

Gelöstes Fe durch elementaren Schwefel (in gelochtem Blechkasten an einer Eisenstange eingeführt) entfernt. Zur Abscheidung von Sn und eines S-Überschusses, der das Zink gelblich färbt, wird anschließend mit Wasserdampf gepolt.

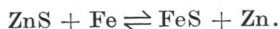
Oxydische Zinkabfälle werden wie Zinkkrätzen in Gegenwart eines Reduktionsmittels erhitzt, das Zn abdestilliert und kondensiert.

Neuerdings wird auch hierfür die Behandlung im Trommelofen nach Art des Wälzverfahrens (s. S. 459) vorgeschlagen, wobei etwa vorhandene geringe Bleimengen durch den S-Gehalt des zugesetzten Koksabriebes sulfatisiert und als PbSO_4 zusammen mit ZnO gewonnen werden (Vorschlag von Bury & Walker).

Direkte Methoden der Zinkgewinnung aus Blende.

Da die Gewinnung des Zinks durch Reduktion von ZnO stets ein Dampf-Gas-Gemisch mit theoretisch höchstens 50% Zn liefert, so ist es natürlich, daß man schon immer versucht hat, andere Methoden, welche zinkreichere Dämpfe liefern, zu finden. Besonders bestechend sind in dieser Beziehung solche, bei welchen gleichzeitig die kostspielige Röstung vermieden wird, zumal nicht überall ein Markt für Schwefelsäure besteht; die Herstellung dieses Produktes ist ja überhaupt in den meisten Fällen ein notwendiges Übel, d. h. sie erfolgt, um die Röstgase auf wirtschaftlichstem Wege unschädlich zu machen. Leider sind bisher alle in dieser Richtung — und zum Teil in großem Maßstabe — ausgeführten Versuche fehlgeschlagen oder die Ausführung der Vorschläge befindet sich noch im Versuchsstadium. Es muß daher hier darauf verzichtet werden, sie einzeln aufzuzählen, es sei auf die interessante Zusammenstellung von Peters in Muspratts Enzyklopädie der Chemie Bd. 9 hingewiesen.

Am aussichtsreichsten erscheint die Umsetzung von ZnS mit einem Metall, das eine größere Affinität zu S besitzt, nach dem Prinzip der Niederschlagsarbeit, z. B. nach der Gleichung



Wegen der zur vollständigen Umsetzung erforderlichen hohen Temperatur kommt in erster Linie der elektrische Ofen in Betracht. Außerdem ist ein großer Überschuß an met. Fe notwendig, das entweder in sehr feiner Verteilung anzuwenden ist, oder es müssen eine oder beide der reagierenden Substanzen im Schmelzfluß vorliegen. Dies ist erreicht bei dem

Verfahren der Imbert-Prozeß Co. (auch Imbert-Fitzgerald-Thomson-Prozeß genannt). Die Blende wird in einem geschmolzenen Bad aus z. B. 3 Tln. FeS und 1 Tl. Fe_2O_3 , das bei 1000 bis 1100° schmilzt, gelöst und dann mit flüssigem Roheisen behandelt. Man gewinnt außer dem verdampfenden Zn flüssige Schlacke und Stein, die sich leicht trennen; der Stein wird zum Teil geröstet und liefert frisches Bad. Ausführung in einem geschlossenen Ofenraum mit in das Gewölbe eingebauten elektrischen Widerstandselementen.

Verfahren von Côte & Pierron. Die Blende wird zusammen mit Eisengranalien und Flußmitteln in einem elektrischen Ofen erhitzt, der eine Boden- und eine obere Elektrode besitzt, die zur Erzielung einer niedrigen Temperatur (zur Zerlegung von PbS) in das Bad eintaucht, wobei dieses als Heizwiderstand dient; zur Erzielung einer höheren Temperatur (zur Zerlegung von ZnS) zieht man sie heraus und erzeugt so einen Lichtbogen. Als Vorlage dient ein mit glühenden Koks

gefüllter Turm. In der Versuchsanlage zu Ugine sollen so 90 % des vorgelaufenen Zn gewonnen worden sein, davon 70 Einheiten in flüssigem Zustand. Später wurde das Fe durch CaO und C ersetzt und heute soll die Anlage sich auf Gewinnung von Oxyd beschränken.

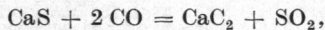
Ob es rein wirtschaftliche Fragen waren, welche zum Aufgeben dieser und ähnlicher Verfahren führten, ist nicht ersichtlich. Vielleicht traten Schwierigkeiten auch dadurch auf, daß bei den hohen Temperaturen ZnS verdampfte oder Dissoziation von FeS zu Fe und S erfolgte und die Verdampfungsprodukte den Zinkdampf verunreinigten bzw. zu einer Rückschwefelung führten.

Von anderen Vorschlägen seien nur erwähnt:

Die Umsetzung mit Kalk und Kohle:

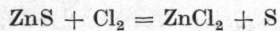


sie wird indessen gestört durch die bei 1200 bis 1250° wenigstens teilweise stattfindende Reaktion zwischen CaS und CO:



wodurch eine Rückschwefelung des dampfförmigen Zn erfolgt. Ebenso wenig führte Behandlung mit Calciumcarbid, mit Wassergas oder anderen reduzierenden Gasen zum Ziel.

Das neuerdings aufgetauchte Verfahren von Ashcroft & Laccell, auch „new metallurgy“ genannt, dessen Unbrauchbarkeit bis jetzt noch nicht erwiesen ist, beruht auf der Behandlung komplexer Erze mittels Chlorgas, z. B. nach



bei 600 bis 700°; da die Reaktionen exotherm sind, so ist eine Heizung nur am Anfang notwendig. Als Apparat soll eine Art Konvertor dienen. Der abdestillierende S wird aufgefangen (soweit er nicht mit Cl₂ Verbindungen eingeht), während die geschmolzenen Chloride des Zn, Pb und Ag herabtropfen und sich am Boden in einem Sumpf ansammeln. Durch Behandeln mit met. Zn bei 400 bis 450° gelingt es, daraus Pb und Ag als Metalle auszuscheiden, so daß man schließlich eine reine ZnCl₂-Schmelze erhält. Aus ihr soll das Zn unter Regenerierung des Cl₂ durch Schmelzflußelektrolyse bei 400 bis 450° gewonnen werden. Als Elektroden dienen dachförmig derart angeordnete Kohleplatten, daß Anoden und Kathoden abwechseln; Cl₂ entweicht durch die Zwischenräume an deren höchster Stelle, Zn fließt an den schrägen Unterflächen der Kathoden nach unten. Die Elektrolyse gelingt nur mit vollkommen wasserfreiem ZnCl₂.

Wenn es je gelingen sollte, die, vor allem bei der Schmelzflußelektrolyse von Chlorzink schwierige Materialfrage zufriedenstellend zu lösen, dürfte ein Erfolg dieses genial erdachten Verfahrens nicht ausgeschlossen sein. Eine Abänderung des Verfahrens ist auf S. 437 kurz geschildert.

II. Der nasse Weg zur Erzeugung von Handelszink.

Weitaus das wichtigste der hier in Betracht kommenden Verfahren ist das der Laugung des oxydischen oder durch Röstung oder eine Anreicherungsarbeit in oxydische Form übergeführten Gutes mittels verdünnter Schwefelsäure und der anschließenden Ausfällung des Zn auf elektrolytischem Wege. Und zwar beschränkt es sich nicht nur auf arme und komplexe Zinkerze, sondern man verarbeitet auf diese Weise heute bereits auch solche reiche Erze mit gutem wirtschaftlichen Erfolg, welche früher ohne Bedenken dem Muffelprozeß zugeführt wurden. Wie weit

das Verfahren dazu berufen ist, die trocknen Methoden, also in erster Linie den Muffelprozeß, zu verdrängen, ist heute noch nicht abzusehen. Als Vorteile gegenüber den trocknen Methoden seien genannt: die Erhitzung großer Massen tauben Gesteins auf Schmelz- bzw. Reduktionstemperatur fällt fort, das Ausbringen ist meist höher, vor allem auch das an Begleitmetallen, die nicht mehr als lästige Verunreinigungen auftreten, und das erzeugte Zink ist reiner, braucht nicht mehr raffiniert zu werden.

Die elektrolytische Gewinnung des Zinks aus schwefelsauren Laugen wurde zuerst 1908 von der Siemens & Halske AG. zu Lipine, O. S., in einer Versuchsanlage durchgeführt. Die hier gesammelten Erfahrungen verwerteten die Nordamerikaner für weitere Forschungen; sie errichteten 1915 und 1916, als sie infolge des Krieges von der Zufuhr deutschen Zinks abgeschnitten waren, größere Anlagen in Trail (Brit. Columbien, Kanada) und Great Falls (Montana). Sie erkannten vor allem die große Wichtigkeit der Laugenreinigung zur Erzielung eines guten Elektrolytzinks und arbeiteten die dafür in Betracht kommenden Verfahren aus.

Neben dem Verfahren der Zinkelektrolyse spielen andere nasse Prozesse eine sehr untergeordnete Rolle und sollen, da sie nur für komplexe Erze Existenzberechtigung haben, in einem besonderen Abschnitt behandelt werden.

a) Die vorbereitenden Arbeiten.

Elder Galmei kann mit verdünnter Schwefelsäure ohne weiteres gelaugt werden; doch ist es nicht empfehlenswert, ihn so zu behandeln, da er wohl stets als Gangart Kalkstein oder Dolomit, also ein in verdünnter Schwefelsäure ebenfalls lösliches Gestein, führt, bei dessen Laugung nicht nur ein Mehrfaches der sonst benötigten Säuremenge verbraucht¹⁾, sondern auch stark verunreinigte Lösungen erhalten würden. Es ist daher zweckmäßig, ihn entweder zusammen mit schwefelhaltigem Material vorsichtig rein sulfatisierend zu rösten und mit Wasser zu laugen unter Verzicht auf die in Wasser unlöslichen Zn-Verbindungen des Röstgutes (in erster Linie ZnO); oder man trennt seinen Zinkinhalt durch ein Anreicherungsverfahren vor der Laugung von der Gangart und führt das gewonnene Rohoxyd in Lösung über. Auch für Kieselgalmei, Willemit und Franklinit dürfte diese Art der Vorbereitung wegen ihrer geringen bzw. mangelnden Löslichkeit angebracht sein, will man nicht, wenigstens für die erstgenannten Mineralien, stärkere Säure verwenden.

Um den Zinkgehalt der Blende in Lösung überzuführen, ist es notwendig, sie vorher zu rösten. Am naheliegendsten ist natürlich die sulfatisierende Röstung, bei welcher das Zn in wasserlösliche Form übergeht; wenn man aber bedenkt, daß durch die folgende Elektrolyse der Sulfatschwefel des Elektrolyten in Schwefelsäure übergeführt wird, so erkennt man, daß es zweckmäßiger ist, wenn das Röstgut die dieser regenerierten Säuremenge ungefähr entsprechende Menge an ZnO enthält, will man nicht ständig saure Endlaugen abstoßen und damit die Umgebung verseuchen. Es ist also besser, die Blende einem gemischten oxydierend-sulfatisierenden Röst-

¹⁾ Zum Lösen von 1 kg $ZnCO_3$ sind theoretisch erforderlich 7,31 10 % - H_2SO_4 ; die entsprechenden Mengen für $CaCO_3$ und $MgCO_3$ sind 9,2 und 10,9 l.

prozeß zu unterwerfen. Natürlich besteht auch die Möglichkeit, alles ZnS in ZnO überzuführen und die nicht in Form von sauren Endlaugen in den Betrieb zurückgehende Schwefelsäure aus den Röstgasen zu gewinnen.

Als vorbereitende Arbeiten kommen also in Betracht:

1. Anreicherungsverfahren,

worüber bereits S. 323 bzw. S. 444ff. das Nötige gesagt ist.

2. Die oxydierende Röstung,

deren theoretische Grundlagen und praktische Ausführung bereits oben S. 288 und 295 ausführlich behandelt wurden. Man arbeitet jedoch zweckmäßig mit niedrigerer Temperatur, um eine Bildung von in verdünnter Schwefelsäure unlöslichem Zinkferrit sicher zu vermeiden. Eine solche ist angeblich unschädlich, wenn die Laugung mit stärkerer Säure nach dem Tainton-Verfahren (s. unten S. 428) erfolgt.

3. Die sulfatisierende bzw. oxydierend-sulfatisierende Röstung.

Über ihre theoretischen Grundlagen wurde ebenfalls bereits im Zusammenhang mit der oxydierenden Röstung oben S. 289 ausführlich geredet, wobei auch die zu einer mehr oder weniger weitgehenden Sulfatisierung notwendig innezuhaltenden Arbeitsbedingungen festgelegt wurden. Erwähnt sei auch in diesem Zusammenhang, daß bei Anwendung des mit starker Schwefelsäure arbeitenden Tainton-Verfahrens Bildung von Zinkferrit unschädlich sein soll. Es ist möglich, 80 bis 85% des Zn-Inhaltes in Sulfat überzuführen, doch ist dies meist nicht notwendig (s. oben).

Für die praktische Ausführung in Mehretagentelleröfen bestehen die beim Totrösten auftretenden Schwierigkeiten nicht in gleichem Maße, d. h. es kann mit geringerer Gasgeschwindigkeit gearbeitet werden und eine so hohe Erhitzung wie dort ist gegen Schluß nicht erforderlich. Es gelingt bei Verwendung dieses Ofentyps und bei genügend hohem Schwefelgehalt der Blende, i. a. ohne besondere Heizung auszukommen, auf eine Muffelung der Öfen kann daher häufig verzichtet werden. Es steht deshalb dann nichts im Wege, die zur Abröstung von Kupfererzen beschriebenen Öfen (s. Bd. I, S. 195ff und S. 357) zu verwenden, vorausgesetzt, daß die Röstdauer bzw. der Röstweg lang genug ist. Vor allem sind sie dann geeignet, wenn die vorgewärmte Oxydationsluft den obersten Herden zugeführt wird und die Röstgase gleichsinnig mit der Beschickung den Ofen passieren. Am gebräuchlichsten sind die Öfen vom Typ des Mac Dougall- und des Wedge-Ofens; hierher gehört auch der in den Vereinigten Staaten verwendete

Skinner-Ofen (Risdon, Tasmanien). Bei ihm ist der Eisenmantel des MacDougall-Ofens durch einzelne kräftige, an Säulen befestigte Eisenbänder ersetzt; man erreicht so eine bequeme Reparaturmöglichkeit der einzelnen Herde. Die Oxydation erfolgt durch die Kühlluft der Krählarne.

