch Einführung mechanischer Kräfte in der Eisenindustrie, durch Verwendung des Dampfes zum Bewegen der Massen usf. bestrebt war, die Arbeiten bei der Eisenbereitung und Bearbeitung zu erleichtern — die mechanischen Puddelöfen, die Dampfhämmer, Walzwerke usf. sind Beispiele dafür —, waren wesentliche und bahnbrechende Fortschritte hinsichtlich der Darstellung von Stahl und die Umwandlung des Roheisens durch einen einfachen Prozeß erst in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhundertes zu verzeichnen. Im Jahre 1856 gelang es dem Engländer *Bessemer*, ein Verfahren aufzufinden, wonach

es in sehr einfacher und nur relativ geringe Kosten verursachender Weise möglich ist, Gußeisen soweit von beigemengten verunreinigenden Fremdkörpern zu befreien, daß ein stahlartiges Produkt entsteht. Obwohl seit dieser hochwichtigen Erfindung eigentlich nur eine kurze Zeitspanne verstrichen ist, hat der *Bessemerstahl* doch allgemein die Herrschaft erobert, natürlich wurde das ursprüngliche Verfahren noch wesentlich verbessert und ausgestaltet.

So konnte z. B. aus einem Gußeisen, das aus phosphorhaltigen Erzen erblasen wurde, kein Bessemerstahl mit entsprechenden Eigenschaften hergestellt werden. Das Verdienst, auch diese Aufgabe in der glücklichsten Weise gelöst zu haben, gebührt *Gilchrist* und *Thomas*, sie erzielten die Entfernung des Phosphors durch Anwendung einer basischen Ausfütterung der „Bessemerbirne", d. i. der Apparat Bessemers, in dem die Umwandlung des Gußeisens in Stahl vorgenommen wird. Nach diesem Verfahren erhält man selbst aus sehr phosphorsäurereichen Eisen bzw. Erzen einen Stahl, der praktisch frei von Phosphor ist. Außerdem ward die dabei abfallende Schlacke — die *Thomasschlacke* — ein für die Landwirtschaft hochwichtiges, ja heute geradezu unentbehrliches Düngemittel.

Auch das *Martinverfahren* bedeutete einen großen Fortschritt in der Darstellung des Eisens. Es besteht der Hauptsache nach darin, daß man ein an Kohlenstoff reiches Eisen (Gußeisen) mit einem kohlenstoffarmen Eisen (Schmiedeeisen) in dem Verhältnisse zusammenschmilzt, daß ein Produkt entsteht, welches im Hinblicke auf seine Eigenschaften dem Stahle gleicht. Endlich ist hier, bei der Besprechung der geschichtlichen Entwickelung der Metallurgie des Eisens, auch auf den jüngsten Fortschritt, auf die Verwendung der Elektrizität als Wärmequelle zur Stahlerzeugung hinzuweisen. Gerade nach diesem Verfahren, das wir noch ausführlich erörtern werden, ist es möglich, ein sehr reines und deshalb hochwertiges Produkt herzustellen.

Gediegenes Eisen kommt zwar in der Natur vor, doch nur an so wenigen Orten und in so geringer Menge, daß es als große Seltenheit zu betrachten ist. In größeren Mengen ist es dagegen gediegen in Form von *kosmischem* oder *Meteoreisen* anzutreffen. Doch ist das Meteoreisen keineswegs reines Eisen, sondern es besteht aus Verbindungen von Eisen mit Nickel, Kobalt, Kupfer, Zinn, Schwefel und Phosphor, auch Kohlenstoff wurde darin nachgewiesen. Besonders Nickel ist in den meisten Meteoreisenstücken in größerer Menge vorhanden. Der durchschnittliche

Gehalt beträgt etwa 10%, doch hat man auch einen Nickelgehalt bis zu 60% gefunden.

Das Meteoreisen zeichnet sich durch eine eigentümliche, strahlig-kristallinische Beschaffenheit aus, die besonders dann deutlich hervortritt, wenn man eine geschliffene Fläche ätzt. Die auf diese Weise entstehenden Zeichnungen (Abb. 27) werden *Widmannstätt*sche Ätzfiguren genannt.

Da das Eisen zu jenen Metallen gehört, die sich sehr leicht oxydieren, so ist das Vorkommen des Eisens in der Natur in Form von Sauerstoffverbindungen ungemein häufig. Man findet das Eisenoxyd als *Roteisenstein* (Hämatit), das Eisenoxyduloxyd als *Magneteisenstein* (Magnetit), ferner Eisenoxyd in Verbindung mit Wasser als *Brauneisenstein*, das Eisenkarbonat als *Spateisenstein*. Als weitere technisch wichtige Eisenerze sind die *Eisensilikate* zu nennen. Außerdem kommt das Eisen noch in großen Mengen in Verbindung mit Schwefel als *Schwefelkies*, Eisenkies, Pyrit vor, auch bildet es einen wesentlichen Bestandteil mancher anderer Erze, z. B. des Chromeisensteines und vieler Manganerze. Da die Schwefelverbindungen des Eisens leicht in Eisensulfat (Eisenvitriol) übergehen, so enthalten auch manche Quellen dieses Salz, während andere Eisenkarbonat, das in kohlensäurehaltigem Wasser löslich ist, mit sich führen. Solche Mineralwässer werden meist als „*Stahlwässer*" bezeichnet.

Abb. 27. Widmannstättsche Ätzfiguren auf Meteoreisen.

Magnetit oder *Magneteisenstein* ist eines der wichtigsten Eisenerze. Er besteht aus Eisenoxyduloxyd, besitzt das spezifische Gewicht 4·8 bis 5·2 und enthält im ganz reinen Zustande 72·4% Eisen. Er kommt kristallisiert, meist jedoch derb in körnigen

oder dichten Massen eingesprengt oder als Magneteisensand und ockerig als Eisenmulm vor, ist eisenschwarz, magnetisch und schwer schmelzbar. Da seine schwere Schmelzbarkeit die Verarbeitung und das Eindringen reduzierender Gase erschwert und der Gehalt an Eisenoxydul die Verschlackung begünstigt, wird er immer mit geeigneten Zuschlägen verschmolzen, die die Verarbeitung erleichtern.

Hämatit ist *Eisenoxyd* mit dem theoretischen Gehalte von 70% Eisen. Er ist eisenschwarz, stahlgrau oder bräunlichrot gefärbt, man unterscheidet zwei Modifikationen, den Eisenglanz und den Roteisenstein.

Roteisenstein ist die derbe oder erdige Abart des natürlichen Eisenoxyds; er findet sich in Gängen und Lagern des älteren Gebirges und heißt, je nach seinen physikalischen Eigenschaften, auch *Glaskopf* (roter Glaskopf, Blutstein), Eisenrahm oder Eisenocker. Mit Kieselsäure gemengt, bildet er den *Kieseleisenstein*, mit Ton gemengt den *Toneisenstein*, mit Kalkverbindungen die *Minette*.

Eisenglanz ist kristallisiertes Eisenoxyd, er besitzt ebenfalls eine mehr oder minder ausgeprägte rote Farbe und einen roten Strich.

Spateisenstein ist Eisenkarbonat, er wird auch Eisenspat oder Stahlstein genannt und enthält fast immer größere oder geringe Mengen von Mangankarbonat. Eisenkarbonat, das in kugel- oder nierenförmigen Aggregaten auftritt, wird *Sphärosiderit* genannt. Verschiedene Varietäten des Spateisensteines führen die Namen *Kohleeisenstein*, *Flinz* und *Blackband*. Dieses ist ein Gemenge von Spateisenstein mit Kohle und Ton und ist meist flözartig in den oberen Gebilden der Steinkohlenformation abgelagert. Toneisenstein ist ein inniges Gemenge von Spateisenstein mit tonigen Mineralien.

Brauneisenstein entsteht aus dem Spateisenstein durch Verwitterung, an der die Luft und kohlensäurehaltiges Wasser hervorragend beteiligt sind. Er besteht der Hauptsache nach aus Eisenoxydhydrat, je nach dem Gefüge unterscheidet man *braunen Glaskopf*, gewöhnlichen Brauneisenstein sowie tonigen Brauneisenstein und Limonit.

Brauner Glaskopf ist ein Brauneisenstein mit faserigem Gefüge, faserigem Bruch und geflossener Oberfläche bei kugeliger oder nierenartiger Form, die schlackig aussehende Varietät nennt

man *Stilprosiderit.* Der braune Glaskopf ist ein ungemein wertvolles, meist auch sehr reines Eisenerz.

Gewöhnlicher Brauneisenstein kommt häufiger vor als der braune Glaskopf. Er tritt teils in derben Massen mit dichtem Gefüge als sogenannter dichter Brauneisenstein, teils als lockere, erdige Masse, sogenannter mulmiger, erdiger Brauneisenstein, mit anderen Eisenerzen, Manganerzen, Schwefelmetallen usw. gemengt auf und zeichnet sich durch leichte Reduzierbarkeit aus, wobei er meist durch Abwesenheit von Schwefel und Phosphor vorzügliches, bei Gegenwart von Mangan weißes Roheisen gibt, das ein ausgezeichnetes, schmiedebares Eisen liefert.

Tonige Brauneisensteine kommen teils in derben, dichten, erdigen Massen, teils in konzentrisch-schaligen Aggregaten als „Eisenniere", „Klappersteine" vor, teils in verschieden großen linsen-, bohnen- oder kugelförmigen Körpern (Bohnen- oder Linsensteine), sie sind ockergelb bis rotbraun gefärbt. Die an Hydratwasser reicheren jüngeren Gebilde besitzen einen gelben Strich und werden auch als *Gelbeisenstein* bezeichnet.

Limonit, Raseneisenstein, Morasterz, Sumpferz, Wiesenerz usw. ist Eisenoxydulhydrat gemengt mit Eisenoxydphosphat, Manganoxydhydrat usw. Es bildet traubige, knollige, schlackige oder derbe Massen mit muscheligem, unebenem oder erdigem Bruche und gelber, brauner bis schwarzer Farbe. Es ist sehr leicht reduzierbar und leichtflüssig und liefert graues oder halbiertes Roheisen, das sich seiner Dünnflüssigkeit wegen zur Eisengießerei ausgezeichnet eignet, dagegen wegen des meist hohen Phosphorsäuregehaltes und der daraus folgenden Kaltbrüchigkeit zur Darstellung von Schmiedeeisen nicht brauchbar ist.

Kieseleisensteine sind Verbindungen von Kieselsäure und Eisenoxydul oder Eisenoxyd, der Eisengehalt schwankt, je nach der Reinheit, oft sehr bedeutend.

Wie sich aus dieser Beschreibung ergibt, zeichnen sich die Eisenerze durch die größte Mannigfaltigkeit aus, die sich sowohl in der chemischen Zusammensetzung, wie im physikalischen Verhalten äußert. Daher sind auch besondere Verfahren zur Verhüttung fast jedes Erzes nötig, die besonders in den Zuschlägen zum Ausdruck kommen.

Die erste Arbeit, der die zu verhüttenden Erze unterworfen werden, ist die Beseitigung der für die Eisendarstellung wertlosen oder schädlichen Beimengungen, wobei ein reiches Erz gewonnen wird. Ihr folgt dann die Zerkleinerung der Erze, die häufig auch

durch fließendes Wasser weiter gereinigt werden. Allerdings ist das Zerkleinern heute nicht mehr in so weitgehendem Umfange nötig, wie früher, weil die modernen Hochöfen auch selbst kopfgroße Erzstücke zu verarbeiten vermögen. Dagegen hat die *Brikettierung* oder *Ziegelung* der Eisenerze große Bedeutung gewonnen, weil größere Mengen von Erzklein nachteilig auf den Gang der Hochöfen wirken. Größere Mengen von Erzklein, sagt *Heike*, wirken nachteilig auf den Ofengang, deshalb nötigen die relativ großen Massen von Erzen, die sich nur im vorwiegend mulmigem Zustande gewinnen lassen oder dem Drucke der Schmelzmassen im Ofen nicht widerstehen (oberschlesische Brauneisenerze und Rasenerz), wie auch die mit verhütteten Kiesabbrände und der Gichtstaub, der reich an Eisen und Mangan sein kann, zur Brikettierung. Das feine Erz kann im Hochofen unter Umständen ernste Störungen veranlassen. Die Schmelzsäule liegt dichter als sonst, und der Widerstand, der sich den aufsteigenden Gasen entgegenstellt, wird größer. Daher muß der eintretende Wind, um diesen Widerstand zu überwinden, eine höhere Pressung besitzen, was gleichbedeutend ist mit einer höheren Kraftleistung der Gebläsemaschine und mit einer Erhöhung der Betriebskosten. Da die Reibung zwischen den Stücken der Beschickung und auch an den Ofenwänden vermehrt wird, sinkt die Beschickung langsamer, und nicht selten kommen schwer zu beseitigende Versetzungen vor. Hierbei spielt auch die verhältnismäßig leichte Schmelzbarkeit und Verschlackung im Vergleich zu groben Stücken eine Rolle. Ferner wird bei zu frühzeitiger Verschlackung die Reduktion erst durch die glühenden Kohlen herbeigeführt, was mit Rücksicht auf die Ökonomie des Prozesses nicht erwünscht ist. Wenn schon unter normalen Verhältnissen die Reinigung der Gichtgase von Staub beträchtliche Arbeit verursachen kann, so ist das bei der Verhüttung von viel Erzklein, wo die Pressung des Windes höher ist als sonst, in erhöhtem Maße der Fall.

Die *Ziegelung der Erze* kann unter Verwendung geeigneter Bindemittel geschehen, doch haben sich diese Verfahren im allgemeinen nicht bewährt. Eine Ausnahme davon macht nur der Vorgang, bei dem Kalk und feiner Quarzsand als Bindemittel verwendet wird. Beide Stoffe treten dann unter Bildung eines Kalziumhydrosilikates zusammen, ähnlich wie bei der Fabrikation der „Kalksandsteinziegel", und diese Erzbriketts halten auch im Ofen sehr fest. Am besten eignen sich solche Erze zur Ziegelung,

die große Neigung zum Sintern besitzen und deren Sinter- und Schmelztemperaturen weit auseinanderliegen. Das feuchte Erz wird in Pressen geformt und dann in entsprechend gebauten Öfen gesintert, Preßlinge, hergestellt unter Verwendung von gelöschtem Kalk und Quarzsand, werden zunächst in Härtekesseln der Einwirkung von gespanntem Wasserdampf ausgesetzt, wobei die Bildung des Kalziumhydrosilikats erfolgt.

Bevor die Erze dem Hochofen übergeben werden, werden sie häufig einer vorbereitenden Operation unterworfen, die man als „*Rösten*" bezeichnet. Das Rösten hat den Zweck, Wasser und Kohlensäure bzw. Schwefel zu entfernen, allerdings besitzt es heute lange nicht mehr die Bedeutung wie früher, weil die Methoden zur Verarbeitung des Roheisens selbst wesentlich verbessert wurden. Wichtigkeit besitzt heute nur noch das „*oxydierende Rösten*", wodurch sich z. B. das Oxydul des Spateisensteines in das leichter zu reduzierende Oxyduloxyd umwandeln läßt, auch wird gleichzeitig der Schwefel eingesprengter Sulfide entfernt.

Wird Spateisenstein unter Luftabschluß erhitzt, so verwandelt sich das Eisenkarbonat in das sogenannte „*Glühoxyduloxyd*" Fe_6O_7, der Vorgang verläuft nach der folgenden Gleichung:

$$6\,FeCO_3 = Fe_6O_7 + 5\,CO_2 + CO$$

Eisenkarbonat Glühoxyduloxyd Kohlensäure Kohlenoxyd.

Wird jedoch der Luft der Zutritt gestattet, so entsteht Eisenoxyduloxyd:

$$2\,FeCO_3 + O = Fe_2O_3 + 2\,CO_2$$

Eisenkarbonat Sauerstoff Eisenoxyduloxyd Kohlensäure.

Sulfide, wie Schwefelkies und Kupferkies, gehen bei Luftabschluß nur in schwefelärmere Sulfide über, bei Luftzutritt dagegen wird aller Schwefel in Form von schwefeliger Säure entfernt und es hinterbleibt Eisenoxyduloxyd:

$$4\,FeS_2 + 110 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$

Schwefelkies Sauerstoff Eisenoxyduloxyd schwefelige Säure.

Das Rösten der Erze geschieht entweder in Haufen oder in Öfen, die Haufenröstung ist nur dort am Platze, wo die Erze den Brennstoff selbst enthalten, wie die Kohleneisensteine.

Die Erze werden, ehe sie dem Hochofen übergeben werden, meist mit *Zuschlägen* gemengt, deren Aufgabe es ist, mit der Gangart eine leichtflüssige Schlacke zu bilden, die das reduzierte Metall vor Oxydation zu schützen hat. Da die meisten Erze saurer Natur sind und auch die Aschen der Brennstoffe sich ebenso

verhalten, so werden in der Regel basische Zuschläge, wie Kalkstein, Dolomit oder Eisenkalke verwendet. Nur dort, wo ausnahmsweise in Erzen der Kalk überwiegt, muß man zu sauren Zuschlägen, wie Silikaten, Sandstein, Tonschiefer etc. greifen.

Um aus den Erzen das Eisen abzuscheiden, werden sie durch Kohle reduziert. Der Vorgang verläuft nach dem folgenden Schema:

$$2\,Fe_2O_3 + 3\,C = 2\,Fe_2 + 3\,CO_2$$

Eisenoxyduloxyd Kohlenstoff Eisen Kohlensäure.

Der Prozeß wird in den *Hochöfen* durchgeführt, gewaltige, oft gegen 30 *m* hohe Schachtöfen, die von oben abwechselnd mit Erz und Kohle beschickt werden. In den unteren Teil des Ofens wird komprimierte und vorerhitzte Luft eingeblasen, um eine entsprechend hohe Temperatur zu erzielen.

Zunächst entsteht durch die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffes Kohlensäure. In Berührung mit glühender Kohle gibt sie an diese Sauerstoff ab und es entsteht Kohlenoxydgas, welches nun wieder das Bestreben hat, Sauerstoff aufzunehmen. Trifft das Kohlenoxydgas mit dem Erz zusammen, so entzieht es diesem Sauerstoff und reduziert es zu schwammigem Eisen, das in den noch ungeschmolzenen erdigen Beimengungen, die später die Schlacke bilden, verteilt bleibt. Dieser Vorgang spielt sich in einer verhältnismäßig kälteren und höher gelegenen Partie des Ofens ab, deren Temperatur, je nach der Beschaffenheit der Erze, zwischen 600 und 900° liegt.

Das nun schon metallisches Eisen enthaltende Material gelangt nach und nach in eine heißere Zone, in der die Temperatur schon rund 1000° beträgt. Hier sättigt sich das fein verteilte Eisen mit Kohlenstoff, endlich schmilzt es im unteren, heißesten Teile des Ofens, in den der Gebläsewind eintritt, zusammen. Aber auch die erdigen Bestandteile des Erzes, die Schlacke, schmilzt und sie umhüllt nun das Eisen und schützt es vor Oxydation durch die Gebläseluft.

Der Innenraum der *Hochöfen* besitzt im großen und ganzen die Gestalt zweier spitzer, mit ihren Grundflächen zusammenstoßender Kegel (Abb. 28), der untere, zylindrisch geformte Teil *a* heißt das *Gestell*. In dieses Gestell münden über dem Boden die Windzuführungsröhren oder *Formen e*. Legt man durch diese Röhren eine horizontale Ebene, die „*Formebene*", so teilt sie das Gestell in das Untergestell oder den *Eisenkasten* und in das *Obergestell*. Im Eisenkasten sammelt sich das flüssige Roheisen und

die Schlacke an, im Obergestell verbrennt das Feuerungsmaterial und findet der Schmelzprozeß statt.

Der auf dem Gestell aufsitzende Kegel *b* wird die „*Rast*“ genannt. Die breiteste Stelle des Hochofens bildet den *Kohlensack d*, wo die Rast und der eigentliche Schacht *c* zusammenstoßen. Der oberste Teil, der zunächst in einen stumpfen Kegel und schließlich in einen Zylinder übergeht, heißt die „*Gicht*“.

Die alten Hochöfen waren oben offen und die abziehenden Gase, die sogenannten „*Gichtgase*“, entwichen, wobei das Kohlenoxyd verbrannte. Von dieser Verschwendung an Brennmaterial ist man schon lange abgekommen, man verschloß die Gichtöffnung durch besondere Vorrichtungen, die das Auffangen der Gichtgase gestatten. Diese repräsentieren fast zwei Fünftel des angewendeten Brennmateriales und werden zur Ausnützung weiter geleitet.

Diesem Zwecke dienen die *Gasfänge* mit dem Fülltrichter *f* und dem Kegel *k*. Wird der Fülltrichter gesenkt, so wird um den Kegelrand herum ein Spalt frei, durch den die Beschickung des Hochofens herabzugleiten vermag. Die Gase strömen durch das Rohr *h* in die Leitung *i* ab.

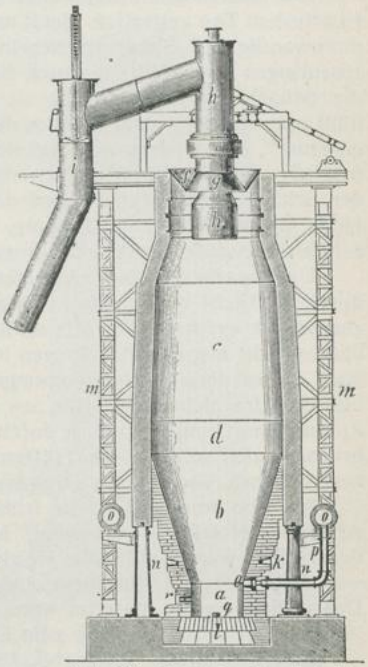


Abb. 28. Hochofen, Durchschnitt.

Der unterste Teil des Gestelles, der Herdraum, ist durch die Herdplatte abgeschlossen. Bei den älteren Hochöfen fließt die im Herdraume auf dem geschmolzenen Eisen sich ansammelnde Schlacke kontinuierlich über den den Herd nach vorne begrenzenden „*Wallstein*“ ab. Gegenwärtig wendet man an Stelle dieser Öfen „mit offener Brust“ allgemein solche mit „geschlossener

Brust" an, hier fließt die Schlacke durch ein in das Mauerwerk eingelassenes Bronzerohr, welches doppelwandig ist und durch Wasser gekühlt wird, ab. Dadurch werden verschiedene Vorteile erreicht, besonders hält sich der Herd wärmer und frei von Ansätzen.

Das Gestell der älteren Öfen wurde aus Sandstein oder aus feuerfestem Ton verfertigt. Jetzt mauert man die Gestelle ziemlich dünnwandig aus Schamotteziegeln auf, armiert sie mit starken Eisenringen und kühlt sie durch fließendes Wasser ab. Um auch die Schachtwände durch die sie umspülende Luft zu kühlen, hüllt man sie nicht mehr in einen dicken Mauerkörper, das „Rauchgemäuer", ein, sondern man legt sie frei und macht sie so dünn als möglich. Durch das Wegfallen des Rauchgemäuers verlor aber der Schacht seine Stütze gegen das Auseinanderfallen durch die Hitze und den Druck der Füllung. Man versteift ihn daher durch zahlreiche eiserne Bänder und umgibt ihn mit einem Blechmantel.

Das *Beschicken* eines Hochofens geschieht in der Weise, daß durch die Gicht abwechselnd Chargen von Erz und Brennmaterial eingestürzt werden. Das Erz muß jedoch derart beschaffen sein, daß es nicht nur eine den Prozeß lohnende Menge Eisen, sondern auch die zu dessen Schutz unumgänglich nötige Schlacke liefert. Hat das Erz nicht von Natur aus eine solche Beschaffenheit und Zusammensetzung, so muß sie durch verschiedene Zusätze künstlich hervorgerufen werden, der Hüttenmann bezeichnet diesen schon besprochenen Vorgang als „*Gattieren*" oder „*Möllern*".

Als Brennmaterial wurde früher zum Hochofenbetriebe ausschließlich Holzkohle verwendet. Mit der stetigen Wertsteigerung des Holzes wurde auch die Holzkohle immer teuerer und man war daher bestrebt, für diese einen passenden Ersatz zu finden. Das nächstliegende Material wäre natürlich die Steinkohle, doch ist diese nur ausnahmsweise zum Betriebe der Hochöfen tauglich.

Ein vortrefflich geeignetes Produkt sind jedoch die Koks, und von dem Augenblicke an, wo man die Koks ganz allgemein im Hochofenbetriebe anzuwenden begann, erfuhr die Roheisenproduktion einen bedeutenden Aufschwung. Da Koks bedeutend härter sind als Holzkohle, konnte man auch die Hochöfen höher und größer anlegen und dadurch wurde auch die Leistung wesentlich gesteigert.

Außer dem Erze, den Zuschlägen, welche in die Schlacke eintreten und dem Brennmaterial spielt im Hochofenbetriebe auch die Luft oder richtiger der Sauerstoff eine große Rolle. Die

Luft, der „*Wind*“ genannt, muß in den Ofen gepreßt, „geblasen“ werden, dies geschieht durch besondere Vorrichtungen, die *Gebläse*. Dies sind meist doppelt wirkende Luftpumpen, in deren Zylinder der hin- und hergehende Kolben abwechselnd auf der einen Seite Luft einsaugt, während er sie auf der anderen Seite zunächst zusammenpreßt und schließlich in die Rohre drückt, welche sie dem Ofen zuführen. Nur unter starkem Drucke stehend ist der „Wind“ befähigt, den bedeutenden Widerstand zu überwinden, den ihm die den Ofen füllenden Massen entgegensetzen.

Die Leistungsfähigkeit eines Hochofens wird bedeutend gesteigert, wenn man den eintretenden Wind vorher erhitzt, so daß er nicht erst durch die aus dem Brennmaterial im Ofen entwickelte Wärme auf die erforderliche Temperatur gebracht zu werden braucht und dabei natürlich dem Hochofen Wärme entzieht. Man erreicht dies durch besondere Vorrichtungen, die „*Wind-Erhitzer*“. Hier bespült die Gebläseluft Systeme von Wänden aus feuerfesten Steinen, die glühend gemacht werden.

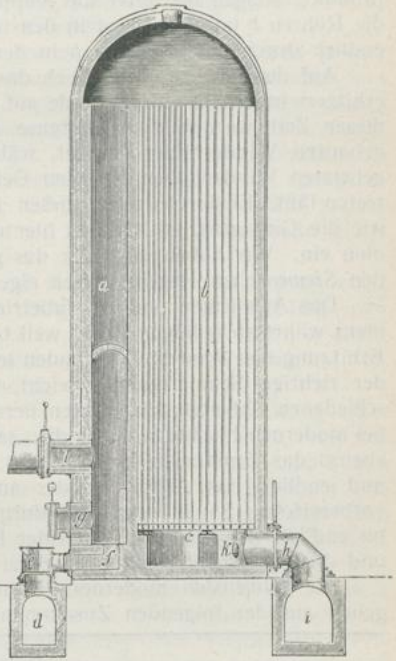


Abb. 29. Cowperscher Winderhitzer.

Das Prinzip dieser Vorrichtungen veranschaulicht der *Cowpersche* Winderhitzer (Abb. 29). Er besteht aus einem hohen Blechzylinder, der durch eine Kuppel geschlossen wird und im Inneren zwei Abteilungen besitzt. Die kleinere bildet den Verbrennungsschacht *a*, die andere, größere ist bis unter die Kuppel durch zahlreiche dünne Wände in schornsteinartige Rohre *b* geteilt. Unten ruhen die Röhren, deren oft viele Hunderte vor-

handen sind, auf einem eisernen Roste *c* oder kleinen steinernen Bögen auf.

Zur Erwärmung dieser Vorrichtung dienen gewöhnlich die Gichtgase. Sie treten durch den Kanal *d*, den Ventilkasten *e* und die Schlitze *f* in den Verbrennungsschacht *a* ein, vereinigen sich bei *g* mit Luft und verbrennen dann. Die heißen Verbrennungsprodukte steigen bis unter die Kuppel empor, senken sich durch die Röhren *b* und den Rost in den untersten Raum und strömen endlich durch das Knierohr *h* in den Schornsteinkanal *i* ab.

Auf diese Weise erhitzt sich das Innere eines solchen Winderhitzers innerhalb einer Stunde auf 900 bis 1000°. Nach Ablauf dieser Zeit werden die Gichtgase nach einem zweiten, gleich gebauten Winderhitzer geleitet, während man nun in dem angeheizten Winderhitzer den vom Gebläse kommenden Wind eintreten läßt. Er durchstreicht diesen in der umgekehrten Richtung wie die Gichtgase, erhitzt sich hier und tritt dann in den Hochofen ein. Wir haben also hier das gleiche Prinzip vor uns, das den *Siemens*chen Regeneratoren eigen ist.

Das Anwärmen und die Inbetriebsetzung eines neuen Hochofens währt stets längere Zeit, weil bei zu rascher und plötzlicher Erhitzung das Mauerwerk Schaden leiden würde. Ist aber einmal der richtige Schmelzgang erreicht, so vollziehen sich die verschiedenen Arbeiten, das Heben der Beschickung zur Gicht, das bei modernen Hochöfen durch die „*selbsttätige Begichtung*" erfolgt, ebenso das Einstürzen in die Gicht, das Ablassen der Schlacke und endlich das Abstechen des angesammelten Eisens in die vorbereiteten Sand- oder Eisenformen in regelmäßiger Weise, bis endlich Gebrechen am Ofen der Kampagne ein Ende bereiten und das „Ausschmelzen" bedingen.

Die *Dimension* moderner Hochöfen und ihre *Tagesleistung* gehen aus der folgenden Zusammenstellung nach *Heike* hervor.