Der Betrieb z. B. eines Wedge-Ofens von 6,70 m Durchmesser i. L. und mit 7 Herden ist so zu leiten, daß das Gut ($3\frac{1}{2}$ bis) $4\frac{1}{2}$ Std. darin verbleibt; Austrag: 1 t/Std. Der Zug ist so stark zu drosseln, daß die obersten Arbeitstüren gerade

nicht mehr rauchen. Ist Zusatzfeuerung notwendig, so verwende man eine solche mit Öl, das weniger Zug beansprucht als Kohle. Zur Herabsetzung der Temperatur kann man Wasserdampf oder zerstäubtes Wasser in die mittleren Etagen einführen.

Der Coolbaugh-Prozeß (Verfahren von Coolbaugh, Read und Fischer, auch „sulphating process“ genannt, s. Bd. I, S. 357) besteht in der Hauptsache aus einem äußerst sorgfältig geleiteten Rösten und ergibt auch mit zinkarmen, eisenreichen Erzen noch gute Resultate; doch schwankt das Ausbringen an löslichem Zn ohne erkennbaren Grund je nach der Erzsorte zwischen 70 und 97%.

Beispiel: Hütte der Am. Smelting and Refining Co. zu Durango, Colo. Röstung in einem 8-herdigen Skinner-Ofen von 6,10 m Durchmesser i. L. Erz auf 60 Maschen zerkleinert, feucht chargiert, auf dem obersten, durch einen abgezweigten Teil der Röstgase geheizten, Herd getrocknet. Entzündung auf dem ersten Röstherd durch erhitzte Kühlluft der Krählarne. Die mit SO_2 bzw. mit SO_3 beladenen Gase streichen abwärts in der Richtung des Erzstromes über diesen hinweg. Um die Reaktionen zu verlangsamen und die Temperatur herabzudrücken, wird in den nächsten (evtl. auch übernächsten) Herd Wasserdampf oder -staub eingeführt; dies hat gegenüber Luftkühlung den Vorteil, daß die Verdünnung der Gase geringer ist. Eine Umkleidung des unteren Ofenteiles mit Asbest gestattet genaue Innehaltung der gewünschten Temperaturen und gute Wärmeausnutzung, so daß auch bei einem Durchsatz von nur 27 t je Tag (gegen normal 36) und 20% Gesamtschwefel besondere Heizung unnötig ist.

Zu Anfang des Prozesses (Temperatur nicht über 550°) werden zunächst Fe, Pb und Cu zum Teil zu Oxyden und Sulfaten oxydiert, die dann mit noch unverändertem ZnS unter Bildung von ZnO reagieren; infolge der lange andauernden Berührung des Röstgutes mit SO_3 erfolgt auf den unteren Herden weitgehende Sulfatisierung von ZnO, etwa gebildetes Ferrit wird durch SO_2 reduziert, das frei gewordene ZnO in der Hauptsache sulfatisiert. Höchsttemperatur (4. Herd): 700° . Temperatur der austretenden Gase: 315° ; diese gelangen in eine elektrische Gasreinigungsanlage (Plattenapparat, hat sich besser bewährt als ein Röhrenapparat).

Ist der Gehalt an ZnSO_4 zu hoch, so kann dessen Zersetzung auf den unteren Herden durch Zusatz frischer Blende bewirkt werden.

Für manche Blendesorten soll sich eine Abröstung in 2 Stufen (engl. two stage roasting) gut bewährt haben: Entfernung der Hauptmenge des Schwefels (und dessen Verarbeitung auf Säure) durch Vorröstung, anschließende Sulfatisierung des Schwefelrestes in einem Ofen mit besonderer Heizung (Risdon, Tasmanien).

Weitere Sulfatisierungsmöglichkeiten. Bildung von ZnSO_4 kann auch noch dadurch beschleunigt werden, daß man die SO_3 -reichen Röstgase von Kiesbrennern einleitet oder Eisenvitriol oder Schwefelsäure der Beschickung beimischt. Ferner wurde eine nachträgliche teilweise Sulfatisierung totgerösteter Erze durch Behandeln mit Röstgasen in Gegenwart von Fe_2O_3 vorgeschlagen. Versuche mit an Sauerstoff angereicherter Luft haben ebenfalls eine Zunahme der Sulfatbildung (wohl auf höhere SO_3 -Konzentration der Röstgase zurückzuführen) ergeben.

b) Die Laugung und Laugenreinigung.

(Von O. Kühle, Breslau.)

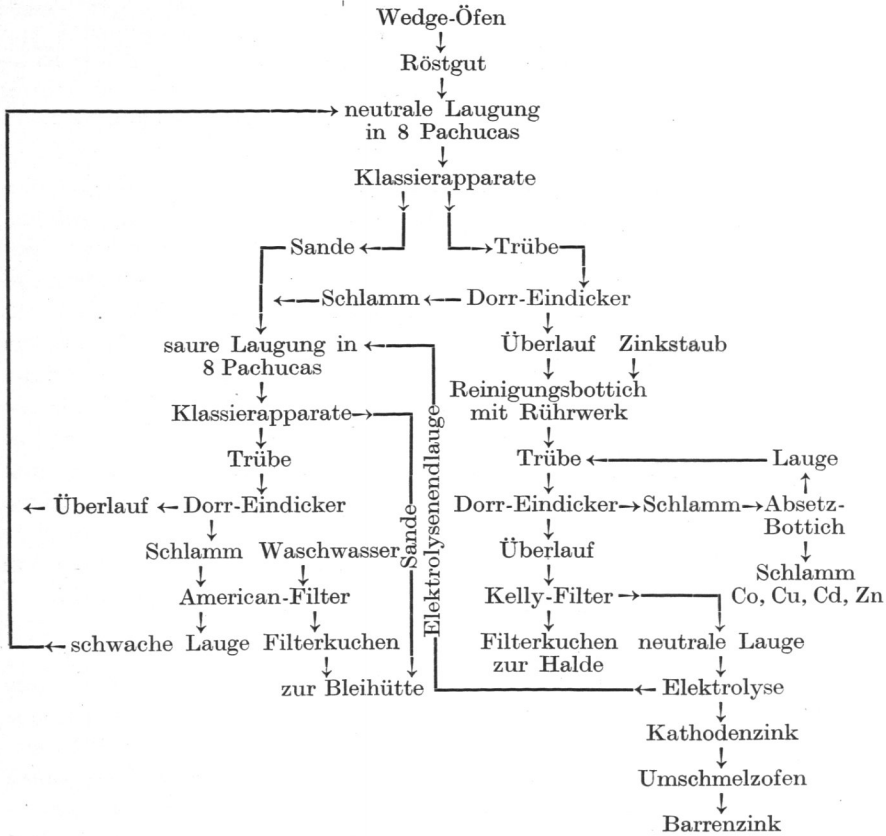
Die Laugung erfolgt mit den schwefelsauren Endlaugen der Elektrolyse, bei der die an Zink gebundene Schwefelsäure zum größten Teile in Freiheit gesetzt wird. Es ist daher zweckmäßig, wie bereits oben erwähnt, bei der Röstung nur so viel Sulfat zu erzeugen, daß die beim Laugen entstehenden Säureverluste gedeckt werden, die durch chemische Bindung im Laugenrückstande und durch Verspritzen von Lauge entstehen. Man kann aber auch totrösten und sämtlichen Schwefel des Ausgangsmaterials auf Schwefelsäure verarbeiten. Die Säureverluste beim Laugen sind dann durch frische Schwefelsäure zu ersetzen. Dies ist wesentlich angenehmer, als wenn zuviel Sulfat im Röstgute vorhanden ist. Der Säuregehalt der Lauge wird dann zu hoch, so daß ein Teil der Lösung abgestoßen werden muß, wodurch die Umgebung belästigt wird. Da nun das Zink nur bis zu einem bestimmten Grade elektrolytisch niedergeschlagen wird, ist man außerdem genötigt, in der zu beseitigenden Lauge den Rest des Zinks chemisch zu fällen.

Bei der Laugung des Röstgutes oder anderer Zinkoxyd enthaltender Produkte (z. B. Wälzoxyd) löst sich außer dem Zink auch ein großer Teil der Verunreinigungen. Diese müssen durch besondere Verfahren möglichst weitgehend wieder aus der Lauge entfernt werden, damit gute Zinkniederschläge zu erhalten sind. Diese Laugenreinigung ist am einfachsten und wirtschaftlichsten in neutraler Lösung zu erreichen, die ihrerseits am zweckmäßigsten durch Einrühren von überschüssigem Röstgut hergestellt wird. Da sich aber in der allmählich säureärmer werdenden Lauge das Zinkoxyd nur unvollkommen löst, ist eine zweistufige Laugung erforderlich. Nach der älteren Arbeitsweise wird daher das Röstgut mit zweierlei Lauge, zunächst mit säurearmer und dann mit stärker säurehaltiger, behandelt. Nach der neueren Arbeitsweise von Tainton wird dagegen eine stark säurehaltige Lauge mit zweierlei Röstgut: ferritreichem und ferritfreiem behandelt.

Wir wenden uns zunächst der älteren Arbeitsweise zu, die in dem Stammbaum (s. S. 411) zur Darstellung gebracht ist. Das Röstgut wird zu Beginn mit einer Lauge behandelt, deren freie Säure durch Einwirkung von bereits vorgelaugtem Gute schon zum größten Teile abgestumpft ist. Die Lauge reagiert am Ende dieses Vorganges vollständig neutral; deshalb heißt dieser Teil der Laugerei der „neutrale Prozeß“. Dieser liefert nach erfolgter Reinigung eine für die Elektrolyse geeignete Lösung. — Damit nun das säurelösliche Zink möglichst vollständig in Lösung geht, wird das vorgelaugte Gut im „sauren Prozeß“ mit frischer Elektrolysenendlauge gerührt. Die dadurch erzielte saure Lösung gelangt dann zum „neutralen Prozeß“. Um aber dessen Durchsatzmenge zu steigern und das Verfahren dadurch wirtschaftlicher zu gestalten, setzt man in den meisten Werken zu der Lauge des sauren Prozesses die gleiche Menge frischer Elektrolysenendlauge hinzu. Das Laugen findet daher teilweise nach dem Gegenstromprinzip statt: Die Hälfte der die Elektrolyse verlassenden stark sauren Endlauge kommt zunächst mit bereits vorgelaugtem Röstgut in Berührung. Bei diesem sauren Prozeß lösen sich mit dem Zink

eine Reihe anderer Oxyde. In welchem Maße dies geschieht, hängt von der Menge und der Art der Verunreinigungen, sowie von dem Säuregehalte und der Temperatur der Lauge, der Dauer der Einwirkung, der Korngröße, der Art der voraufgegangenen Röstung usw. ab.

Stammbaum der Zinkelektrolysen-Anlage in Trail.

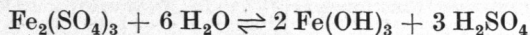


Die meisten Werke gehen von einer Lauge aus, die 150 g/l H_2SO_4 enthält. Da nun auf Grund der Atomgewichtsverhältnisse 98 Gewichtsteile Schwefelsäure 65 Teile Zink lösen, so entsprechen 15 Teilen Säure rd. 10 Teile Zink. Die neutrale Lauge enthält also in dem erwähnten Falle 100 g/l Zn. Von den Verunreinigungen verbrauchte Säure muß dabei durch eine mehr sulfatisierend betriebene Röstung oder durch Zusatz frischer Säure ausgeglichen werden. In der Elektrolyse wird nun die Lauge nicht vollständig entzinkt, sondern es bleiben etwa 30 g/l Zn darin zurück, so daß die Endlauge nur etwa 105 g/l H_2SO_4 enthält. Eine Lauge mit dieser Säurekonzentration hat verschiedene Vorteile. Schwächere Lösungen sind infolge der zu verarbeitenden größeren Laugenmenge und der dadurch bedingten umfangreicheren Anlage unwirtschaftlich; auch leiten sie den Strom nicht so gut und erfordern daher eine höhere Spannung, so daß ein erhöhter Kraftverbrauch eintritt. — Eine Lauge mit höherem Säuregehalt hat aber wieder die Unannehmlichkeit zur Folge, daß sie auch das beim Rösten gebildete Ferrioxyd teil-

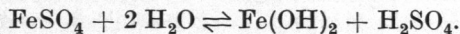
weise löst, so daß sich beim Reinigen der Lösung große Mengen von Eisenhydroxyd bilden, die das Filtrieren erschweren. Allerdings bleibt in einer Lauge, die weniger als 100 g/l H_2SO_4 enthält, auch das Zinkferrit ungelöst. Die Röstung muß daher dann so geführt werden, daß die Bildung von Ferriten möglichst vermieden wird. Vollständig unlöslich ist aber das Eisenoxyd auch in Schwefelsäure von der angegebenen Konzentration nicht. Ebenso löst sich darin in sehr geringem Grade die Tonerde, in größeren Mengen lösen sich Arsen, Antimon, Kobalt, Nickel, Mangan, Kupfer, Cadmium usw.; leicht löslich sind darin ferner die Alkalimetalle und Magnesium. Zu Beginn des Prozesses gehen in der dann noch starken, heißen Säure auch Ferrite und Silikate teilweise in Lösung. Blei und Kalk bleiben als schwer lösliche Sulfate größtenteils im Laugerückstand und entziehen der Lauge dadurch Schwefelsäure.

In den folgenden Abschnitten sollen nun die Verunreinigungen in der Reihenfolge, wie sie beim Reinigen aus der Lauge ausfallen, besprochen werden.

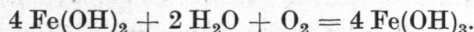
Eisen. Da mit Rücksicht auf eine möglichst geringe Ferritbildung das Röstgut nicht wesentlich über 700° erhitzt werden darf und das Ferrioxyd (infolge von Frittung) erst bei noch höheren Temperaturen in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich wird, so geht ein beträchtlicher Teil davon als Ferrisulfat in Lösung. Beim Lösen unzersetzer Schwefelmetalle kann dann durch erzeugten Schwefelwasserstoff eine teilweise Reduktion zu Ferrosulfat eintreten. Ist noch Schwefeleisen im Röstgute vorhanden, so kann sich auch unmittelbar Ferrosulfat bilden. Bei der Neutralisation der eisenhaltigen Lauge tritt nun Hydrolyse der Eisensulfate ein, und zwar die des Ferrisulfates in bevorzugtem Maße:



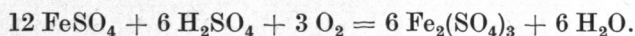
daneben auch die des Ferrosulfates:



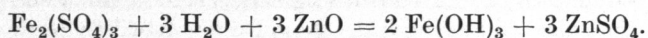
Durch die freiwerdende Schwefelsäure kommt die Hydrolyse allmählich zum Stillstand. Wird aber ununterbrochen durch frisches Röstgut die entstehende Schwefelsäure abgestumpft, so schreitet die Umsetzung stetig fort. Während nun aber die Hydrolyse des Ferrisulfates sehr weitgehend weiterläuft, auch wenn die Lösung bereits schwach sauer ist, so tritt die des Ferrosulfates nur in vollständig neutraler oder besser alkalischer Lösung ein. Außerdem ist das Ferrohydroxyd ziemlich stark in Wasser löslich. Es ist daher notwendig, vorher eine Oxydation des Ferrohydroxydes herbeizuführen; hierzu bedient man sich in den meisten Fällen des Luftsauerstoffes:



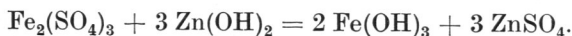
Durch den Luftsauerstoff kann auch eine unmittelbare Oxydation des Ferrosulfates eintreten, doch verläuft diese Reaktion sehr langsam:



Das so gebildete Ferrisulfat wird dann in gleicher Weise wie das ursprünglich vorhandene gespalten, wenn dauernd für Neutralisation der entstehenden Säure gesorgt wird:



Der hydrolytische Vorgang verläuft um so schneller, je vollständiger die Neutralisation durchgeführt wird. Dies läßt sich aber mit dem Zinkoxyd des Röstgutes oft schwer erreichen. Leichter gelingt es mit Kalk. Dadurch gelangt aber Calciumsulfat in die Lauge, das beim Abkühlen durch Auskristallisieren zu unangenehmen Störungen Anlaß geben kann. Man verwendet daher zur vollständigen Neutralisation besser Zinkhydroxyd oder -karbonat, das man durch Fällen mit gebranntem Kalk oder Schlämmerkide aus zinkhaltigen Ablaugen erhalten hat. Die Umsetzung verläuft dann nach folgender Gleichung:



Das im Überschuß verwendete Zinkoxyd oder -hydroxyd wird dann bei dem nachfolgenden sauren Prozeß aus dem Rückstande herausgelöst. Hierbei ist sehr bemerkenswert, daß von dem gefällten Eisenhydroxyd nur sehr wenig wieder in Lösung geht. Anscheinend wird es von dem vorhandenen Zinkoxyd vor dem Angriff der Säure geschützt. — Statt Luft können auch andere Oxydationsmittel verwendet werden. Besonders gebräuchlich ist die Anwendung des in der Zinkelektrolyse an den Anoden entstehenden Mangansuperoxydes.

Aluminium. Sind geringe Mengen von Aluminiumsulfat in der Lauge vorhanden, so findet beim Neutralisieren in gleicher Weise wie beim Eisen eine hydrolytische Spaltung unter Bildung von Aluminiumhydroxyd statt.

Arsen und Antimon. Während des Neutralisationsvorganges sollen auch Arsen und Antimon aus der Lauge beseitigt werden. Dies geschieht nicht durch Fällung als unlösliche Verbindung, sondern durch Adsorption der Arsen- und Antimonsäuren an dem entstehenden Eisenhydroxyd. Das häufigere der beiden genannten Elemente ist das Arsen, das wir deshalb hier näher betrachten wollen (beim Antimon liegen die Verhältnisse ähnlich).

Adsorbierende Eigenschaften zeigen viele Kolloide, z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 usw.; doch ist in diesem Falle die des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ weitaus am besten. In der Kälte mit geringem Überschuß von Basen und frisch gefälltes Eisenhydroxyd hat ferner eine wesentlich stärkere Adsorptionswirkung, als stark gealtertes oder gekochtes. Wenn die Lauge nicht zu stark erhitzt wird, liegen daher hier die Verhältnisse sehr günstig, weil die Lösung ja nur schwach alkalisch ist und das gefällte $\text{Fe}(\text{OH})_3$ im Augenblicke seines Entstehens seine adsorbierende Kraft ausüben kann.

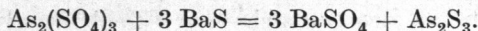
Es stellt sich zwischen dem adsorbierten und dem in Lösung bleibenden Arsen ein Gleichgewicht auf Grund der allgemeinen Adsorptions-

formel ein: $\frac{b}{m} = \alpha \cdot c^n$. In dieser bedeutet b die adsorbierte, c die in Lösung gebliebene Menge Arsen und m die Menge des Adsorbens $\text{Fe}(\text{OH})_3$; α und n sind von der Natur der verschiedenen Stoffe abhängige Konstanten¹⁾. In dem vorliegenden Falle genügt es aber nicht, einen beliebigen Teil des Arsens aus der Lösung zu entfernen, sondern es darf höchstens 1 mg/l As in der Lauge zurückbleiben, damit in der Elektrolyse keine Störungen auftreten.

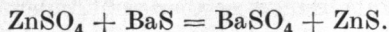
¹⁾ Es bleibt also immer etwas As in Lösung, dessen Menge um so größer ist, je mehr ursprünglich davon vorhanden war und je geringer die Menge des Adsorbens ist. Es ist dabei vollständig gleichgültig, ob das As in drei- oder fünfwertiger Form vorliegt; die Mengenverhältnisse stellen sich immer in der gleichen Weise ein.

Es muß also soviel Eisenhydroxyd vorhanden sein, daß der in Lösung bleibende Teil As zu dem adsorbierten sich angenähert wie 1 : ∞ verhält, also unendlich klein ist. Für diese sog. Totaladsorption leistet nun die Formel $E = \beta \cdot A^p$, die einen speziellen Fall der allgemeinen Adsorptionsformel darstellt, bessere Dienste. In dieser ist $E = \text{mg}/100 \text{ ccm Fe(OH)}_3$ und $A = \text{mg}/100 \text{ ccm As}$. Für die hier bestehenden Verhältnisse kann man für die Konstanten $\beta = 40$ und $p = 0,6$ annehmen. Wir erhalten demgemäß die Beziehung: $E = 40 \cdot A^{0,6}$. Ist daher die vorhandene Arsenmenge $A = 100 \text{ mg}/100 \text{ ccm As}$, so ist die erforderliche Eisenhydroxydmenge $E = 633,96 \text{ mg}/100 \text{ ccm}$; dies entspricht $3,318 \text{ g/l Fe}$. Es ist also in diesem Falle $3\frac{1}{3}$ mal soviel Fe erforderlich, als As vorhanden ist. Je niedriger die Temperatur während der Bildung des Eisenhydroxydes war, um so besser ist seine adsorbierende Kraft. Reicht das vorhandene Eisen nicht aus, so muß die fehlende Menge in Form von Ferrisulfat hinzugesetzt werden. Es ist dann günstiger, das zuerst entstandene Eisenhydroxyd zuvor abzufiltrieren, damit bei der neuen Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes das Arsen möglichst weitgehend aus der Lösung entfernt wird.

Es ist aber auch möglich, Arsen und Antimon durch Kupfer auszufällen. Ist solches nicht bereits in genügendem Maße zugegen, so gibt man Kupfersulfat hinzu und behandelt die auf 80° erhitze Lauge mit Zinkstaub. Das ausfallende Zementkupfer reißt das Arsen mit nieder. Auch durch Schwefelbarium läßt sich das Arsen bei einer Laugentemperatur von 80° entfernen:

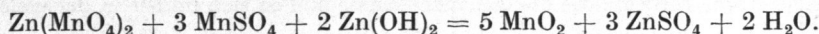


Kobalt und Nickel. In gleicher Weise wie das Eisen werden auch Kobalt und Nickel durch Neutralisation nach voraufgegangener Oxydation gefällt. Auch sie müssen als Kobalti- und Nickelisulfat vorhanden sein, damit die hydrolytische Spaltung glatt erfolgen kann; jedoch ist die Oxydation hier wesentlich schwieriger als beim Eisen. Es müssen daher kräftigere Oxydationsmittel als Luft zur Anwendung gelangen. Sehr geeignet sind Ozon, Permanganate, Bleisuperoxyd und Plumbate in heißer Lauge. Sind die beiden Metalle durch den Neutralisationsvorgang noch nicht vollständig entfernt, so können sie bei Anwesenheit von Arsen und Kupfer in der Lauge durch Zusatz von Zinkstaub und Erhitzen auf 80 bis 90° gefällt werden. Man kann auch eine zu starke Anreicherung dieser Verunreinigungen dadurch verhindern, daß man in bestimmten Zeitabschnitten der Elektrolyse einen Teil der Lauge entnimmt und mit Schwefelbarium versetzt, wodurch ein Gemenge von Bariumsulfat und Schwefelzink gefällt wird, das auf Lithopone verarbeitet werden kann:



Der abgezogene Elektrolyt wird dann in der Laugerei durch frische Säure ersetzt.

Mangan. In der Lauge vorhandenes Mangansulfat wird gleichfalls durch Permanganate und Plumbate oxydiert und als Superoxyd gefällt:



Da aber Mangan bei Abwesenheit anderer Verunreinigungen die Elektrolyse nicht behindert, weil es an den Anoden abgeschieden wird, schenkt man seiner Entfernung aus der Lauge wenig Beachtung.

Kieselsäure. Während die bisher erwähnten Verunreinigungen die elektrolytische Fällung des Zinks unmöglich machen können, selbst wenn die in der Lauge enthaltene Menge geringfügig ist, stört die Kieselsäure häufig durch ihre schleimige Beschaffenheit, besonders beim Filtrieren. Ihr Einfluß ist jedoch in hohem Grade von der Beschaffenheit des Ausgangsproduktes und der Art der Röstung abhängig. In Erzen mit bedeutendem Gehalt an Kieselsäure kann sie ganz unschädlich sein, wenn sie in derber Form vorliegt. Ist sie aber innig mit den anderen Bestandteilen des Erzes verwachsen, so tritt beim Rösten leicht Bildung von Silikaten ein, die vor allem durch Bleioxyd begünstigt wird und schon bei 700 bis 750° eintreten kann. Aber auch Zinksilikate können sich bilden, wenn die Rösttemperatur auf 1000° steigt. In der heißen Lauge werden die gebildeten oder von vorn herein im Erz vorhandenen Silikate dann durch Schwefelsäure zersetzt, z. B.:



Die Kieselsäure wird dadurch zunächst als Sol frei und scheidet sich dann beim Neutralisieren als Gel ab. Sie schließt eine große Menge Zinklösung ein und wenn die Umwandlung während des Filtrierens vor sich geht, verstopft sie die Filterporen derartig, daß das Filter vollständig undurchlässig wird. Zuweilen gerinnt der ganze Inhalt eines Laugebottichs zu einem steifen Brei. Die Bildung von Silikaten muß daher beim Rösten nach Möglichkeit vermieden werden. Wenn sie aber bei komplexen Erzen trotz vorsichtiger Röstung bei niedriger Temperatur erfolgt, so muß die entstehende Kieselsäuregallert vor dem Filtrieren in körniger Form abgeschieden werden. Durch Hinzufügen eines gemahlten festen Körpers, wie in Säuren unlöslicher Sulfate (z. B. Schwerspat) oder auch Quarz und durch längeres Kochen wird die Kieselsäure in den kristallinen Zustand übergeführt. Das fein verteilte Gel wird von dem zugesetzten Kristallpulver adsorbiert und dadurch zu Kristallen verdichtet. Als fester Körper kann auch der Erzurückstand dienen, und ganz besonders günstig wirkt im Überschuß zugegebener Zinkstaub. Wahrscheinlich wird durch die alkalische Reaktion die kolloidale Kieselsäure zunächst vollständig zum Gerinnen gebracht und dann auf den Zinkkristallen verdichtet. Vielleicht wirken hier beim Lösen des Zinks auftretende elektrolytische Kräfte außerdem mit. Durch Zusatz von ZnO und längeres Rühren bei 80 bis 90° erfolgt ebenfalls vollständige SiO₂-Ausscheidung. Auch durch Kochen mit starker Säure (400 g/l H₂SO₄) wird die Kieselsäure koaguliert und in kristalliner Form abgeschieden. Hiermit ist dann gleichzeitig ein guter Aufschluß der vorhandenen Silikate verbunden. Ebenso übt das Kochen der Lauge beim Neutralisieren mit Zinkoxyd (bzw. Röstgut) und gemahlenem Kalkstein eine günstige Wirkung auf die Filtrierbarkeit der Kieselsäure aus.

Kupfer und Cadmium. Außer den bisher erwähnten Verunreinigungen fällt auch die Hauptmenge (80%) des Kupfers beim Neutralisieren der Lauge aus. Nachdem diese nun vom Erzurückstand getrennt ist, werden noch in

Lösung befindliche Spuren von Kobalt, Nickel, Arsen, Antimon, Kieselsäure und Blei sowie der Rest des Kupfers und das Cadmium durch Einrühren von Zinkstaub aus der heißen Lauge ausgefällt. Durch diesen Zementationsprozeß scheidet sich das Kupfer sehr leicht aus und reißt selbst die geringsten Spuren von etwa noch vorhandenem Arsen und Antimon mit nieder. Die Fällung des Cadmiums ist dagegen schwieriger, sie ist nur mit einem großen Überschuß fein verteilten Zinkstaubes bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln möglich. Da die Zementation ein elektrolytischer Vorgang ist, wird sie sehr gefördert, wenn man außer dem Ionen in Lösung schickenden Zink ein elektropositives Metall hinzufügt, auf dem sich die zu beseitigenden Ionen entladen und als Metalle niederschlagen können. Es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, statt Zink Zinkamalgame einzurühren oder der Lauge geringe Mengen Quecksilbersulfat zuzusetzen, das dann durch Zink zu Quecksilber reduziert wird. Auf diesem schlagen sich dann bei 80 bis 100° Kobalt, Nickel, Kupfer, Wismut, Antimon und Arsen leicht als schwarzer Schaum nieder, aus dem nach dem Filtrieren das Quecksilber durch Destillation wieder gewonnen werden kann.