Werk	Ofenhöhe	Durchm. des Gestelles	Durchm. des Kohlensackes	Durchm. der Gicht	Tagesleistung Tonnen
Rheinische Stahlwerke	29	4000	6200	4000	350
Gewerkschaft „Deutscher Kaiser"	25	4500	7000	4800	350
Stahlwerk Hösch . . .	23	3200	6500	4026	230
Maxhütte	24	3800	6800	5000	120

Die chemischen Vorgänge, die sich im Hochofen abspielen, haben wir schon erörtert, doch sei bemerkt, daß sie in Wirklichkeit viel verwickelterer Natur sind, als sie geschildert wurden. Denn es treten nicht nur die Eisenoxyde und Kohlenstoff in Reaktion, sondern z. B. auch zum Teile der Stickstoff, derart, daß die Gichtgase auch Zyan enthalten, dann das Silizium, wobei sich, wenn im Zuschlage Flußspat, d. i. Flurkalzium enthalten ist, Fluorsilizium bildet und ebenfalls entweicht.

Während des Betriebes trennen sich im Hochofen in der Verbrennungszone die sehr dünnflüssig gewordene Schlacke und das geschmolzene Roheisen, dieses sinkt in den Sumpf hinab und man läßt es sich dort ansammeln, bis eine genügende Menge für den Abstich vorhanden ist. Wird dieser vorgenommen, so tritt das Eisen bei grauem Roheisen als eigenartig orangerot leuchtende Masse hervor, die ruhig in die Formen fließt; weißes Roheisen ist grell weißleuchtend und wirft fortwährend einen Sprühregen von weißen Funken aus.

Im Hochofenbetriebe wird immer auf die Erzeugung einer bestimmten Sorte Roheisen hingearbeitet. Je nachdem man graues oder weißes Roheisen oder „halbiertes Roheisen", d. i. ein Gemenge beider Sorten erzielen will, muß der Betrieb in verschiedener Weise geführt werden.

Graues Roheisen wird im Hochofen durch Einhaltung einer hohen Temperatur im Schmelzraume gewonnen, indem man das Verhältnis zwischen Erz und Brennstoff in der Weise wählt, daß dieser in reichlicher Menge vorhanden ist und durch Zufuhr von viel Gebläseluft lebhaft verbrennt. Der Gang des Ofens muß langsam geführt werden, damit alles Eisen reduziert wird, bevor es in die unteren, heißen Teile des Ofens gelangt und sich reichlich Silizium reduzieren und Graphit bilden kann. Je nachdem man das zu erhaltende graue Roheisen direkt zum Gießen oder später zur Darstellung von Bessemer- oder Thomaseisen verwenden will, wird der Gang des Ofens auch mit besonderen Abänderungen geführt, die von der Beschaffenheit des Brennstoffes und der Beschickung abhängen. Durch rasche Abkühlung oder wiederholtes Umschmelzen kann das graue Roheisen in weißes übergehen.

Das graue Roheisen besitzt eine eigentümliche graue Farbe, namentlich wenn dafür Sorge getragen wird, daß es nach dem Gusse langsam erstarrt; es ist weich genug, um sich auf verschiedene Weise bearbeiten zu lassen. Man kann es feilen, bohren,

sägen, hobeln, doch ist es nicht in solcher Weise dehnbar, um mit dem Hammer bearbeitet werden zu können.

Weißes Roheisen dient ganz besonders zur Fabrikation von Stahl und Stabeisen. Um es darzustellen, wird die Temperatur im Schmelzraume minder hoch gehalten, als dies bei der Darstellung von grauem Roheisen geschehen muß, auch werden besonders reine und leichtflüssige Erze verarbeitet. Der Brennstoff, den man zum Niederschmelzen der Erze benützt, muß nach Möglichkeit frei von Schwefel und Phosphor sein und leicht verbrennen. Diese Bedingungen würden wohl am besten durch Holzkohle erfüllt und tatsächlich lieferten jene Eisenwerke, die Holzkohle verwendeten, ein Roheisen von ganz ausgezeichneter Beschaffenheit.

Vom weißen Roheisen werden mehrere Unterarten unterschieden. Die wichtigste ist das *Spiegeleisen*, das eine silberweiße Farbe, die in das Stahlgraue oder Zinnweiße übergehen kann, besitzt. Es schillert auf der Bruchfläche und besitzt stark kristallinische, blätterig-strahlige Beschaffenheit. Seine Härte und Spröde ist sehr bedeutend, mit dem Hammer läßt es sich leicht zerschlagen, wobei es einen hellen Klang gibt. Je nach dem größeren Gehalte an Kohlenstoff und kleinen Mengen Silizium ändert sich die Beschaffenheit des weißen Roheisens in bezug auf Farbe und kristallinische Beschaffenheit sehr beträchtlich. In der Regel enthält das weiße Roheisen zwischen 3% Kohlenstoff (sogenannter „Weichfloß"), 4% Kohlenstoff (blumige, strahlige Flossen) und 5% Kohlenstoff, außerdem noch bis zu 0·5% Silizium (Spiegeleisen). Der Gehalt eines guten Roheisens an Phosphor und Schwefel muß immer sehr gering sein.

Zwischen den beiden Roheisensorten, die man als graues und weißes Roheisen bezeichnet, liegen alle möglichen Übergänge, die durch die chemische Beschaffenheit des Roheisens bedingt werden und die sich auch in den physikalischen Eigenschaften ausdrücken. Man spricht dann von *„halbiertem Roheisen"*.

Das weiße Roheisen besitzt sehr große Härte, die grauem Roheisen durch rasche Abkühlung erteilt werden kann. Man benützt dieses Verhalten, um Gegenständen, die aus grauem Roheisen gegossen wurden, an der Oberfläche eine größere Härte zu erteilen. Man erreicht dies im wesentlichen dadurch, daß man zum Gießen Eisenformen verwendet, in denen sich der Guß rasch abkühlt.

Das graue Roheisen wird in großen Mengen zur Herstellung gegossener Waren verwendet. Nur in seltenen Fällen findet das Gießen unmittelbar vom Hochofen weg statt, meist schmilzt man für die Zwecke der Eisengießerei Roheisen von entsprechender Beschaffenheit in besonderen Öfen, den „*Kupolöfen*", nieder und führt dann erst den Guß aus. Wenn es sich darum handelt, Hartguß oder schmiedbaren Guß herzustellen, so verwendet man zum Umschmelzen gewöhnlich halbiertes Roheisen oder man setzt dem grauen Roheisen eine entsprechende Menge Schmiedeeisen oder Stahl zu, wodurch eine Verminderung des Kohlenstoffes der Masse eintritt und dadurch, wie wir später sehen werden, eine Veränderung der Eigenschaften eintritt. Ein für den Guß besonders geeignetes Eisen enthält im Mittel

3 bis 3·5% Graphit
2% und mehr Silizium
0·5% Phosphor
0·06% Schwefel
0·75% Mangan.

Die angegebenen Mengen für Phosphor und Schwefel sind als Maximalgrenzen anzusehen.

Graues Roheisen, auch langsam erkaltetes, läßt sich nur ziemlich schwierig bearbeiten. Um es in einem solchen Zustande zu erhalten, daß es sich leicht mit beliebigen Werkzeugen bearbeiten läßt, wendet man das als „*Anlassen*" oder „*Adouzieren*" bekannte Verfahren an. Es wird in der Weise durchgeführt, daß man die weich zu machenden Gegenstände unter Luftabschluß zum Glühen erhitzt und sehr langsam erkalten läßt. Dann wandelt es sich an der Oberfläche wieder in graues Roheisen um.

Sehr wichtig für die Metalltechnik ist die als „*Tempern*" bekannte Behandlung des Gußeisens, weil dadurch das Roheisen eine solche Beschaffenheit erhält, daß es sich schmieden läßt. Der Temper- oder Weich-Eisenguß beruht auf einer teilweisen Entkohlung des Eisens und wird ausgeführt, indem man die aus Gußeisen bestehenden Gegenstände mit pulverförmigen Körpern umhüllt, die in der Hitze Sauerstoff abzugeben vermögen und sie so durch längere Zeit einer hohen Temperatur aussetzt. Solche Körper sind hauptsächlich Eisenoxyde, z. B. gemahlener Roteisenstein oder gerösteter Braun- und Spateisenstein, die man noch mit Eisenhammerschlag mischt. Auch Zinkoxyd kann zum Tempern verwendet werden, wobei es seinen Sauerstoff an den Kohlenstoff abgibt und das Zink sich verflüchtigt. Das

getemperte Gußeisen besitzt zwar alle Eigenschaften, die es haben muß, um mit Werkzeugen bearbeitet zu werden und läßt sich auch bis zu einem gewissen Grade schmieden; es unterscheidet sich aber von dem eigentlichen Schmiedeeisen durch viel geringere Festigkeit und Zähigkeit und daher bleibt seine Anwendung immer nur auf gewisse Fälle beschränkt.

Es wurde schon wiederholt darauf verwiesen, daß reines Eisen seine Eigenschaften, besonders seiner Schwerschmelzbarkeit wegen, für die Zwecke der Technik unbrauchbar ist. Die verschiedenen Arten des technisch nutzbaren Eisens, wie Gußeisen, Schmiedeeisen, Stahl usf. sind stets Legierungen des Eisens mit anderen Stoffen, unter denen der Kohlenstoff die Hauptrolle spielt. Je nachdem mehr oder weniger Kohlenstoff vorhanden ist, ändern sich die Eigenschaften des Eisens in hohem Grade, und auf Grund des Kohlenstoffgehaltes sowie der Form, in der er vorhanden ist, läßt sich das technisch verwertbare, kohlenstoffhaltige Eisen folgendermaßen einteilen:

I. Nicht schmiedebares Eisen (Roheisen).

Leichter schmelzbar, beim Erhitzen auf eine gewisse Temperatur plötzlich schmelzend. Gehalt an Kohlenstoff zwischen 2·3 und 5%.

A. Graues Roheisen.

Kohlenstoff als Graphit vorhanden.

Kohlenstoff	3·5—4%
Schmelzpunkt	1100—1300°
Spezifisches Gewicht: dunkelgraues	6·635—7·275
lichtgraues	6·915—7·572

Anwendung: Gußeisen.

B. Weißes Roheisen.

Kohlenstoff als „Härtungskohle“ vorhanden.

Kohlenstoff	2·3—5%
Schmelzpunkt	1050—1200°
Spezifisches Gewicht	7·056—7·889

Härter und spröder als graues Roheisen. Wird nur auf Schmiedeeisen verarbeitet und nicht zum Gießen verwendet.

1. Spiegeleisen.
Kohlenstoffgehalt 4—5%.
Mangangehalt 6—20%.

2. Weißstrahl- und gewöhnliches Weißeisen.
Kohlenstoffgehalt 3—4%.
Mangangehalt 1—5%.

C. Ferromangan.

Ohne wesentlichen Graphitgehalt. Kohlenstoffhaltige Eisen-Manganlegierungen mit 30 bis 80% Mangan und bis zu 6·6% Kohlenstoff.

II. Schmiedebares Eisen (Schmiedeeisen und Stahl).

Schwieriger schmelzbar, beim Erhitzen allmählich weicher werdend. Kohlenstoffgehalt zwischen 0·04 und 2·3%.

A. Schmiedeeisen.

Nicht deutlich härtbar.

Kohlenstoffgehalt	0·04—0·6%
Schmelzpunkt	1800—2250° C
Spezifisches Gewicht: bei Stäben .	7·352—7·912
bei Draht .	7·794—8·100

1. Schweißeisen.

Aus teigigem Zustand erhalten; Schlackenhältig. (Renn-, Stückofen-, Puddel- und packetiertes Eisen.)

2. Flußeisen.

Aus flüssigem Zustand erhalten; schlackenfrei. (Bessemer-, Thomas-, Flammofen- oder Siemens-, Martin-, Pernoteisen und anderes.

B. Stahl.

Härtbar.

Kohlenstoffgehalt	0·6—2·3%
Schmelzpunkt	1300—1800° C
Spezifisches Gewicht:	
bei Schweißstahl in Stäben . .	7·826—8·082
bei Flußstahl	7·400—7·825

1. Schweißstahl.

Aus teigigem Zustand erhalten; schlackenhältig. (Renn-, Herdfrisch-, Puddel-, Zement- und Gerbstahl.)

2. Flußstahl.

Aus flüssigem Zustand eralten; schlackenfrei. (Bessemer-, Flammofen- oder Siemens-, Martin-, Kohlenstahl, Gußstahl, d. h. umgeschmolzener Tiegelzementstahl und anderer.)

Eisen, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen 1·6 und 2·3% liegt, wird in der Technik nicht verwendet. Diese Einteilung trifft zwar heute nicht mehr ganz zu, weil eben die Methoden zur weiteren Verarbeitung des Roheisens bedeutend verbessert wurden, doch vermag sie immerhin einen klaren Überblick über die verschiedenen

Eisensorten und ihre chemischen Unterschiede zu geben. Diese chemischen Unterschiede bedingen natürlich auch das physikalische Verhalten des Eisens, und auf die Unterschiede zwischen Guß- und Schmiedeeisen haben wir schon wiederholt hingewiesen. Sie kommen jedoch auch in den Schmelzpunkten zum Ausdrucke, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Eisen, chemisch rein, schmilzt bei . . .	1800° C
Schmiedeeisen, feinstes, schmilzt bei . . .	1500—1600° C
Gußstahl, schmilzt bei	1300—1400° C
Roheisen, graues, schmilzt bei	1100—1200° C
Roheisen, weißes, schmilzt bei	1050—1100° C
Spiegeleisen, schmilzt bei	1055° C

Außer dem Kohlenstoffe nehmen auch noch andere Elemente, besonders Schwefel, Phosphor, Mangan und Silizium, auf die Eigenschaften des Eisens einen weitgehenden Einfluß. Den des Schwefels und Phosphors haben wir schon früher besprochen, hinsichtlich des *Siliziumgehaltes* sei bemerkt, daß, je höher er ist, desto mehr Kohlenstoff beim Erkalten des Eisens in Form von Graphit abgeschieden wird; dadurch wird das Eisen auch ärmer an gebundenem Kohlenstoff.

Das *Mangan* beeinflußt hauptsächlich die Feinheit des Eisens und zwar nach der Richtung, daß ein zu hoher Mangangehalt nachteilig wirkt. Andererseits verleiht ein mittlerer Gehalt, etwa 1·25 bis 1·5%, dem Eisen günstige Eigenschaften, er schützt beim Umschmelzen das Silizium vor dem Verbrennen, weil das Mangan leichter und schneller verbrennt; ein siliziumarmes Eisen ist spröde und hart.

Um aus dem Roheisen schmiedbares Eisen darzustellen, muß ihm ein Teil des Kohlenstoffes entzogen werden. Die Verfahren, die man zu diesem Zwecke anwendet, haben besonders im Laufe der letzten Jahre und Jahrzehnte so gewaltige Verbesserungen erfahren, daß man geradezu von einer Umwälzung auf dem Gebiete der Darstellung des Schmiedeeisens sprechen muß. Die alte *Rennarbeit* und auch das *Frischen* besitzen heute kaum mehr als geschichtliche Bedeutung und auch der *Puddelprozeß* dürfte nicht allzulange mehr benützt werden. Dagegen wurden die Verfahren zur Massendarstellung nach dem *Bessemer-* und *Thomasprozeß* sowie durch den *Martinprozeß* im Herdofen ausgestaltet, auch die hervorragende Qualitätsverbesserung des Eisens durch das Schmelzen im *Tiegelofen* und im *elektrischen Ofen* ist zu er-

wähnen. Wir werden uns daher vorzugsweise mit der Erörterung dieser modernen Verfahren befassen.

Beim *Herdfrischen* wurde das Roheisen in einer mit Holzkohle gefüllten Herdgrube niedergeschmolzen, wobei die erforderliche Temperatur durch Einblasen von Luft erzeugt wurde. Schon in dem Augenblicke, wo das geschmolzene Eisen den Gebläsewind passiert, wird ein Teil des Kohlenstoffes verbrannt. Die Entkohlung wird aber meist auf der Sohle des Herdes durch starke eisenhaltige Schlacke vollendet, die durch Aufbringen von Hammerschlag oder von reinem Eisenerz gebildet wurde. Dadurch wurde das Eisen hart und unschmelzbar. Dann wurde der Eisenklumpen herausgehoben und unter den Hammer gebracht, wo durch vorsichtige Schläge zunächst die Schlacke ausgetrieben und dann durch kräftigere Schläge der Klumpen in Frischeisen verwandelt wurde. Da man zur Herstellung des Frischeisens meist nur sehr reines Roheisen anwendete und Holzkohle als Brennmaterial verwendete, erhielt man ein vorzügliches zähes Produkt, das bei nicht vollständiger Entkohlung einen trefflichen Stahl lieferte.

Das *Frischeisen* war naturgemäß teuer und man konnte es auch nicht in jenen Mengen liefern, die benötigt wurden. Deshalb bedeutete der von *Cord* im Jahre 1784 erfundene *Puddelprozeß* einen wesentlichen Fortschritt, weil er es ermöglichte, große Mengen Schmiedeeisen auf billige Weise zu erzeugen. Der Name dieses Verfahrens ist von dem englischen Worte „puddle", zu deutsch Umrühren oder Mengen, abgeleitet und sehr gut gewählt, denn tatsächlich besteht das Wesentliche des Puddelprozesses darin, daß man das Roheisen mit Hilfe mächtiger Steinkohlenflammen, die in einer besonderen Abteilung des Herdes erzeugt werden, einschmilzt und es dann mittels starker Rührstangen mit einer eisenreichen Schlacke, der Garschlacke, so lange mengt, bis die Entkohlung den gewünschten Grad erreichte.

Das *Puddeln* wird in der folgenden Weise durchgeführt. In den auf hohe Temperatur erhitzten Ofen, in dem vom letzten Prozesse noch eine gewisse Menge Schlacke verblieben ist, werden etwa 300 *kg* Roheisen eingesetzt und bei geschlossener Türe unter lebhaftem Feuer zum Schmelzen gebracht. Dabei findet eine teilweise Oxydation des Eisens statt, gleichzeitig verbrennt das im Roheisen enthaltene Silizium zu Kieselsäure. Nun legt sich auch die Schlacke auf das schmelzende Eisen und dadurch würde der Sauerstoff abgesperrt werden, der Puddler muß daher mit

dem Rührhaken die geschmolzene Masse in Bewegung erhalten. Es verbrennt nun auch das Mangan und ein Teil des Eisens, endlich kommt der Kohlenstoff an die Reihe, man erkennt dies an den blauen Flammen von verbrennendem Kohlenoxyd, die aus der Schlacke züngeln.

Die Temperatur steigt nun immer höher, die Masse wallt wie kochend und die Schlacke beginnt durch die Arbeitstüre abzufließen. Die Entkohlung schreitet rasch vorwärts und endlich tritt der Moment ein, wo das Eisen zu erstarren beginnt und damit findet die Möglichkeit, umzurühren, ihr Ende. Weil aber die Entkohlung noch nicht ganz durchgeführt ist, wird nun das „Aufbrechen" oder „Umsetzen" vorgenommen. Der Puddler zerbricht mit einer starken Brechstange die Klumpen, was mehrmals wiederholt wird. Dann wird schließlich jedes Stück im Herde solange hin und her gerollt, bis es annähernd Kugelgestalt angenommen hat, diese Eisenklumpen werden „Luppen" genannt. Die Luppen werden dann noch unter dem Hammer bearbeitet, um die Schlacke auszuquetschen und sie zu homogeniesieren.

Da das Puddeln eine höchst anstrengende Arbeit ist, ging man zur Verwendung mechanischer Vorrichtungen, wie der rotierenden Puddelöfen, über, die allerdings wesentlich mehr, aber nicht immer auch bessere Arbeit leisteten. — Wie erwähnt, besitzt heute auch der Puddelprozeß lange nicht mehr jene Bedeutung wie früher.

Das wertvollste und heute wichtigste Glied der Eisensorten ist unstreitig der *Stahl*, der härtbar ist und etwas mehr Kohlenstoff enthält als das Schmiedeeisen, und weniger als das Roheisen. Während die Stahlsorten mit geringem Kohlenstoffgehalte in bezug auf ihre Schmiede- und Schweißbarkeit noch dem Schmiedeeisen ähnlich sind, entbehren die kohlenstoffreichen der Schweißbarkeit, sind aber leichter zu schmelzen.

Guter Stahl darf keine schädlichen Beimengungen, wie Schwefel oder Phosphor, enthalten, da er sonst rotbrüchig oder kaltbrüchig wird. Wird diese Bedingung erfüllt, so kann man guten Stahl entweder aus dem Erze selbst oder durch Reduktion und schwache Kohlung (Rennstahl) oder aus Roheisen durch Entziehung des überschüssigen Kohlenstoffes (Frischstahl, Puddelstahl, Bessemerstahl) oder aus dem Stabeisen durch Zufuhr von Kohlenstoff herstellen. Wird bei diesem Verfahren das Stabeisen nicht geschmolzen, sondern nimmt es den Kohlenstoff aus

pulverförmiger Kohle auf, in welcher es längere Zeit glühend erhalten wird, so erhält man den vorzüglichen *Zementstahl*.

Das wichtigste Verfahren zur Stahlerzeugung im großen ist heute unstreitig der *Bessemer-* bzw. der *Thomasprozeß*, der aus dem Jahre 1856 stammt. *Bessemer* hatte sich vorgenommen, geschmolzenes Schmiedeeisen „ohne Brennmaterialverbrauch" zu erzeugen. Zu diesem Zwecke trieb er durch geschmolzenes Roheisen einen kräftigen Luftstrom, der durch zahlreiche Düsen in der ganzen Masse verteilt wurde. Dabei verbrannte das Silizium, der Kohlenstoff und ein Teil des Eisens unter so bedeutender Wärmeentwickelung, daß das hinterbleibende reine Schmiedeeisen dünnflüssig einschmolz, was bis dahin im großen nie gelang. Allerdings entsprach das erste erhaltene Produkt durchaus nicht den Anforderungen, das Eisen war grobkörnig kristallinisch und zerbrach sehr leicht, das Eisen war „verbrannt".

Erst als *Bessemer* nur das reinste, siliziumreichste Roheisen anwendete und durch die geschmolzene Masse nur solange Luft preßte, daß noch etwas Kohlenstoff zurückblieb, oder indem er das fertige Eisen durch Zugabe von Spiegeleisen wieder mit Kohlenstoff bereicherte, erhielt er das so wichtige Bessemermetall. Da es nach Belieben gekohlt werden kann, ist es gestattet, ebensogut von „Bessemereisen", wie von „Bessemerstahl" zu sprechen. Eine Bessemeranlage erfordert einen gewaltigen und komplizierten Apparat, weil es sich hier darum handelt, bedeutende Mengen geschmolzenen Eisens rasch und sicher zu bewegen.

Der *Bessemerapparat* besteht aus der „*Birne*" oder dem „*Konverter*" (Abb. 30 *a* und *b*), dem Gerüste, welches sie trägt und dem Gebläse. Die Konverter sind aus zwei Stücken zusammengesetzt. Das untere, *M*, ist ein beckenförmiges Gefäß aus Gußeisen, das die Düsen, durch die die Luft einströmt, enthält, diese werden von dem Windkasten umschlossen. Im Inneren ist dieses Stück mit feuerfestem Tone ausgekleidet, durch hydraulische Pressung wird es durch den Kolben *C* an den unteren Rand der Retorte *A* angepreßt. Um einen festen Verschluß zu erzielen, sind die Eisenringe *a* und *b* vorhanden, welche durch die Bolzen *c* unter Anwendung eines geeigneten Kittes fest aneinander gedrückt werden. Die Rädchen *k* sind nach allen Seiten frei beweglich und haben den Zweck, den Boden der Retorte, der am meisten mitgenommen wird, leicht ab- und zuzuführen und auswechseln zu können. An der einen Seite des Windkastens befindet sich das Rohr *D*, an das sich das Windrohr anschließt.

Die Birne selbst wird aus starkem Kesselblech verfertigt und im Inneren mit feuerfestem Material ausgekleidet. Sie hängt an zwei Zapfen, um welche sie durch das Zahnrad *H* oder mittels einer mechanisch angetriebenen Schnecke um wenigstens drei Viertel eines Kreises gedreht werden kann. Dies ist nötig, um sie füllen und entleeren zu können.

Zunächst wird die Birne horizontal gestellt und durch eine Rinne mit der Abstichöffnung des Hochofens oder des Kupolofens verbunden. Man läßt nun das geschmolzene Roheisen in den Konverter fließen, in den man eventuell schon vorher die Zuschläge gebracht hat, gleichzeitig beginnt das Gebläse zu arbeiten, und

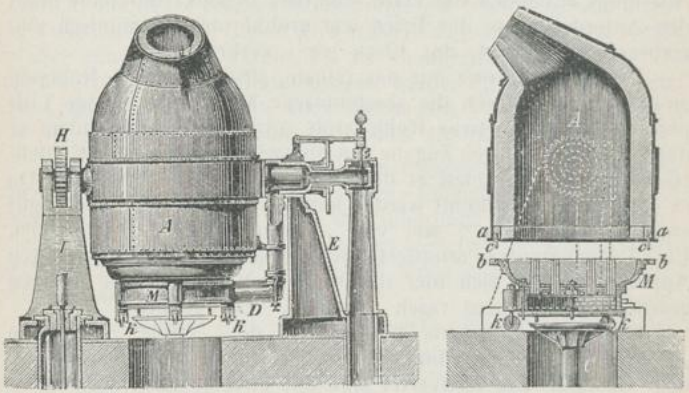


Abb. 30. Bessemerapparat, *a* Ansicht, *b* Durchschnitt.

sobald der Wind die nötige Spannung erreicht hat, richtet man die Birne plötzlich auf. Jetzt beginnt — da im Winde eine reichliche Menge Sauerstoff zugeführt wird — der Kohlenstoff des Roheisens zu verbrennen und die dadurch erzeugte Hitze, 1800 bis 2000° genügt, um die Eisenmasse während der Dauer des Prozesses geschmolzen zu erhalten, es ist mithin kein Brennmaterial nötig. Nach etwa 10 bis 45 Minuten, mitunter noch früher, ist der Kohlenstoff verbrannt und die gegenwärtig etwa 15 bis 20 Minuten betragende Blasedauer beendet. Nach dem Abgießen der Schlacke gibt man noch Ferromangan oder Spiegeleisen hinzu, um das sich beim Blasen bildende Eisenoxydul zu zerlegen. Darauf

wird der geschmolzene Inhalt der Birne durch Kippen derselben in einen Gießwagen entleert und die Birne ist zur Aufnahme einer neuen Charge bereit. Eine Bessemerbirne faßt 25 bis 30.000 *kg* Eisen.

Während des Blasens sind verschiedene Stadien zu unterscheiden, die sich durch die Färbung und das Aussehen der dem Birnenhalse entströmenden Flamme kennzeichnen. Zunächst verbrennt unter starker Wärmeentwickelung Kohlenstoff, Silizium und Mangan und es entsteht eine kieselsäurereiche Schlacke, welche die Kieselsäure der Tonbekleidung der Birne entnimmt. Wenn diese erste Periode beendet ist, zeigt sich am Hals der Birne eine gespitzte, orangegelbe Flamme mit blauen Streifen und blauem Saume. Sodann tritt die Kochperiode ein, indem die eisenoxydhaltige Schlacke den Kohlenstoff des gefeinten Eisens unter Aufwallen und Bildung von Kohlenoxyd oxydiert. Dabei werden Schlacken- und Eisenteilchen aus dem Halse der Birne geworfen und eine stark leuchtende, stoßweise flackernde, mit Teilchen brennenden Eisens untermischte Flamme tritt auf, welche immer reichlichere Sternchen und Funken brennenden Eisens entwickelt und schließlich erlischt.

Zur Beurteilung des Fortganges des Prozesses dient die Beobachtung der Flammenfärbung, eventuell unter Verwendung eines Spektroskopes. Mit Beginn der Verbrennung des Kohlenstoffes treten nämlich im Gesichtsfelde des Spektroskopes mehrere Gruppen helleuchtender, grüner, vom verbrennenden Mangan herrührende Linien auf, deren Verschwinden mit der Beendigung der Entkohlung zusammenfällt.

In seiner ursprünglichen Form gestattete es der Bessemerprozeß aber nicht, aus jedem Roheisen einen guten Stahl zu erzeugen. Er eignete sich nur zur Verarbeitung sehr phosphorarmer Erze, weil der Phosphor nach diesem „*sauren*“ *Verfahren* nicht in die Schlacke übergeht. Er verbrennt zwar zu Phosphorsäure, diese wird aber immer wieder von Eisen reduziert und gelangt nicht zur Abscheidung.

Diesem Übelstande wurde durch die Erfindung von *Thomas* und *Gilchrist*, durch den „*basischen*“ oder „*Thomasprozeß*“ abgeholfen. Während nämlich *Bessemer* den Konverter mit kieselsäurereichen, sauren Materialien auskleidete, wendeten *Thomas* und *Gilchrist* ein basisches Futter, das aus Magnesit oder Dolomit hergestellt wird, an. Ferner wird jeder Charge noch eine angemessene Menge gebrannter Kalk zugegeben und der Erfolg ist,

daß nun die entstehende Phosphorsäure nicht frei bleibt, sondern in die Schlacke wandert und sich hier mit Kalk verbindet. Die Schlacke ist daher reich an Phosphorsäure und wird unter dem Namen „*Thomasschlacke*“ in ungemein fein gemahlenem Zustande als Düngemittel verwendet.

Die Erzeugung von Flußeisen ist auch auf dem Wege möglich, daß Gußeisen und Schmiedeeisen in passendem Verhältnisse zusammengeschmolzen werden. Die Schwierigkeit der Durchführung dieses Prozesses bestand lange Zeit in der Erzeugung der nötigen hohen Temperatur, erst durch das schon besprochene *Siemens*sche Verfahren der Regenerativfeuerung wurden diesem „*Martinprozesse*“ die Wege geebnet.

Der *Martinprozeß* wird besonders häufig zur Verarbeitung von Alteisen verwendet, das man zusammen mit Gußeisen, das aus einem Kupolofen kommt, auf einem Herde mit basischer Sohle und unter Kalkzuschlag einschmilzt. Eine Verbesserung bedeutete das Verfahren von *Betrand* und *Thiel*, wodurch die Erzeugung gesteigert und die Abscheidung des Phosphors beschleunigt wurde. Bei diesem Verfahren werden zwei Öfen verwendet, die nacheinander in Wirksamkeit treten, der eine besorgt das Vor- der andere das Fertigfrischen. Der Frischvorgang wird so geregelt, daß im ersten Ofen das Silizium nahezu vollständig, der Phosphor bis auf 0·2% und der Kohlenstoff bis auf etwa 2·5% verbrennt. Die Schlacke des ersten Ofens enthält bis zu 20% Phosphorsäure und wird wie Thomasschlacke verwendet.

Die *Tiegelschmelzerei* dient lediglich dazu, die Qualität des Stahles zu verbessern und wird nur dann verwendet, wenn an die Eigenschaften des Stahles besondere Ansprüche gestellt werden, die einen die vermehrte Arbeit lohnenden Preis rechtfertigen, wie z. B. für Werkzeugstahl, Federstahl, Kanonenstahl etc. Das Umschmelzen geschieht in Tiegeln, die aus Schamotte (gebranntem Ton) unter Zusatz von frischem Ton und Graphit angefertigt werden, worauf man sie sehr langsam in erwärmten Räumen trocknet. Die Erhitzung der Tiegel geschieht in kleinen Schachtöfen, die, ebenso wie die Martinöfen, mit Wärmespeichern versehen sind.

Das Wesentliche des Tiegelschmelzens besteht darin, daß das Eisen in dichtgeschlossenen Tiegeln geschmolzen wird und daher nicht der nachteiligen Einwirkung der Feuergase ausgesetzt ist. Weitgehende chemische Veränderungen sind beim Tiegelschmelzen ausgeschlossen, die Zusammensetzung des Einsatzmateriales muß

daher schon im wesentlichen der des fertigen Materiales entsprechen. Man benutzt nur ausgezeichnete, besonders schwefel- und phosphorfreie Rohmaterialien, durch entsprechende Zusätze kann man die Eigenschaften des Eisens ziemlich stark beeinflussen, so daß man weicheren und härteren Stahl jeder Zusammensetzung, Nickel-, Vanadium- und andere Spezialstähle erzeugen kann.

Die Kosten des Umschmelzens und der Tiegelherstellung sowie die Umständlichkeit des Gießens stehen der allerdings sehr guten Qualität des Tiegelstahls gegenüber. Ob die Tiegelschmelzerei neben dem elektrischen Stahlschmelzen, das zurzeit doch noch in den Anfängen steckt, mit Erfolg wird bestehen können, werden — nach *Heike* l. c. — schon die nächsten Jahrzehnte lehren.

Die *elektrothermische Erzeugung des Stahles* beruht auf der Umsetzung elektrischer Energie in Wärmewirkung in Verbindung mit metallurgischem Verfahren in besonders konstruierten Öfen, die zum Teil nach dem Vorbilde der in der Karbidindustrie und für die Herstellung von Eisenlegierungen verwendeten Öfen entstanden sind.

Die Elektrostahl-Erzeugungsverfahren haben große Fortschritte gemacht und sind schon lange aus dem Versuchsstadium herausgetreten. Durch sie sollen hauptsächlich die durch den Bessemer-, Thomas- und Martinprozeß gewonnenen Stahlsorten veredelt werden, so daß diese Verfahren mit dem Tiegelverfahren in scharfen Wettbewerb treten. Der in Elektrostahlöfen erzeugte hochwertige Stahl wird für Heeres- und Marinezwecke schon vielfach verwendet, auch als Konstruktionsmaterial für Automobilteile, für Dynamo- und Feinbleche, nahtlose Rohre und überall dort, wo an das Material höchste Anforderungen gestellt werden.

Der elektrische Strom wird nur für Wärmeerzeugung gebraucht, ist also lediglich eine Energiequelle und hat weder einen physikalischen noch einen chemischen Einfluß auf den zu erzeugenden Stahl. Die Temperatur, die in Elektrostahlöfen entsteht, ist weitaus höher als die in den gewöhnlichen mechanisch-metallurgischen Öfen, wodurch es möglich ist, eine hochbasische und eine weitgehende Reinigung des Stahls bewirkende Schlacke auf der Oberfläche desselben flüssig zu erhalten. Der Umstand, daß aus unreinem Ausgangsmaterial Stähle von bester Qualität gewonnen werden können, verleiht den Elektrostahlöfen ihre gegenwärtig so hohe Bedeutung.

Die bestehenden Bauarten von Elektrostahlöfen unterscheiden sich durch die Art und Weise, wie in ihnen die Elektrizität in Wärme umgesetzt wird. Die zurzeit in der Praxis verwendeten Öfen sind entweder Lichtbogenöfen, bei denen der Schmelzvorgang durch die Hitze des Lichtbogens erreicht wird, oder Induktionsöfen, bei denen die Schmelzung durch den thermischen Effekt des im Schmelzgut durch Induktion erzeugten elektrischen Stromes hervorgebracht wird.

Erstere Öfen sind die verbreitetsten, und ihr Hauptvertreter ist der Ofen von *Héroult* (Abb. 31). Er gleicht einem kippbaren Martinofen ohne Brennköpfe und ohne Kammern und besteht aus einer Blechaußenhaut, die mit feuerfesten Steinen oder Dolomit innen ausgekleidet ist. Der Boden ist abgerundet und besitzt außen zwei gleichfalls gebogene Schienen, die in einem Steinsockel verlagertem *U*-Eisen laufen. Der gewölbte Deckel ist in einem schmiedeeisernen Rahmen eingemauert und abnehmbar. Der ganze Ofen kann durch einen Preßwasserzylinder gekippt werden. Die durch das Gewölbe hindurchgeführten Elektroden werden von Auslegerarmen getragen, deren Stellung durch zwei Elektromotoren verändert werden kann. Selbsttätig wird bewirkt, daß sich die Elektroden 45 Millimeter über dem Bad einstellen. Hiedurch wird der Übergang von Kohlenstoff in das letztere tunlichst vermieden. Der Vorgang für die Stahlerzeugung im Héroultofen ist kurz folgender: Der aus einem Martinofen entnommene Einsatz wird ohne die Schlacke in den elektrischen Ofen eingegossen und dort mit einer oxydierenden Schlacke bedeckt. Hierauf wird der

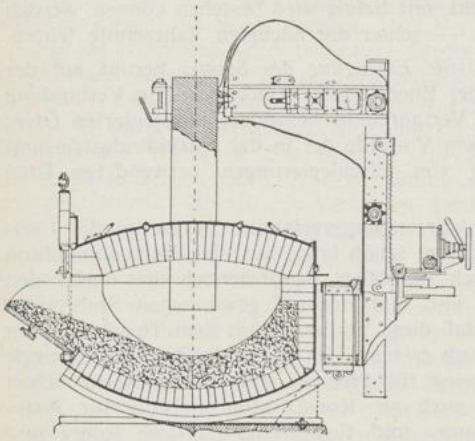


Abb. 31. Elektrostahlofen von Héroult.

Strom angestellt. Nach 30 bis 40 Minuten wird die Schlacke vorsichtig abgezogen, das Bad mit einer gewissen Menge Kohlenstoff bedeckt und auf demselben eine neue Schichte oxydfreier Schlacke aufgebracht. Durch letztere wird das Bad vollständig dem Einfluß der Luft entzogen. Unter Einwirkung des Lichtbogens auf die Schlacke bildet sich Kalziumkarbid, da auch Kalk unter den Flußmitteln mit dem Einsatz in den Ofen gegeben worden ist. Ist die Schlacke weiß geworden, so wird noch eine feste Mischung von Eisen und Kohlenstoff zugesetzt, nach deren Auflösung im Bad zur Erzielung der gewünschten Zusammensetzung des Endproduktes der nötige Rest von Mangan und Ferrosilizium eingebracht und endlich abgestochen.

Die große Hitze des Lichtbogens ist der Grund, warum eine weitgehende Reinigung und Desoxydation des Materials im Héroultofen möglich ist. Der Stahl befindet sich in lebhafter Bewegung, so daß alle seine Teile mit der reinigenden Schlacke in Berührung kommen. Dieselbe ist bei der hohen Temperatur besonders aktiv, so daß die Reinigung rasch vor sich geht. Die hohe Temperatur scheint auch energisch auf eine gute Legierung des Stahls mit dem in ihm gewünschten Fremdkörpern hinzuwirken.

Der spezifische Stromverbrauch in Héroultöfen ist bei flüssigem Einsatz geringer als bei festem Einsatz und ferner auch kleiner, wenn der Ofen größer ist. In Öfen mit 1, 2, 3, 5 und 10 Tonnen festem Einsatz ist der mittlere Stromverbrauch für eine Tonne etwa 1040, 900, 800, 750 und 680 Kilowattstunden, dagegen in Öfen mit flüssigem Einsatz 340, 280, 240, 210 und 150 Kilowattstunden. Der Elektrodenverbrauch ist im Mittel bei kaltem Einsatz 10 bis 12 *kg*, bei flüssigem Einsatz 2½ bis 3 *kg* per Tonne Einsatz.

Vom Héroultofen unterscheidet sich der ebenfalls in die Gruppe der Lichtbogenöfen gehörende *Girodofen*, dessen Heimat Frankreich ist, dadurch, als nur der eine Pol der Stromquelle an eine oder mehrere Elektroden geschlossen wird, während der zweite Pol an wassergekühlten Stahlkörpern im Ofenfutter liegt. Es entsteht somit nur ein Lichtbogen. Während der Strom beim Héroultofen mehr an der Oberfläche in horizontaler Richtung fließt, verläuft er im Girodofen in senkrechter Richtung durch das Bad, also gleichmäßiger durch die ganze Beschickung, dieselbe überall erhitzend. Das Bad erreicht in kleinen Öfen eine Höhe von 25 bis 30, in großen Öfen eine Höhe bis 75 *cm*. Im Betrieb wird das Schmelzgut durch Zusatz von Erzen solange gereinigt,

bis ganz reines Eisen von 0·05% Kohlenstoff erreicht ist, bzw. erreicht werden soll. Darauf wird Phosphor durch kalkhaltige Schlacken völlig entfernt. Nach hierauf vorgenommener Desoxydation wird die für das Enderzeugnis gewünschte Zusammensetzung gegeben und im letzten Teil des Verfahrens das Bad entschwefelt.

Bei Herstellung von 1 Tonne hochwertigen Stahls aus gewöhnlichem Schrot stellt sich in kleinen Öfen der Stromverbrauch auf 800 bis 900 Kilowattstunden, bei Herstellung der gleichen Menge Stahls aus dem gleichen Einsatz, wie er für das Tiegelverfahren genommen wird, auf 650 bis 750 Kilowattstunden, bei Herstellung von 1 Tonne Stahl aus reinem dem Martinofen entnommenen Einsatz endlich auf 250 bis 350 Kilowattstunden. Der Elektrodenverbrauch im Girodofen ist unter gleichen Verhältnissen etwas mehr als die Hälfte desjenigen im Héroultofen.

Der älteste für die Zwecke der Eisenindustrie verwendete elektrische Ofen ist der *Stassanoofen*, der schon im Jahre 1898 im königlichen Arsenal in Turin mit vollem Erfolg zur Erzeugung von Artilleriematerial diente. Dieser Ofen ist auch ein Lichtbogenofen, in dessen Schmelzraum die Elektroden hineinragen und in dem die Strahlungshitze des Lichtbogens zur Durchführung der metallurgischen Vorgänge herangezogen wird. Der Ofen dreht sich um eine schwach geneigte Achse, so daß alle Teile der Beschickung der Einwirkung des Lichtbogens ausgesetzt sind. Betrieben wird der Ofen mit Drehstrom. Bei einer Erzeugung von 2400 *kg* Stahl aus Roheisen soll der spezifische Kraftverbrauch nur 140 Kilowatt, der Elektrodenverbrauch nur 5 *kg* für die Tonne Stahl betragen. Die Stromspannung ist 80 Volt.

Ein neuerer Lichtbogenofen ist der *Keller*sche Ofen, dessen Herdbodenflächen zahlreiche Polstücke haben, und zwar in Form von Eisenstäben mit 25 bis 30 *mm* Durchmesser, die in einer metallischen Platte sitzen. Der Zwischenraum zwischen den Stäben ist mit Stampfmasse aus Magnesit ausgefüllt. Dadurch wird eine gleichmäßige Verteilung des Stromes über die ganze Herdfläche erreicht. Ein in Deutschland bekanntgewordener Lichtbogenofen ist der von Nathusius, der im Prinzip die Héroultsche Oberflächenheizung mit der Girodschen Heizung des Metallbades von innen verbindet.

Ganz unabhängig von den Lichtbogenöfen sind die *Induktionsöfen* entstanden. Wohl ließ sich schon 1887 *Ferranti* in England ein Patent auf einen Ofen geben, doch kam er nicht über Ver-

suche hinaus. Erst der Schwede *Kjellin* und der Amerikaner *Colby* erzielten mit ihren Versuchen um die letzte Jahrhundertwende einen praktischen Erfolg.

Beim *Kjellinofen* bildet der ringförmige Schmelzraum die einzige kurzgeschlossene sekundäre Wicklung eines Wechselstromtransformators. Im Mittel der Rinne ist ein aus weichen Eisenblechen zusammengefalzter Eisenkern vorhanden, der die Primärspule mit den vielen dünnen Windungen trägt. Wird durch letztere ein stark gespannter Strom geschickt, so wird der Eisenkern magnetisch und in der Rinne wird ein starker Strom von niedriger Spannung induziert, dessen thermischer Effekt für die Durchführung des metallurgischen Verfahrens benützt wird.

Mit den fortschreitenden Erfolgen auf dem Gebiete der Elektrostahlerzeugung konnte der Kjellinsche Ofen nicht mehr standhalten, obwohl man sich lange genug mit der Verringerung der Periodenzahl zu helfen gewußt hat. Den erhöhten Anforderungen entsprechend, entstand der *Röchling-Rodenhauser Ofen.* Derselbe besitzt zwei Eisenkerne mit je einer Primärschule. Das Bad hat die Form einer liegenden Acht, indem um die Spulen zwei durch Induktion geheizte, verhältnismäßig schmale Rinnen angeordnet sind, die in der Mitte zu einer größeren Arbeitsfläche zusammenlaufen. Die Kerne tragen außerdem noch eine besondere Niederspannungswicklung, die an Stahlgußplatten im Ofenfutter angeschlossen ist. Ist der Ofen gut angeheizt, so wird das Futter vor den Polplatten als Leiter zweiter Klasse leitend, so daß noch eine unmittelbare Widerstandserhitzung im Mittelherd eintritt. Eine Verbesserung des oben betrachteten Ofens ist der *Frickofen.* Außerdem gibt es noch eine Reihe weiterer Ofensysteme, deren Verbreitung bisher aber noch keine große ist.

Induktionsöfen stehen in Verwendung im Rheinland und im Saargebiet. Bei *Fr. Krupp* ist ein Frickofen von zehn Tonnen Fassungsfähigkeit in Betrieb. Die zweitgrößte Elektrostahlanlage befindet sich auf den Röchlingschen Eisen- und Stahlwerken in Völklingen, bestehend aus einem Röchling-Rodenhauser-Ofen von sieben Tonnen und drei ebensolchen Öfen von je zwei Tonnen. Von Interesse sind die folgenden Daten. Im Jahre 1911 wurde an Elektrostahl erzeugt in Deutschland 66.654, in den Vereinigten Staaten 29.105, in Österreich 22.867 und in Frankreich 13.850 Tonnen.

Ersetzt man den Kohlenstoff des Eisens durch andere Elemente, so gelangt man zu einer Reihe hochwichtiger *Legierungen,*

die in vielen Beziehungen wertvoller sind. Diese Zusätze erhöhen, ebenso wie der Kohlenstoff, die Festigkeit des Eisens, verhindern aber die Entstehung eines kristallinischen, leicht spaltbaren Gefüges. Man nennt diese *Eisenlegierungen* auch bezeichnend „*Edelstähle*", die wichtigsten unter ihnen und ihre wichtigsten Eigenschaften sind nach einer zusammenfassenden Darstellung von *C. Duisberg* (Z. f. angew. Chem., 1913) die folgenden:

Nickelstahl. Die Legierungsfähigkeit des Nickels mit Eisen ist eine altbekannte Sache. Schon zur Zeit *Bessemers* hat man in Großbritannien versucht, Geschütze aus Stahl mit 2% Nickel zu verfertigen. Die Versuche mißlangen, weil das Nickel jener Zeit nicht rein, sondern durch Kupfer, Arsen und Schwefel verunreinigt war. Deshalb ließen sich die Eisenlegierungen daraus nicht schmieden. Erst das *reine* Nickel, wie es uns heute zur Verfügung steht, führte 30 Jahre später zu durchschlagenden Erfolgen.

Ähnliche Wirkungen, wie durch Nickel, erzielte man, und zwar auch erst, nachdem es gelungen war, *Chrom*, *Silizium* und *Mangan* frei von Verunreinigungen darzustellen, durch Legierung des Eisens mit diesen Elementen entweder allein oder in Verbindung mit Nickel.

Die Hauptaufgabe bei allen Stahllegierungen ist die Bildung eines amorphen, sehnigen Gefüges. Dies erreicht man nicht nur durch Verdrängung des Kohlenstoffes in mehr oder weniger großen Mengen, sondern vor allem auch durch bestimmte thermische Behandlungen und wahrscheinlich dadurch auch bedingte chemische Veränderungen, indem man die Stahlerzeugnisse aus hohen Temperaturen plötzlich abkühlt und dann wieder erwärmt und auf bestimmte niedere Temperaturen hält.

Während der Kohlenstoffstahl auch im geschmiedeten Zustande immer noch kristallinische Struktur mit sichtbaren Spaltflächen der Kristalle aufweist, zeigt der Nickelstahlbruch ein dem Schweißeisen sehr ähnliches amorphes Gefüge, wobei nicht unerwähnt bleiben soll, daß die Nickel- und Chromnickelstahle in der Festigkeit das Schweißeisen um das Zwei- bis Dreifache übertreffen.

Abgesehen von diesen den Konstruktionsstählen zugute kommenden Verbesserungen haben sich diese Legierungen des Eisens noch eine ganze Reihe neuer Verwendungsgebiete erschlossen.

Wir erwähnen nur kurz die für den Schiffbau, die Elektrotechnik, sowie für Ventile und Ventilspindeln wichtigen Legierungen des Stahls mit viel Nickel, und zwar mit 23% und darüber, die unmagnetisch und widerstandsfähig gegen die Einflüsse der Atmosphärilien sind, die 30% Nickel enthaltenden Stähle, die sich durch hohen elektrischen Widerstand auszeichnen, die 45%igen Nickelstähle, deren Ausdehnungskoeffizient $^1/_{20}$ desjenigen des gewöhnlichen Stahls beträgt und, was für die Optik wichtig ist, nicht größer, als derjenige des Glases ist.

Chrom-, Wolfram- und *Molybdänstähle.* Neu und besonders für Chemiker interessant ist, daß man den billigeren, unlegierten Flußeisenblechen und Profileisen eine erhöhte, dreimal so große Widerstandsfähigkeit gegen die zerstörenden Einwirkungen der Säuren geben kann, wenn man die Struktur ausschließlich mittels thermischer Behandlung beeinflußt. Nimmt man Legierungen des Eisens mit Chrom, Wolfram, Molybdän und Aluminium in bestimmten Verhältnissen und behandelt sie dann thermisch, so steigt die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren auf das Fünffache.

Als vorzügliches Material, das heißer Natronlauge zu widerstehen vermag, hat sich 5%iges *Nickelflußeisen* erwiesen.

Überraschende Eigenschaften zeigen Stahllegierungen mit sehr hohem Chromgehalt (mehr als 10%) und geringem Molybdänzusatz (2 bis 5%), wie sie nach den Patenten von *Borchers* und *Monnartz* in Aachen von der Firma *Fried. Krupp* in Form von bearbeitbaren Guß- und Schmiedestücken hergestellt und von den Mannesmannröhrenwerken in Remscheid zu Röhren ausgewalzt werden. Diese Legierungen, wenn sie 60% Chrom, 35% Eisen und 2 bis 3% Molybdän enthalten, sind nicht nur in verdünnter Salz- und Schwefelsäure, sondern auch in verdünnter Salpetersäure, selbst wenn ihr Alkalichlorid zugefügt wird, unlöslich, ja sie widerstehen sogar siedendem Königswasser.

Werkzeugstähle. Daß diese Legierungen des Eisens mit den Metallen Chrom, Wolfram und Molybdän als Werkzeugstähle in Form der von den Amerikanern *Taylor* und *White* mit Hilfe eines eigenartigen Härteverfahrens erzeugten Schnelldrehstähle von größter Wichtigkeit sind, sei auch hier besonders hervorgehoben.

Vanadinstahl. Die neuesten Fortschritte auf diesem Gebiete, das sich der wachsenden Festigkeit der Konstruktionsstähle an-

passen muß, sind unter Verwendung des mehr und mehr Anwendung findenden Vanadiums gemacht worden. Dieses Metall ist leider noch sehr teuer, und es gehört zu den Problemen, die dem Chemiker zu lösen obliegen, es billiger zu machen. Gelingt es, den Preis wesentlich herunter zu bringen, so wird ihm von den Metallurgen eine große Zukunft prophezeit, da die Einwirkung des Vanadiums auf das Gefüge eine unverkennbare ist.

Wichtig sind aber auch die Legierungen des Eisens mit Chrom, Wolfram und Vanadium, welche bei hohen Temperaturen von 400 bis 500° noch eine große Festigkeit besitzen. Sie werden von den Ingenieuren benötigt beim Dampfturbinenbau und bei dem in neuerer Zeit so beliebten Prägen oder Spritzen von Metallgegenständen in rotglühendem Zustande, von den Chemikern überall da, wo chemische Reaktionen bei hoher Temperatur und hohem Druck zu vollziehen sind, wie z. B. bei der synthetischen Darstellung des Ammoniaks nach *Haber*.

Ganz neu und von großem Wert ist eine für den Tresor- und Geldschrankbau bestimmte, unter Patentschutz gestellte Stahllegierung der Firma Fried. Krupp. Sie ist nicht nur undurchbohrbar und unzertrümmerbar, sondern wird auch von autogenen Schneidbrennern nicht durchschmolzen.

Manganstahl. Von den Legierungen des Eisens mit dem Mangan kommt hauptsächlich der von *Robert Hadfield* zuerst dargestellte Mangan- oder Hartstahl, in Form von gegen Verschleiß äußerst widerstandsfähigen Gußstücken, für den Zerkleinerungsmaschinenbau und für den Geleisbau bei elektrischen Straßenbahnen zur Anwendung. Infolge seiner großen Härte ist dieser Stahl nicht bearbeitbar, aber trotzdem in kaltem Zustande deformierbar und dadurch sehr gesichert gegen Brüche. Er hat deshalb auch für alle Zweige der chemischen Industrie, wo, wie fast überall, Mahlwerke benötigt werden, größtes Interesse.

Siliziumstahl. Endlich seien noch die Legierungen des Eisens mit dem Mangan und Silizium erwähnt, die bei einem Gehalt von 1·5 bis 2·5% Silizium und einem höheren Kohlenstoffgehalt vorzügliche Werkzeugstähle und Stahl für hoch beanspruchte Federn liefern. Diese Eisenlegierungen mit viel Silizium haben sich als sehr widerstandsfähig gegen Säuren erwiesen und kommen neuerdings für diesen Zweck mehr und mehr in Aufnahme, obgleich sie leicht porös und überaus spröde sind.

Wichtiger dagegen ist die ganz kohlenstoffarme Siliziumlegierung mit etwa 4% Silizium. Zu ihr hat ebenfalls *Robert Hadfield* die erste Anregung gegeben, während die Firma *Krupp* in Verbindung mit *Capito Klein*, einem rheinischen Feinblechwalzwerk, dieses Material wesentlich verbessert und der Elektrotechnik zugeführt hat, wo es in Form von 0·35 *mm* dicken Blechen in großen Massen — der jährliche Verbrauch in Deutschland beziffert sich gegenwärtig schon auf 8000 *t* — beim Bau von Dynamos, Wechselstrommotoren und Transformatoren verwendet wird. Dieses Material hat nämlich nur einen halb so großen Wattverlust wie gewöhnliches Eisen, bei einem vier- bis fünfmal so hohem elektrischen Widerstande, wodurch die schädlichen Wirbelströme auf ein Minimum herabgedrückt werden. Dadurch ist der Bau von Transformatoren erheblich verbilligt worden, da das Verhältnis von Eisen und Kupfer ein wesentlich günstigeres ist. Die Herstellung dieser kohlenstoffarmen Siliziumeisenlegierungen ebenso wie diejenigen der ganz kohlenstoffarmen Chromnickelstähle war erst möglich, nachdem Silizium und Chrom mittels elektrischer Schmelzverfahren kohlenstoffrei hergestellt werden konnten.

Elektrolyteisen. Dem kohlenarmen Siliziumstahl in seinen elektrischen Eigenschaften überlegen ist das von *Franz Fischer* in Charlottenburg hergestellte Idealmetall für Elektromagnete, das reine Elektrolyteisen, das von den Langbein-Pfannhauser-Werken in Leipzig fabriksmäßig erzeugt wird. Man konnte es früher nicht frei von Wasserstoff machen, weshalb es hart und spröde war und sich nicht verarbeiten ließ. Erst dadurch, daß man die Elektrolyse unter Anwendung einer mit hygroskopischen Salzen, wie Chlorkalzium versetzten Eisensalzlösung bei Temperaturen von 100 bis 120° vollzieht, wird es wasserstoffrei. Seine Härte sinkt dann weit unter die des Silbers und Goldes und ist nicht viel größer als die des Aluminiums. Es besitzt die wertvolle Eigenschaft, schneller als gewöhnliches kohlenstoff- oder siliziumhaltiges Eisen magnetisch zu werden, aber auch wiederum schneller den Magnetismus zu verlieren. Dadurch wird die Leistungsfähigkeit der Elektromotoren um ein erhebliches gesteigert.

Einen Überblick über die gewaltigen Mengen Roheisen, die jährlich erzeugt werden, gibt die folgende Zusammenstellung, aus der auch hervorgeht, wie bedeutend sich die Eisenproduktion innerhalb verhältnismäßig kurzen Zeiträumen steigerte.

Die *Roheisenproduktion* der Welt betrug in metrischen Tonnen:

	1900	1905	1908
Deutsches Reich mit Luxemburg	8,521.000	10,875.000	11,813.511
Vereinigte Staaten	14,011.000	23,361.000	16,190.994
Großbritannien	9,103.000	9,762.000	9,438.477
Rußland	2,934.000	2,715.000	2,748.000
Frankreich	2,714.000	3,077.000	3,391.150
Österreich-Ungarn	1,495.000	1,584.000	1,390.000
Belgien	1,019.000	1,311.000	1,206.440
Schweden	527.000	539.000	563.300
Spanien	294.000	383.000	375.000
Kanada	87.612	475.491	572.123
Italien	23.990	143.000	113.000
Zusammen	41,729.602	54,225.491	47,801.995

Zum Vergleiche sei auch die *Erzeugung* an *Flußeisen* gegenübergestellt. Sie betrug in metrischen Tonnen:

	1900	1905	1908
Deutsches Reich mit Luxemburg	6,645.869	10,066.553	10,722.212
Vereinigte Staaten	10,382.669	20,354.291	14,119.989
Großbritannien	5,130.800	5,983.691	5,380.700
Rußland	1,830.260	1,650.000	2,341.000
Frankreich	1,565.164	2,110.000	2,727.617
Österreich-Ungarn	1,145.654	1,188.000	1,120.000
Belgien	655.199	1,023.500	1,065.500
Schweden	300.536	358.100	427.100
Spanien	144.355	237.864	239.500
Kanada	23.954	403.449	598.183
Italien	115.887	117.300	110.000
Zusammen	28,050.346	43,492.748	39,851.801

12. Mangan.

Das Mangan kommt an manchen Orten in ziemlich bedeutenden Mengen in der Natur vor und besonders *Hartmanganerz* und *Weichmanganerz* oder *Brannstein* sind die wichtigsten Mineralien, die Mangan in bedeutenderen Mengen enthalten. In chemischer Hinsicht besitzt das Mangan sehr große Ähnlichkeit mit dem

Eisen und deshalb ist es auch ein fast ständiger Begleiter dieses Metalles. Mangan ist rötlich weiß, ziemlich spröde und so hart, daß es Glas zu ritzen vermag, es schmilzt bei 1245°. Das im Handel vorkommende Mangan, das etwa 99%ig ist, schmilzt nach *Stadler* schon bei 1207°. Reines Mangan findet bisher in der Technik noch keine Anwendung, dagegen spielt es als Bestandteil vieler Legierungen eine hochwichtige Rolle, weil es ihnen wertvolle Eigenschaften zu verleihen vermag.

Das Mangan wird entweder nach dem *Goldschmidt*schen Verfahren durch Reduktion mittels Aluminium aus seinen Oxyden oder auf elektrochemischem Wege gewonnen. Nach dem ersten Verfahren wird kohlefreies Mangan erhalten, das sich an der Luft viel besser hält und im allgemeinen widerstandsfähiger ist, als das durch Reduktion mit Kohle dargestellte, das meist 6 bis 8% Kohlenstoff enthält und an der Luft rasch zerbröckelt.