Chlor. Da Chlor im schwefelsauren Elektrolyten infolge der Zerstörung der Bleianoden sehr störend wirkt, muß auch diese Verunreinigung entfernt werden. Besonders hochhaltig daran sind häufig Flugstaub und Zinkoxyde, die nach dem Wälzprozeß oder durch ein anderes Anreicherungsverfahren hergestellt sind. Sie enthalten durchschnittlich 0,25% und mehr Cl_2 und können durch Erhitzen auf 720° davon befreit werden, da das Chlorzink bei dieser Temperatur flüchtig ist. Auch eine Vorbehandlung mit (chlorfreiem) Wasser, in dem sich die Chloride lösen, führt oft zum Ziele, doch tritt dabei ein Verlust an Zinksulfat ein. Das Chlor kann aber auch aus dem zum Laugen verwendeten Wasser stammen. Da während der Verarbeitung bedeutende Mengen Wasser verdunsten, die durch neues ersetzt werden müssen, tritt dann allmählich eine Anreicherung an Chlor ein. Die Beseitigung ist in diesem Falle nur durch Fällmethoden möglich. Enthält das Erz Silber, oder steht silberhaltiges Bleizinkerz als Zuschlag zur Verfügung, so läßt sich die Röstung so leiten, daß das Silber in der Röstblende als Sulfat vorliegt und beim Laugen alles Chlor niederschlägt, wenn es in genügender Menge vorhanden ist. Bei der Verhüttung des Rückstandes auf Blei wird dann das Silber gewonnen. Ist aber kein silberhaltiges Erz vorhanden, so bleibt noch die Möglichkeit, das Chlor aus der Lauge durch Zugabe von Silbersulfat zu fällen; doch ist dies Verfahren sehr teuer, da das Edelmetall nicht vollständig wiedergewonnen wird, sondern stets ein Verlust eintritt. Man wird dann zweckmäßig die Hauptmenge des Chlors mit Kupfersulfat beseitigen, das zur Lauge zugegeben werden muß, wenn es nicht in genügender Menge aus dem Röstgut gelöst wird. Beim Neutralisieren der Lauge fällt dann ein unlösliches Oxychlorid von etwa der Zusammensetzung $3 \text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$ aus. Sind in der neutralen Lauge dann noch mehr als 30 mg/l Cl_2 vorhanden, so muß der Rest noch mit einem löslichen Silbersalze gefällt werden.

Praktische Ausführung.

Für die Herstellung und Reinigung der Lauge werden in der Gold- und Silberlaugerei erprobte Apparate verwendet. Ein Teil der Endlauge der Elektrolyse, die etwa 100 bis 120 g/l freie Schwefelsäure und ungefähr noch 30 g/l Zink enthält, wird in die Laugerei gepumpt. Die Hälfte der noch warmen (40°) Lauge durchströmt nun im sauren Prozesse eine Reihe (6 bis 13) von Pachuca-Tanks (Bd. I, S. 33), in denen sie aus dem im neutralen Prozeß bereits vorgelaugten Röstgute den Rest des löslichen Zinks und einen Teil der Verunreinigungen löst. Statt der Pachuca-Tanks können auch mit Rührwerken und Dampfheizung ausgestattete Bottiche verwendet werden. Da eiserne Gefäße durch die in der Lauge enthaltene freie Säure stark angegriffen würden, sind die Tanks hier aus Holz hergestellt; sie haben z. B. einen Durchmesser von 3 m und eine Höhe von 7 m. Die erforderliche Luft beträgt für jeden Bottich 10 cbm/Min. Die Erztrübe steigt infolge der Luftrührung in den mittleren, 50 cm weiten Steigrohren nach oben und fließt

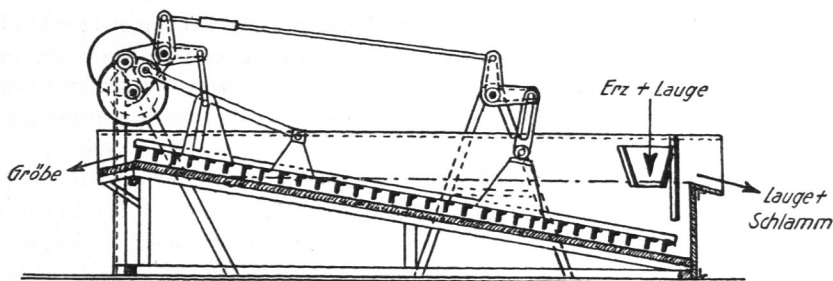


Fig. 135. Dorr-Klassierer.

in den nächsten Pachuca über. Durch die Reaktionswärme erhitzt sich die Lauge auf 100°. Die Menge des zugesetzten Röstgutes wird so bemessen, daß aus dem letzten Tank eine Lauge austritt, die in geklärtem Zustande etwa 90 g/l Zink und 15 g/l freie Säure enthält. Von der erhaltenen Trübe werden die zusammengefritteten unvollständig abgerösteten sandigen Erzteilchen in einem Dorr-Klassierer getrennt.

Ein solcher Klassierer (s. Fig. 135) besteht aus einem langen Troge mit geneigtem Boden. Auf diesem bewegen sich Holzleisten hin und her, die bei der Abwärtsbewegung etwas gelüftet werden, in entgegengesetzter Richtung aber auf der Sohle schleifen. Dadurch werden die Sande die schiefe Ebene hinaufgeschoben und über den Rand des Troges geworfen.

Diese Gröbe wird in Naßkugelmühlen zerkleinert und nach den Röstöfen zurückgefördert. Die Trübe aus dem Klassierer gelangt dann in Eindicker (Bd. I, S. 31), in denen sie in langsam kreisende Bewegung versetzt wird; dadurch wird der nach unten sinkende Schlamm zur Mitte des Bodens bewegt¹⁾. Die klare Lösung fließt über und durch eine Rinne am oberen Rande des Bottichs

¹⁾ Dies ist in einem Becherglase sehr gut zu beobachten, in dem eine Flüssigkeit mit Hilfe eines Stabes im Kreise bewegt wird; ein am Boden liegendes festes Pulver wird dadurch nach der Mitte zusammengeschoben.

ab, der Schlamm wird durch ein Rohr in der Mitte des Bodens abgezapft und in einem automatischen Filter (meist Trommelfilter, Bd. I, S. 37 und 38) von der noch darin befindlichen Lauge befreit. Wenn diese noch genügend freie Säure enthält, läßt sie sich leicht filtrieren, weil dann während der Filtration keine Kieselsäure koaguliert und beim neutralen Prozesse gefällte Kieselsäure, Hydroxyde und basische Salze innig mit dem körnigen Erzschlamm vermischt sind. Der Filtrerrückstand, der noch bis zu 17 bis 19% Zn enthält (bei etwa 10% Pb), kann auf Blei und andere Metalle verhüttet werden. Das Ausbringen an Zn beträgt 75 bis 95%¹⁾. Die in den Eindickern geklärte überlaufende Lauge wird nicht filtriert, sondern mit der anderen Hälfte der Elektrolysenendlauge gemischt und der neutralen Laugung zugeführt; diese erfolgt in einer Reihe von Pachuca-Bottichen, die ebenso beschaffen sind wie die des sauren Prozesses und mit so viel frischem Röstgut beschickt werden, daß die Lauge beim Überströmen in den letzten Tank fast neutral reagiert. In diesem wird dann noch eine solche Menge Röstgut im Überschusse und zuweilen auch Schlämmeerde oder Kalk hinzugesetzt, daß die Lauge schwach alkalisch wird und infolge der heftigen Luftrührung in Verbindung mit der einsetzenden Hydrolyse das gesamte Eisen, Arsen, Antimon und nahezu alles Kupfer, Kobalt und Nickel in der erwähnten Weise als Hydroxyde oder basische Salze ausfallen. Um die Wirkung der Luft zu unterstützen, wird im letzten Pachuca Anodenschlamm zugegeben, der durch seinen Gehalt an Mangan- und Bleisuperoxyd kräftig oxydierend wirkt. Während des Neutralisationsvorganges wird auch aus löslichen Silikaten als Hydrosol freigewordene Kieselsäure in das Gel verwandelt. Die Abscheidung der Gröbe und des Schlammes geschieht mit denselben Klassierern und Eindickern wie beim sauren Prozesse. Ein Filtrieren der erhaltenen Sande und Schlämme kann aber unterbleiben, weil sie im sauren Prozesse noch weiter ausgelaugt werden. Da nun größere Mengen von Kieselsäuregel das Absetzen des Schlammes in den Eindickern vollständig verhindern können, so muß beim Rösten darauf geachtet werden, daß sich nicht zu viele Silikate bilden. Sind diese aber von vornherein vorhanden — wie im Kieselzinkerz und manchen Wälzoxiden —, so muß die Kieselsäuregallert nach dem Neutralisieren der Lauge durch Erhitzen und lange genug anhaltendes Rühren oder ein anderes der erwähnten Verfahren in den körnigen Zustand übergeführt werden.

Die geklärte neutrale Lauge, aus der das Eisen, Arsen und Antimon sowie die Hauptmenge des Kupfers, Kobalts und Nickels abgeschieden sind, wird nun, ohne vorher filtriert zu werden, in offenen Rührbottichen durch Einrühren von Zinkstaub weiter gereinigt. Der Zinkstaub muß möglichst rein sein und wird daher meist durch Zerstäuben von geschmolzenem Elektrolytzink mit Preßluft hergestellt. Zuerst fällt das noch in der Lauge vorhandene Kupfer mit den Spuren von etwa noch anwesendem Arsen und Antimon aus,

¹⁾ Bei einem Konzentrat mit 45% Zn und 17% Fe, das aus innigen Verwachsungen oder isomorphen Mischungen von ZnS und FeS (Marmatit und Christophit) besteht, betrug das Zinkausbringen beim Behandeln mit einer Lauge, die 100 g/l freie H₂SO₄ enthielt, 75% bei einem Flotationskonzentrat mit 55% Zn und 2% Fe 95%.

und zwar eignen sich dazu besser gröbere Zinkstücke. Um die Zementation zu beschleunigen, verwendet man daher zweckmäßig zunächst die beim Umschmelzen des Elektrolytzinks entfallenden Krätzen. Das Cadmium läßt sich dagegen nur mit einem bedeutenden Überschuß von feinem Zinkstaub niederschlagen. Die Fällung muß schnell vor sich gehen, damit es nicht durch Oxydation infolge zu langen Rührens wieder in Lösung geht. Ein noch in der Lauge enthaltener Rest von Nickel wird ebenfalls durch Zinkstaub bei gleichzeitigem Kochen gefällt, die letzten Spuren Kobalt scheiden sich aber nur ab, wenn außerdem kräftige Oxydationsmittel verwendet werden. Da diese gleichzeitig dazu beitragen, das gefällte Cadmium wieder aufzulösen, ist man genötigt, dieses vorher abzufiltrieren. Es ist dabei sehr günstig, wenn sich fein verteilter Zinkstaub auf dem Filter absetzt, weil dieser dann aus der hindurchgesaugten Lauge die letzten Spuren von Cadmium niederschlägt. Wegen der leichten Oxydierbarkeit und der damit verbundenen Löslichkeit des zementierten Cadmiums ist auch zum Einrühren des Zinkstaubes Luftrührung nicht verwendbar. Die niedergeschlagenen Metalle werden gleichfalls in Eindickern (Bd. I, S. 31) aus der Lauge abgeschieden, die dann in Trommelfiltern (Bd. I, S. 37 und 38) von den letzten fein verteilten Metallflittern befreit und als vollständig klare Lösung in die Elektrolyse gepumpt wird.

c) Die Zinkelektrolyse.

(Von O. Kühle, Breslau.)

Die elektrolytische Gewinnung des Zinks ist nur unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln durchführbar, die sich aus dem stark elektro-negativen Charakter des Metalls erklären. Werden die erforderlichen Bedingungen nicht eingehalten, so scheidet es sich als Metallschwamm ab, der beim Umschmelzen infolge der beträchtlichen Asche- und Krätzbildung nur eine äußerst geringe Ausbeute ergibt. Die Schwammbildung tritt besonders in alkalischen und neutralen Lösungen auf, aus denen zugleich mit dem Metall Zinkhydroxyd und basische Salze niedergeschlagen werden, die eine Vereinigung der Metallmoleküle zu dichten Kathodenüberzügen verhindern und dadurch die schwammige Abscheidung hervorrufen. Alkalische oder neutrale Elektrolyte sind daher für den Großbetrieb ungeeignet. In sauren Lösungen ist dagegen die Bildung von Zinkhydroxyd oder basischen Salzen unmöglich; doch müßte man erwarten, daß sich in diesen nur Wasserstoff und kein Zink abscheidet, da das Potential des Zinks gegen die Normalwasserstoffelektrode $-0,76$ V beträgt.

Wider Erwarten lassen sich aber aus angesäuerten Zinklösungen, die keine Metalle enthalten, die elektropositiver sind als Zink, bei nicht zu geringen Stromdichten sehr gute Zinkniederschläge gewinnen, ohne daß eine wesentliche Wasserstoffentwicklung eintritt. Diese auffällige Erscheinung, die den Potentialangaben der elektrochemischen Spannungsreihe (Bd. I, S. 375) vollständig zu widersprechen scheint, erklärt sich daraus, daß die Mindestspannungen, bei denen sich der Wasserstoff an verschiedenen Metallen bei der Elektrolyse entwickelt, durchaus nicht einander gleich sind, auch wenn kein

Strom zwischen den Elektroden fließt, wenn also die Ruhepotentiale gemessen werden.

Der Spannungsreihe sind ja die „Ruhepotentiale“¹⁾ zugrunde gelegt, die verschiedene Elemente in Normallösungen ihrer Salze gegen die „Normalelektrode“ annehmen; eine solche besteht aus einem platinieren Platinblech²⁾, das von Wasserstoff von Atmosphärendruck umgeben ist und etwa zur Hälfte in doppelt normale Schwefelsäure taucht, weil diese bezüglich der Wasserstoffionen eine $\frac{1}{2}$ normale Lösung ist. Das Ruhepotential, bei dem sich Wasserstoff an einem platinieren Platinbleche in Säure gleicher Konzentration in einer Wasserstoffatmosphäre zu entwickeln beginnt, muß daher in bezug auf die Normalelektrode notwendigerweise gleich Null sein, weil bei beiden die gleichen Verhältnisse bestehen. Verwenden wir aber irgendein anderes Metall, so tritt je nach seiner chemischen Natur und Oberflächenbeschaffenheit erst bei einem mehr oder weniger negativen Potential Wasserstoffentwicklung ein. Der Wasserstoffpol einer Knallgaskette³⁾ weist nun das gleiche Ruhepotential auf, wie der einer Wasserstoffzersetzungszelle, wenn als Kathode ein platinieren Platinblech verwendet wird. Daraus ergibt sich, daß der Wasserstoff am fein verteilten Platin mit seinem Eigenpotentiale auftritt. Den Mehraufwand an Spannung, der für irgendeine Elektrode über das Potential der Normalwasserstoffelektrode hinaus zur eben auftretenden Wasserstoffentwicklung angewendet werden muß, nennt man daher Überspannung.