Wie erwähnt, dient Mangan vorzugsweise als Zusatz zu Legierungen. So wird durch einen verhältnismäßig geringen Mangangehalt die Festigkeit, Dichte und Walzfähigkeit von Messing, Rotguß und Bronze wesentlich erhöht, man führt das Mangan in die Legierungen meist in Form einer 30%igen Mangan-Kupferlegierung ein. Auch Aluminium wird durch einen Mangangehalt günstig beeinflußt, es liefert bei einem Mangangehalte von 3% einer eisenfreien, 30%igen Mangan-Kupferlegierung dichtere Güsse, ist fester und läßt sich auch leichter bearbeiten. Wichtig ist endlich die ansehnliche Widerstandsfähigkeit, die Mangan-Kupferlegierungen mit einem Mangangehalte von 5% gegen Feuer besitzen, solche Legierungen werden daher zu Stehbolzen für Feuerbüchsen der Lokomotiven verwendet.

13. Nickel und Kobalt.

Nickel und Kobalt sind zwei untereinander sehr nahe verwandte Metalle, die ebenfalls zur Eisengruppe gehören und auch mit diesem Metalle viele Ähnlichkeit besitzen. Während das Kobalt gegenwärtig eigentlich nur selten verwendet wird und vielmehr als im metallischen Zustande in Form von Verbindungen, die meist sehr schöne blaue bis rote Farben zeigen, benützt wird — die bekannte „*Smalte*“ ist z. B. ein durch Kobalt tiefblau gefärbtes Glas —, besitzt das Nickel hohe technische Bedeutung. Es wird sowohl in reinem Zustande zur Herstellung schützender Überzüge auf anderen Metallen und zur Anfertigung von Metallgegenständen

selbst, so z. B. von Kochgeschirren, als auch in Form hochwichtiger Legierungen verwendet. Dazu kommt noch die wertvolle Eigenschaft, daß es ebenfalls zu jenen Metallen gehört, die oft, schon in geringen Mengen anderen zugesetzt, deren Eigenschaften sehr günstig beeinflussen. Der Nickelstahl ist ein Beispiel dieser Art.

Das Nickel kommt in der Natur immer nur in Verbindungen vor und besonders einige Mineralien besitzen für die Darstellung dieses Metalles besondere Bedeutung. Am häufigsten findet sich das Nickel mit Arsen verbunden im sogenannten *Kupfernickel* vor, der 43% Nickel enthält, und im *Nickelglanz* in Verbindung mit Eisen und Schwefel, mit über 21% Nickel. Andere wichtige Nickelerze sind ferner das *Antimonnickel*, der *Antimonnickelglanz* und der *Garnierit*, dieser ist ein wasserhaltiges Magnesiasilikat mit wechselnden Mengen Nickeloxydulsilikat, das etwa im Durchschnitte 8% Nickel enthält. Alle diese Mineralien enthalten stets geringe Mengen Kobalt, die wichtigsten Kobalterze sind der *Kobaltglanz*, eine Verbindung von Kobalt mit Schwefel und Arsen und der *Speiskobalt*, der aus Kobaltarsen besteht. Kobaltglanz enthält über 35, Speiskobalt über 28% Kobalt.

Das *Nickel* ist ein silberweißes, sehr hartes Metall, das an der trockenen Luft vollkommen unverändert bleibt und durch Polieren hohen Glanz annimmt. Da es sich ferner sehr leicht durch den elektrischen Strom aus seinen Verbindungen in Form eines gleichmäßigen und dichten Überzuges auf anderen Metallen niederschlagen läßt, wird es im ausgedehntesten Maße verwendet, um andere Metalle, besonders Eisen, mit einem schützenden und schönen, haltbaren Überzuge zu versehen. Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Nickels ist größer als das des Eisens und beträgt 8·63; das Metall ist stark magnetisch und kann so wie Stahl durch Bestreichen mit einem Magnete dauernd magnetisch gemacht werden.

Außer zum Vernickeln wird das Nickel auch zur Darstellung vieler technisch hochwichtiger Legierungen verwendet. Die wichtigsten dieser Nickellegierungen sind das Argentan, Neusilber, Chinasilber, Similor usf.

Das reine *Kobaltmetall* ist ebenfalls luftbeständig, schwer schmelzbar und magnetisch, besitzt jedoch nicht die rein weiße Farbe des Nickels, sondern ist rötlich-gelb. Seinen chemischen Eigenschaften nach stimmt das Kobalt vielfach mit dem Eisen, noch mehr aber mit dem Nickel überein. Ähnlich wie das Eisen fast immer von Mangan begleitet wird, finden wir auch das Kobalt

als ständigen Begleiter des Nickels in vielen Mineralien. Für sich allein wird das Kobalt, wenn auch verhältnismäßig selten, nur zur Darstellung von Metallüberzügen auf galvanischem Wege und als Zusatz bei Legierungen nur ausnahmsweise verwendet. Desto größer ist seine Verwendung in der Farbenindustrie, und die aus den Kobalterzen dargestellten Farben werden besonders ihrer Feuerbeständigkeit wegen vielfach in der Glas- und Porzellanmalerei benützt.

Die *Darstellung* von *Nickel* und *Kobalt* erfolgt sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege. Für die Prozesse der ersten Art eignen sich besonders die reichen Erze, während die ärmeren und schwer zu verhüttenden Vorkommen besser durch nasse Prozesse aufgearbeitet werden. Diese bieten auch den Vorteil, daß gleich sehr reines Nickel, wie es für viele Zwecke, besonders für die Nickelstahldarstellung nötig ist, gewonnen wird. Der Abscheidung des Nickels geht meist ein Konzentrationsschmelzen voraus, wobei man als Konzentrationsmittel bei Erzen, die das Nickel als Schwefelmetall enthalten, Schwefeleisen, bei Arsenerzen das Arsen verwendet. Das Produkt wird im ersten Falle als „*Stein*", im zweiten als „*Speise*" bezeichnet. Diese nickelhaltigen Produkte werden dann auf nassem oder trockenem Wege weiter verarbeitet.

Als Beispiel für die Verarbeitung sei der Arbeitsvorgang, der nach *Fischer* auf der Isabellenhütte zu Dillenburg eingehalten wird, besprochen. Zunächst wird der nickelhaltige Schwefel- und Kupferkies, der im Durchschnitte 7·5% Nickel enthält, in überwölbten Röststadeln geröstet, zerschlagen und im Krummofen mit Koks auf *Rohstein* verschmolzen. Der Rohstein wird geröstet und dann in demselben Ofen mit Schlackenzusätzen auf *Konzentrationsstein* verschmolzen. Um den Eisengehalt zu vermindern, aber doch noch soviel Schwefel darin zu lassen, daß der Stein genügend spröde bleibt, um sich leicht zerkleinern zu lassen, wird er im Herde verblasen, wodurch der *Raffinationsstein* entsteht, aus dem dann auf nassem Wege Nickel oder eine Nickellegierung dargestellt wird. Die Anreicherung des Nickels in den drei Steinen veranschaulicht die folgende Zusammenstellung:

	Rohstein	Konzentrationsstein	Raffinationsstein
Nickel	19	24	35
Kupfer	13	39	43
Eisen	35	12	2
Schwefel . . .	33	25	20

Auch der Bessemerprozeß wird sehr häufig zum Zwecke der Erzielung eines reichen Steines mit rund 77% Nickel angewendet.

Zur *Nickelausscheidung auf nassem Wege* werden die Erze oder die nickelhaltigen Hüttenprodukte, wie Steine oder Speisen, zunächst geröstet, um das Eisen in Eisenoyxd umzuwandeln und Nickel, Kobalt und Kupfer in Sulfate überzuführen und in Wasser löslich zu machen. Aus der Lösung wird dann das Nickel als Oxyd oder Sulfid gefällt und der Niederschlag weiter verarbeitet.

Das Nickel besitzt die interessante Eigenschaft, sich auch mit gasförmigem Kohlenoxyd zu einer eigentümlichen Verbindung, dem *Nickel-Kohlenoxyd* $Ni(Co)_4$ zu vereinigen, was zur Darstellung von sehr reinem besonders kupferfreien Nickel nach dem Verfahren von *Mond* und *Langer* führte. Die Prinzipien dieses Verfahrens sind nach *F. Fischer*, Handbuch der chemischen Tochnologie folgende. Das in nickelhaltigen Erzen enthaltene Nickel wird zunächst durch Rösten in Oxyd übergeführt, das dann zu fein verteiltem Metall reduziert werden muß, um seine Vereinigung mit Kohlenoxyd zu ermöglichen. Da die Temperatur, bei der die Reduktion ausgeführt werden muß, bedeutend höher, zwischen 300 und 400°, liegt als jene, bei der die Behandlung mit Kohlenoxyd zu geschehen hat, so muß das Material nach der Reduktion zum Zwecke der Einhaltung eines regelmäßigen, ungestörten Betriebes auf 50 bis 60° abgekühlt werden, ehe es der Einwirkung des Kohlenoxydes ausgesetzt werden kann.

Die Reduktion des Nickeloxydes wird durch Generator- oder Wassergas bewirkt, sie beginnt etwa bei 300° und vollzieht sich bei 350° mit mäßiger Schnelligkeit. Das bei dieser Temperatur reduzierte Nickel vereinigt sich dann bei 50 bis 60° sehr leicht und fast vollständig mit Kohlenoxyd, zu Nickel-Kohlenoxyd, das flüchtig ist. Da diese Verbindung jedoch bei Temperaturen über 60° schon wieder zu zerfallen beginnt, muß die angegebene Temperatur sehr genau eingehalten werden.

Um schließlich aus den nickelkarbonylhaltigen Gasen das Nickel in Form von Kugeln oder rundlichen Massen abzuscheiden, werden die Gase über metallisches Nickel, das in Form von kleinem Schrot in granuliertem Zustande angewendet wird, geleitet, während das Metall auf die zur Zersetzung des Nickelkarbonyls nötige Temperatur, etwa auf 200° erhitzt wird. Das aus dem Karbonyl ausgeschiedene Nickel überzieht das vorhandene Schrot, dessen Durchmesser dabei beständig zunimmt. Natürlich wird

der Prozeß so geführt, daß das abgespaltene Kohlenoxyd wieder verwendet wird.

In neuerer Zeit haben auch die *Verfahren* zur Abscheidung des Nickels auf *elektrolytischem Wege*, wie begreiflich, hohe Bedeutung gewonnen. *C. Cito* geht z. B. zur Aufarbeitung kanadischer Erze, die etwa 31% Nickel neben 21% Silber, 12·5% Arsen und 3·5% Eisen enthalten, aber frei von Kupfer und Blei sind, folgendermaßen vor. Er schmilzt das rohe Erz mit Kupfer zusammen und unterwirft die so entstandene Legierung der Elektrolyse. Erz und Legierung besitzen die folgende Zusammensetzung:

	Kanadisches Erz	Kupferlegierung
Nickel und Kobalt . . .	31·0%	27·5%
Silber	21·2%	18·8%
Arsen	12·5%	10·7%
Schwefel	1·0%	1·2%
Eisen	3·5%	0·5%
Kupfer	—	19·5%
Unlöslicher Rückstand .	9·6%	—

Das Kupfer spielt hier die Rolle eines Konzentrationsmittels. Bei der elektrolytischen Weiterverarbeitung der direkt zu Anoden gegossenen Legierung wird mit einem auf ungefähr 60° erwärmten Elektrolyt gearbeitet, der im Liter 10 *g* Kupfer und 5 *g* freie Schwefelsäure enthält. Das Kupfer schlägt sich hierbei auf den aus reinem Kupfer bestehenden Kathodenblechen vollkommen rein, mit einem Kupfergehalte von 99·98%, und immer arsen- und silberfrei nieder. Der Silbergehalt der Anoden geht vollständig in den Schlamm und ihr gesamter Gehalt an Nickel und Kobalt in den Elektrolyt, während vom Arsen gleichfalls der größte Teil im Elektrolyt und nur ein kleiner Teil im Schlamm zu finden ist.

Die weitere Verarbeitung des Elektrolyten, der außer seinem Gehalt an Kupfer und freier Schwefelsäure noch 55 *g* Nickel und Kobalt und 30 *g* Arsen im Liter enthält, gestaltet sich nach *Lange* (Dammers Chemische Technologie der Neuzeit) folgendermaßen: Unter Verwendung unlöslicher Anoden und aus dünnem Bleiblech bestehender Kathoden wird das Kupfer bis auf einen Rest von 2 *g* in 1 Liter mit einer Stromdichte von 150 bis 200 Ampere auf 1 m^2 bei einer Temperatur von 80 bis 90° C genügend rein ausgefällt, um bei der Hauptelektrolyse als Kathodenbleche dienen zu können. Der Rest wird nebst einem kleinen Teile des Arsens in der Kälte mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, worauf

die Hauptmenge des Arsens mit demselben Fällungsmittel in der Wärme als reines Schwefelarsen niedergeschlagen wird. Während die erste Fällung als kupferhaltiger Zuschlag beim Schmelzen des Erzes dient, wird die zweite direkt verkauft. Nach der Abscheidung des Kupfers und Arsens werden Kobalt und Nickel aus der zurückbleibenden Lauge nach einem elektrolytischen oder chemischen Verfahren gewonnen. Den gesamten Arbeitsvorgang veranschaulicht am besten der folgende Stammbaum:

Rohes kanadisches Erz

Silber	Arsen	Nickel u. Kobalt	Blei	Kupfer
21%	12·5%	31%	—	—

Geschmolzen im Flammofen mit Kupfer und Zuschlägen

Schlacke			Legierung (Anoden)		
Silber	Arsen	Nick. u. Kob.	Silber	Arsen	Nick. u. Kob.
0·1%	Spur	0·5%	18·3%	10·75%	27·5%
	Kupfer 0·5%			Kupfer 19·6%	

Elektrolyse

Kathoden	Elektrolyt				Schlamm
Kupfer	Silber	Kupfer	Arsen	Nick. u. Kob.	Silber
99·98%	—	10 *g*	30 *g*	55 *g* pro 1 *l*	66·6%

Trennung durch den elektrischen Strom

Auf Bleikathoden	Mutterlauge I		
Kupferbleche für Kathoden	Kupfer	Arsen	Nickel u. Kobalt
	2 *g*	30 *g*	55 *g* pro 1 *l*

Fällung mit Schwefelwasserstoff i. d. Kälte

Niederschlag I		Mutterlauge II	
Kupfer	Arsen	Arsen	Nickel u. Kobalt
54%	11%		

Fällung mit Schwefelwasserstoff in der Hitze

Niederschlag II	Mutterlauge III
Schwefelarsen	Nickel u. Kobalt

Trennung durch chemische oder elektrolytische Fällung.

Nach den statistischen Zusammenstellungen der Metallgesellschaft und der Metallurgischen Gesellschaft A.-G. Frankfurt a. M. betrug die *Gesamtproduktion an Nickel* in den Jahren 1890 bis 1909 in metrischen Tonnen:

Jahr	Tonnen:
1890	2484
1895	4388
1900	7600
1902	8700
1904	12.000
1905	12.500
1906	14.300
1907	14.100
1908	12.800
1909	16.100

Das wichtigste über den *Nickelstahl* und seine wertvollen Eigenschaften wurde schon an früherer Stelle, im Abschnitte über Eisen, gesagt. Ein Konkurrent scheint ihm im *Monelmetall* zu erwachsen, einer Legierung aus Nickel und Kupfer, die 70 bis 75% Nickel enthält. Diese silberweiße, leicht politurfähige und gegen Korrosion äußerst widerstandsfähige Legierung übertrifft hinsichtlich der Zugfestigkeit den Nickelstahl um rund 25% und hinsichtlich der Elastizität sogar um 50%. Sie ist auch vom hüttenmännischen Standpunkte wichtig, weil sie, ohne eine Scheidung von Nickel und Kupfer durchzuführen, unmittelbar durch Schmelzen und Frischen aus einem höchstens 1·5% Eisen enthaltenden Rotnickelkies-Sande dargestellt werden kann.

14. Chrom, Wolfram und Molybdän.

Die Chromgruppe umfaßt die Metalle Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran, von denen jedoch nur die ersten drei technische Bedeutung besitzen. Die Metalle dieser Gruppe waren ursprünglich nur sehr schwierig und in kleinen Mengen darzustellen, weshalb sie früher in der Metalltechnik keine Anwendung fanden. Dagegen wurden manche ihrer Verbindungen, die sich zum Teile durch lebhafte Färbungen auszeichnen — der Name „Chrom" stammt von dem griechischen Worte chroma, das Farbe bedeutet — häufig verwendet. Eine Ausnahme machte nur das Wolfram, dessen günstiger Einfluß auf die Eigenschaften des Stahles (Wolframstahl) schon lange bekannt ist.

Gegenwärtig bereitet die Darstellung dieser Metalle, von denen außer Wolfram und Chrom auch Molybdän zur Herstellung von Stahllegierungen benützt werden, keine Schwierigkeiten mehr. Man gewinnt sie entweder durch Schmelzelektrolyse oder aus ihren Oxyden nach dem *Goldschmidt*schen Verfahren, wobei man sie durch verbrennendes Aluminium reduziert. Zur Darstellung der Eisenlegierungen verwendet man jedoch nicht die reinen Metalle, sondern hochprozentige Legierungen derselben mit Eisen, wie Ferrochrom, Ferromolybdän, Ferrowolfram, die entweder nach dem *Goldschmidt*schen Verfahren oder durch direkte Reduktion der Erze im elektrischen Ofen gewonnen werden.

Das wichtigste chromhaltige Mineral ist der *Chromeisenstein*, der auch das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen bildet. Chrommetall ist ein hellgraues, kristallinisches Pulver, das bei 2000° zu einem glänzenden, hellgrauen, sehr harten Metall zusammenschmilzt. Kohlenstoffhaltiges Chrom schmilzt bei 1600 bis 1800° und ist chemischen Einwirkungen gegenüber viel widerstandsfähiger als das reine Metall.

Zur *Darstellung* des *Chroms* nach dem *Goldschmidt*schen Verfahren werden 100 *kg* reines Chromoxyd mit 3 bis 4 *kg* Chromsäure innig gemengt und 34 bis 35 *kg* Aluminiumgries hinzugegeben. Die in der ganzen Masse verteilten Chromsäureteilchen begünstigen das Fortschreiten der Reaktion, die sich dann gleichmäßig auf die ganze Masse erstreckt. Als Nebenprodukt wird hier, wie bei allen aluminothermischen Verfahren, geschmolzene Tonerde, Korund gewonnen. Man kann diese Schlacke auf Aluminium verarbeiten, das dann geringe Mengen Chrom enthält und zweckmäßig wieder zur Reduktion von Chromoxyd benützt wird, oder sie nach der Zerkleinerung als Schleifmittel benützen. Dazu eignet sie sich ganz besonders, weil ihr die geringen Beimengungen von Chrom und Chromsilizium eine ganz außerordentliche Härte erteilen, manche Stücke werden nicht einmal vom Diamant geritzt. Durch das beigemengte Chrom ist die Schlacke rot gefärbt, auch finden sich in ihr stets kleine Nester nadelförmiger Rubine, des bekannten Edelsteines, der aus Tonerde besteht, die durch geringe Mengen Chrom rot gefärbt ist.

Das *Wolfram* gehört zu den in der Natur nur spärlich vorkommenden Metallen; es findet sich hauptsächlich mit Eisen und Sauerstoff verbunden im *Wolframerze* und als wolframsaurer Kalk im *Tungsteine* vor. Es ist in vieler Hinsicht dem Chrom

ähnlich, sehr hart und besitzt ein bedeutendes spezifisches Gewicht, das 17·4 beträgt. Man gewinnt es entweder durch Schmelzelektrolyse oder nach dem *Goldschmidt*schen Verfahren. *Ferrowolfram* wird durch Niederschmelzen von wolframhaltigem Bohnerz mit Kohle im elektrischen Ofen dargestellt. Es verbindet sich mit Stahl in jedem Verhältnisse, oxydiert sich, im Gegensatze zu reinem Wolfram, an der Luft nicht und ist natürlich billiger als dieses.

Wichtig ist die Verwendung des Wolframs zur Herstellung von *Metallfadenglühlampen*, die als Wolframlampen, Osram-Siriuslampen usf. in den Verkehr kommen. Sie zeichnen sich sowohl durch große Haltbarkeit wie auch durch geringen Stromverbrauch aus.

Das *Molybdän* findet sich im *Molybdänglanz* in Verbindung mit Schwefel und im *Molybdänbleispat*. Es ist ein sehr hartes, weißes, glänzendes Metall, dessen spezifisches Gewicht 9·01 beträgt und das bei 1800 bis 2000° schmilzt. Es wird nach dem älteren Verfahren durch Reduktion von Molybdänsäure mit Kohle, gegenwärtig aber ausschließlich nach *Goldschmidt* oder im elektrischen Ofen dargestellt. Molybdän wird ebenfalls, und zwar meist gemeinsam mit Chrom, zur Herstellung von Stahllegierungen angewendet, man stellt zu diesem Zwecke ein *Ferromolybdän* mit etwa 80% Molybdän her.

15. Zinn.

Zur Zinngruppe gehören außer dem Zinn noch die Metalle Titan, Germanium, Zirkon und Thorium, doch besitzt nur das Zinn und neben diesem noch das Titan besondere technische Bedeutung.

Das Zinn kommt in der Natur im gediegenen Zustande nicht vor, läßt sich aber leicht aus dem Zinnsteine, der an manchen Orten in reichlichen Mengen gefunden wird, darstellen. Reines Zinn besitzt eine silberweiße Farbe und oxydiert sich an feuchter Luft nur sehr langsam und beinahe unmerklich, an trockener Luft behält es seinen Metallglanz vollständig bei. Seine Härte ist gering, auch seine Festigkeit ist nicht sehr bedeutend, es läßt sich daher nicht zu dünnen Drähten ausziehen. Dagegen ist die Dehnbarkeit des Zinnes sehr groß und es kann zu ganz dünnen Platten (Folien) ausgewalzt werden.

Zinn.

Das Zinn ist ein stark kristallinisches Metall; biegt man eine Zinnstange hin und her, so vernimmt man ein eigentümliches Geräusch, das als „*Zinngeschrei*“ bezeichnet wird und durch das Aneinanderreiben der Kristalle entsteht. Sein spezifisches Gewicht beträgt 7·3, es schmilzt bei 232° und verdampft selbst bei Weißglut nur sehr wenig. Zinn läßt sich schmelzen, ohne merklich oxydiert zu werden, überzieht sich aber bei stärkerem Erhitzen mit einer Oxydschichte. Auf genügend hohe Temperatur erhitzt, verbrennt es, genügenden Luftzutritt vorausgesetzt, zu Zinnasche.

Seine hervorragende technische Bedeutung verdankt das Zinn einerseits seiner weitgehenden Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen, andererseits seiner Eigenschaft, mit anderen Metallen höchst wertvolle Legierungen zu bilden. Da es sich an der Luft kaum oxydiert, benützt man es zur Herstellung schützender Überzüge auf anderen Metallen, z. B. Eisen (Weißblech). Weil es ferner von den meisten organischen Säuren nicht angegriffen wird, dient es zum Überziehen anderer, weniger widerstandsfähiger Metalle, wie Kupfer und Blei.

Das reine Zinn ist für die meisten technischen Zwecke zu weich, man legiert es daher mit anderen Metallen. Es besitzt die merkwürdige Eigenschaft, obwohl selbst sehr weich, doch Legierungen große Festigkeit zu verleihen. So zeichnet sich die wichtigste zinnhaltige Legierung, die Bronze, durch große Festigkeit und Zähigkeit aus.

Für die *Gewinnung des Zinns* besitzt eigentlich nur ein einziges Erz, der *Zinnstein* oder *Kassiterit*, Bedeutung. Er besteht aus Zinnoxyd und enthält 78·6% Zinn. Häufig kommt Zinnstein auch in fein verteiltem Zustande als *Zinnsand* und *Zinnseifen* vor.

Die Abscheidung des Zinns aus dem Zinnsteine geschieht vorwiegend auf trockenem Wege durch Reduktion in Schachtöfen, doch muß dabei auf das besondere Verhalten des Zinns Rücksicht genommen werden. Da es sich erst bei hohen Temperaturen reduzieren läßt, wird es durch die gleichzeitig oder schon früher reduzierbaren anderen Metalle in seinen Erzen verunreinigt. Im geschmolzenen Zustande ist es leicht oxydierbar und endlich neigt es sehr zur Verschlackung, weil seine Oxyde sowohl basischen, wie sauren Charakter besitzen. Man muß daher trachten, ein nach Möglichkeit reines Erz zu verarbeiten, das durch mechanische Aufbereitung, meist aber auch durch Rösten und Ausziehen mit Säuren usw. gewonnen wird.

Die Reduktion der Zinnerze geschieht in Schacht- oder Flammöfen, wobei Steinkohle oder seltener Holzkohle als Reduktionsmittel verwendet wird. Das erschmolzene Rohzinn wird dann noch weiter der Raffinierung unterzogen, wobei man es nochmals schmilzt und „polt", d. h. mit einer Holzstange umrührt. Die auftretenden Zersetzungsprodukte des Holzes wirken desoxydierend. Auch nasse und elektrolytische Verfahren sind zur Zinngewinnung empfohlen worden, haben jedoch allem Anscheine nach bis heute nicht die älteren Methoden zu verdrängen vermocht.

Eine bedeutende Menge des Zinns wird dazu verwendet, andere Metalle mit einer schützenden Decke zu überziehen, um sie vor nachteiligen Veränderungen zu bewahren. Besonders gilt dies von Eisenblech, und die Darstellung des sogenannten „*Weißbleches*" ist ein Industriezweig, der alljährlich sehr bedeutende Mengen Zinn verbraucht.

Die Herstellung von Weißblech wird hinsichtlich der erzielbaren Schönheit und Gleichförmigkeit des Zinnüberzuges wesentlich von der Qualität des verwendeten Eisenbleches beeinflußt. Man benützt am zweckmäßigsten solches Blech, das aus Roheisen dargestellt wurde, welches mit Holzkohle erblasen ist, weil auf solchem reinen Eisen der Zinnüberzug erfahrungsgemäß leichter und gleichförmiger haftet als auf Eisenblech, das aus minder reinem Eisen dargestellt wurde.

Die Mengen Zinn, die zum Überziehen des Eisens nötig sind, wechseln je nach der Stärke des Überzuges zwischen 4 und 5% des Eisengewichtes. In der Regel wendet man nur kleine Blechtafeln von 30 bis 40 *cm* Länge und 20 bis 30 *cm* Breite zum Verzinnen an, kann aber bei entsprechender Einrichtung der zum Verzinnen nötigen Apparate auch sehr große Tafeln mit Zinn überziehen. In der Weißblechfabrikation arbeitet man hauptsächlich nach drei Methoden, die man als das englische, das deutsche und das mechanische Verzinnungsverfahren bezeichnet.

Die Schwarzbleche, gewöhnliche Eisenbleche, wie sie von den Walzwerken abgegeben werden, besitzen durchaus keine reine Oberfläche, sondern sind mit Oxyd, Staub und Fett bedeckt. Weil nun das Zinn nur auf der reinen, metallischen Fläche haftet, müssen die Bleche vorher einer Behandlung unterzogen werden, um das Oxyd und alle fremden Körper zu entfernen. Dies geschieht auf chemischem Wege durch das sogenannte „*Beizen*"

mit Säuren, dem in manchen Fällen dann auch noch eine mechanische Behandlung folgt.

Als *Beizmittel* wendet man für Eisen allgemein verdünnte Schwefelsäure an, welche die Oxydschichte rasch auflöst. Flüssigkeiten, die Essigsäure und Milchsäure enthalten, erweisen sich ebenfalls als vortreffliche Beizmittel für Eisen, und man verwendet daher auch Kleie, die mit Wasser angerührt durch mehrere Tage gestanden hat und in saure Gärung übergegangen ist, zu diesem Zwecke.

Im allgemeinen pflegt man derart zu arbeiten, daß das zur Herstellung von Weißblech geeignete, reine und zähe Walzblech zunächst in einer auf 80° C erwärmten Beize, bestehend aus

1 Teil Schwefelsäure,
2 Teilen Wasser

hin- und herbewegt wird, wozu man es in Körbe aus Messing oder Kupfer packt. Diese Körbe werden an einer geeigneten Vorrichtung aufgehangen, die es gestattet, sie in Schwingungen zu versetzen. Nach Ablauf von 8 bis 10 Minuten werden dann die Körbe ausgehoben, in einen mit Wasser gefüllten Trog gesenkt, worauf man die Bleche auf Ketten ohne Ende zum Zwecke des Trocknens durch einen geheizten Kanal führt. Nun gelangen sie, gegen die oxydierende Einwirkung der Luft geschützt, in Glühkästen, in denen sie im Flammofen etwa 8 Stunden lang auf 1000° erhitzt werden. Man läßt sie langsam erkalten, passiert sie durch polierte Walzen, glüht sie abermals in Kästen 6 Stunden lang bei 800°, wodurch sie weich werden, und beizt sie schließlich mit verdünnter Säure bei einer Temperatur von etwa 60° fertig. Damit sich die nun völlig blanke Oberfläche nicht vor dem eigentlichen Verzinnen wieder oxydiert oder durch Schmutz nachteilig verändert, bewahrt man die Bleche schließlich unter Wasser auf.

Das Abbeizen mit Schwefelsäure verursacht ziemlich erhebliche Kosten und daher wendet man vielfach auch ein mechanisches Verfahren an, um vor der eigentlichen Beize die Oberfläche der Bleche gründlich zu reinigen. Dieses Verfahren besteht darin, daß man die Bleche zunächst der Wirkung eines Sandstrahlgebläses aussetzt.

Ein *Sandstrahlgebläse* besitzt der Hauptsache nach die folgende Einrichtung: Aus einem hochgestellten Vorratsbehälter fällt feiner, scharfkantiger Quarzsand in einem gleichmäßigen Strahle herab und begegnet einem Strom von Luft, der unter einem

Drucke von einigen Atmosphären steht. Der Sand wird nunmehr in der Richtung des Luftstromes fortgeführt und mit großer Heftigkeit gegen den zu reinigenden Gegenstand geschleudert. Wenn man z. B. den Sand gegen eine Glastafel wirken läßt, so greifen sie die scharfen Kanten des Sandes so stark an, daß die Oberfläche der Tafel zunächst matt wird. Läßt man den Strahl auf einen Punkt wirken, so wird schließlich die Glastafel an dieser Stelle durchbohrt. In der Glastechnik wird heute das Sandstrahlgebläse vielfach als Ersatz für das teure Schleifen und Ätzen verwendet.

Um die mit einer Oxydschichte überzogenen Eisenbleche durch Sandgebläse zu reinigen, muß man dem Gebläse eine solche Einrichtung geben, daß der Sand durch einen schmalen Spalt ausgeworfen wird, der aber so breit sein muß, wie die zu bearbeitende Blechtafel. Dieser Öffnung gegenüber wird eine Vorrichtung gebracht, die aus zwei Bändern ohne Ende besteht, welche mit einer gewissen Geschwindigkeit bewegt werden und mit Trägern versehen sind, auf die die zu reinigenden Bleche gestellt werden, während eine Vorrichtung die Bänder fortbewegt. Man erteilt ihnen eine solche Geschwindigkeit, daß das unter der Einwirkung des Sandstrahles stehende Blech ganz blank gescheuert wird und das mattgraue Aussehen des reinen Eisens zeigt. Wenn man ein derart behandeltes Blech durch ein Vergrößerungsglas betrachtet, so sieht man, daß es von unzähligen Rissen durchfurcht ist und eine rauhe Beschaffenheit angenommen hat, ein Umstand, der das Anhaften des geschmolzenen Zinns beim Verzinnen sehr begünstigt. Man braucht ein durch das Sandgebläse blank gemachtes Blech dann nur mehr ganz leicht mit verdünnter Schwefelsäure zu beizen, um es vollständig rein zu erhalten, wie es für die Verzinnung unbedingt nötig ist.

Das *Verzinnen* nach dem *englischen Verfahren* geschieht in einem Apparate, der aus sechs nebeneinander in passender Weise aufgestellten Kesseln besteht, deren jeder mit einer besonderen Feuerung versehen ist, weil die Temperaturen in den einzelnen Kesseln verschieden sein müssen. Der erste Kessel ist mit geschmolzenem Talg gefüllt und wird so stark angeheizt, daß sich der Talg eben zu zersetzen beginnt. Um die sehr unangenehm riechenden Dämpfe abzuführen, wird dieser Kessel mit einer Blechhaube bedeckt, von der ein Abzugsrohr ins Freie führt. Der vordere Teil der Kesselhaube ist mit einer vertikal stehenden Fläche versehen, an der sich mittels Gegengewichten eine dicht

anschließende Tür nach auf- und abwärts verschieben läßt, die nur geöffnet wird, wenn dies die Arbeit erfordert.

Dieser erste Kessel, der sogenannte „*Vortopf*“ (tinmans pot) dient dazu, die Bleche von der anhaftenden Feuchtigkeit zu befreien, gleichmäßig anzuwärmen und auf der ganzen Oberfläche mit einer dünnen Fettschichte zu überziehen. In diesem Kessel werden die Bleche, und zwar je 300 bis 400 auf einmal, in den geschmolzenen Talg getaucht und solange darin belassen, bis sie vollständig trocken wurden und mit einer gleichmäßigen Talgschichte überdeckt sind.

Der zweite Kessel, der „*Zinntopf*“ oder Zinnkessel (tin-pot), ist mit geschmolzenem Zinn gefüllt, das, um es vor Oxydation zu bewahren, mit einer Fettschichte bedeckt wird. Hier beginnt das eigentliche Verzinnen, es muß sich auf der Oberfläche der Bleche eine gleichförmige und zusammenhängende Zinnschichte, richtiger zunächst eine Zinn-Eisenlegierung, bilden, dies hängt in hohem Grade davon ab, daß das geschmolzene Zinn die richtige Temperatur besitzt. Ist die Temperatur zu nieder, so haftet das Zinn nicht, ist sie zu hoch, so entsteht nur ein dünner Zinnüberzug.

Hat sich im Zinnkessel ein Überzug von genügender Stärke gebildet, so bringt man die Bleche in den folgenden Kessel, den *zweiten Zinnkessel* (dipping-pot oder wash-pot). Er unterscheidet sich von dem vorhergehenden dadurch, daß er mit zwei ungleich großen Abteilungen versehen ist. Die Bleche werden aus dem ersten Kessel in die größere Abteilung des zweiten gebracht und solange darin belassen, bis sich auf ihrer Oberfläche ein dicker und hauptsächlich gleichmäßiger Zinnüberzug gebildet hat.

Sodann werden die Bleche einzeln aus dem Kessel gehoben, auf eine ebene, horizontale Platte gelegt und mit einem in Fett getauchten Hanfballen abgerieben, um das überschüssige Zinn abzustreifen. Dann kommt jedes Blech noch für kurze Zeit in die zweite, kleinere Abteilung des Kessels, um alle noch vorhandenen Unregelmäßigkeiten auszugleichen. Hier wird die Verzinnung beendet, in dieser Abteilung des Kessels wird stets ganz reines Zinn in Vorrat gehalten und erneuert, sobald es bis zu einem gewissen Grade mit Eisen legiert ist.

Würde man die Bleche jetzt der Luft aussetzen, so würde der Zinnüberzug rascher erkalten als der innere Eisenkern, dadurch würde die Oberfläche des Metalles ein ungleichmäßiges, gewelltes Aussehen erhalten. Daher muß dafür gesorgt werden, daß die

Abkühlung der ganzen Platte mit der nötigen Gleichförmigkeit erfolgt, um sowohl dem Zinn, als auch dem Eisen Gelegenheit zu geben, sich gleichmäßig zusammenzuziehen.

Zu diesem Zwecke überträgt man die Bleche in einen Kessel, der wieder mit Talg oder dem billigeren Palmöl gefüllt ist und „*Fettopf*“ (grease-pot) genannt wird. Das geschmolzene Fett muß stets bei solcher Temperatur erhalten werden, daß alles überschüssige Zinn abfließt und gleichzeitig langsam die Abkühlung erfolgt. Hier verbleiben die Bleche etwa 10 Minuten, längeres Verweilen hätte die zu weitgehende Schwächung der Zinnschichte zur Folge. Da das Zinn bei 235° schmilzt, regelt man die Temperatur des Fettes im Fettopfe so, daß sie nicht wesentlich höher als der Schmelzpunkt des reinen Zinns liegt.

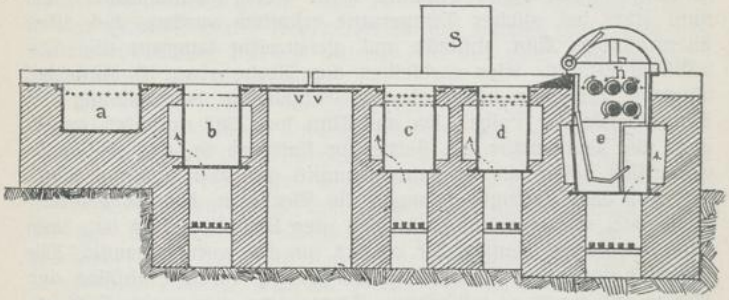
Aus dem Fettopfe gelangen die Bleche in den „*Kaltkessel*“ (cold-pot), der ebenfalls mit Talg oder Palmöl gefüllt ist, aber eine viel tiefere Temperatur besitzt, als der vorhergehende. Die Anwendung dieses Kessels hat den Zweck, durch Umhüllen der Bleche mit einem so schlechten Wärmeleiter, wie es das Fett ist, die Abkühlung langsam und gleichförmig vonstatten gehen zu lassen.

Die verzinnten Bleche sind nur fertig, da sich aber an dem Rande, mit dem sie auf den Böden der beiden letzten Kessel ruhten, durch das abgeschmolzene Zinn ein kleiner Wulst bildete, bringt man sie in den „*Saumkessel*“ (list-pot), der ganz flach und 6 bis 7 *mm* hoch mit geschmolzenem Zinn gefüllt ist. Man stellt die verzinnten Bleche mit der den Wulst tragenden Kante in das geschmolzene Zinn, läßt sie darin stehen, bis der Wulst geschmolzen ist und schlägt leicht auf die obere Kante des Bleches, worauf man es aushebt. Schließlich werden die Bleche mit Lappen und einem Gemisch aus geschlämmter Kreide und Kleie, dann noch mit weichem Flanell abgerieben und endlich verpackt.

Das *deutsche Verfahren* zeichnet sich vor dem englischen vor allem durch größere Einfachheit aus. Man verwendet weniger Bäder, erzielt aber bei sorgsamer Arbeit ein Weißblech, das ebenso gut und schön ist, wie das nach dem englischen Verfahren dargestellte.

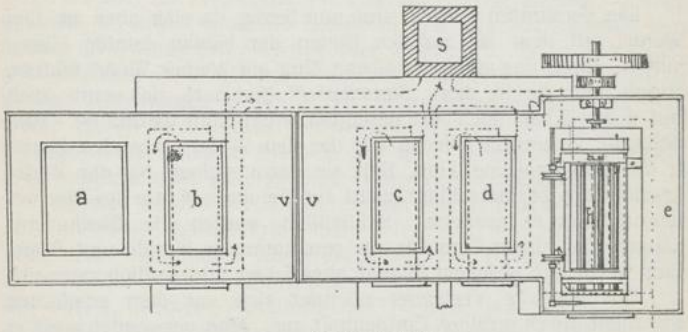
Der *Verzinnherd*, der zur Aufnahme der verschiedenen Kessel dient, besitzt die aus Abb. 32 *a* und *b* ersichtliche Form. In dem mit gußeisernen Platten belegten Mauerwerke sind fünf gußeiserne Kessel *a*, *b*, *c*, *d* und *e* derart eingemauert, daß sich unter *b*, *c*, *d* und *e* besondere in die Esse *S* mündende Rostfeuerungen befinden.

Dies hat den Zweck, jeden dieser Kessel unabhängig von dem anderen auf die erforderliche Temperatur anheizen zu können. Der Kessel *a*, der „*Fettkessel*“ ist mit Palmfett, das auf 100° erwärmt wird, angefüllt. Im Kessel *b*, dem „*Grobkessel*“, sowie in *c*, dem „*Bürstkessel*“ und *d*, dem „*Durchführkessel*“ befindet sich



Längsschnitt

Abb. 32 *a*. Verzinnherd.



Grundriss

Abb. 32 *b*. Verzinnherd.

geschmolzenes Zinn, das zum Schutze gegen Oxydation mit Palmfett überschichtet ist. Im Kessel *e*, dem „*Walzkessel*“, befindet sich ebenfalls wieder Fett, ferner sind hier fünf Walzen vorhanden und derart angeordnet, daß das erste Walzenpaar die Bleche nach abwärts führt, während sie durch die letzten

drei Walzen aus dem Kessel herausgezogen werden. Man erhitzt das Zinn im Kessel *b* auf 300 bis 400°, in *c* auf etwa 275°, in *d* auf etwa 250° und das Fett in *e* auf 230 bis 240°.

Bei diesem *mechanischen Verzinnungsverfahren* werden die gebeizten und geglühten Bleche einzeln aus dem Wasser, worin sie aufbewahrt wurden, genommen und naß in den Fettkessel *a* gebracht, bis sich hier 200 Stück angesammelt haben. Haben sie hier ungefähr 10 Minuten verweilt, so bringt man sie nach dem Grobkessel *b* und nach weiteren 10 Minuten nach dem Bürstkessel *c*, und zwar überträgt man die Bleche stets in Partien von 20 bis 30 Stück. Haben die Bleche 10 Minuten im Bürstkessel verweilt, so hebt man 20 Bleche heraus, legt sie auf die Eisenplatte *vv*, faßt sie einzeln mit einer Zange an und bearbeitet sie gründlich auf beiden Seiten mit einer langen, in Fett getauchten Bürste. Nun werden sie einzeln in den Durchführkessel getaucht und ebenfalls einzeln dem ersten Walzenpaare der von den Zahnrädern *s* angetriebenen Walzen *h* übergeben. Dadurch werden die Bleche in dem Fett untergetaucht, das überschüssige Zinn schmilzt ab und nun werden sie von der Hebevorrichtung *e* gehoben und einem polierten Walzenpaare übergeben, wodurch sie hohen Glanz erhalten. Zur Reinigung von Fett werden sie dann noch auf einem Tische mit Wollappen, Kleie und Kreide gründlich gereinigt und schließlich sortiert und verpackt.

Bei der Verarbeitung des Weißbleches ergibt sich eine große Menge von Abfällen, die nicht mehr weiter verwendet werden können, jedoch so bedeutend sind, daß die Gewinnung des darauf haftenden Zinns rentiert. Auch viele verzinnte Gegenstände, die nach einmaligem Gebrauche nicht mehr weiter verwendbar sind, wie vor allem die Konservenbüchsen, repräsentieren durch ihren Zinngehalt einen beträchtlichen Wert. Man pflegt daher die *Weißblechabfälle* durch besondere Verfahren zu entzinnen, wobei das Zinn teils als Metall, teils in Form technisch wichtiger Verbindungen gewonnen wird. Obwohl nun diese Zinnmengen, um deren Wiedergewinnung es sich hier handelt, einen ansehnlichen Wert besitzen, so müssen doch die Methoden, die man zu ihrer Gewinnung anwendet, so billig als möglich und einfach sein, damit diese Arbeit gewinnbringend ist. Anstatt das Zinn als Metall abzuscheiden, kann man es auch in Form von Chlorzinn, als „Zinnsalz", gewinnen, das in bedeutenden Mengen in der Färberei und im Zeugdrucke verwendet wird. Demnach können wir die Verfahren zur *Entzinnung der Weißblechabfälle*

in solche einteilen, bei denen man das Zinn als Metall gewinnt, und in solche, bei denen Verbindungen wie Zinnsalz oder aber zinnsaures Natron dargestellt werden.

Der einfachste Weg, das Zinn als Metall zu gewinnen, besteht darin, daß man die Weißblechabfälle in einer Zentrifuge über den Schmelzpunkt des Zinns erhitzt. Setzt man dann die Zentrifuge in rasche Umdrehung, so wird das geschmolzene Zinn abgeschleudert und kann gesammelt werden. Das Verfahren leidet jedoch an dem Übelstande, daß es einerseits nicht möglich ist, alles Zinn zu gewinnen und daran, daß man nicht reines Zinn, sondern eine stark eisenhaltige Zinnlegierung erhält, die erst weiter verarbeitet und gereinigt werden muß.

Bei der Verarbeitung der Weißblechabfälle auf nassem Wege kann man so arbeiten, daß man entweder das Zinn oder das Eisen löst. Um metallisches Zinn, und zwar fast chemisch rein, zu gewinnen, füllt man einen Holzbottich mit Weißblechabfällen, übergießt sie mit verdünnter Salzsäure und läßt den Bottich eine Zeitlang ruhig stehen. Es löst sich das Zinn in der Salzsäure auf, und zwar so lange Zinn im Überschusse vorhanden ist, nur Zinn und kein Eisen. Die Flüssigkeit wird nach beendeter Einwirkung durch einen nahe am Boden des Bottichs angebrachten Hahn abgezogen, filtriert und nun werden Zinkbleche eingesenkt. Es spielt sich nun ein elektrochemischer Vorgang ab, bei dem Zink gelöst wird, während gleichzeitig eine äquivalente Menge Zinn in Form einer schwammigen Masse ausfällt, die man sammelt und unter Talg schmilzt. Die hinterbleibende Lösung von Zinkchlorid kann eingedampft und kristallisieren gelassen werden, die Eisenstücke werden an Eisenwerke abgegeben.

Will man das Eisen lösen, so bringt man die Weißblechabfälle in einen Kessel aus Blei, übergießt sie mit konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt bis 100°. Das Eisen löst sich und das hinterbleibende Zinn scheidet sich am Boden des Kessels aus. Wendet man verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure gleichzeitig an, so wird auch das Zinn gelöst und kann durch Eisenstücke, die man in die Lösung bringt, gefällt werden.

Um das Zinn in Form von Verbindungen, also entweder als *Zinnchlorid* oder als *zinnsaures Natrium* zu gewinnen, können verschiedene Methoden angewendet werden. Behandelt man z. B. Bleiglätte (Bleioxyd) mit Ätznatronlauge, so löst sich Bleioxyd auf. Erhitzt man die Weißblechabfälle in dieser Lösung,

so bildet sich zinnsaures Natrium, das gelöst bleibt, während sich metallisches Blei abscheidet. Bringt man die Abfälle in einen Bottich, füllt diesen mit Natronlauge, welche man nach einer halben Stunde abläßt und nach einer halben Stunde wieder aufgießt, so kann man durch die Einwirkung von Ätznatron und Luft die Oxydation des Zinns zu Zinnoxyd oder Zinnsäure bewirken und die Auflösung veranlassen. Nach einiger Zeit ist das Eisenblech ganz frei von Zinn und die Natronlauge ist in eine Lösung von zinnsaurem Natrium übergegangen.

Ein anderes neues und besonders für den Großbetrieb geeignetes Verfahren zur *Entzinnung von Weißblechabfällen* stammt von *Th. Goldschmidt* (D. R.-P. Nr. 176.456) her; er behandelt sie mit verdünntem Chlorgas unter Druck. Dazu werden die Weißblechabfälle zu festen Paketen von 50 bis 60 *kg* so fest zusammengepreßt, wie dies für die spätere Verwendung der entzinnten Bleche als Rohmaterial für Martinöfen wünschenswert und üblich ist. Man erzielt dadurch den weiteren Vorteil, daß man die entzinnten Blechpakete gleich in jener Form aus der Vorrichtung gewinnt, in der sie später in den Stahlwerken Verwendung finden. Wenn die Behandlung mit Chlorgas unter steigendem Druck von gewöhnlichem Atmosphärendruck angefangen unter einem gewissen Vakuum beginnend, zu Ende geführt ist, hat sich das flüssige Zinnchlorid unten im Behälter angesammelt und kann zum Schlusse oder vorher von Zeit zu Zeit entfernt werden. Es hat sich gezeigt, daß die Dämpfe am schnellsten und vollkommensten dadurch entfernt werden, daß man sie mit Hilfe einer Luftpumpe aus dem geschlossenen Behälter absaugt, indem man zunächst ein möglichst hohes Vakuum im Behälter erzeugt und darauf Luft eintreten läßt, womöglich unter Vermeidung einer wesentlichen Druckerhöhung im Behälter. Die Pumpe arbeitet dabei natürlich weiter und entfernt die Gasreste, während fortdauernd entsprechend Luft oder ein anderes indifferentes, selbstverständlich trockenes Gas unter Aufrechterhaltung des Vakuums nachströmt. Man kann auch den Behälter durch einströmende indifferente Gase unter Druck setzen, einen Teil derselben beladen mit den Zinnchloriddämpfen entweichen lassen, von neuem indifferente Gase zuführen usf. Für das Aufnahmegefäß wird selbstverständlich ein Baustoff gewählt, der von Chlor und wasserfreiem Chlorzinn nicht angegriffen wird. Hierzu kann ein geeigneter Sandstein, am besten aber ein eisernes Gefäß verwendet werden.

In dieses Gefäß wird das Blech unter maschinellem Druck entweder nach und nach, gegebenenfalls schichtenweise, eingepreßt oder es wird in geeigneten Körben, in denen das Blech vorher mechanisch eingepreßt worden ist, in den Behälter geführt. Doch hat es sich am zweckmäßigsten erwiesen, das Weißblech gleich in Pakete zu pressen, wie sie nach der Entzinnung von den Stahlwerken verwendet werden können. Zur Durchführung dieses Verfahrens dient der folgende Apparat (Abb. 33).

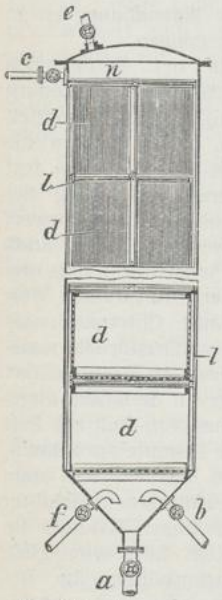


Abb. 33. Apparat zur Entzinnung von Weißblechabfällen nach Goldschmidt.

Nachdem der Behälter gefüllt ist, wird Chlorgas von oben durch die Leitung *e* eingeführt. Dieses Chlorgas steht unter einem bestimmten Überdruck, beispielsweise $^3/_4$ Atmosphären und verbreitet sich zuerst in dem oberen Raume *n* über dem Paket *d*, verdünnt sich dort und wirkt in dieser Verdünnung auf die Pakete ein. In diesem verdünnten Luft-Chlorgasgemisch wird nun das Chlor beständig von dem Zinn auf den Weißblechabfällen aufgeschluckt; es entstehen unter Ausbreitung der Reaktion über den ganzen Inhalt des Behälters stets verdünnte Chlorluftgemische, denen wieder das Chlor vom Zinn entzogen wird, worauf wieder eine Anreicherung durch neu zuströmendes und sich mischendes Chlorgas stattfindet.

Nach einer gewissen Zeit hat der Vorgang sein Ende erreicht und nun wird durch eine Luftpumpe das verbleibende Gemisch von Zinnchloriddämpfen, Chlor und Luft aus dem Apparate abgezogen, während nach Erreichung eines gewissen Vakuums durch die Leitung entsprechend Luft zutritt, wobei aber immer ein gewisses Vakuum aufrechterhalten werden muß. Naturgemäß kann man auch abwechselnd arbeiten, indem man zuerst ein Vakuum erzeugt, dann die Leitung abschließt und nun Luft eintreten läßt, die bis tief in die innersten Spalten eindringen und sich dort mit den Chlorzinnresten mischen wird, wonach eine neuerliche Absaugung stattfindet. Die Chlorzinnreste und die

dabei ebenfalls mitentfernten Reste von Chlor werden in den nächsten Behälter übergeführt, hier wiederholen sich die gleichen Einrichtungen und Vorgänge. Das Rohr *f* dient gegebenenfalls dazu, den Behälter gleich unter Vakuum zu setzen. Nachdem auf diese Weise ein von Chlor und Zinnchlorid möglichst freies Eisenblech erzielt ist, wird der Behälter geöffnet und man entfernt die Eisenpakete. Diese werden gewaschen und zwar am besten in Wasser und einem darauffolgenden Bade von Alkalilauge, um dadurch ein Erzeugnis mit schöner, mattgrauer Oberfläche zu erhalten, das nicht rostet.

Wie erwähnt, hinterbleibt, nachdem das Zinn von den Blechabfällen weggelöst wurde, das Eisen vollständig blank. Wenn man diese Stücke von ganz blankem und feuchtem Eisen an der Luft liegen läßt, so tritt die Oxydation des Metalles so schnell ein, daß genügend Wärme entwickelt wird, um die Masse zum Glühen zu bringen. Man muß daher das Eisen, sofern man es nicht sofort weiterverarbeiten kann, mit Wasser bedecken, um das Eintreten der Oxydation zu verhüten.

Die jährlich zur Entzinnung gelangende Menge der Weißblechabfälle ist sehr bedeutend. Sie beträgt etwa 160.000 *t*, wovon etwa 75.000 *t* auf Deutschland entfallen, und rund 50.000 *t* nach dem eben besprochenen Goldschmidtschen Verfahren entzinnt werden. Diese 160.000 *t* repräsentieren etwa 3000 bis 5500 *t* Zinn, die zum größten Teile zu Zinnverbindungen verarbeitet werden.

16. Antimon und Wismut.

Die Antimongruppe enthält die Metalle Vandium, Antimon, Wismut, Tantal und Niob. Technische Bedeutung besitzen vor allem Antimon und Wismut, doch auch Vanadium und Tantal werden, wenn auch in verhältnismäßig geringen Mengen, für bestimmte Zwecke verbraucht. So dient z. B. das Tantal zur Herstellung der Metallfäden für Glühlampen.

Das *Vanadium* ist zwar ziemlich verbreitet, kommt jedoch nur in einigen seltenen Mineralien in größerer Menge vor, das wichtigste ist der Mottramit, eine Verbindung von Vanadium mit Blei, Kupfer und Sauerstoff. Vanadium ist ein hellgraues, silberglänzendes Metall, das nach dem *Goldschmidt*schen Verfahren gewonnen werden kann. Man benützt es zur Erhöhung der Härte des Stahles, auch sind Legierungen mit Kupfer und Antimon hergestellt worden.

Das *Antimon* kommt in der Natur sowohl gediegen, als in Verbindung mit anderen Körpern vor. Das Schwefelantimon, welches als sogenannter „*Grauspießglanz*“ in der Gestalt langer, nadelförmiger Kristalle auftritt, ist jenes Mineral, aus dem die größten Mengen Antimon hergestellt werden. Das Antimon besitzt eine bläulich-weiße Farbe und behält an der Luft seinen Glanz bei, das spezifische Gewicht beträgt 6·72.

Antimon schmilzt bei 425° und ist bei Weißglühhitze flüchtig. Im geschmolzenen Zustande entzündet es sich bei Luftzutritt und verbrennt unter Entwickelung weißer Dämpfe zu Antimonoxyd. Das Metall ist so spröde, daß es sich im Mörser in das feinste Pulver verwandeln läßt, es kann daher im reinen Zustande nicht verwendet werden. Seine Eignung zur Darstellung wertvoller Legierungen ist jedoch sehr groß, weil es die Eigenschaft besitzt, schon in geringer Menge anderen Metallen beigemischt, ihre Härte bedeutend zu erhöhen.

Antimon wird sowohl auf trockenem, wie auf nassem (elektrolytischem) Wege gewonnen. Zum Auflösen der Erze verwendet man Sulfide und Polysulfide der Alkalien, die Anoden bestehen aus Blei, die Kathoden, an denen sich das Antimon abscheidet, aus Eisen.

Außer zur Herstellung von Legierungen mit weicheren Metallen, wie Blei und Zinn, so z. B. zur Herstellung von Buchdruckerlettern, Achsenlagern etc., wird es auch in Form eines feinen Pulvers unter dem Namen „*Eisenschwarz*“ zum Bronzieren von Gips verwendet. Schwefelantimon dient in der Feuerwerkerei zur Herstellung von Weißfeuern, als Anstrichfarbe, in der Töpferei zur Anfertigung von Glasuren. Als Medikamente werden heute Antimonverbindungen (Brechweinstein) nur mehr höchst selten verwendet.

Auch das *Wismut* gehört zu den minder häufigen Metallen und kommt in der Natur sowohl gediegen, als in einigen Mineralien vor. Es besitzt eine eigentümliche, ins Rötliche spielende Farbe, bildet sehr schöne, würfelförmige Kristalle und läuft an der Luft in den Farben des Regenbogens an. Die Härte des Wismuts ist gering, dagegen seine Sprödigkeit sehr groß, es läßt sich im Mörser pulvern. Der Schmelzpunkt des Wismuts liegt bei 269°, bei Weißglut siedet es. Das spezifische Gewicht beträgt 9·79.

Wegen seiner Sprödigkeit und der Eigenschaft, beim Erstarren stark kristallinisch zu werden, läßt sich das reine Wismut nicht zu industriellen Zwecken verwenden. Desto wichtiger ist

seine Benützung zur Darstellung verschiedener Legierungen, die sich besonders durch den tief liegenden Schmelzpunkt auszeichnen.

Wismut wird sowohl auf trockenem, wie auf nassem Wege gewonnen. Das Wismut wird dann noch raffiniert, doch enthält auch das gereinigte Metall in der Regel noch Blei, Silber, Kupfer, Eisen und Arsen als Verunreinigungen.

Die wichtigste Awendung des Wismuts besteht in der Darstellung von Legierungen, doch spielen auch Wismutverbindungen eine große Rolle. Basisches Wismutnitrat wird als Schminke verwendet und dient auch zur Herstellung von Glasuren.

17. Gold.

Die Goldgruppe umfaßt die Metalle Gold, Platin und die diesem nah verwandten „Platinmetalle" Iridium, Osmium, Palladium und Rhodium. Technische Bedeutung besitzen außer Gold und Platin nur Iridium und Osmium. Alle in die Goldgruppe gehörenden Metalle zeichnen sich durch ein sehr bedeutendes spezifisches Gewicht aus, sie sind die dichtesten Körper, die wir überhaupt kennen. Das charakteristische Merkmal der Metalle der Goldgruppe ist ihre ungemein geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff. Man kann diese Metalle, die zumeist gediegen vorkommen, an der Luft schmelzen und den höchsten Temperaturen aussetzen, ohne eine Vereinigung mit Sauerstoff herbeizuführen. Selbst ihre Verbindungen mit Sauerstoff, die man nach gewissen Verfahren herstellen kann, sind nur so lose zusammengefügt, daß sie sich unter Abgabe von Sauerstoff und Abscheidung des reinen Metalles beim Erhitzen wieder zersetzen. Ihrer Seltenheit wegen besitzen diese Metalle einen hohen Wert, sie sind die „Edelmetalle" im eigentlichen Sinne des Wortes. Während früher ganz allgemein das Gold den größten Wert besaß, ist es in den letzten Jahren darin vom Platin übertroffen worden, das heute wesentlich teurer ist, als das Gold.