Solche Überspannungen treten nicht nur beim Wasserstoff, sondern bei allen elektrolytisch entwickelten Gasen auf. Sie werden dadurch hervorgerufen, daß die betreffenden Elemente aus dem Ionenzustand nicht unmittelbar in den Gaszustand übergehen, sondern einen Zwischenzustand durchlaufen, in dem sie in irgendeiner Form zu den Molekülen der Elektrode in Beziehung treten. Die Gase lösen sich in dem Metalle unter Bildung unbeständiger chemischer Verbindungen, bei deren Zerfall sich Gasmoleküle bilden. Diese so entstehenden Verbindungen erzeugen unter Volumzunahme und Aufrauhung der Elektrode mit dem Metall feste Lösungen, deren Menge im Verlaufe der Elektrolyse zunimmt und dadurch die Überspannung allmählich steigert. Schon ehe sich Gasblasen bilden, fließt aber ein Strom durch den Elektrolyten. Aus dem Auftreten dieser sog. Restströme geht hervor, daß schon unterhalb der Zersetzungsspannung eine Zerlegung des Elektrolyten

¹⁾ Die „Ruhepotentiale“ stellen sich ein, wenn die Lösungstension des Metalles und der osmotische Druck der gelösten Ionen im Gleichgewicht sind. Wird durch Schließen einer Kette die Spannung am negativen Pol ein wenig vermindert, so gehen Ionen unter Stromabgabe in Lösung (galvanisches Element). Wird aber die Spannung durch eine äußere Stromquelle nur wenig erhöht (Elektrolyse), so gehen Ionen unter Stromverbrauch in den Atomzustand über und scheiden sich als Moleküle an der Elektrode ab.

²⁾ Das Platinblech ist durch elektrolytisch darauf niedergeschlagenes Platin mit einer rauhen Oberfläche versehen.

³⁾ Eine Knallgaskette besteht aus zwei platinieren Platinblechen, die mit dem unteren Viertel in verdünnte Schwefelsäure oder Natronlauge tauchen, und von denen sich das eine in einer Sauerstoff- und das andere in einer Wasserstoffatmosphäre befindet. Auch die in den Elektrolyten tauchenden Enden werden mit diesen Gasen gespült. Platinieren Platin besitzt ein gutes Absorptionsvermögen für diese Gase und die Elektroden wirken daher so, als ob Wasserstoff und Sauerstoff metallische Leitfähigkeit in ihnen erlangt hätten. Unter Stromabgabe vereinigen sich in der Kette die beiden Elemente zu Wasser, wobei der positive Pol durch den Sauerstoff gebildet wird.

eintritt. Die entstehenden Atome haben aber zum Übergang in den Molekularzustand einen oft bedeutenden Widerstand zu überwinden, der von der chemischen Natur und der physikalischen Beschaffenheit des Elektrodenmetalles abhängig ist und seinen Ausdruck in der mehr oder weniger hohen Überspannung findet. Je leichter die Metallmoleküle mit den Gasatomen eine Bindung eingehen und je schneller diese wieder zerfällt, um so geringer ist die Überspannung. In je stärkerem Maße das Gas von der Elektrode gelöst („okkludiert“) wird, um so geringer ist im allgemeinen auch die Überspannung. Für Wasserstoff findet daher eine Zunahme der Überspannung in folgender Reihenfolge statt: An Palladium und Platin ist sie gleich Null und steigt dann allmählich über Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Retortenkohle, Eisen, Graphit, Cadmium, Zink, Blei, Aluminium usw. Die Überspannung ist daher für Wasserstoff im allgemeinen um so größer, je unedler das Metall ist.

Auch mit Zunahme der Zahl der zur Verfügung stehenden Metallmoleküle wird naturgemäß die Vereinigung mit den Gasatomen erleichtert. Deshalb beobachten wir an rauhen Elektroden, die eine größere Oberfläche bieten, allgemein eine niedrigere Überspannung als an glatten.

Auch die Temperatur hat einen wesentlichen Einfluß. Wird sie gesteigert, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung und den Zerfall der unbeständigen Verbindungen beschleunigt und damit die Überspannung vermindert.

Betrachten wir nun nicht nur die Ruhepotentiale, sondern auch die Elektrodenpotentiale, wenn ein Strom durch den Elektrolyten fließt, so sehen wir, daß mit steigender Stromdichte (Bd. I, S. 378) die Überspannung des Wasserstoffs in saurer Lösung zunimmt, wenn nicht komplexe Ionen vorliegen. Denn infolge des vermehrten Zerfalles von Wasserstoffionen wird in Kathodenumgebung eine Übersättigung mit Wasserstoffatomen eintreten, da diese nicht mehr alle von dem Elektrodenmetalle gebunden werden können. Die dadurch auftretende Konzentrationssteigerung muß aber notwendigerweise eine Erhöhung des Potentials, also auch der Überspannung, zur Folge haben. Diese Wirkung wird um so stärker auftreten, je größer die Überspannung an sich schon ist — wie bei den erwähnten unedleren Metallen.

Diese Überspannung ist nun für die Elektrolyse des Zinks von grundlegender Bedeutung, weil die technische Durchführung ohne sie gar nicht möglich wäre. Nur infolge der hohen Überspannung, die der Wasserstoff an Zinkelektroden erfährt, wird durch den Strom aus sauren, zinkionenhaltigen Lösungen nicht Wasserstoff, sondern Zink abgeschieden. An Aluminiumkathoden ist die Überspannung des Wasserstoffs noch größer als an Zinkkathoden. Sind nun aber die Zink- oder Aluminiumkathoden nicht vollständig rein, sondern befinden sich auch nur Spuren von edleren Metallen darauf, an denen ja nur eine geringe Überspannung vorhanden ist, so wird bei elektrolytischer Zersetzung der Säure reichliche Wasserstoffentwicklung eintreten. Durch die Wirkung der Lokalelemente, die zwischen den edleren Metallteilchen als positivem Pol und den Zinkteilchen als negativem entstehen, wird das Zink aufgelöst und korrodiert. An der dadurch aufgerauhten Zinkoberfläche fällt die Überspannung noch

mehr, so daß eine vermehrte Wasserstoffbildung einsetzt. Hieraus geht hervor, daß auch der Elektrolyt vollständig frei von edleren Metallionen sein muß. Denn wenn sich solche darin befinden, werden sie infolge ihres positiveren Potentials vor dem Zink durch den Strom oder auch durch das Zink selbst niedergeschlagen und bewirken auf den Kathoden die Beseitigung der Überspannung des Wasserstoffs, so daß die Stromausbeute schnell abnimmt, das Zink schwammig wird und seine Fällung ganz aufgehoben werden kann.

Fassen wir das Vorhergehende kurz zusammen: Die Überspannung des Wasserstoffs am Zink wird durch folgende Umstände begünstigt: glatte Kathodenoberfläche, niedrige Temperatur, hohe Stromdichte und reine Zinklösungen sowie reine Kathoden.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß vor allen Dingen eine reine Zinklauge für die elektrolytische Gewinnung des Zinks erforderlich ist. Die Lauge muß also gründlich von allen Verunreinigungen befreit werden. Dies ist aber oft schwer und verursacht hohe Kosten; daher verzichtet man im Großbetriebe vielfach auf eine quantitative Beseitigung und entfernt die Verunreinigungen nur so weit, daß noch solche Spuren davon zurückbleiben, die nicht mehr nachteilig wirken. Dazu ist es aber notwendig, zu wissen, inwiefern und bis zu welchem Grade die einzelnen Verunreinigungen bei der Elektrolyse schädlich sind.

Rolle der Verunreinigungen.

Eisen. Tritt das Eisen in bedeutenderen Mengen auf, so kann es zugleich mit dem Zink abgeschieden werden und die Kathoden verunreinigen; doch behindert es die Elektrolyse weiter nicht. Seine unangenehmste Wirkung besteht aber in der Verschlechterung der Stromausbeute. Vorhandene Ferriverbindungen werden an der Kathode zu Ferroverbindungen reduziert, die dann an der Anode wieder oxydiert werden; beides erfolgt unter Stromverbrauch. Durch ein Diaphragma oder durch eine die Anode eng umschließende Hülle aus dickem Baumwollgewebe läßt sich dieser Nachteil zwar beseitigen. Da es aber nicht schwierig ist, das Eisen weitgehend aus der Lauge zu entfernen, macht man davon keinen Gebrauch; 20 bis 30 mg Eisen im Liter Lauge sind ohne schädlichen Einfluß.

Arsen, Antimon. Die Anwesenheit von Arsen und Antimon in der Lauge beeinträchtigt die Abscheidung des Zinks sehr, die Kathoden werden streifig und die Stromausbeute fällt beträchtlich. Ist gleichzeitig Mangan vorhanden, so rufen selbst Spuren der erwähnten Elemente Korrosion der Zinkplatten hervor. 1 mg/l Arsen oder Antimon sind nicht schädlich, wenn keine anderen Verunreinigungen vorliegen. Anderenfalls ist es aber zweckmäßig, die beiden Elemente möglichst vollständig zu entfernen, um so mehr, als die letzten Spuren bei der Fällung des Kupfers durch Zinkstaub leicht mit niedergeschlagen werden können.

Nickel, Kobalt. Noch nachteiliger wirken Nickel und Kobalt, das letztere ruft selbst in analytisch kaum nachweisbaren Spuren eine Korrosion des Kathodenzinks hervor. Befinden sich nur wenige Milligramm im Liter eines

der beiden Metalle in Lösung, so erscheinen schwarze Flecken auf den Platten, die sich allmählich zu scharf begrenzten Löchern vertiefen und selbst in die Aluminiumunterlage eindringen.

Kupfer. Das Kupfer wird infolge seines wesentlich elektropositiveren Potentials viel leichter durch den Strom abgeschieden als das Zink; auf den Kathoden bildet es dann aus demselben Grunde kräftig wirkende Lokalelemente. Infolgedessen wirkt es stark lösend auf das Zink, die Kathoden werden zernagt und die Stromausbeute geht beträchtlich zurück. 5 bis 10 mg Kupfer im Liter können geduldet werden, aber bei 20 mg bilden sich schon nadelige Auswüchse und noch größere Mengen rufen die Bildung von dunkelfarbigem und schwammigem Zink hervor.

Cadmium. Da das Potential des Cadmiums dem des Zinks sehr nahe liegt, hat es in mäßigen Grenzen keinen nachteiligen Einfluß auf das Aussehen des Zinks und die Stromausbeute; es verunreinigt aber das Elektrolytzink und ist daher nicht gern gesehen, denn das Zink wird dadurch spröde. Sind über 500 mg im Liter vorhanden, so werden die Kathoden rau und mißfarbig. Mehr als 10 bis 20 mg im Liter sind daher unerwünscht.

Mangan und Blei. Mangan ist bei Abwesenheit anderer Verunreinigungen ohne schädliche Wirkung. Aber selbst Spuren anderer Elemente können nachteilig wirken, wenn Mangan in Lösung ist. Dies gilt auch für das Bleisuperoxyd, das an den Bleianoden entsteht, gemeinschaftlich mit Mangan die Stromausbeute herabsetzt und die Bildung kreisförmiger Löcher sowie ein Abblättern des Zinks verursacht.

Aluminium. Ein Gehalt von Aluminium in der Lauge übt keinen nachteiligen, sondern eher einen günstigen Einfluß aus, weil er glättend auf den Zinkniederschlag wirkt. Eine Anreicherung in der Lauge findet übrigens nicht statt, weil das Aluminium gleichzeitig mit dem Eisen infolge Hydrolyse ausfällt.

Chlor. Da Chlorionen die Bleianoden sehr stark angreifen, ist es zweckmäßig, den Chlorgehalt unter 50 mg im Liter Lauge zu halten.

Praktische Ausführung.

Bädereinrichtung. Einrichtung und Betrieb einer Zinkelektrolyse haben viel Ähnlichkeit mit denen einer Kupferelektrolyse nach dem Multiplesystem (Bd. I, S. 377). Da indessen unlösliche Anoden zur Anwendung gelangen, ist die Badspannung wesentlich höher als dort; sie beträgt etwa 3,5 V, ist also 14mal so groß. Infolgedessen ist auch die Gefahr der Kurzschlüsse bedeutend größer. Man wird daher keine mit Blei ausgekleideten Holzkästen verwenden, weil die Bleiwände einen großen Teil des Stromes aufnehmen würden, der dann keine chemische Arbeit verrichtet. Die Bäderelemente bestehen deshalb am besten aus Beton, der mit einer etwa 1 cm starken Schicht einer Schmelze aus Schwefel und Sand mit einer Asphaltmischung oder mit säurefesten, in Asphaltkitt verlegten Platten ausgekleidet ist.

Die Bäderelemente sind wie bei der Kupferelektrolyse je nach Zahl und Größe der Elektroden 2 bis 3 m lang, 0,75 bis 1 m breit und 1,20 bis 1,40 m tief. Da die Lauge in den Bädern durch die bedeutende Sauer-

stoffentwicklung tüchtig durchgerührt wird, sind die Kästen meist nicht mit Laugetaschen versehen, so daß der Elektrolyt an der Oberfläche in die Bäder ein- und austritt. Sie werden von Betonpfeilern gestützt, die mit einer Säureschutzschicht ausgestattet sind und oben einen Glisolator tragen, damit etwa in die Kastenwandung gelangender Strom nicht in die Erde abgeleitet wird. Der Abstand von Mitte Anode bis Mitte Kathode beträgt 5 cm, so daß sich in einem Bade von 3 m Länge 29 Anoden und 28 Kathoden befinden. Man verwendet immer eine Anode mehr, als Kathoden vorhanden sind, um zu bewirken, daß auf beiden Seiten der Kathodenbleche Zink abgeschieden wird und sie nicht durch einseitige mechanische Spannungen verbogen werden, wobei sich leicht Kurzschluß im Bade bildet.

Schaltung. An den unlöslichen Anoden findet eine kräftige Sauerstoffentwicklung statt. Dadurch werden starke Laugenebel hervorgerufen, durch die leicht eine Verschmutzung der Kontakte zwischen den Elektroden und den Stromschienen eintritt. Diese müssen daher hier ganz besonders überwacht und sauber gehalten werden. Das würde aber bei der Walkerschaltung (s. Bd. I, S. 389, Fig. 143c) schwierig sein, weil die Mittelleiter schlecht zugänglich zwischen den Bädern liegen. Man verwendet daher besser die ursprüngliche Schaltung für das Multiplesystem (Bd. I, S. 376, Fig. 139), bei der die Stromschienen auf den von den Gängen zwischen den Bäderreihen aus leicht erreichbaren Bäderwandungen liegen. Die geringsten Kontaktwiderstände treten auch hier an dreikantigen Stromschienen auf.

Stromgruppen.