Gold kommt in der Natur fast immer gediegen vor und dürfte schon deshalb zu jenen Metallen gehören, die den Menschen schon sehr lange bekannt sind. Es besitzt eine lebhafte gelbe Farbe, starken, an der Luft unverändert bleibenden Metallglanz und das spezifische Gewicht 19·3. Es ist das dehnbarste aller Metalle und kann zu ungemein dünnen Drähten ausgezogen werden. Durch Schlagen läßt es sich in die dünnsten Blättchen verwandeln, denn seine Härte ist sehr gering. Es übertrifft nach

dieser Richtung das Blei nur wenig und Gegenstände, die man aus reinem Golde verfertigt, würden sich deshalb sehr rasch abnützen. Es wird daher fast niemals im reinen Zustande, sondern stets mit anderen Metallen, besonders mit Silber und Kupfer legiert, verwendet. Das Gold schmilzt erst bei 1072°; in der Hitze, die sich mit Hilfe des elektrischen Stromes hervorbringen läßt, verflüchtigt sich das Gold mit Leichtigkeit.

Wie erwähnt, kommt die Hauptmenge des Goldes in gediegenem Zustande vor. Doch darf der Begriff „gediegenes Gold" nicht mit „reines Gold" identifiziert werden. Zwar ist manches gediegene Gold tatsächlich nahezu rein, doch gehören diese Fälle zu den Ausnahmen. In der Regel ist das Gold, wie es in der Natur vorkommt, in wechselnden Mengen mit anderen Metallen, besonders mit Silber, Kupfer, Quecksilber, Platin und geringen Mengen platinähnlicher Metalle verunreinigt.

Am häufigsten wird das Gold als sogenanntes „*Wasch-* oder *Seifengold*" gefunden. Dies sind Ablagerungen von Gerölle und Gesteinstrümmern, wie sie das fließende Wasser bewirkt, in denen größere oder kleinere Goldstücke, von großen, unregelmäßig geformten Klumpen, den „Nuggets" bis herab zu feinem Pulver, dem Goldstaube, vorkommen.

Die *Gewinnung* des *Goldes* erfolgt auf verschiedene Weise. Das ursprüngliche Werkzeug der Goldsucher war nichts weiter als eine flache Holzschüssel, die mit dem goldführenden Sande gefüllt wurde. Dann schwenkte man sie unter Wasser so lange hin und her, bis alle leichteren Bestandteile weggeschwemmt waren und nur die schweren Goldkörner zurückblieben. Später verbesserte man die Geräte und konstruierte lange, geneigte, mit Sieben versehene Rinnen, in denen der goldführende Sand durch fließendes Wasser einem Schlämmprozesse unterzogen wurde. Der „hydraulische Abbau", wobei anstatt mit Hacke und Schaufel das angeschwemmte Terrain durch die Gewalt kräftiger Wasserstrahlen abgebaut wurde, bedeutete einen weiteren Fortschritt, und heute ist in den Golddistrikten die Handarbeit so weit als möglich durch Maschinenkraft ersetzt und man wendete sich auch chemischen Verfahren zu, um selbst sehr goldarmen Materialien das Gold zu entziehen.

Die *chemischen Verfahren*, die man zur Goldgewinnung benützt, beruhen darauf, das Gold durch geeignete Mittel zu lösen und dann aus der Lösung wieder abzuscheiden. Wohl das älteste Verfahren dieser Art ist die *Amalgamation*. Quecksilber besitzt nämlich

in hohem Maße die Eigenschaft, Gold schon bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen. Das zerkleinerte goldführende Material wurde in rotierende Fässer gebracht, mit Quecksilber versetzt und nun in Bewegung erhalten. Jetzt erfolgt die Behandlung mit Quecksilber teils in den Pochtrögen, teils auf den Amalgamationstischen. Das entstehende Goldamalgam ist eine schmutzige, mit Sand und anderen Stoffen verunreinigte bröckelige Masse, die man neuerdings mit viel Quecksilber behandelt, um die spezifisch leichteren Verunreinigungen zu entfernen. Durch Abpressen wird schließlich das überschüssige Quecksilber entfernt, und das silbergraue, plastische *Goldamalgam*, das etwa 65% Quecksilber und 35% Gold enthält, wird dann in Retorten der Destillation unterworfen. Abb. 34 zeigt einen solchen Ofen zur Destillation des Goldamalgames, das überdestillierende Quecksilber wird verdichtet und neuerdings verwendet. In den Retorten hinterbleibt das Gold als schwammige, unansehnliche Masse, die nun noch in Graphittiegeln unter Zusatz von Borax geschmolzen und schließlich in Barren gegossen wird.

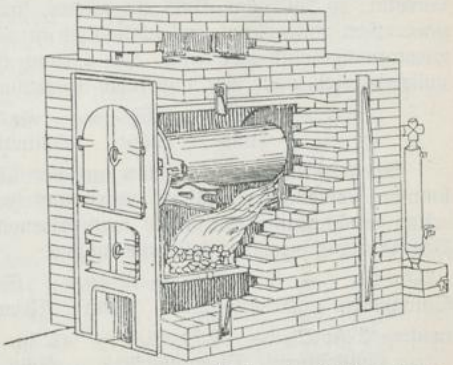


Abb. 34. Ofen zur Destillation des Goldamalgams.

Das durch den Amalgamationsprozeß gewonnene Gold besitzt nach *Schäfer* (Dammers Technologie der Neuzeit) einen Feingehalt von 850 bis 870/1000. Der Rest besteht aus Silber, etwa 14%, mit dem das Gold im Gestein legiert ist, geringen Mengen Kupfer und Eisen, mitunter auch Spuren von Kobalt und Nickel, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht.

	Goldenhuis Estate Mine	New Gooch Mine
Gold	86·58%	87·06%
Silber	12·54%	10·43%
Kupfer . . .	0·86%	2·35%

	Goldenhuis Estate Mine	New Gooch Mine
Eisen	0·02%	0·16%
Kobalt . . .	—	Spuren
Nickel. . . .	—	Spuren

Andere Verfahren, das Gold zu gewinnen, sind die sogenannten „*Laugeprozesse*", wobei das Gold in geeigneter Weise gelöst und dann aus der Lösung niedergeschlagen wird. Das älteste Verfahren dieser Art ist *Plattners Chloration*, wobei die zur Entfernung von Schwefel und Arsen vorher gerösteten Erze mit Chlorgas behandelt werden. Das Gold geht dadurch in Goldchlorid über, das in Wasser löslich ist, wird die Lösung z. B. mit Eisenvitriol versetzt, so fällt das Gold als zartes, braunes Pulver aus, das gewaschen, getrocknet und schließlich im Graphittiegel mit Borax zusammengeschmolzen wird. Die Lösung des Goldes durch Chlor vollzieht sich nach der folgenden Reaktionsgleichung:

$$\underset{\text{Gold}}{Au} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_3} = \underset{\text{Goldchlorid.}}{Au\,Cl_3}$$

Zur Ausfällung des Goldes aus der Lösung von Goldchlorid können verschiedene Mittel verwendet werden, so außer dem schon erwähnten Eisenvitriol auch Eisenchlorür und Holzkohle. Der Vorgang verläuft folgendermaßen:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{2\,Au\,Cl_3} + \underset{\text{Eisenvitriol}}{6\,Fe\,SO_4} = \underset{\text{Gold}}{2\,Au} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2\,Cl_6} + \underset{\text{Ferrisulfat}}{2\,Fe_2(SO_4)_3}$$

bzw.: $$\underset{\text{Goldchlorid}}{2\,Au\,Cl_3} + \underset{\text{Eisenchlorür}}{6\,Fe\,Cl_2} = \underset{\text{Gold}}{2\,Au} + \underset{\text{Eisenchlorid.}}{3\,Fe_2\,Cl_6}$$

Wird Holzkohle als Fällungsmittel verwendet, so geht die folgende Reaktion von statten:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{4\,Au\,Cl_3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O} + \underset{\text{Kohle}}{3\,C} = \underset{\text{Gold}}{4\,Au} + \underset{\text{Salzsäure}}{12\,H\,Cl} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{3\,CO_2}$$

Ähnlich wie Chlor verhält sich auch *Brom* dem Golde gegenüber. Allerdings gelingt es nicht, die auszubringende Goldmenge zu steigern, doch bietet das Verfahren manche Vorteile, vor allem ist es billiger als die Chloration. Das *Cassel-Hinmann*sche Verfahren eignet sich nach *Schäfer* besonders für solche Erze, die Gold gediegen oder als Tellurid enthalten. Die Goldbromidlösung wird dann in eine Goldchloridlösung verwandelt und das Gold durch Elektrolyse, Eisenoxydulsalze, Holzkohle, Schwefelwasserstoff, Zink oder Aluminium gefällt. Das Brom wird aus Bromnatrium, bromsaurem Natrium und Schwefelsäure erzeugt.

Diese Bromverbindungen werden im Laufe des Prozesses durch Absorption des durch Chlor aus der Goldbromidlösung ausgetriebenen Broms und Auffangen in Lösungen von Alkalihydrat rückgebildet.

Läßt man auf das Goldbromid Chlor einwirken, so verdrängt es das Brom und es entsteht Goldchlorid:

$$\underset{\text{Goldbromid}}{2\,AuBr_3} + \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl_2} = \underset{\text{Goldchlorid}}{2\,AuCl_3} + \underset{\text{Brom.}}{3\,Br_2}$$

Wird das Brom von Alkalihydrat absorbiert, so entsteht zunächst Bromnatrium und unterbromigsaures Natron:

$$\underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Brom}}{2\,Br} = \underset{\text{Bromnatrium}}{NaBr} + \underset{\text{unterbromigsaures Natrium}}{NaOBr} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Wirkt auf diese Lösung weiter freies Brom ein, so wird das unterbromigsaure Natrium zu bromsaurem Natrium oxydiert:

$$\underset{\text{unterbromigsaures Natrium}}{NaOBr} + \underset{\text{Brom}}{4\,Br} + \underset{\text{Natriumoxyd}}{2\,Na_2O} = \underset{\text{bromsaures Natrium}}{NaBrO_3} + \underset{\text{Bromnatrium.}}{4\,BrNa}$$

Aus dieser Lösung kann durch Einwirkung von Schwefelsäure wieder Brom in Freiheit gesetzt werden.

Das wichtigste Verfahren zur Gewinnung des Goldes auf nassem Wege ist jedoch die *Zyanidlaugerei*, die sich besonders für die Betriebe allergrößten Stiles eignet. Vornehmlich waren es in Transvaal die bei der Verwendung der reinen Amalgamation als wertlos auf die Halden und in die Wasserkanäle gestürzten Pochrückstände und Schliche, die dem zuerst im Jahre 1890 von der Mc. *Arthur-Forrest Co.* angewendeten Extraktionsverfahren unterworfen wurden. Das Wesentliche dieses Verfahrens besteht darin, daß schon verhältnismäßig sehr verdünnte Zyankaliumlösungen das Gold zu lösen vermögen, wobei ein Doppelsalz von Zyangold und Zyankalium entsteht:

$$\underset{\text{Gold}}{4\,Au} + \underset{\text{Zyankalium}}{8\,KCN} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Kalium-Goldzyanid}}{4\,KAu(CN)_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{4\,KOH}$$

Wie aus dieser Gleichung hervorgeht, spielt auch freier Sauerstoff eine wichtige Rolle, und alle Verbesserungen, die dieser Prozeß

erfuhr, laufen darauf hinaus, das Laugegut in intensive Berührung mit Luft zu bringen.

Das zu extrahierende Rohmaterial muß genügend verkleinert sein, ehe es der Extraktion unterworfen wird. Diese geschieht am „Rand" in eisernen Laugebottichen (Abb. 35, Konstruktion der Firma *Humboldt* in Kalk bei Köln), die je nach der Größe der Anlage 100 bis 400 Tonnen des Laugegutes aufzunehmen vermögen. Die Bottiche besitzen einen aus Kokosmatten gebildeten Filterboden, unter dem die zum Ablassen der goldhaltigen Lauge bestimmten Röhren angebracht sind. Die entgoldeten Rückstände werden durch eine am Boden oder an der Seite angebrachte Öffnung entfernt. Sobald die Bottiche gefüllt sind,

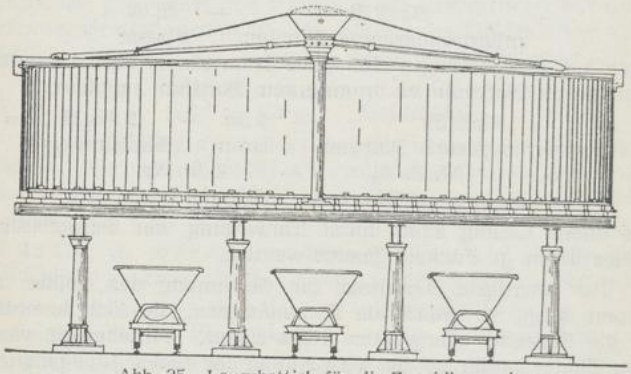


Abb. 35. Laugebottich für die Zyanidlaugerei.

wird zur Neutralisierung etwa vorhandener Säuren oder saurer Salze eine Waschung mit alkalischem Wasser vorgenommen, soferne das Laugegut nicht schon vorher durch Kalkzusatz alkalisch gemacht wurde. Sobald dies geschehen, wird soviel einer 0·05 bis 0·2% igen Zyankaliumlösung aufgegeben, daß ihr Gewicht etwa die Hälfte jenes des Laugegutes beträgt. Nach 12 bis 18 Stunden wird die langsam durch die Sande filtrierende Lösung abgelassen, worauf eine zweite Laugung mit 0·02 bis 0·1% iger Zyankaliumlösung und schließlich eine ein- bis zweimalige Waschung mit Wasser erfolgt. Der Verbrauch an Kaliumzyanid beträgt zwischen 0·25 und 1 *kg* für die Tonne Laugegut. Die ganze Laugerei währt 4 bis 6 Tage, je nach der Durchlässigkeit des Materiales.

Wo Wassermangel herrscht, wird an Stelle des Auswaschens mit Wasser die Trennung der Schlammasse von der Goldlösung in Filterpressen besorgt. Aus den Laugen muß nun das Gold gefällt werden, ein Vorgang, der allerdings nicht so glatt verläuft, wie es wünschenswert wäre. Denn aus den zur Verarbeitung gelangenden, sehr verdünnten Lösungen fällt weder Zink, noch der elektrische Strom alles Gold aus. Die Fällung durch Zink würde theoretisch nach dem folgenden Schema verlaufen:

$$\underset{\text{Kalium-Goldzyanid}}{2\,KAu(CN)_2} + \underset{\text{Zink}}{Zn} = \underset{\text{Kalium-Zinkzyanid}}{K_2(CN)_4\,Zn} + \underset{\text{Gold.}}{2\,Au}$$

1 Gewichtsteil Zink würde mithin zur Ausfällung von 6 Teilen Gold hinreichen, tatsächlich ist jedoch der Zinkverbrauch 40 bis 80 mal so hoch, weil verschiedene Zinkverbindungen entstehen, die nicht zur Wirkung gelangen.

Bei der *elektrolytischen Fällung* nach *Siemens & Halske* wird das Gold aus der Zyankaliumlösung durch den elektrischen Strom ausgefällt, wozu ein verhältnismäßig schwacher Strom genügt und es gleichgültig ist, ob die Lauge verdünnt oder konzentriert, neutral, alkalisch oder sauer ist. Als Kathodenmaterial verwendet man Blei, als Anoden Eisen oder Bleisuperoxyd.

Auch andere Verfahren zur Ausfällung des Goldes und Silbers sind versucht worden, so empfahl z. B. *Molloy* die Verwendung von Natriumamalgam, *Moldenhauer* Aluminium, *Martino* Schwefelwasserstoff, der das Gold als Sulfid fällt. Nach Untersuchungen von *Sharwood* scheint aber doch der elektrische Strom die besten Erfolge zu liefern, wie aus den folgenden Ergebnissen seiner Untersuchungen hervorgeht.

Fällungsmethode	Fällung in Prozenten des in der Lauge vorhandenen Goldes	Fällung in Prozenten des in der Lauge vorhandenen Silbers
Sättigung mit Schwefelwasserstoff .	2	97
Behandlung mit Säuren	65	90
Elektrolyse durch 24 Stunden . . .	100	100
Bewegung durch 15 Min. mit Zinkstaub	25	60
Bewegung mit Zinkstaub und Filterpresse	94	97

Das aus den Lösungen gefällte Gold enthält außer Silber meist noch andere Metalle als Verunreinigungen, von denen es durch besondere *Raffinationsmethoden* getrennt werden muß. Durch Rösten in gußeisernen Muffeln unter Zusatz von Salpeter wurden die unedlen Metalle oxydiert, worauf man den Rückstand unter Zusatz von Flußmitteln in Graphittiegeln einschmolz. Meist wird jedoch die Trennung durch Schmelzen mit Blei durchgeführt, der man eine Reinigung des Rohgoldes durch Behandeln mit Schwefelsäure vorausschickt.

Am meisten Schwierigkeiten verursachen bei der Verarbeitung die *Schwefeltellurgolderze*, aus denen selbst nach wochenlangem Laugen mit Zyanidlösung nur etwa 40% des vorhandenen Goldes extrahiert werden können. Das Tellurgold ist in Zyankaliumlösung überhaupt unlöslich. Dagegen gelingt es durch Anwendung einer Bromzyan-Kaliumzyanidlösung auch sie zu lösen, soferne man die auszulaugenden Sande, Rückstände etc. vorher genügend zerkleinert. Die *Bromzyanlösung* wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromkalium, bromsaures Kalium und Zyankalium erhalten:

$$\underset{\text{Bromkalium}}{2\,KBr} + \underset{\text{Bromsaures Kalium}}{KBrO_3} + \underset{\text{Zyankalium}}{3\,KCN} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} =$$

$$= \underset{\text{Bromzyan}}{3\,BrCN} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{3\,K_2SO_4} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

Bromzyan und Zyankalium setzen sich mit dem Gold dann folgendermaßen um:

$$\underset{\text{Bromzyan}}{BrCN} + \underset{\text{Zyankalium}}{3\,KCN} + \underset{\text{Gold}}{2\,Au} = \underset{\text{Kalium-Goldcyanid}}{2KAu(CN)_2} + \underset{\text{Bromkalium.}}{KBr}$$

Dies sind die wichtigsten Verfahren zur Gewinnung des Goldes. Seit den letzten 20 Jahren — sagt *Schäfer* l. c. — besteht eine genaue Statistik der gesamten Metallproduktion. Hierdurch wurde die interessante Tatsache aufgedeckt, daß neben dem Eisen das Gold die höchsten Produktionswerte besitzt. Während 1884 der Wert des erzeugten Goldes nur 40 Millionen Mark betrug, hat sich diese Zahl innerhalb 20 Jahren auf das Dreißigfache gehoben. Von der gesamten Goldproduktion fielen auf Transvaal für 420, auf Australien für 346 und auf Amerika für 350 Millionen Mark. Diese drei Länder haben also 75% der gesamten auf etwa 1600 Millionen Mark bezifferten Goldproduktion gedeckt.

Die Ursachen für das kolossale Anwachsen der Golderzeugung sind einmal in der gewaltigen Ausdehnung der Kolonien, dann

in der allgemeinen Entwickelung der wirtschaftlichen Lage und des dadurch bedingten höheren Goldbedarfes zu suchen. Die Goldgewinnungsanlagen sind von dem Risiko der Preisschwankungen, wie sie bei anderen Metallen stattfinden können, befreit, da das Gold diesen nicht unterworfen ist.

So ist es denn nicht verwunderlich, daß die Goldproduktion eine ständig steigende Tendenz zeigt. In den Jahren 1500 bis 1848 lieferten die damals für die Golderzeugung hauptsächlich in Frage kommenden Länder: Südamerika, Afrika, Rußland und Ungarn für rund 12.400 Millionen Mark Gold. Von 1849 bis 1889 nach Erschließung der kalifornischen und australischen Goldfelder stieg diese Ziffer bereits auf 19.200 Millionen Mark, und von 1889 bis 1906 nach Öffnung der Transvaalminen wurden insgesamt mit einer Produktion von 16.500 Millionen Mark in Transvaal rund 50.000 Millionen Mark oder 17.600 Meter-Tonnen Gold erzeugt.

Die Erhöhung der Produktion ist zum größten Teile auf die Ausgestaltung der Gewinnungsverfahren, insbesondere der Chlorierung und Zyanidlaugerei, zurückzuführen, da diese modernen Betriebsarten auch die Verarbeitung solcher Erze gestatten, die den früher angewendeten nur schwer zugänglich waren. Diese Verfahren haben auch eine relative Verminderung der Gestehungskosten zur Folge, wenngleich dieselben je nach der Art des Gesteins und der besonderen lokalen Bedingungen sehr verschieden sind.

Während in Alaska in einzelnen Fällen die Arbeitskosten für 1 *t* Erz nur 0·90 Mark betragen, in Amerika im Mittel zu 2 Mark angenommen werden können, schwanken sie in Transvaal zwischen 18 und 65 Mark.

Die Feingoldproduktion aller golderzeugenden Länder zusammen betrug in den Jahren 1905 und 1906 600.573 *kg* im Werte von 2.068,638.000 Francs.

18. Platin und Platinmetalle.

Das Platin kommt in der Natur nur gediegen in Gestalt von Körnern und unregelmäßigen Stücken vor. Doch ist es in diesem Zustande nicht rein, denn die Massen des natürlich vorkommenden Platins bestehen zwar der Hauptsache nach aus diesem Metalle, enthalten aber außerdem noch eine Reihe anderer Metalle. Meistens findet man als Beimengungen gewisse, dem Platin durch ihre Eigenschaften ähnliche Metalle, wie Rhodium,

Palladium, Iridium, Ruthenium, wohl auch Gold, Silber und Eisen.

Das Platin besitzt eine grauweiße Farbe, die der gewisser Stahlsorten ähnlich ist, das spezifische Gewicht beträgt 21·5 und übertrifft mithin noch das des Goldes. Früher galt das Platin als unschmelzbares Metall, jetzt kann man beliebige Mengen im elektrischen Ofen mit Leichtigkeit schmelzen. Das geschmolzene Platin gerät bei genügender Steigerung der Temperatur schließlich ins Kochen und verdampft. Platin zeichnet sich durch eine sehr bedeutende chemische Indifferenz aus und wird gleich dem Golde nur von einem Gemisch aus Salpetersäure und Salzsäure, die freies Chlor enthält, gelöst, ein solches Gemisch heißt „Königswasser", weil es das Gold, den König der Metalle, zu lösen vermag. Wegen seiner Indifferenz und verhältnismäßig großen Härte wird das Platin besonders zur Anfertigung chemischer Geräte verwendet, seit es teurer wurde als das Gold, vielfach auch zu Schmuckgegenständen.

In mancher Beziehung besitzt das Platin eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Eisen, es läßt sich wie dieses schweißen und verbindet sich mit Kohlenstoff auch leicht zu *Kohlenstoffplatin*, das bei weitem niederer Temperatur schmilzt, als das Platin selbst.

Die wichtigsten Fundorte des Platins befinden sich im Ural, doch auch in Kalifornien, Brasilien und Australien wurde es gefunden. Die sogenannten *Platinerze* sind, wie erwähnt, Gemenge von Platin mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium, Eisen, Kupfer und Blei, sie enthalten außerdem gewöhnlich noch Körner von Osmium-Iridium, Gold, Chromeisen, Titaneisen, Spinell, Zirkon und Quarz. Wie wechselnd ihre Zusammensetzung ist, zeigen die folgenden Analysen:

	Ural	Kolumbien	Choco	Borneo	Kalifornien
Platin	86·50	84·30	86·16	71·87	57·75
Rhodium . . .	1·15	3.46	2·16	—	2·45
Iridium	—	1·46	1.09	7·92	3·10
Palladium . . .	1·10	1·06	0·35	1·28	0·25
Osmium-Iridium	1·14	—	1·91	8·43	27·65
Osmium . . .	—	1·03	0·97	0·48	0·81
Kupfer	0·45	0·74	0·40	0·43	0·20
Eisen	8·32	5·31	8·03		
Kalk	—	0·12	—	8·40	7·70
Quarz	—	0·60	—		

Die Verarbeitung des platinhaltigen Sandes, der im Ural in 1000 *kg* etwa 4·3 *g* Platin enthält, geschieht zunächst durch Verwaschen, um das Rohmaterial anzureichern. Durch Behandlung mit Quecksilber wird dann das Gold extrahiert und es hinterbleibt das Rohplatin, das 75 bis 85% reines Platin neben kleinen Mengen Eisen, Osmium und Iridium, Palladium und Ruthenium enthält. Um aus diesem Metallgemenge das reine Metall abzuscheiden, benutzt man sein Verhalten, sich in Königswasser zu lösen, was nicht bei allen Platinmetallen der Fall ist und mit Chlorammonium ein gut kristallisierendes reines Salz zu liefern. Man behandelt das Rohplatin mit Königswasser, trennt von dem unlöslichen Rückstande und dampft wiederholt mit Salzsäure ein, bis freie Salpetersäure nicht mehr nachweisbar ist. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, vom Unlöslichen getrennt und mit Chlorammonium gefüllt, wobei Ammonium-Platinchlorid entsteht. Dieses wird durch Erhitzen in Platin und Chlorammon zerlegt, da der Salmiak flüchtig ist, hinterbleibt fein verteiltes Platin (Platinschwamm), der schließlich zusammengeschmolzen wird.

Anders wird nach dem Verfahren von *Mylius* und *Förster* gearbeitet. Sie bewirken die Trennung der Platinmetalle etc. derart, daß sie das Rohplatin zunächst mit 10 Teilen Blei schmelzen, der Regulus wird dann mit warmer verdünnter Salpetersäure solange behandelt, bis keine Gasentwickelung mehr auftritt. In die Lösung geht fast alles Blei und — neben geringen Mengen Platin, Rhodium und Eisen — alles Palladium und Kupfer. Das hinterbleibende schwarze Metallpulver wird dann mit Königswasser behandelt, wodurch der Rest des Bleies sowie das Platin und das Rhodium vollständig gelöst werden, während Iridium und Ruthenium, sowie etwa vorhandenes Eisen zurückbleiben. Aus der Lösung wird das Blei durch Schwefelsäure als Bleisulfat gefällt, das Platin führt man zunächst in Platinsalmiak über, der, wie oben angegeben, aufgearbeitet wird.

Das Platin ist ungemein hämmer- und dehnbar und läßt sich zu den allerfeinsten Drähten ausziehen. Platin in sehr feiner Verteilung — „*Platinschwamm*“ oder „*Platinmohr*“ — besitzt die Eigenschaft, in seinen Poren sehr bedeutende Mengen von Gasen zu verdichten, aus der Luft wird Sauerstoff aufgenommen. Leitet man auf solches, mit Sauerstoff gesättigtes Platinmohr Wasserstoff, so verbindet er sich mit dem Sauerstoff zu Wasser, wobei Wärme frei wird. Dadurch gerät der Platinschwamm ins Glühen und der Wasserstoff entzündet sich; auf dieser Erscheinung beruhte

das alte *Döbereiner*sche Platinfeuerzeug. Auf der gleichen Eigenschaft beruht aber auch die Wirkung des Platins als Kontaktsubstanz, z. B. bei der Darstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren, wovon noch die Rede sein wird.

Da das reine Platin zu weich ist, verwendet man häufig Legierungen mit Iridium; die Legierung, aus der z. B. die zu Paris aufbewahrten Normalmeterstäbe und Kilogrammgewichte verfertigt sind, enthält 90% Platin und 10% Iridium. Die *Heräus*sche Legierung für Platintiegel enthält:

Platin	96·90%
Iridium	2·56%
Rhodium	0·20%
Palladium	Spur
Ruthenium	0·02%
Eisen	0·20%

Iridium ist rein weiß und besitzt einen dem polierten Stahle ähnlichen Glanz; wie erwähnt, liefert es mit Platin wertvolle Legierungen.

Osmium bildet ein amorphes Pulver oder bläulich-weiße, violett schimmernde Kristalle. Sein spezifisches Gewicht beträgt 22·47, es ist mithin der schwerste aller bekannten Körper. Es wird als Osmiumsäure zu verschiedenen Zwecken, als Metall nur in Legierung mit Iridium verwendet, auch dient es zur Darstellung der Fäden für Glühlampen.

Als platinerzeugendes Land kommt gegenwärtig eigentlich nur Rußland in Betracht. Die Ausfuhr betrug im Jahre 1908 321 Pud oder 5264 *kg*.

19. Legierungen.

Legierungen nennt man Gemenge von Metallen, die in der Regel durch Zusammenschmelzen hergestellt werden. Je unähnlicher im allgemeinen die Eigenschaften der miteinander legierten Metalle sind, desto mehr weichen zumeist auch die Eigenschaften der Legierungen von denen der Komponenten ab, während ähnliche Metalle, wie beispielsweise die der Platin- oder Eisengruppe, untereinander Legierungen liefern, die, unabhängig von den Mischungsverhältnissen, stets sehr an die Bestandteile erinnern.

Verschiedene Erscheinungen weisen darauf hin, daß sich mitunter bei der Vereinigung von Metallen auch chemische Vorgänge vollziehen, daß sich also auch chemische Verbindungen

bilden. Das Auftreten einer neuen chemischen Verbindung ist stets auch mit Änderungen der energetischen Verhältnisse verknüpft, was sich zumeist durch Abgabe oder Aufnahme von Wärme äußert. Bildet man beispielsweise durch Zugießen von Salzsäure zu einer Lösung von Ätznatron Chlornatrium, so setzt sich nicht nur das Natrium des Ätznatrons mit dem Chlor der Salzsäure zu Chlornatrium und die Hydroxylgruppe mit dem Säurewasserstoff zu Wasser um, sondern es wird gleichzeitig auch Wärme frei, deren Menge stets in einem bestimmten, unabänderlichen Verhältnisse zu den in Reaktion getretenen Mengen steht. Und gießt man z. B. 70 Teile geschmolzenes Kupfer zu 30 Teilen geschmolzenem Zink, so ist dabei eine sehr bedeutende Temperaturerhöhung zu beobachten.

Richtige chemische Verbindungen von Metallen untereinander entstehen mitunter auch in Legierungen und lösen sich dann in dem im Überschusse vorhandenen Metalle auf. Der beste Beweis dafür ist die Tatsache, daß aus manchen geschmolzenen Legierungen Metallverbindungen kristallisieren, so z. B. aus einem Gemenge von Kupfer und Zinn zwei konstante Verbindungen von Kupfer und Zinn, von denen die eine arm, die andere reich an Zinn ist. Viel Blei, mit Silber zusammengeschmolzen, scheidet sich beim Erstarren in reines Blei, das zuerst auskristallisiert, und eine silberreiche Bleilegierung; auf diesem Verhalten beruht das schon erörterte *Pattinson*sche Verfahren zur Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Blei. Auch beim „Saigern" der Metallgemische, d. i. das Ausschmelzen einer leichter flüssigen Substanz aus einer strenger flüssigen bei einer deren Schmelzpunkt nicht erreichenden Temperatur, z. B. von silberhaltigem Blei aus Kupferlegierungen, von Zinn aus einer Zinn-Eisenlegierung usw. beobachten wir ähnliche Verhältnisse, ein Teil der Metalle bleibt stets miteinander verbunden. Wird eine Legierung eines flüchtigen Metalles mit einem nicht flüchtigen, z. B. von Zink mit Kupfer erhitzt, so verdampft Zink, doch wird stets ein Teil hartnäckig vom Kupfer zurückgehalten. Alle diese Erscheinungen weisen darauf hin, daß die Legierungen nicht bloß Gemische, sondern — bis zu einem gewissen Grade wenigstens und innerhalb bestimmter Verhältnisse — Verbindungen der Metalle sind.

Läßt man Salzlösungen kristallisieren oder gefrieren, so scheidet sich zunächst stets das schwerer lösliche Salz ab, ähnliche Erscheinungen beobachten wir auch bei den Legierungen. Erstarrt eine Legierung aus 80% Silber und 20% Kupfer, so scheidet

sich, sobald die Temperatur auf 815° gesunken ist, solange Silber aus, bis der noch flüssige Teil 28% Kupfer enthält, erst dann erstarrt der Rest bei 778° zu einem innigen Gemenge, das man als *eutektische Mischung* (zu deutsch etwa „wohlgebaut" oder „regelrecht beschaffen") bezeichnet. Diese Erscheinung kann auch bei anderen Legierungen beobachtet werden, und im festen Zustande sind viele, wenn nicht alle, die nicht selbst dem eutektischen Verhältnisse entsprechen, eutektische Mischungen, in die Ausscheidungen der Metallkomponenten gleichmäßig eingebettet sind.

Daß hier solche oder doch ähnliche Verhältnisse obwalten, geht auch aus Temperaturbeobachtungen an erstarrenden Legierungen hervor. Beobachtet man ein in eine langsamer starrende Legierung eingesenktes Thermometer, so zeigt sich, daß es nicht gleichmäßig, entsprechend der Wärmeabgabe fällt, sondern zeitweilig auf dem gleichen Punkte verharrt, ein Zeichen, daß sich chemische Verbindungen ausscheiden, die einen bestimmten Erstarrungspunkt besitzen.

Die *physikalischen Eigenschaften* der Legierungen sind keineswegs das Mittel jener, welche die Metalle besitzen, aus denen die Legierungen bestehen. Besonders die Farbe, die Härte, Dehnbarkeit, der Schmelzpunkt und die Dichte der Metalle werden bedeutend geändert, wenn man Legierungen darstellt. Die Farbe der Legierungen weicht oft sehr bedeutend von jener ab, welche die zur Darstellung der Legierung verwendeten Metalle zeigen, sie nähert sich in den meisten Fällen jener, die dem Metalle eigen ist, das in überwiegender Menge vorwaltet. Eine aus Kupfer und Silber bestehende Legierung erscheint z. B. um so weißer, je mehr sie Silber enthält und um so röter, je größer ihr Reichtum an Kupfer ist. Wir finden aber auch hinsichtlich dieser Eigenschaften bei manchen Legierungen bedeutende Abweichungen. So zeigt z. B. eine Legierung, welche aus Gold, Silber und Kupfer in bestimmten Mengenverhältnissen angefertigt wurde, eine ins Grüne neigende Färbung, also eine Farbe, die keines der legierten Metalle besitzt.

Gerade in diesen Änderungen des physikalischen Verhaltens der Metalle liegt die hohe technische Bedeutung, welche die Darstellung der Legierungen besitzt. Denn wir sind dadurch imstande, gewissermaßen neue Metalle mit besonders wertvollen Eigenschaften herzustellen, diese Eigenschaften innerhalb bestimmter Grenzen beliebig und nach bestimmten Richtungen zu beein-

flussen und sie für bestimmte Zwecke besonders geeignet zu machen. Endlich bietet die Darstellung von Legierungen auch das Mittel, Metalle, die ihrer Eigenschaften wegen im reinen Zustande überhaupt nicht für technische Zwecke verwendbar wären, doch so zu verändern, daß sie, nun gewissermaßen mit neuen und besseren Eigenschaften begabt, oft hohe Bedeutung erlangen.

Die Legierungen werden gewöhnlich durch direktes Zusammenschmelzen jener Metalle dargestellt, aus denen sie bestehen sollen. Auf den ersten Blick scheint mithin die *Herstellung von Legierungen* ungemein einfach zu sein, doch verhält sich die Sache in Wirklichkeit ganz anders, weil besondere Kunstgriffe oder Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden müssen, um tatsächlich eine Legierung mit den gewünschten Eigenschaften und der verlangten Zusammensetzung zu erhalten.

Bei der Darstellung von Legierungen ist immer das schwerer schmelzbare Metall zuerst zu schmelzen und das leichter schmelzbare wird erst eingetragen, wenn das erste schon vollständig geschmolzen ist. Die verschiedenen spezifischen Gewichte der Metalle, die man miteinander vereinigen will, setzen dem Entstehen einer gleichartigen Masse oft sehr bedeutende Hindernisse entgegen und bei manchen Legierungen bilden sich auch leicht bestimmte chemische Verbindungen, und der Rest der Metalle tritt dann zu solchen Legierungen zusammen, deren Entstehung nicht erwünscht ist.

In neuerer Zeit hat die Darstellung der Legierungen ungemein an Ausdehnung gewonnen. Während man früher nur einige wenige Legierungen kannte, ist die Zahl jener, die gegenwärtig in den Industrien verwendet werden, ungemein groß und wir finden sogar mitunter auch seltene Metalle zur Darstellung höchst wichtiger Legierungen im Gebrauche. Eine Anzahl dieser Legierungen, die „Edelstähle", haben wir schon kennen gelernt. Namentlich waren es die Fortschritte der Mechanik, die die Veranlassung zur Darstellung der verschiedenartigsten Legierungen gaben. Wir brauchen bloß die Lager für Wellen und Achsen in Betracht zu ziehen, um die verschiedenen Anforderungen auf diesem einen Gebiete zu überblicken. Wie ganz anders muß eine Legierung beschaffen sein, die zur Herstellung der Lager für eine Achse zu dienen hat, die sich bei geringer Belastung in der Sekunde nur einmal umdreht und wie ganz anders müssen die Eigenschaften eines Lagermetalles sein, das dazu bestimmt

ist, Achsen zu tragen, die bei sehr hoher Belastung auch eine große Umdrehungsgeschwindigkeit besitzen. Für gewisse Zwecke bedarf man solcher Legierungen, die sich durch große Dehnbarkeit auszeichnen, für andere benötigt man wieder solche, bei denen es vorzugsweise auf bedeutende Härte ankommt. Andere wieder müssen über einen bedeutenden Grad von Elastizität verfügen, andere sich durch einen sehr nieder liegenden Schmelzpunkt und große Dünnflüssigkeit auszeichnen.

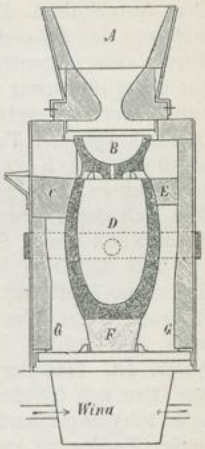
Gegenwärtig werden zwar fast alle Schwermetalle zur Herstellung von Legierungen verwendet, doch zeichnen sich einige durch ihre besonders häufige Anwendung zur Anfertigung von Metallgemischen aus. Unter den häufiger vorkommenden Metallen sind dies besonders das Kupfer, Zinn, Zink, Blei, Silber und Gold. Ferner haben auch jene Legierungen, die unter Verwendung von Nickel, Aluminium, Magnesium etc. und gewissen seltenen Metallen angefertigt werden, besondere Bedeutung erlangt. Wir wollen nun die wichtigsten Legierungen kurz besprechen.

Kupferlegierungen. Das Kupfer besitzt im reinen Zustande neben gewissen, hervorragend günstigen Eigenschaften auch solche, die es für bestimmte Zwecke minder geeignet machen. So läßt es sich nur schwierig gießen und wird immer blasig, auch wenn man die größte Vorsicht anwendet. Durch Herstellung bestimmter Legierungen lassen sich diese ungünstigen Eigenschaften beheben und man erhält Metalle, die in mancher Hinsicht bei weitem wertvollere Eigenschaften besitzen, als sie dem reinen Kupfer zukommen. Die wichtigsten Kupferlegierungen sind das *Messing* und die *Bronze*, das erste wird durch Legierung des Kupfers mit Zink, die zweite mit Zinn erhalten.

Die Eigenschaften des *Messings* hängen im höchsten Grade von dem Mengenverhältnisse beider Komponenten ab. So besitzt eine Legierung, die bis zu 7% Zink enthält, noch die Farbe des Kupfers oder doch nur einen schwach gelben Stich. Steigert man den Zinkgehalt etwa bis 14%, so wird die Farbe ein angenehmes Rotgelb, bis 16·6% kann man die Farbe als rein gelb bezeichnen und nennt sie wohl auch „Tombakgelb". Legierungen mit bis zu 30% Zink sind immer gelb, über diesen Gehalt hinaus wird merkwürdigerweise die Farbe aber wieder deutlich und rot und diese Farbe tritt bei gleichen Gewichtsmengen der Metalle am stärksten hervor, doch ist diese Legierung sehr spröde.

Auch die physikalischen Eigenschaften der Kupfer-Zinklegierung werden ganz wesentlich von den Mengenverhältnissen bestimmt. Legierungen, deren Zinkgehalt bis zu 35% beträgt, können nur in der Kälte in Draht und Blech verwandelt werden und der Grad der größten Dehnbarkeit liegt etwa bei einem Gehalte von 15 bis 20% Zink, doch sind diese Legierungen in der Wärme stark brüchig. Legierungen, deren Zinkgehalt zwischen 36 und 40% liegt, lassen sich sowohl in der Kälte wie in der Hitze bearbeiten, bei noch höherem Zinkgehalte nimmt die Dehnbarkeit wieder rasch ab.

Messing kann zwar auch durch Schmelzen von Kupfer mit zinkhaltigen Mineralien dargestellt werden, doch hat man diese Darstellungsweise ganz verlassen und bereitet es immer durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle in Öfen besonderer Einrichtung. Eine neuere Kon-



a

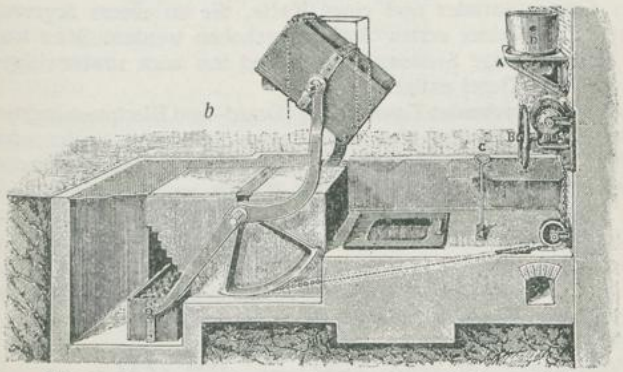


Abb. 36. Piats Tiegelofen. *a* Tiegel, *b* Ofen mit Kippvorrichtung.

struktion ist *Piats* Tiegelofen, der für den Betrieb mit gepreßter Luft eingerichtet ist.

Abb. 36*a* zeigt die einfachste Einrichtung dieses Ofens. Der Ofen *A* besteht aus einem quadratischen mit Schamotte gefütterten Blechmantel, der Tiegel wird durch zwei feuerfeste Steine im Ofen festgehalten. Der Keilstein *E* sichert die Stellung des Tiegels während des Schmelzprozesses; der Schnabelstein *C* schließt sich durch seine eigentümliche Form sowohl dem Tiegel wie auch der Ausgußöffnung an. Den Boden des Ofens bildet ein von zwei Quereisen getragener Rost, auf dem der Untersatz steht. Dieser trägt den Tiegel; der Raum zwischen Tiegel und Ofenwand ist mit Koks ausgefüllt. Während des Schmelzens steht der Ofen in einer gemauerten Grube auf einem Rahmen, unter dem sich der Aschenfall und der Kanal für den Wind befinden, dieser kann durch Schließung eines Schiebers abgestellt werden.

Soll der Ofen in Betrieb gesetzt werden, so füllt man den Raum zunächst mit kleinen Holzstücken oder Spänen, schüttet glühende Holzkohlen darauf, füllt Koks bis zum Rande des Tiegels nach und wärmt ihn vorsichtig, bei langsam einströmendem Winde an. Hat der Tiegel Kirschrotglut erreicht, so füllt man den Ofen mit frischem Koks und läßt nun den Wind unter stärkerer Pressung zuströmen. Der Ofen ist drehbar und ruht mittels zweier Zapfen in zwei Hebeln, die durch einen Gewichtskasten ausbalanciert sind. Wie Abb. 36*b* zeigt, kann der Ofen mittels eines Schneckenrades und einer Kette, die an einem Segmente angreift, aus seiner ersten Stellung gehoben werden. Man kann ihm jede beliebige Stellung erteilen und ihn auch soweit neigen, daß sich der Tiegel entleert.

Man unterscheidet *Tafelmessing* (Draht- und Blechmessing) und *Gußmessing*, außerdem aber noch zahlreiche andere Legierungen, die im wesentlichen aus Kupfer und Zink bestehen, daneben aber noch geringe Mengen anderer Metalle enthalten, durch die ihre Eigenschaften beeinflußt werden. Die folgende Zusammenstellung veranschaulicht die Zusammensetzung einiger solcher Legierungen.

	Kupfer	Zink	Zinn	Blei	Eisen	Aluminium
Tafelmessing, Blech	64·60	33·70	0·20	1·40	—	—
Tafelmessing, Draht	70·30	29·30	0·20	0·30	—	—
Stückmessing . . .	71·88	24·42	—	1·09	2·32	—
Gußmessing . . .	63·70	33·50	2·50	0·30	—	—
Gußmessing für Feinguß	72·43	22·75	1·87	2·95	—	—
Bristol-Messing . .	75·70	24·30	—	—	—	—

	Kupfer	Zink	Zinn	Blei	Eisen	Aluminium
Muntz-Metall . . .	60·00	40·00	—	—	—	—
Aich-Metall. . . .	60·20	38·10	—	—	1·60	—
Sterrometall . . .	55·33	41·80	—	—	4·66	—
Deltametall . . .	55·94	41·61	—	0·72	0·87	—
Helmetmetall . .	72·01	27·02	—	0·07	0·03	—
Aluminium-Messing	63·00	33·66	—	—	—	3·33
Duranametall . .	64·78	29·50	2·22	—	1·71	1·70

Rotguß oder *Rotmessing* ist ein Messing, dessen Kupfergehalt meist 80% und darüber beträgt, *Weißmessing* zeichnet sich durch einen höheren Zinkgehalt aus, während *goldähnliche Legierungen* wieder reicher an Kupfer sind. Die folgende Zusammenstellung enthält typische Vertreter dieser Gruppen.

	Kupfer	Zink	Zinn	Eisen	Gold
Tombak, deutsches . . .	87·00	13·00	—	—	—
Tombak, französisches . .	80·00	17·00	3·00	—	—
Similor	83·70	9·30	7·00	—	—
Chrysochalk	90·50	7·90	1·60	—	—
Pinchbeak.	93·60	6·40	—	—	—
Oreide (französisches Gold)	86·21	31·52	0·48	0·24	—
Talmigold.	89·88	9·32	1·10	0·30	1·03
Birmingham-Platina . . .	46·50	53·50	—	—	—
Sorels Legierung	10·00	80·00	—	10·00	—
Knopfmetall	18·00	21·00	—	—	—
Blattgold	27·85	23·15	—	—	—

Legierungen, die ausschließlich oder vorwiegend aus Kupfer und Zinn bestehen, werden als *Bronzen* bezeichnet. *Weißmetalle* nennt man Legierungen, in denen das Zinn vorherrscht. Je nach den Zwecken, denen die Bronzen dienen sollen, müssen sie auch verschiedene Eigenschaften besitzen und man bezeichnet demnach auch gewisse Legierungen als Geschütz-, Glocken-, Medaillen-, Statuenbronze usf. Neben Kupfer und Zinn werden jedoch auch noch andere Metalle zur Herstellung von Bronzen verwendet, wodurch ihre Eigenschaften oft ganz wesentlich verändert werden. Eine besonders wertvolle Eigenschaft der Bronze liegt darin, daß sie sehr zähe ist, darauf beruht auch die Verwendung bestimmter Bronzen zur Anfertigung von Geschützrohren. Die folgende Zusammenstellung enthält die Zusammensetzung verschiedener Legierungen, die vorwiegend aus Kupfer und Zinn bestehen und demnach zu den Bronzen gehören.

	Kupfer	Zinn	Blei	Zink	Eisen	Silber
Geschützbronze . . .	88·93	10·38	0·06	0·42	0·11	—
Glockenmetall. . . .	80·00	20·00	—	—	—	—
Tamtam	78·51	10·27	0·52	—	—	0·18
Pariser Uhrglocken .	72·00	26·56	—	—	—	1·44
Japanisches Glockenmetall	100·00	40·00	—	15·00	5·00	—
Französische Münzbronze	95·00	4·00	—	1·00	—	—
Vergoldbronze . . .	58·3	16·7	—	25·3	—	—
Lagermetall mittelhart	69·55	21·77	—	5·88	—	—
Lagermetall hart . .	82·00	16·00	—	2·00	—	—
Lagermetall sehr hart	88·80	—	—	11·20	—	—
Spiegelmetall	65·30	30·00	—	0·70	—	2·00
Siliziumbronze . . .	97·12	1·14	—	1·10	0·05	Silizium
Statuenbronze . . .	84·42	4·30	—	11·28	—	—

Nickellegierungen bestehen im wesentlichen aus Kupfer und Nickel, dem jedoch auch Zink und andere Metalle zugefügt werden. Die Nickellegierungen zeichnen sich vor allem durch große Härte, hübsches Aussehen und große Politurfähigkeit aus, das bekannte *Neusilber* oder *Argentan* ist wohl das bekannteste Beispiel einer Nickellegierung. Je nach den Mengenverhältnissen ändern sich auch die Eigenschaften der Legierung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

	Kupfer	Zink	Nickel	Eigenschaften
Argentan, englisches	8	3·5	4	feinste Sorte
„ „	8	3·5	6	schön, strengflüssig
„ „	8	6·5	3	ordinär, leicht schmelzbar
Argentan, deutsches	52	26·00	22	erste Qualität
„ „	59	30·00	11	zweite Qualität
„ „	63	31·00	6	dritte Qualität.

Die *Weißgußmetalle* enthalten wechselnde Mengen Zinn, Kupfer und Antimon, einige zu dieser Gruppe von Legierungen gehörende Metalle enthalten auch noch Eisen oder Blei. Die Weißgußmetalle dienen fast ausschließlich zur Herstellung von Lagern und müssen, der Beanspruchung entsprechend, zusammengesetzt sein. Nach *Hattensaur* und *Schneider* besaßen fünf Proben von Weißguß die folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV	V
Zinn	30·94	4·85	29·92	10·47	49·10
Blei	47·05	76·86	48·42	74·27	33·85

	I	II	III	IV	V
Antimon . .	18·17	15·03	19·46	14·19	13·60
Kupfer . . .	3·50	2·27	1·41	0·45	3·25
Eisen	0·11	0·70	0·56	0·42	0·10

Kupfer-Bleilegierungen zeichnen sich durch große Weichheit und Dehnbarkeit aus, gewisse Legierungen, die jedoch komplizierter zusammengesetzt sind, besitzen die höchst wertvolle Eigenschaft, gegen Säuren sehr widerstandsfähig zu sein. Man benützt sie daher zur Anfertigung von Hähnen, Röhrenleitungen usf., die mit sauren Flüssigkeiten in Berührung kommen. Als Vertreter dieser wichtigen Gruppe von Legierungen führen wir das *Mira-Metall* an, es enthält:

Kupfer	74·755
Zink	0·615
Blei	16·350
Zinn	0·910
Eisen	0·430
Nickel und Kobalt . . .	0·240
Antimon	6·785

Aluminiumlegierungen werden in größerem Maßstabe erst dargestellt, seit die Gewinnung von Aluminium keine Schwierigkeiten mehr bereitet. Sie zeichnen sich durch hervorragende Eigenschaften hinsichtlich der Festigkeit und der Politurfähigkeit aus, die bekanntesten Vertreter sind die *Aluminiumbronze*, eine Legierung von Aluminium mit Kupfer und das *Magnalium*, das aus Aluminium und Magnesium besteht und ganz besondere Leichtigkeit, Politurfähigkeit und Widerstandsfähigkeit besitzt. Die Aluminiumbronzen enthalten meist 90% Kupfer und 10% Aluminium, mit steigendem Aluminiumgehalte nimmt die Zugfestigkeit zu, dagegen die Dehnbarkeit ab. Die Aluminiumbronze von *Vogt & Co.* (D. R.-P. 146.985), die zur Herstellung von Rakeln geeignet ist, enthält:

Kupfer	86·0 bis 89·0
Aluminium	12·5 „ 7·5
Blei	1·0 „ 2·0
Mangan	0·5 „ 1·5

Magnalium wird, je nach den Eigenschaften, die es besitzen soll, in wechselnden Verhältnissen hergestellt, die Grenzen liegen etwa zwischen 98 bis 70 Teilen Aluminium und 2 bis 30 Teilen

Magnesium. Legierungen mit 10 bis 25% Magnesium sind sehr bearbeitungsfähig, bei 10% Magnesium besitzen sie die gleichen mechanischen Eigenschaften wie das Zink. Eine Legierung von 100 Teilen Aluminium mit 15 Teilen Magnesium entspricht einem guten Messingguß, kommen auf 100 Teile Aluminium 20 Teile Magnesium, so besitzt das Metall die Eigenschaften eines weichen Rotgusses oder hartgezogenen Messingdrahtes, während bei 25 Teilen Magnesium auf 100 Teile Aluminium die mechanischen Eigenschaften der Legierung dem gewöhnlichen Rotguß entspricht. Zur Anfertigung von Güssen eignet sich besonders jenes Magnalium, das 12 bis 15% Magnesium enthält.

Aluminium-Bleilegierungen werden vom Wasser auch bei 100° nicht angegriffen und nur wenig von verdünnten, selbst heißen Säuren und konzentrierter Salpetersäure. Für Juwelierarbeiten geeignete Aluminiumlegierungen bestehen aus Aluminium, Nickel, Silber und Zinn.

Unter den *Zinnlegierungen* ist das *Britanniametall* die wichtigste; es besteht aus 90 Teilen Zinn und 10 Teilen Antimon, enthält jedoch meist auch andere Metalle, besonders Kupfer, Zink und Blei, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Britanniametall	Zinn	Antimon	Kupfer	Zink	Blei
Englisches	81·90	16·25	1·84	—	—
Pewter	81·20	5·70	1·60	—	11·50
Tutania	91·40	—	0·70	0·30	7·60
Queens-Metall . .	88·50	7·10	3·50	0·90	—
Deutsches	72·00	24·00	4·00	—	—
Hämmerbares . . .	48·00	—	3·00	48·00	1·00

Die Darstellung des Britanniametalles geschieht in der Weise, daß man das Kupfer zunächst allein schmilzt und sodann einen Teil des Zinns und die Gesamtmenge des Antimons zufügt. Ist dies geschehen, so kann man das Feuer mäßigen, denn die neu entstandene Legierung besitzt einen viel tiefer liegenden Schmelzpunkt als das Kupfer. Schließlich wird der Rest des Zinns zugesetzt und die Legierung durch längere Zeit mit einem Eisenstabe gerührt, um sie ganz gleichmäßig zu machen.

Biddery-Metall enthält an Stelle des Antimons Blei, *Ashberrium* ist ein Britanniametall, das auch noch Zink und Nickel enthält; *Minofor* enthält Kupfer, Zinn, Antimon, Zink und Eisen.

Unter den Bleilegierungen ist jene mit Antimon, das sogenannte „*Hartblei*" die wichtigste. Die Härte der Blei-Antimonlegierungen steigt mit dem Antimongehalte; solche, die etwa 11 bis 17% Antimon enthalten, sind etwa viermal, solche mit 23·5% Antimon fünfmal so hart als Blei. Bei noch höherem Antimongehalte wird die Legierung allerdings noch härter, doch nimmt dann ihre Sprödigkeit so sehr zu, daß sie für technische Zwecke unverwendbar wird. Die Letternmetalle bestehen vorwiegend aus einer Blei-Antimonlegierung, enthalten aber meist auch noch etwas Zinn und manchmal geringe Mengen Kupfer. Ihre Zusammensetzung schwankt nach *Erhardt* innerhalb der folgenden Grenzen:

Blei	55 bis 69
Antimon	18 „ 30
Zinn	9 „ 22
Kupfer	0 „ 2

Kadmium- und *Wismutlegierungen* zeichnen sich vor allem durch sehr nieder liegende Schmelzpunkte aus, wir kennen sogar solche Kadmiumlegierungen, deren Schmelzpunkt so nieder liegt, daß sie in heißem Wasser flüssig werden. Während aber die Wismutlegierungen fast immer spröde und hart sind, besitzen manche Kadmiumlegierungen eine ziemlich bedeutende Dehnbarkeit und lassen sich sowohl unter dem Hammer, wie auch zwischen Walzen bearbeiten.

Beispiele für *Kadmiumlegierungen* mit *tiefliegendem Schmelzpunkte* sind die folgenden:

Schmelzpunkt	60°	65·5°	70°	75°	82°	95°
Kadmium	1—2	3	3	10	1	1
Zinn	2	4	4	3	—	2
Wismut	5—8	15	15	8	7	3
Blei	4	3	8	8	6	—

Wie diese Zusammenstellung zeigt, hat man es durch passende Wahl des Mischungsverhältnisses in der Hand, Legierungen mit jedem beliebigen Schmelzpunkte herzustellen.

Wismutlegierungen wurden früher zur Herstellung von Sicherheitspfropfen für Dampfkessel verwendet, die schmelzen sollten, wenn der Dampfdruck eine gewisse Grenze überschritt. Da sich

aber bei länger andauernder Erwärmung der Schmelzpunkt dieser Legierungen ändert, ist man, wie auch aus anderen Gründen, davon abgekommen. Als Beispiele *leichtflüssiger Wismutlegierungen* führen wir das *Newton*sche und das *Rose*sche Metall an. Sie enthalten:

	Newtons Metall	Roses Legierung
Wismut	8	2
Blei	5	1
Zinn	3	1

Die Besprechung der Legierungen des Silbers, Goldes und Platins können wir füglich übergehen, weil sie nur geringe Bedeutung für technische Zwecke besitzen, ebenso die Quecksilberlegierungen oder Amalgame, über die in früheren Abschnitten (Quecksilber, Gold) schon das Wesentlichste gesagt wurde. Sehr wichtig sind dagegen jene Legierungen, die man als „*Lote*" bezeichnet und die dazu dienen, um zwei Metallstücke, einerlei ob es sich um reine Metalle oder Legierungen handelt, zu vereinigen. Die Zusammensetzung der Lote muß den Eigenschaften der zu lötenden Metalle angepaßt sein, Hauptbedingung ist, daß die durch das Lot zu vereinigenden Flächen vollständig blank und oxydfrei sind. Um dies zu erreichen, wendet man zur Reinigung der Metallflächen Säuren (Lötwasser) an.

Man unterscheidet, je nach dem Schmelzpunkte, *Weichlote* oder *Schnellote* und *Hartlote*. Gewöhnliches Schnellot, das bei etwa 200° schmilzt, besteht meist aus gleichen Teilen Zinn und Blei; Wismutlote schmelzen schon bei 140° und bestehen aus gleichen Teilen Wismut, Zinn und Blei. Die Hartlote schmelzen erst bei wesentlich höherer Temperatur und bestehen aus Messing, Zink und Zinn, wohl auch Kupfer in wechselnden Verhältnissen. Selbstverständlich muß das Lot hinsichtlich der Farbe und den sonstigen Eigenschaften auch denen der zu lötenden Metalle angepaßt sein, die folgenden Zahlen geben Beispiele der Zusammensetzung verschiedener Hartlote.