Wegen der hohen Badspannung wird man außerdem nicht so große Stromgruppen wählen, damit durch Erdschlüsse hervorgerufene Stromverluste nicht zu sehr ins Gewicht fallen. Wenn man mit den in Kupferraffinerien üblichen Stromkreisspannungen von 100 V arbeiten wollte, dürfte man nur 30 Bäder hintereinander schalten. Da aber Betonkästen so hergestellt werden können, daß ihre Wandungen keine Lauge aufsaugen und daher auch den Strom nicht leiten, so kann man wesentlich mehr Bäder zu einer Stromgruppe vereinigen. In Great Falls und Trail, wo die Kilowattstunde nur 1,2 Pfennig kostet, schaltet man 144 Bäder mit einer Gesamtspannung von 500 V hintereinander.

Anoden. Die Anoden bestehen aus reinstem Weichblei, sind 6 bis 8 mm dick und enthalten, wenn sie durch Gießen hergestellt sind, zweckmäßig ein Gerüst aus Kupferstangen, damit ihre Haltbarkeit und Leitfähigkeit erhöht wird. Bestehen sie aus Walzblei, so werden sie oben von einem kupfernen Stabe gehalten, der vollständig mit dem Bleiblech umwickelt und verlötet ist und nur an einem Ende, dort, wo er auf der Stromschiene aufliegt, hervorschaut. Dies ist notwendig, damit die Laugenebel an seiner Oberfläche keine Tropfen von Kupfersulfat bilden, die den Elektrolyt beim Herabtropfen verunreinigen würden. Um die Stromlinien an den Rändern der Kathoden nicht zu sehr zu verdichten, wodurch der Zinkniederschlag dort Wülste und Knospen bildet, macht man die Anoden an beiden Seiten 2 bis 3 cm schmaler und unten um ebensoviel kürzer als die Kathoden. Die Anoden überziehen

sich während des Stromdurchganges mit einer Schicht von Bleisuperoxyd und, wenn Mangan in der Lösung ist, auch mit Mangansuperoxyd. Beide Oxyde schützen das Blei vor weiterem Angriff durch den Sauerstoff; einen vollständigen Schutz bildet die Oxydschicht allerdings nicht, weil sie nicht sehr fest haftet, sondern abblättert und als Anodenschlamm zu Boden fällt. Die Bleianoden haben daher selbst in chlorfreier Lauge nur eine Haltbarkeit von ca. 300 Tagen. Wesentlich länger halten sie, wenn sie vor ihrem Gebrauche bei niedriger Stromdichte von 20 bis 50 Amp./qm in verdünnter Schwefelsäure vorformiert werden. Eine 2- bis 3mal so lange Haltbarkeit sollen aber in borfluorwasserstoffsäurem oder kieselfluorwasserstoffsäurem Elektrolyten hergestellte Bleikathoden aufweisen, die, ohne umgeschmolzen zu werden, als Anoden Verwendung finden.

Kathoden. Als Kathoden dienen 2 bis 3 mm dicke Aluminiumbleche, die oben an einen Querträger aus Aluminium mit kupferplattierten Enden angeschweißt sind, der auf den Badwandungen aufliegt, an einem Ende mit der negativen Stromschiene in Kontakt steht und durch Klammern fest aufgepreßt wird. Der Abstand der Kathoden von den Seitenwandungen beträgt 4 cm und vom Boden 30 cm, so daß sich auf diesem genügend Anodenschlamm ablagern kann. Aluminiumbleche eignen sich am besten, weil sich die Zinküberzüge von ihnen sehr gut abheben lassen und weil sie von der Lauge nicht angegriffen werden. Zinkunterlagen sind dagegen wenig widerstandsfähig und lassen die Überzüge sehr schlecht ablösen. Nur am Flüssigkeitsspiegel unterliegen die Aluminiumplatten einer starken Korrosion. Durch das Zerplatzen der Sauerstoffblasen wird dort die Lauge an die Bleche gespritzt und wirkt gemeinsam mit dem Sauerstoff stark zersetzend. Deshalb überzieht man diesen Teil der Platten in besonderen Bädern, in die sie tief eintauchen, während der untere Teil der Elektroden mit Holzplatten abgedeckt ist, mit einem ringsumlaufenden Streifen von Zink, der dann noch mit Asphaltlack bestrichen wird. (Auch die kupfernen Tragstangen, die man stellenweise zum Halten der Aluminiumkathoden verwendet, werden mit diesem Lack bestrichen, damit sie vor dem Angriff der Lauge geschützt sind und die Lauge nicht durch Herabtropfen von Kupferlösung verunreinigt wird.) Es muß nun verhütet werden, daß die Zinküberzüge auf beiden Seiten der Kathoden an den Kanten zusammenwachsen, damit sie sich leicht von den Unterlagen abziehen lassen. Deshalb schiebt man mit einer Nut versehene, etwa 3 cm breite Holzleisten an den Seiten und unten über die Ränder der Aluminiumbleche. Dadurch wird auch gleichzeitig eine übermäßige Knospen- und Wulstbildung verhütet. Infolge der Mitabscheidung des Wasserstoffs, von dem bis zu 0,1% vom Zink gebunden, aber auch leicht wieder abgegeben werden, treten mechanische Spannungen in der Zinkschicht auf. Wenn daher die Oberfläche der Aluminiumbleche sehr glatt ist, lösen sich die Überzüge durch leichte Erschütterungen im Bade oft von selbst ab, und es entstehen dann Kurzschlüsse. Deshalb ist es vorteilhaft, wenn die Bleche etwas rau sind. Nach längerem Gebrauch tritt dies allmählich von selbst ein. Wenn dann bei alten Blechen das Ablösen schließlich zu schwierig wird, müssen sie poliert werden, oder man kann mit einem mit Benzolgetränkten Lappen etwas reinen Graphit auf die Bleche reiben

Elektrolyt. Die neutrale gereinigte Lauge aus der Erzlaugerei, die etwa 100 g Zn im Liter enthält, wird mit der Endlauge der Elektrolyse, die etwa 30 g Zn und 105 g H_2SO_4 im Liter enthält, in einem solchen Verhältnis gemischt, daß auf 5 Tle. neutraler Lauge 2 Tle. Endlauge kommen. Dadurch erhält man einen Elektrolyt mit 80 g Zn und 30 g H_2SO_4 im Liter. Man bewirkt dadurch, daß von vornherein ein Elektrolyt mit freier Säure zur Verwendung gelangt und daher die Zinkschwamm- und Zinkschwammbildung vermieden wird. In den verschiedenen Betrieben hat also die Lauge annähernd folgende Zusammensetzung:

	Zn g/l Lauge	fr. H_2SO_4 g/l Lauge ¹⁾
a) Anfangssäure	—	150
b) Neutrale Lauge	100	—
c) Endlauge der Elektrolyse	30	105
d) Elektrolyt (5 Vol. b + 2 Vol. c).	80	30
e) Endlauge des sauren Prozesses	90	15
f) Anfangslauge des neutralen Prozesses (1 Vol. c + 1 Vol. e)	60	60

Laugenumlauf. In den meisten Zinkelektrolysen ist die in Kupferaffinerien übliche kaskadenförmige Anordnung der Bäder gebräuchlich, so daß die Lauge aus einem Bad in das nächstfolgende der Kaskade fließt. Da aber durch die Verwendung unlöslicher Anoden der Zinkgehalt der Lauge nach dem unteren Ende der Kaskade hin immer mehr ab- und der Säuregehalt entsprechend zunimmt, fällt die Stromausbeute bei diesem Laugenumlauf in den unteren Bädern sehr ungünstig aus. Um nun für alle Bäder eine möglichst gleichmäßige Laugenzusammensetzung zu schaffen, ist man daher genötigt, einen doppelten Laugenkreislauf einzuführen und durch eine besondere Rinne jedem folgenden Bade noch ebensoviel frische Lauge zuzuführen, als das erste erhält; es fließt also durch das zweite Bad 2 mal, durch das dritte 3 mal usw. soviel Lauge, als durch das erste. Gleichmäßige Verhältnisse sind jedoch durch diese Anordnung in den einzelnen Bädern nicht zu schaffen, außerdem hat sie aber den Nachteil, daß in den unteren Bädern eine sehr große Laugengeschwindigkeit vorhanden ist und der Anodenschlamm stark aufgewirbelt wird. In den oberen Bädern ist die Durchflußgeschwindigkeit dagegen leicht zu gering, so daß sich Wasserstoffblasen auf den Kathoden festsetzen und dadurch Anlaß zu rauhen Überzügen geben. Außerdem erhitzt sich die Lauge durch die hohe Stromdichte sehr stark. Eine Kühlung der Lauge in den Bädern bereitet indessen Schwierigkeiten. Die kaskadenförmige Anordnung verursacht also nur Nachteile und keine Vorteile, und ist durch den doppelten Laugenkreislauf umständlich. Man verzichtet daher

1) Es ist sehr wohl zwischen den Begriffen g/100 ccm und % zu unterscheiden, die in Zeitschriften und Büchern oft durcheinandergeworfen werden. g/100 ccm Zn bedeutet g Zn in 100 ccm Lauge. % Zn dagegen bedeutet g Zn in 100 g Lauge. Daher ist q g/100 ccm Zn = $\frac{q}{s}$ % Zn, wenn s das spez. Gew. der Lauge ist. Ist aber p_1 der $ZnSO_4$ -Gehalt in 100 Teilen Lösungsmittel (= g $ZnSO_4$ in 100 g H_2O), so ist der Prozentgehalt der Lauge an $ZnSO_4$: $p = \frac{100 \cdot p_1}{100 + p_1}$ % $ZnSO_4$.

am besten vollständig darauf, stellt die Bäder alle in gleicher Höhe auf und führt jedem Bade einer Reihe die Lauge aus einem Hochbehälter durch eine gemeinsame Zuflußrinne gesondert zu. Eine gemeinsame Abflußrinne sammelt dann die Lauge wieder in einem Tiefbehälter. In 3 m langen Kästen soll die Durchflußgeschwindigkeit etwa 600 l in der Stunde betragen.

Die Kühlung der Lauge kann dann in den Sammelbehältern durch Kühlschlangen vorgenommen werden, wo sie viel wirksamer und einfacher als in den Bädern durchzuführen ist. So günstig auch eine höhere Temperatur für die Verbesserung der Leitfähigkeit ist, so darf sie doch nicht über 40° bis 50° ansteigen, weil sonst die Überspannung des Wasserstoffs zu weit fällt und die Korrosionswirkung der freien Säure zu sehr zunimmt, die sich für etwa je 20° Temperaturerhöhung verdoppelt.

Kolloide. Dieser nachteiligen Wirkung der Säure kann man durch Zusatz von Kolloiden wirksam entgegentreten, die einen glättenden Einfluß auf den Zinküberzug ausüben. Man setzt daher dem Elektrolyten etwa 500 g Leim für jede Tonne auszubringendes Zink zu. An den auf der Zinkoberfläche entstehenden Knospen besteht die höchste Stromdichte. Da nun die Leimteilchen mit dem Strom vorwärts bewegt werden, lagern sie sich vornehmlich auf diesen hervorragenden Stellen der Kathode ab und überziehen diese mit einer isolierenden Schicht. Der Strom findet daher hier einen größeren Widerstand und wendet sich nach den tiefer gelegenen Teilen niedrigeren Widerstandes; der Leim übt so eine ausgleichende Wirkung aus.

Stromdichte. Da gegen Ende der Elektrolyse die Säurekonzentration bis auf über 100 g/l freie H_2SO_4 steigt, muß auch die Überspannung des Wasserstoffs recht hoch gehalten werden. Aus diesem Grunde und um einen großen Umsatz zu erzielen, darf die Stromdichte nicht zu niedrig gewählt werden. Man verwendet daher meist eine solche von 300 Amp./qm.

Spannung. Die Badspannung beträgt dann 3,6 bis 3,8 V. Sie ist verhältnismäßig hoch. Dies erklärt sich aus der an sich hohen Zersetzungsspannung des Zinksulfates von 2,35 V zu der dann noch u. a. die Überspannung des Sauerstoffs an der Bleisuperoxydschicht der Anoden hinzutritt, die bei niedrigen Stromdichten 0,3 V, beträgt, bei höheren aber bedeutend zunimmt. Bei der großen Stromdichte fallen auch die Widerstände im Elektrolyten und in der Superoxydschicht sehr ins Gewicht.

Betrieb. Die Überwachung des Betriebes erstreckt sich in erster Linie auf die Beobachtung der Spannung in den Bädern. Ist die Spannung zu hoch, so sind — bei richtiger Zusammensetzung des Elektrolyten — die Kontakte an den Stromschienen nicht in Ordnung. Ist die Spannung zu niedrig, so sind Kurzschlüsse im Bade vorhanden. In diesem Falle werden auch die betreffenden Elektrodenträger heiß und die Sauerstoffentwicklung läßt nach. Ferner müssen der Laugenzufluß (die „Beaufschlagung“ der Bäder mit Lauge) und der Fortschritt der Entzinkung dauernd beaufsichtigt werden. Dazu ist eine häufige Bestimmung des Säuregehaltes der Endlauge erforderlich. Dies geschieht am besten mit einer Normallösung von Natriumkarbonat unter Verwendung von Methylorange oder Methylrot als Indikator. — Je dicker nun der Zinküberzug wird, um so rauher wird er auch, und

um so größer wird daher seine Oberfläche. Dadurch hat aber die Säure des Elektrolyten eine wesentlich größere Angriffsfläche, so daß ihre Korrosionswirkung erheblich zunimmt. Außerdem wird auch die Stromdichte durch die vergrößerte Oberfläche bedeutend herabgesetzt, so daß die Überspannung beträchtlich fällt und neben verminderter Abscheidung von Zink die des Wasserstoffs stark zunimmt. Mit zunehmender Dicke der Kathoden nimmt daher die Stromausbeute beständig ab. Während früher das Abziehen der Zinkplatten nach 48stündiger Arbeit bei einer Stromausbeute von 75% erfolgte, entfernt man heute die Zinküberzüge schon nach 24 Std. und erzielt dadurch eine Stromausbeute von über 80%. Der Energiebedarf ist dann etwa 4 kWstd. für 1 kg Elektrolytzink. Um den Strom nicht zu unterbrechen, zieht man nicht sämtliche Kathoden eines Bades auf einmal heraus, sondern jeweils nur den dritten Teil. Erst nach Ersatz durch frisch vorbereitete Aluminiumbleche entfernt man dann das zweite Drittel usw. Die Aluminiumbleche werden nach dem Abheben des Zinkniederschlags mit heißem Wasser oder verdünnter Säure abgewaschen und mit Drahtbürsten gescheuert. Ein Mann kann je nach dem Zustande der Bleche in 8 Std. 250 bis 300 Kathoden herausnehmen, abziehen und wieder einsetzen.

Das Tainton-Verfahren (engl. high acid process).

Das geschilderte Verfahren hat nun Tainton durch Verwendung höherer Säurekonzentration und Stromdichte wesentlich verbessert. Bei der zuvor geschilderten Behandlung des Röstgutes werden Laugen verwendet, die neben 30 g Zn etwa 100 g freie Schwefelsäure im Liter enthalten. Durch das Rösten gebildetes Zinkferrit wird jedoch nur von einer Lauge aufgeschlossen, die mehr als 100 g freie Schwefelsäure im Liter enthält. Da nun aber bei stark komplexen Erzen die Bildung von Ferriten auch bei noch so vorsichtiger Röstung nicht zu vermeiden ist, bleibt immer ein beträchtlicher Teil des Zinks ungelöst im Rückstande zurück. Durch die Verwendung stärkerer Säure gelingt es nun Tainton, auch das Zinkferrit zu lösen. Er braucht daher nicht bemüht zu sein, dessen Auftreten zu verhindern, sondern kann bei wesentlich höherer Temperatur rösten; dies ist ja ein bedeutender Vorteil, denn der Prozeß verläuft dadurch schneller und der Brennstoffbedarf ist geringer. Um nun durch die größere Menge freier Säure in der Elektrolyse nicht behindert zu werden, muß er eine höhere Stromdichte anwenden. Dadurch wird einerseits die Überspannung des Wasserstoffs wesentlich in die Höhe getrieben und andererseits der stärkeren Korrosionswirkung der Säure die Wage gehalten.

Tainton verwendet bei der Röstung auf den oberen Röstherden eine Temperatur von 820° und auf den letzten 790°C. Das abgekühlte Röstgut gelangt in eine Siebtrommel, die groben Bestandteile werden in einer Kugelmühle zerkleinert und dann läuft das Gut über einen Magnetscheider, der das ferrithaltige magnetische Pulver vom unmagnetischen zinkoxydreichen trennt.

Da nun für das Laugen und das nachfolgende Reinigen der Lösung eine möglichst hohe Temperatur nützlich ist, verwendet Tainton als Löse-

gefäße keine Pachucatanke, sondern Laugebottiche mit mechanischer Rührung, um die abkühlende Wirkung der Luft auszuschalten. Alle Lauge- und Filtrierapparate sind mit einem Wärmemantel umgeben; infolge der bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Zinkoxyd entstehenden Reaktionswärme erhitzt sich die Lauge daher allmählich bis zum Siedepunkte. In die heiße, auf 70° vorgewärmte Elektrolysenendlauge, die etwa 280 g freie Schwefelsäure im Liter enthält, wird nun so lange (etwa 1 Std.) von dem ferritreichen Röstgute eingerührt, bis der Gehalt an freier Säure auf 100 g im Liter gefallen ist, dann wird zur Oxydation des geringen Betrages an zweiwertigem Eisen Manganerz in die Lauge gegeben und darauf soviel von dem zinkoxydhaltigen Röstgute, daß die Lösung neutral reagiert. Sie enthält dann etwa 210 g Zn im Liter. Da nun wegen der starken Säure die Menge des gelösten

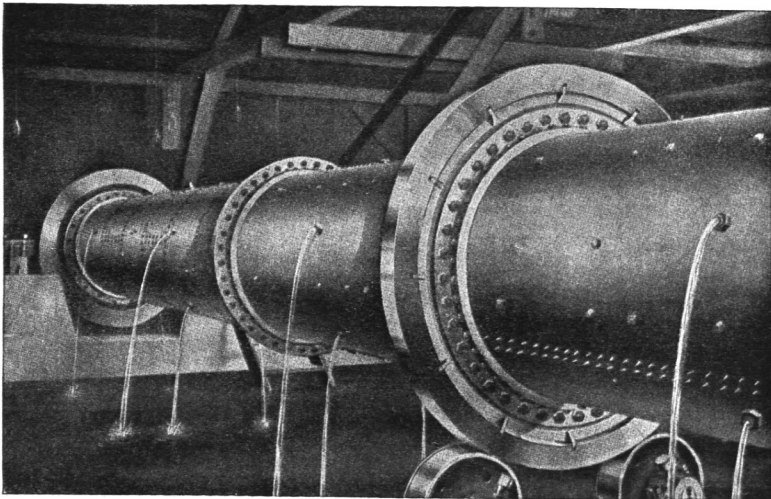


Fig. 136. Rotierendes Druckfilter nach Burt.
(Aus R. Borchers, Fortschritte der Edelmetallaugerei.)

Eisens beträchtlich ist, findet durch das während der Neutralisation reichlich ausfallende Ferrihydroxyd auch eine weitgehende Reinigung der Lauge vom Arsen und Antimon statt. Weil infolge der hohen Temperatur und der konzentrierten Lösung die Kieselsäure leicht koaguliert, läßt sie sich gut filtrieren. Wegen der hohen Konzentration der Lauge ist auch die Verwendung von Schlammeindickern überflüssig, daher ist auch kaum eine Abkühlung eingetreten, wenn die Lauge in den Reinigungsbottich gelangt, denn sie durchströmt nach der Neutralisation in schneller Folge nur ein mit Wärmeschutzmantel umkleidetes Burtfilter (Fig. 136).

Dieses Burtfilter besteht aus einem wagrechten, rotierenden Eisenzyylinder, dessen Mantel innen mit einer Kokosmatte ausgelegt ist, die mit Filtertuch bespannt ist. An einem Ende ist die Trommel mit einem Deckel versehen. Durch die Druckluft wird die Lauge bei langsamer Drehung durch das Filter gepreßt, fließt an der Kokosmatte entlang, tritt durch Bohrungen im Zylindermantel aus

und fällt in eine unter der Trommel stehende Wanne. An dem Austreten der Druckluft erkennt man das Ende der Filtration; darauf wird Washwasser in die Trommel geschickt und nach dessen Austritt noch eine Zeitlang Druckluft hindurchgeblasen. Nach Abstellen der Luft wird der Deckel schnell geöffnet, dadurch fällt der Filterkuchen infolge der plötzlichen Ausdehnung der im Filter vorhandenen Luft von der Filterfläche ab und kann leicht herausgezogen werden. Da sich in dem Kuchen keine Kanäle und Risse bilden, geht das Wasser gleichmäßig hindurch, so daß man mit wenig Washwasser auskommt. Wenn bis auf $\frac{1}{4}\%$ lösliches Zink im Laugenrückstand ausgewaschen wird, reicht das Washwasser gerade aus, um die während des ganzen Verfahrens durch Verdunsten usw. entstehenden Verluste zu ersetzen.

Zur Fällung der noch in der Lauge vorhandenen Verunreinigungen — Kupfer, Cadmium, Kobalt usw. — wird sie durch eine Trommel geschickt, die mit Zinkstücken gefüllt ist, und dann in einen Rührbottich, in den in einer Kugelmühle aus Elektrolytzink hergestellter Zinkstaub eingetragen wird. Durch die Siedehitze wird die Fällung des Kobalts sehr begünstigt.

Elektrolyse. Auf der nach Taintons Vorschlägen gebauten Hütte zu Kellogg in Idaho sind je 150 Bäder zu einem Stromkreise mit einer Gesamtspannung von 550 V vereinigt. Jede Zelle enthält 11 Anoden und 10 Kathoden. Unter jeder Bäderreihe befindet sich ein langer Sumpf, damit die Lauge sofort abgelassen werden kann, wenn der Strom unterbrochen ist. Die Anoden sind aus einer Bleilegierung gegossen, welche aus 99% Pb und 1% Ag besteht und wesentlich widerstandsfähiger ist als reines Blei. Infolgedessen wird ein nahezu bleifreies Elektrolytzink von außergewöhnlicher Reinheit mit 99,99% Zn gewonnen. Auch der Anodenschlamm enthält nur Spuren von Blei, so daß er ein verkaufsfähiges Mangandioxyd darstellt, das in einem besonderen Eindicker, den die Lauge nach dem Verlassen der Bäder durchströmt, abgeschieden wird. Die Anoden bestehen aus zwei parallelen, gelochten Blechen mit 25 mm Abstand. Die oberen Ränder der Löcher sind nach außen gebogen. Der emporperlende Sauerstoff sammelt sich daher in den so oben abgedeckten Zwischenräumen an, so daß die Bildung von Laugennebel vermindert wird.

Die Kathoden bestehen aus einer in einem Stücke gegossenen Aluminium-Siliciumlegierung, jede hat eine eintauchende Oberfläche von 0,75 qm. Um den richtigen Abstand zwischen Anoden und Kathoden zu gewährleisten, was bei den hohen Stromdichten sehr wichtig ist, werden die Kathoden in Holzrahmen geschoben, die mit den Bäderwandungen fest verbunden sind. Dadurch wird gleichzeitig die Bildung von Knospen an den Kathodenrändern und das Zusammenwachsen der beiderseitigen Überzüge vermieden. Ein Ohr der Kathoden wird in ausgesparte Schlitze der negativen Stromschiene eingeklemmt.

Die Lauge fließt jedem Bade aus einer gemeinsamen Verteilerleitung zu und durchströmt immer nur ein Bad. Der zufließende Elektrolyt enthält durch entsprechende Mischung von Endlauge mit neutraler Lösung etwa 70 g Zink und 210 g freie Säure im Liter und der aus den Bädern abfließende, etwa $23\frac{1}{3}$ g Zink und 280 g Säure. Von der Endlauge werden $\frac{3}{4}$ in den Hochbehälter gepumpt und auf diesem Wege in offenen Rinnen,

in denen Kühlrohre angebracht sind, auf 45°C abgekühlt¹⁾. Der vierte Teil der Elektrolysenendlauge wird dagegen in die Laugerei befördert und im Hochbehälter durch frische neutrale Lauge ersetzt, die etwa 210 g Zink im Liter enthält. Dadurch wird die Anfangszusammensetzung des Elektrolyten wieder hergestellt. Die Lauge hat also in den einzelnen Betrieben etwa folgende Zusammensetzung, die immer wieder angestrebt werden muß, wenn Abweichungen eintreten:

	Zn g/l Lauge	fr. H ₂ SO ₄ g/l Lauge
a) Anfangssäure	—	315
b) Neutrale Lauge	210	—
c) Endlauge der Elektrolyse	23 ¹ / ₃	280
d) Anfangselektrolyt (1 Vol. b + 3 Vol. a. c)	70	210

Außerdem werden dem Elektrolyten für jede Tonne ausgebrachten Zinks 1,5 kg Leim zugesetzt.

Bei einer Stromdichte von 1070 Amp./qm beträgt die Badspannung etwa 3,5 V. Da die Stromausbeute 90% beträgt, sind zur Erzeugung von 1 kg Elektrolytzink 3,5 kWstd. erforderlich. Das Kathodenzink, das eine sehr glatte Oberfläche und dichtes Gefüge besitzt, wird zweckmäßig in einem elektrischen Ofen umgeschmolzen, in dem sich gegenüber einem Flammofen mit 4 bis 5% Abbrand weniger als 1% Krätze bildet.

Das Verfahren nach Tainton besitzt also folgende Vorteile:

Die Zinkferrite werden von der Lauge gelöst, dadurch wird das Zinkausbringen wesentlich verbessert und der Röstbetrieb kann bei höherer Temperatur und schneller durchgeführt werden. Die Röstöfen setzen mehr durch, und die Überwachung ist leichter. Auch in der Laugerei und Elektrolyse kann infolge der höheren Laugenkonzentration mit den gleichen Apparaten mehr geleistet werden. Die Anlage- und Betriebskosten ermäßigen sich daher ganz bedeutend. Die Erze dürfen mehr Eisen und Kieselsäure enthalten, da diese weder beim Laugen noch beim Filtrieren der Lauge Schwierigkeiten verursachen. Durch die höhere Stromdichte und die daher erzielte größere Überspannung des Wasserstoffs wird eine bessere Stromausbeute erzielt. Trotz der höheren Stromdichte hält sich die Spannung infolge der besseren Leitfähigkeit des Elektrolyten durch den höheren Säuregehalt auf der gleichen Höhe. Die Energieausbeute ist daher wesentlich günstiger, die Stromkosten sind also geringer.

Vorzüge der Zinkelektrolyse gegenüber dem Destillationsverfahren:

Man kann komplexe Erze ohne Schwierigkeit und auch arme Erze noch mit Nutzen verarbeiten. Man gewinnt in einem Arbeitsgang ein sehr reines Zink mit einem Feingehalt bis zu 99,99% unabhängig vom Reinheitsgrade des

¹⁾ Damit sich die Rohre nicht mit Salzkrusten überziehen, werden sie in kurzen Zwischenräumen als Kathoden in den Bäderstromkreis geschaltet, so daß sie einen dünnen Zinküberzug erhalten. Dieser wird von der Säure der Lauge angegriffen, und der dabei entstehende Wasserstoff stößt etwa gebildete Krusten ab, so daß die Rohre nichts von ihrer Kühlwirkung einbüßen.

Erzes, während Raffinadzink nur 98 bis 99% Zn enthält. Das elektrolytische Verfahren erzielt eine weit höhere Zinkausbeute, kann selbst die feinsten Schlämme der Flotationsapparate verarbeiten und stellt nur geringe Anforderungen an die Schulung der Arbeiter.

Die Verarbeitung komplexer Erze.

Unter komplexen Zinkerzen versteht man bekanntlich solche, die außer Zn auch noch andere Metalle, in erster Linie Pb, daneben auch Edelmetalle und Cu in einer Menge enthalten, welche deren Gewinnung als lohnend erscheinen läßt; man kann auch sagen, daß deren Nichtgewinnung einen Verlust nicht nur für die Grube oder die Hütte, sondern auch für die Gesamtwirtschaft des betreffenden Landes bedeuten würde. Natürlich kann der Pb-Gehalt den an Zn übertreffen, und man spricht dann besser von komplexen Bleierzen; solche sind in früheren Zeiten in großen Mengen und ohne Rücksichtnahme auf eine Gewinnung des Zn-Inhaltes auf Blei verarbeitet worden, wodurch unermessliche Werte verschleudert wurden. Auch zinkhaltige Kupfererze kommen vor, und auch bei ihrer Verarbeitung wurde früher das Zn lediglich als sehr lästige Verunreinigung betrachtet und möglichst restlos in die absetzbare Schlacke getrieben; noch heute werden derartige von der Verarbeitung der Erze des Rammelsberges stammende zinkreiche Schlacken, die auch noch erhebliche Mengen an Cu enthalten, auf Zinkoxyd und Stein verarbeitet.