	Kupfer	Zink	Blei	Zinn
Sehr strengflüssig . .	57·94	42·06	—	—
Strengflüssig	50·00	50·00	—	—
Leichtflüssig	33·34	66·66	—	—
Halbweiß, leichtflüssig	44·00	49·90	3·30	1·20
Weiß.	57·44	27·98	14·58	—

Für bestimmte Legierungen werden ebenfalls besondere Lote verwendet, deren Zusammensetzung im allgemeinen der der zu lötenden Legierung entspricht. So enthält z. B. leichtflüssiges *Argentanlot*:

Kupfer	35
Zink	57
Nickel	8

Zum *Löten* von *Gold* und *Silber* verwendet man Lote, die diese Metalle meist neben Kupfer enthalten. *Aluminiumlote* sind folgendermaßen zusammengesetzt:

Zink	80 bis 94
Kupfer	2 „ 8
Aluminium	4 „ 12

20. Metallüberzüge und Metallfärbungen.

Das Überziehen eines Metalles mit einem anderen wird zu verschiedenen Zwecken durchgeführt. Meist will man dadurch die Haltbarkeit erhöhen, wie dies z. B. bei dem schon besprochenen Verzinnen des Eisenbleches (Weißblech) der Fall ist, oder man beabsichtigt, dem zu schützenden Metalle gleichzeitig ein schönes Aussehen zu verleihen; dies wird beispielsweise durch das Vernickeln erreicht. In anderen Fällen wieder will man dem Metalle das Aussehen und die Eigenschaften eines besonders wertvollen Metalles erteilen — Vergolden und Versilbern, Verplatinieren usf. — oder man verfolgt nur den Zweck, dem Metalle bestimmte Färbungen zu geben, wie beim Brünieren der Gewehrläufe, um das Blinken in der Sonne zu verhüten, oder bei der Hervorrufung der künstlichen Patina auf Bronzestatuen, wodurch ihr Aussehen verschönt werden soll. In den ersten Fällen wird der Zweck durch Abscheidung eines Metalles auf einem anderen erreicht, in den beiden letztgenannten bestehen die Überzüge jedoch aus chemischen Verbindungen, die man auf dem Metalle selbst erzeugt.

Die Mittel und Wege, die man zur Ausübung dieser Verfahren benützt, sind verschieden. So kann man manche Metalle mit anderen auf rein mechanischem Wege durch das „*Plattieren*“ überziehen, indem man z. B. eine Kupferstange mit einer genügend starken Silberschichte umgibt und sie dann im Drahtzuge streckt; selbst die feinsten auf diese Weise erhaltenen Drähte sind dann noch mit einer zwar dünnen, aber sehr haltbaren Silberschichte

umkleidet. („*Leonische Waren*".) Das Verzinnen des Eisenbleches beruht auf der Erzeugung einer Eisen-Zinnlegierung, die fest auf dem Eisen haftet, das Vernickeln, Versilbern, Vergolden etc. wird jedoch meist auf elektrochemischem Wege ausgeführt, indem man Nickel, Gold, Silber etc. aus Lösungen ihrer Salze mittels des elektrischen Stromes auf dem zu überziehenden Metallgegenstande niederschlägt. Ein anderes Verfahren der Versilberung und Vergoldung beruht auf der Verwendung von Gold- bzw. Silberamalgam, die man zunächst auf dem Metallgegenstande aufträgt und dann zum Zwecke der Verjagung des Quecksilbers im Feuer abraucht. Dieses heute nur mehr selten angewendete Verfahren wird als „Feuervergoldung" bezeichnet.

Die *Galvanostegie*, wie das Überziehen von Metallen mit anderen mit Hilfe des elektrischen Stromes genannt wird und die ihr nahe verwandte *Galvanoplastik*, wobei durch das gleiche Verfahren getreue Nachbildungen erhalten werden, ist ein ausgedehntes Gebiet der Metalltechnik, mit dem wir uns natürlich auch nur soweit befassen können, um die wichtigsten Grundzüge zu erörtern. Wenn man das Verhalten verschiedener Stoffe gegenüber dem elektrischen Strome untersucht, so wird man finden, daß es nicht gleich ist. Alle Metalle und ihre Legierungen, verschiedene Schwefelmetalle und Superoxyde, Retortenkohle etc. leiten den Strom, ohne dadurch verändert oder zerlegt zu werden, man bezeichnet sie als Leiter erster Klasse. Andere wieder, und zwar sowohl geschmolzene Verbindungen, wie auch Lösungen, leiten den Strom ebenfalls, werden aber gleichzeitig in ihre Bestandteile zerlegt. Man bezeichnet diese Gruppe als Leiter zweiter Klasse oder „*Elektrolyte*". Eine dritte Gruppe leitet den elektrischen Strom überhaupt nicht, wie Gase, Öle, Paraffin, Kautschuk etc., sie werden „dielektrische Körper" genannt und vielfach in der Elektrotechnik zu Isolationszwecken verwendet.

Die Galvanostegie und die Galvanoplastik beruht nun auf der Eigenschaft des elektrischen Stromes, zusammengesetzte Körper, Elektrolyte, zu zerlegen und ihre Bestandteile abzuscheiden. Diese Zerlegung durch den elektrischen Strom bezeichnet man als „*Elektrolyse*", die den Strom-Ein- und Austritt vermittelnden Polplatten, die mit der Stromquelle in Verbindung stehen und in den Elektrolyt tauchen, heißen *Elektroden*, man bezeichnet den positiven Pol als *Anode*, den negativen als *Kathode*. Die Erscheinungen der Elektrolyse läßt sich an der Hand der *Arrhenius*schen *Dissoziationstheorie* folgendermaßen erklären:

Die Salze sind in ihren Lösungen und im geschmolzenen Zustande schon vor der Einwirkung des elektrischen Stromes teilweise in ihre Bestandteile, in „Ionen“ gespalten, und zwar gibt es für jede Lösung ein gewisses, von der Konzentration, der Temperatur und der Natur des betreffenden Salzes abhängiges Gleichgewichtsverhältnis zwischen freien Ionen und nicht zersetzten Salzteilchen, dem die Lösung ebenso zustrebt, wie die im Gleichgewichte befindliche Wage der Mittellage, wenn der Wagebalken daraus abgelenkt wird. Leiten wir nun den Strom ein, so wird die Anode, durch die der Strom eintritt, positiv elektrisch, die Kathode negativ. Die Anode stößt also die positiven Kathionen, zu denen die Metalle und der Wasserstoff gehören, ab, die Kathode zieht sie an. Die negativen Anionen (Säurereste) werden dagegen von der positiven Anode angezogen und von der negativen Kathode abgestoßen, gemäß dem Satze, daß sich gleichartig elektrische Körper abstoßen, ungleichartige anziehen. Die freien Ionen werden mithin an den Elektroden gesammelt, die zwischen den Elektroden vorhandene Lösung wird somit ärmer an freien Ionen und der Gleichgewichtszustand der Lösung wird gestört. Die Lösung hat aber das Bestreben, in diesen Gleichgewichtszustand zurückzukehren und dies äußert sich darin, daß sofort neue Salzteilchen in die Ionen zerfallen.

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten wird mithin um so größer sein, je mehr freie Ionen er enthält. Wir kennen nun stark dissoziierte Salze, deren Lösungen sehr viele freie Ionen enthalten, und solche, die nur schwach dissoziiert sind. Erhöhung der Temperatur der Lösung bewirkt Vermehrung der Ionisierung, auch mit Erhöhung der Konzentration wird die Zahl der freien Ionen steigen, solange sich das Gleichgewichtsverhältnis nicht ändert.

Wichtig ist nun das *Faraday*sche Gesetz, welches besagt, daß die durch den elektrischen Strom in einer bestimmten Zeit ausgeschiedene Menge der Substanz der Stromstärke direkt proportional ist. Wirkt ferner der gleiche Strom auf eine Reihe verschiedener Lösungen, so sind die Gewichte der in jeder Lösung in der gleichen Zeit ausgeschiedenen Elemente ihren Verbindungsgewichten, also jenen Mengen, die miteinander zu Verbindungen zusammentreten — man bezeichnet sie meist als „Atomgewichte“ — proportional.

Leitet man beispielsweise denselben Strom durch drei Zersetzungszellen, die mit Wasser, einer Lösung von Kupfersulfat und von Silbernitrat gefüllt sind, so wird für je 1·01 *g* Wasserstoff,

der in der ersten Zelle abgeschieden wird, in der zweiten Zelle 31·8 *g* Kupfer und in der dritten Zelle 107·93 *g* Silber abgeschieden werden, weil sich die Verbindungsgewichte der drei Elemente Wasserstoff, Kupfer und Silber wie 1·01 : 31·8 : 107·93 verhalten. Hängt man in eine Kupferlösung Kathoden und Anoden aus reinem Kupfer ein, so wird auf der Kathode ebensoviel Kupfer niedergeschlagen, als sich von der Anode auflöst und die Konzentration der Lösung bleibt unverändert. Wird an Stelle der Kathode der mit einem Metalle zu überziehende Metallgegenstand oder die galvanoplastisch nachzubildende leitend gemachte Form (Gipsabguß, Wachsabdruck etc., mit Graphit eingestaubt) in die Lösung gebracht und als Anode eine Platte des niederzuschlagenden Metalles eingehängt, so schlägt sich auf der Kathode Metall nieder und die Konzentration der Lösung bleibt ebenfalls unverändert, was in den meisten Fällen für den glatten Verlauf des Vorganges sehr wichtig ist.

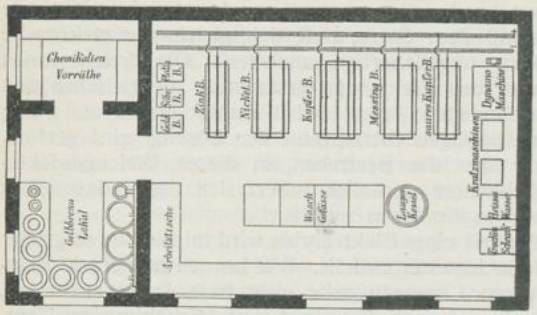


Abb. 37. Grundriß einer Galvanisieranstalt.

Als Stromquellen benützt man je nach der zu leistenden Arbeit galvanische Elemente, Thermosäulen, Akkumulatoren oder dynamoelektrische Maschinen. Ohne uns mit ihrer Einrichtung näher befassen zu wollen, sei bemerkt, daß eine unerläßliche Bedingung zum Gelingen der Herstellung von Metallüberzügen auf galvanischem Wege die vollständige Blankheit der zu überziehenden Gegenstände ist. Wir sehen daher in dem in Abb. 37 abgebildeten Grundrisse einer Galvanisieranstalt einen Raum als „Gelbbrennlokal" bezeichnet, hier wird das Abbeizen der Metallgegenstände, gewöhnlich als „*Gelbbrennen*" bezeichnet, unter Verwendung verschiedener Säure- und Salzmischungen, der „Vorbrennen", „Gelbbrennen", „Mattbrennen" etc. ausgeführt. Nach

dem Abbeizen werden die Gegenstände entsäuert und gewaschen und dann in das Bad gebracht, wobei man in größeren Betrieben gleich verschiedene Bäder — Gold-, Silber-, Nickel-, Kupfer-, Messingbäder etc. — vorrätig hat, die den Strom von einer Stromquelle, in der Abbildung einer Dynamomaschine, geliefert erhalten. Die Kratzmaschinen dienen ebenfalls zur Reinigung der Metalloberflächen, es sind dies rotierende Stahldrahtbürsten, mit denen man Oxydschichten etc. entfernt. Schließlich folgt das Polieren der fertig galvanisierten Gegenstände.

Wohl die am häufigsten ausgeführte galvanostegische Arbeit ist das *Vernickeln*, wobei aus geeigneten Bädern Nickel abgeschieden wird. Die Farbe des Nickelniederschlages hängt sehr von der Beschaffenheit des Bades ab, alkalische Nickelbäder geben stets mehr oder weniger dunkle Niederschläge, während ein geringer Säureüberschuß eine rein weiße Farbe des Nickelüberzuges bewirkt. Zur Herstellung der Bäder können verschiedene lösliche Nickelsalze verwendet werden, wie schwefelsaures Nickeloxydul, Nickelchlorid, phosphorsaures Nickeloxydul usf. Ein sehr häufig verwendetes *Nickelbad* besteht beispielsweise aus:

2000 *g* schwefelsaurem Nickeloxydul,
1000 *g* Chlorammonium, gelöst in
50 *l* destilliertem Wasser, versetzt mit
50—100 *g* Zitronensäure.

Manche Bäder erhalten jedoch auch für bestimmte Zwecke eine kompliziertere Zusammensetzung, so empfiehlt beispielsweise *Langbein* borsäurehaltige Bäder, die eine sehr schöne, reinweiße Vernickelung liefern, doch darf der Borsäurezusatz nicht zu hoch sein, sonst blättert der Überzug leicht ab. Er empfiehlt das Bad folgendermaßen zu bereiten:

600 *g* schwefelsaures Nickeloxydulammonium,
50 *g* chemisch reines kohlensaures Nickeloxydul,
300 *g* chemisch reine kristallisierte Borsäure,
10—12 *l* Wasser.

Man kocht zunächst das Nickeldoppelsalz und das kohlensaure Nickeloxydul solange mit Wasser, bis keine Entwickelung von Kohlensäurebläschen mehr stattfindet und blaues Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird, läßt absitzen, gießt vom ungelöst gebliebenen kohlensauren Nickel ab, gibt dann Borsäure zu, läßt noch einige Minuten sieden und erkalten. Das Kochen mit Nickelkarbonat hat nur den Zweck, etwa im schwefelsauren

Nickeloxydulammonium enthaltene freie Säure abzustumpfen. Die Reaktion der Lösung ist nach dem Borsäurezusatz sehr stark sauer und darf nicht durch alkalische Zusätze beseitigt werden.

Eine wichtige Regel für die Durchführung galvanostegischer Arbeiten ist es, niemals einen Gegenstand in ein Bad zu bringen, ehe der Stromkreis geschlossen ist, bzw. wenn nicht der Strom sofort, wie der Gegenstand in das Bad gebracht wird, zu wirken beginnen kann. Denn viele galvanische Bäder wirken auch schon bei offenem Stromkreise auf die Metalle ein und es entstehen Niederschläge in Form irisierender Anflüge oder gelber bis brauner Trübungen, wodurch dann das Haften des eigentlichen Metallüberzuges vermindert wird.

Die Temperatur der galvanischen Bäder übt großen Einfluß darauf aus, ob der Niederschlag schnell oder langsam entsteht. Bei einigen, so bei Gold und Platin, muß man sogar hohe Temperaturen anwenden, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Für Vernickelung werden Bäder mit Zimmertemperatur verwendet, wenn nötig, muß daher das Bad erwärmt werden.

Ebenso wichtig wie die Temperatur des Bades und die Stromstärke ist auch das Verhältnis zwischen Anode und Kathode, also der Größe der Nickelplatten zur Gesamtfläche der gleichzeitig zu vernickelnden Gegenstände. Dafür gilt der allgemeine Grundsatz, daß die Anodenfläche nach Möglichkeit ebenso groß sei, wie die Oberfläche aller gleichzeitig im Bade befindlichen Gegenstände.

Zum Vernickeln verwendet man entweder gewalzte oder gegossene Nickelanoden, die aus ganz reinem Nickel bestehen müssen. Unlösliche Anoden aus Retortenkohle oder Platin werden gegenwärtig nicht mehr verwendet, weil die Lösung sonst sehr rasch nickelarm und sauer wird, während bei Benützung aus reinem Nickel bzw. dem niederzuschlagenden Metalle bestehender Anoden die Konzentration des Bades nahezu unverändert bleibt. Die Anoden müssen zweckmäßig derart angeordnet werden, daß sie die Gegenstände nach Möglichkeit allseits und gleichmäßig umgeben, nur dadurch werden gleichmäßige und in alle Vertiefungen eindringende Niederschläge erzielt.

Die größte Bedeutung für das Gelingen besitzt aber die Stärke des Stromes. Durch das Eintauchen zweier Platten aus verschiedenem Metall in das Bad wird ein Gegen- oder *Polarisationsstrom* erzeugt, der desto stärker ist, je weiter die beiden Metalle in der Spannungsreihe voneinander entfernt sind, je stärker

also die elektromotorische Kraft ist. Bestehen die Anoden in einem Nickelbade aus Nickel, die Waren aus Kupfer, so wird, weil in der Spannungsreihe Nickel und Kupfer nicht weit entfernt sind, der Polarisationsstrom gering sein. Hängt man Eisenwaren in das Bad, so wird der Polarisationsstrom stärker, am stärksten aber bei Zinkgegenständen, denn das Zink steht als stark elektropositives Metall vom Nickel weit ab. Da nun der Polarisationsstrom dem in das Bad geleiteten Strome entgegengesetzt gerichtet ist, so wird er durch ihn geschwächt, und zwar um so mehr, je stärker der Polarisationsstrom ist. Diese Erscheinung erklärt auch die Tatsache, weshalb Eisen zur Vernickelung einen stärkeren Strom erfordert als Kupfer, Zink einen stärkeren als Eisen.

Unter Umständen kann der Polarisationsstrom so stark werden, daß er die Wirkung des Hauptstromes vollständig aufhebt und nun selbst wirkt — allerdings dann nicht in dem Sinne, wie es gewünscht wird, sondern umgekehrt. Es wird sich dann auf den zu vernickelnden Gegenständen nicht nur kein Niederschlag bilden, sondern sie werden selbst aufgelöst, wobei sich das Metall, z. B. Kupfer, auf den Nickelanoden niederschlägt.

Um diese Erscheinung zu vermeiden, muß deshalb stets ein Hauptstrom in das Bad geleitet werden, der durch seine genügende Stärke den Polarisationsstrom zu überwinden vermag. Durch Einschalten eines Galvanoskops kann man sich leicht ein Urteil über die Stromstärke und die Stromrichtung bilden, derart, daß ihrer Umkehrung leicht vorgebeugt werden kann. Steht überhaupt nur ein schwacher Strom zur Verfügung, so ist es bei der Vernickelung elektropositiver Metalle, wie Eisen, Zinn und Zink vorteilhafter, sie vorerst zu verkupfern, um dadurch den entstehenden Polarisationsstrom von vorneherein zu schwächen.

Zur *galvanischen Verkupferung* werden Bäder verwendet, die essigsaures oder schwefelsaures Kupfer nebst anderen Bestandteilen enthalten. So ist z. B. ein Verkupferungsbad für Eisen folgendermaßen zusammengesetzt:

200 *g* schwefeligsaures Natrium,
200 *g* Zyankalium,
200 *g* kohlensaures Natrium,
200 *g* essigsaures Kupfer,
150 *g* kohlensaures Ammon,
10 *l* Wasser.

Durch Verwendung geeigneter Bäder läßt sich auch Messing galvanostegisch niederschlagen, ebenso Silber und Gold, wobei meist die leicht löslichen Zyandoppelsalze verwendet werden.

Um genau vorher bestimmte Mengen der Edelmetalle auf den zu versilbernden oder vergoldenden Gegenständen abzuscheiden, bedient man sich der *Roseleurschen Wage*, die folgende Einrichtung besitzt. Der Wagebalken einer empfindlichen Wage (Abb. 38) trägt an einem Ende die Wageschale *S*, an dem anderen einen an einem Bügel befestigten Metallring *R*. An diesem Ringe hängen an dünnen Drähten die einzelnen Gegenstände in das Metallbad *B*. Auf derselben Seite des Wagebalkens, an der sich die Wageschale befindet, ist ein Metallstift *m* am Wagebalken angebracht, der in einen Quecksilbernapf *n* taucht. Dieser wird mit dem negativen Pole der Batterie verbunden, während der positive Pol durch eine von der Wage isolierte Klemmschraube mit der Anode *a* (in der Abbildung als einfacher Stab gezeichnet) in leitender Verbindung steht. Diese Wage wird in folgender Weise benützt:

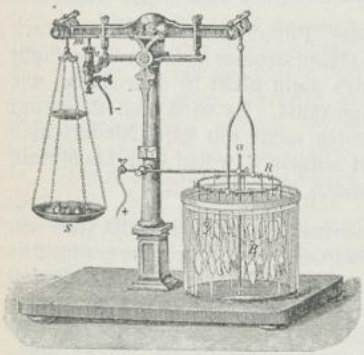


Abb. 38. Roseleursche Wage.

Sobald man die Gegenstände an dem Ringe *R* befestigt hat, bringt man die Wage durch Auflegen der Tara auf die Wagschale ins Gleichgewicht. Ist dies erreicht, steht also der Wagebalken horizontal, so taucht der Draht *m* nicht in das Quecksilber, sondern sein Ende befindet sich knapp oberhalb des Quecksilberspiegels. Hierauf legt man jenes Gewicht auf die Wagschale, welches die auf den Gegenständen niederzuschlagende Metallschichte besitzen soll. Dadurch senkt sich die Wage nach der Seite des Gewichtes und nun taucht der Metallstift auch in das Quecksilber bei *n* ein. Der Kontakt des Stiftes mit dem Quecksilber stellt den Stromschluß her und die Metallabscheidung auf den Gegenständen beginnt. Wurde hier soviel Metall niedergeschlagen, als dem aufgelegten Gewichte entspricht, so steht auch der Wagebalken

wieder horizontal, der Stift tritt aus dem Quecksilber aus, der Strom wird unterbrochen und die weitere Abscheidung von Metall hört auf.

Bei großen Gegenständen muß die *Roseleur*sche Wage entsprechend stark gebaut sein, was ihre Anwendung erschwert. *Pfannhauser* konstruierte deshalb eine andere Wage, die der beschriebenen gleicht, nur hängen hier an Stelle der Waren Kupferbleche in einer Kupfervitriollösung, die der Strom, ehe er in das Bad eintritt, durchfließen muß. Nach dem *Faraday*schen Gesetze ist die auf diesen Blechen ausgeschiedene Kupfermenge der im Bade abgeschiedenen Metallmenge proportional, weil ja der gleiche Strom in beiden Fällen die Zersetzung bewirkt. Die Wage hat daher nur die Kupferbleche zu tragen und kann dementsprechend viel leichter sein, auch läßt sie sich in einem Nebenraume aufstellen, wo sie von der Einwirkung der Säuredämpfe geschützt ist.

Eine vereinfachte, doch auch minder leistungsfähige Form der Herstellung von Metallüberzügen unter Verwendung des galvanischen Stromes ist die Vernickelung, Versilberung etc. durch *Kontakt*. Hier wird der elektrische Strom dadurch erzeugt, daß man den zu vernickelnden Metallgegenstand in das Bad bringt und mit einem Stabe aus einem anderen Metalle berührt, oder indem man die Gegenstände auf Metallsieben unter häufiger Bewegung in das Bad hält. Für *Rotvergoldung durch Kontakt* verwendet man beispielsweise die folgende warme Lösung:

200 *g* phosphorsaures Natrium,
35 *g* schwefeligsaures Natrium,
10 *g* kohlensaures Kalium,
4 *g* Gold als Goldchlorid,
10 *g* Cyankupfer-Cyankalium,
20 *g* Cyankalium, 100% ig,
10 *l* Wasser.

Man bringt die zu vergoldenden, vorher sorgsam gereinigten Gegenstände in dieses Bad und berührt sie mit einem Zinkstabe, wodurch der elektrische Strom entsteht, der das Gold ausfällt. Doch muß man die Berührungsstellen häufig wechseln, damit keine Flecken entstehen und sich der Goldniederschlag gleichmäßig bildet, auch ist der Überzug, der durch Kontakt erzeugt wird, nie so haltbar wie bei den galvanostegischen Verfahren.

Genau so, wie sich blankes Eisen in einer Kupfervitriollösung mit einer Schichte von Kupfer überzieht, wobei gleichzeitig eine

der niedergeschlagenen Kupfermenge äquivalente Menge Eisen in Lösung geht, können auch Metallüberzüge durch das „*Ansieden*“ hergestellt werden. Allerdings sind sie dann nur hauchdünn und sehr wenig haltbar. Um beispielsweise kleine Metallgegenstände mit einem ganz dünnen Silberüberzuge zu versehen, wendet man das „*Weißsieden*“ an. Man bereitet zu diesem Zwecke einen Teig aus

25 *g* salpetersaurem Silberoxyd, als Chlorsilber gefällt,
1250 *g* Weinsteinpulver und
1250 *g* Kochsalz,

indem man die Silbernitratlösung mit Salzsäure fällt, das Chlorsilber auswäscht und mit den angegebenen Mengen Weinsteinpulver, Kochsalz und Wasser zu einem Brei mischt, den man in einem dunklen Glase aufbewahrt, um den die Silbersalze zerlegenden Einfluß des Lichtes auszuschalten. Sollen kleine Gegenstände aus Kupfer oder Messing, die vorher gründlich entfettet und gereinigt werden müssen, weiß gesotten werden, so erhitzt man in einem emaillierten Kessel destilliertes Wasser zum Sieden, gibt eine entsprechende Menge des Teiges hinzu, der sich nahezu löst, und bringt nun die Metallgegenstände in einem Steinzeugsiebe in das Bad, wobei man sie häufig mit einem Glasstabe umrührt.

Die *Feuervergoldung* besteht im wesentlichen darin, daß die zu vergoldenden Bronze- oder Messinggegenstände zunächst ganz blank gemacht und dann mit einer Schichte von metallischem Quecksilber überzogen werden. Dies bezeichnet man als „*Anquicken*“, es geschieht durch Überstreichen mit „*Quickwasser*“, einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Hierauf werden sie mit Goldamalgam überzogen, wonach man durch Erhitzen das Quecksilber verflüchtigt. Dem Goldüberzuge wird dann durch Anwendung des „*Glühwachses*“ der gewünschte Farbenton, der innerhalb weiter Grenzen variiert werden kann, erteilt, Stellen, die keinen Hochglanz besitzen sollen, werden mattiert. Das Glühwachs ist ein inniges Gemenge von gelbem Wachs mit feingepulvertem Grünspan und verschiedenen Ingredienzien, z. B. in den folgenden Verhältnissen:

96 Teile Wachs,
48 Teile Rötel,
2 Teile Kolkothar,
32 Teile Grünspan,
20 Teile Kupferoxyd,

32 Teile Zinkvitriol,
16 Teile Eisenvitriol,
1 Teil Borax.

Seine Wirkung beruht darauf, daß Goldlegierungen entstehen, die verschiedene Färbung besitzen.

Ein ebenso ausgedehntes wie interessantes Gebiet ist das Überziehen von Metallen mit Metallverbindungen zum Zwecke der Veränderung und Verschönerung des Aussehens, kurzweg „*Färben der Metalle*“ genannt. Man erzielt solche Metallfärbungen im allgemeinen durch Herstellung gefärbter Verbindungen auf der Metalloberfläche, wozu man verschiedene Chemikalien verwendet. So dient z. B. zum Brünieren der Gewehrläufe, Säbelscheiden usf. sehr häufig Wismutchlorid oder Antimonchlorid, man verwendet — um nur eine der zahlreichen Vorschriften anzuführen — eine Mischung, bestehend aus

2 *g* Wismutchlorid,
12 *g* Salzsäure,
10 *g* 95%igem Weingeist,
100 *g* Wasser.

Auch Eisen- und Kupferverbindungen werden zu demselben Zwecke benutzt.

Sehr wichtig sind die Verfahren, deren man sich zur „*Patinierung*“ der Bronze bedient. Der Luft ausgesetzt, überziehen sich Bronzestatuen im Laufe der Zeit mit einer braunen bis grünen Schichte, die an antiken Bronzegegenständen besonders schön ausgebildet ist und als „*Patina*“ oder „*Edelrost*“ bezeichnet wird. Diese Patina besteht im wesentlichen aus basisch-kohlensaurem Kupferoxyd, bildet sich jedoch nur in reiner Luft und vor allem solcher, die weder Schwefelwasserstoff, noch schwefelige Säure enthält. Seit allgemein die fast immer schwefelkieshaltige Steinkohle zur Heizung verwendet wird, sind daher die Bedingungen zur Bildung der Patina wenigstens in den Großstädten nicht mehr vorhanden und man ist daher bestrebt, den Denkmälern auf künstlichem Wege das edle Aussehen alter Meisterwerke zu verleihen. Dies erreicht man durch Behandlung mit verschiedenen Patinierungsflüssigkeiten, die teils sauer, teils alkalisch sind. Die sauren enthalten Oxalsäure, Essigsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure etc., die alkalischen Ammoniak oder kohlensaures Ammon. Die durch Säuren hervorgerufenen Überzüge sind anfangs weniger kristallinisch, zuerst blaugrün, später grünspanartig, jedoch gegen Wasser weniger widerstandsfähig. Jene,

die durch ammoniakalische Flüssigkeiten hervorgerufen werden, besitzen ein mattes, erdiges Aussehen und eine blaugrüne bis schwarzgrüne Farbe. Gelbgrüne Töne entstehen, wenn Chlorammon der Lösung zugesetzt wird, während Kupfernitrat und Kupferazetat mehr blaugrüne Färbungen liefern. Will man eine gelbgrüne Färbung in blaugrün verwandeln, so darf man nur nachträglich eine Ammonkarbonatlösung anwenden.

Eine *blau-grüne Patina* erzielt man beispielsweise durch Erhitzen der Bronzegegenstände in der folgenden Lösung:

500 *g* Wasser,
2·5 *g* Sublimat,
8·6 *g* Salpeter,
5·6 *g* Borax,
11·3 *g* Zinkoxyd,
22·5 *g* essigsaures Kupferoxyd.

Das Gebiet der Metallfärbungen ist sehr ausgedehnt und es lassen sich nicht nur Eisen und Bronze, sondern eigentlich alle Metalle fast in jeder beliebigen Farbe durch geeignete Behandlung färben. Um Zinkgegenstände beispielsweise *dunkelblau* zu färben, taucht man sie in ein Bad aus

60 *g* Nickelchlorid,
60 *g* Salmiak und
1 *l* Wasser;

um sie *goldgelb* zu färben, wendet man ein heißes Bad, bestehend aus je 100 *g* Kupfervitriol, chlorsaurem Kalk und schwefelsaurem Nickeloxydulammonium, gelöst in 10 *l* Wasser, an. *Patina* läßt sich *auf Zink* durch Aufreiben einer Mischung von

15 Teilen Grünspan,
10 Teilen Weinstein und
30 Teilen kristallisierter Soda,

die man mit Pfeifenton verdickt hat, erzeugen, und eine *kupferrote* Bronzierung erhält man durch Anwendung einer Kupferchloridlösung, die mit soviel Ammoniak versetzt wird, daß sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder löst.