Ein großer Fortschritt war es, als es gelang, solche komplexen Erze, deren Menge die der reinen Erze auf der Erde bei weitem übertrifft, durch Aufbereitung weitgehend in ihre einzelnen Komponenten aufzuspalten; das Problem wurde durch die zunächst allein bekannte naßmechanische Aufbereitung nur unvollkommen, besser schon durch die zuerst auf die komplexen Broken Hill-Blei-Zinkerze angewendete Flotation gelöst. Doch widerstanden auch dann noch manche Erze erfolgreich allen Versuchen einer Trennung der einzelnen äußerst innig miteinander gemischten Mineralien. Und außerdem erhielt man so zwar ein an Zn stark angereichertes bleiarmses Zinkkonzentrat neben einem bleireichen, nur noch einige Prozente Zn enthaltenden Bleikonzentrat usw.; aber außer diesen Spitzenprodukten fiel noch eine große Menge an Mittelprodukten (engl. middlings), welche, wenn auch absolut geringe, so doch für den Grubenbesitzer immer noch schmerzlich hohe ungefähr gleiche Gehalte an Pb und Zn enthielten und vorläufig als unverkäuflich auf die Halde geworfen werden mußten. Die hüttenmännische Verarbeitung dieser meist sehr armen Aufbereitungsprodukte ist es, welche die Hüttenleute aller Länder seit langem intensiv beschäftigt hat und zu einer Unzahl von mehr oder weniger brauchbaren Vorschlägen und Patenten führte.

Seit es durch Einführung der selektiven Flotation in geradezu überraschender Weise gelungen ist, die meisten Komplexerze nahezu vollständig in ihre Komponenten, also in Gangart, Blende Bleiglanz, Kupferkies, ja sogar auch noch in Pyrit usw., zu trennen, hat das Problem der Verhüttung solcher Erze an Interesse stark abgenommen und beschränkt sich nur noch auf einige besonders widerspenstige Vorkommen, deren vollkommene Aufbereitung auch

heute noch nicht gelungen ist; hierher gehören neben einigen sulfidischen in erster Linie Oxyderze, da ja die Oxydverbindungen der meisten Metalle auch bei der Flotation das Bestreben haben, mit der Gangart zu gehen.

I. Die trockenen Methoden.

Sie kommen heute¹⁾ noch lediglich für solche Erze in Betracht, bei welchen die Menge an Begleitmetallen im Vergleich zu Zn gering ist, und sind in den früheren Abschnitten dieses Kapitels bereits ausführlich behandelt. Bei niedrigem Pb- und Cu-Gehalt ist der Muffelprozeß mit anschließender Verarbeitung der Räumaschen anwendbar, bei höheren Gehalten an diesen Metallen ist, wo die Stromkosten es gestatten, entschieden ein Verschmelzen im elektrischen Ofen vorzuziehen. Auch das Ashcroft-Lacell-Verfahren (s. S. 406) sei hier erwähnt. Natürlich können auch die von der Extraktion des Pb auf nassem Wege stammenden Laugerückstände, die ja das Zn in angereichertem Zustande enthalten, auf trockenem Wege verarbeitet werden.

II. Die nassen Methoden.

Sie bestehen entweder in der Herauslösung des Zn (und Cu), wobei ein an Pb (und Ag) angereicherter Rückstand verbleibt, der wie ein Bleierz weiter verarbeitet werden kann, wenn man nicht vorzieht, gleichzeitig oder anschließend auch das Pb in Lösung überzuführen; oder es wird nur Pb (und evtl. Ag) gelöst und der an Zn (und Cu) angereicherte Rückstand als Zinkerz behandelt. In den meisten Fällen, wenigstens soweit es sich um die Überführung des Zn in Lösung handelt, wird das Erz einer Vorbehandlung unterworfen, während eine Laugung des Roherzes kaum in Betracht kommt.

Als Lösungsmittel verwendet man außer Wasser Mineralsäuren (in erster Linie die billige verdünnte Schwefelsäure) und, vor allem wenn die Gangart säurelöslich ist, Ammoniak bzw. Ammonsalzlösungen. Das Ausfällen des Zn erfolgt aus schwefelsaurer Lösung prinzipiell elektrolytisch (s. S. 419 ff.), aus salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung als Hydroxyd oder basisches Salz, das leicht in ZnO übergeführt werden kann; dieses wird entweder zu Metall reduziert oder, falls rein genug, als Handelsoxyd verkauft. Daneben findet auch — je nach den Marktverhältnissen — Erzeugung von verkaufsfähigen Salzen (Zinkvitriol, Chlorzink) statt. Vor Fällung des Zn muß eine Laugenreinigung, d. h. Entfernung anderer gelöster Metalle und Verunreinigungen erfolgen: Cu ist elektrolytisch oder durch andere Metalle (vorwiegend Zn) abzuscheiden; gleichzeitig fallen Cd und Ag, das auch als AgCl gefällt werden kann. Fällung von Pb erfolgt prinzipiell durch H_2SO_4 als unlösliches $PbSO_4$. Fe scheidet sich (zusammen mit As) aus der oxydierten und durch ZnO oder eine andere Base neutralisierten Lösung als basisches Salz oder Hydroxyd aus (Näheres über Laugenreinigung s. oben, S. 410 ff.). Eine weitgehende Entfernung von As aus sehr As-reichen Erzen kann übrigens auch vor der weiteren Behandlung durch Abrösten bei sehr niedriger Temperatur, wodurch Bildung von nichtflüchtigem As_2O_5 vermieden wird, erreicht werden.

⁶⁾ Abgesehen von der Verarbeitung auf technisches Zinkoxyd, s. S. 444 ff.

Die Apparatur ist uns schon von den nassen Kupfer- und Edelmetallprozessen (s. Bd. I) her bekannt. Das Laugen findet wegen der durchweg notwendigen feinen Ausmahlung der Erze allgemein nach dem Prinzip der Rührlaugung statt.

A. DAS HERAUSLÖSEN DES BLEIES.

Es erfolgt nach einer der im Kapitel „Blei“ beschriebenen Methoden (siehe S. 160ff.): z. B. Verfahren von Holt-Dern-Christensen, Snyder-Christensen, der Amalgamated Zinc Co. usw. Diese brauchen daher hier nicht mehr näher auseinander gesetzt zu werden.

B. DAS HERAUSLÖSEN DES ZINKS.

1. Ohne Vorbehandlung.

a) Schwefelerze.

Verdünte Säuren kommen als Lösungsmittel nicht in Betracht, sondern nur konzentrierte, deren Wirkung zweckmäßig durch Erhitzen beschleunigt wird. Auch Brom ist als Lösungsmittel für ZnS vorgeschlagen worden. Die Verfahren arbeiten daher mit kostspieligem Material und sind teuer im Betrieb, werden deshalb wohl kaum angewendet.

Bei Verwendung heißer konz. H_2SO_4 gehen Zn, Cu und Ag in Lösung, Pb geht in unlösliches $PbSO_4$ über, kann aus dem Rückstand mit heißer konz. säurehaltiger Alkali- oder Erdalkalichloridlösung gelöst werden (Verf. von Christensen, Am. Pat. 1415796).

Setzt man der Säure von Anfang an eine konzentrierte Chloridlösung zu, so geht auch Pb als $PbCl_2$ in Lösung und kann durch Abkühlen als solches bzw. durch met. Zn als Metall abgeschieden werden (Verfahren von St. C. Smith, Am. Pat. 1565215).

In konz. heißer HCl lösen sich Zn und Cu, ferner, wenn auch schwerer, Pb; auch in diesem Falle kann man dessen Löslichkeit durch Zusatz eines Chlorides erhöhen unter gleichzeitiger Lösung des Ag (Verfahren der Chemical and Metallurgical Corp., Erf. St. C. Smith, Franz. Pat. 595416).

Mit Brom arbeitet die Dorr Co. (Erf. E. W. Hale & C. G. Fink, Am. Pat. 1554575); es wird in Wasser gelöst, dessen Lösungsvermögen für Br durch Zusatz eines Salzes erhöht wurde. Abscheidung des Zn erfolgt durch Elektrolyse unter gleichzeitiger Regenerierung des gelösten Br.

b) Oxyderze.

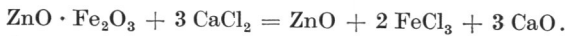
Laugungsverfahren werden nur nach Austreiben der CO_2 durch Kalzinieren angewendet, die Erze können daher in derselben Weise wie geröstete Schwefelerze behandelt werden (s. unten). Außerdem kommt für solche bleihaltigen Zinkerze in erster Linie Anreicherung des Pb- und Zn-Inhaltes in einem Rohoxyd, z. B. durch das Wälzverfahren (s. S. 459), und Trennung von den nichtflüchtigen Metallen in Betracht. Die Verarbeitung des Rohoxydes auf Zn und Pb kann auf trockenem Wege (s. S. 473) oder durch Laugung, am besten mit H_2SO_4 , erfolgen.

2. Die Laugung nach Vorbehandlung.

Die Vorbehandlung kann, soweit es sich um Schwefelerze handelt, in einem oxydierenden, sulfatisierenden oder chlorierenden Rösten oder in der direkten Behandlung mit Chlorgas bestehen. Oxyderze werden, soweit sie edlen Galmei

enthalten, gebrannt und dann wie totgeröstete Sulfiderze behandelt; soweit die Gangart säurelöslich ist, muß darauf besonders Rücksicht genommen werden.

Zu den Methoden der Vorbehandlung gehört auch die Überführung von Ferriten in lösliche Form. Eine solche kann z. B. erfolgen durch Mischen mit einem Reduktionsmittel und Erhitzen auf eine Temperatur unterhalb der der Reduktion von ZnO (Verfahren der Dwight & Lloyd Met. Co., Am. Pat. 1378822) oder durch reduzierende Gase; ob ihr das Röstgut oder die unlösliche Zn enthaltenden Langerückstände unterworfen werden, spielt dabei keine Rolle. Außer durch Reduktion kann das an Fe₂O₃ gebundene ZnO nach einem Vorschlag von Nathansohn & Leyser (D. R. P. 407638) auch dadurch frei und so der Laugung zugänglich gemacht werden, daß man das Gut bei mindestens 69° mit einer konz. CaCl₂- oder MgCl₂-Lösung behandelt, die über 200 g/l Cl₂ enthält; es findet offenbar folgende Reaktion statt:



a) Lösen des Zn als Sulfat.

Als Vorbehandlung kommt für Sulfiderze nur oxydierende oder sulfatisierende Röstung in Betracht, für Karbonaterze Kalzinieren. Lösungsmittel: verdünnte Schwefelsäure oder Ammonsulfat. Ausfällen aus der gereinigten Lösung durch Elektrolyse, seltener erfolgt Verarbeitung auf Oxyd oder Zinkvitriol, z. B. nach dem

Verfahren von MacKay (Engl. Pat. 262546): Die Hauptmenge des Cu wird aus der Lösung elektrolytisch niedergeschlagen, darauf wird eingedampft und ZnSO₄ zum Teil auskristallisiert, aus der Mutterlauge der Rest des Cu mittels Kreide oder Zinkstaub ausgefällt, worauf nochmals Eindampfen und Abscheiden von ZnSO₄ erfolgt; dieses kann als solches verkauft, oder wieder gelöst und elektrolysiert werden. Behandlung des Rückstandes mit einer salzsauren Chloridlösung: Pb + Ag gelöst, mit met. Fe gefällt. Au aus dem restlichen Rückstand nach gutem Auswaschen durch Cyanlaugung gewonnen.

Für die Verarbeitung von Zn-Cu-Erzen schlägt Greenawalt (Am. Pat. 1509947) vor, die durch Aufbereitung gewonnenen zinkhaltigen Cu-Konzentrate und die kupferhaltigen Zn-Konzentrate getrennt zu rösten, aus den ersteren Cu + Zn mittels H₂SO₄ auszulaugen und Cu elektrolytisch zu fällen; die an Zn und H₂SO₄ angereicherten Elektrolysenendlaugen werden zum Lösen der gerösteten Zn-Konzentrate verwendet, die Lösung durch H₂S entkupfert und auf Zn elektrolysiert.

Auf den Unterharzer Hütten (Herzog Julius-Hütte bei Goslar und Sophienhütte bei Langelsheim) werden zinkreiche Bleierze des Rammelsberges schon seit langem auf Zinkvitriol für die Lithoponefabrikation verarbeitet (Beschreibung des Verfahrens nach Schnabel, Sp. Hk. Bd. II. S. 312).

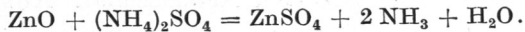
Ausgangsmaterial mit 18 bis 19,5 % Zn, 10 bis 14 % Pb, 0,45 bis 0,85 % Cu, 110 bis 150 g/t Ag, 16 bis 18 % S, 44 bis 47 % Erden (in der Hauptsache BaSO₄). Röstung erfolgt dreimal hintereinander in Haufen von 500 und 2000 t Inhalt, Röstdauer 6 bis 7 Monate (1. Röstung), 6 bis 8 Wochen (2. Röstung) und 4 bis 6 Wochen (3. Röstung); der sulfatreiche kleinstückige Teil des Röstgutes wird jedesmal ausgehalten und der Laugung direkt zugeführt.

Diese besteht in einer mehrmaligen Behandlung mit heißem Wasser, dessen Wirkung zum Lösen von basischen Sulfaten und ZnO nach Bedarf durch H_2SO_4 unterstützt wird, in horizontalen Trommeln; die Laugen werden vereinigt, nach längerem Erhitzen (zur Überführung des Fe in basisches Sulfat) geklärt und eingedampft; der Zinkvitriol scheidet sich dann beim Abkühlen aus. In ähnlicher Weise erfolgt die Verarbeitung des 30 bis 32% Zn enthaltenden Flugstaubes von der Schachtofenarbeit.

Die Lauerückstände werden zusammen mit dem (ungenügend sulfatisierten, da im Innern der Haufen zu stark erhitzten) grobstückigen Röstgut in Schachtofen auf Werkblei und eine Schlacke mit ca. 20% Zn verschmolzen, welche in Oker nach einem von Pape ausgearbeiteten Verfahren (s. S. 449) weiter auf ZnO verarbeitet wird.

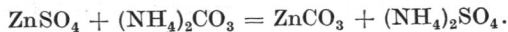
Ein kürzlich auf Grund eingehender Laboratoriumsversuche gemachter Vorschlag (Ph. Babel, Diss. Freiberg i. S., 1927) zur Verbesserung dieses Verfahrens besteht im Glühen des totgerösteten, mit H_2SO_4 getränkten Gutes in einem Muffelofen bei 740° , der Dissoziationstemperatur des $Fe_2(SO_4)_3$. Man erzielt so praktisch vollständige Sulfatisierung des Zn; beim Laugen mit Wasser geht außer Zn nur wenig Fe und Cu, kein Pb in Lösung¹⁾.

Die neuerdings vor allem zur Trennung von ZnO und PbO im Rohoxyd vorgeschlagene Behandlung mit wässriger 20proz. -Ammonsulfatlösung in der Wärme (82°) fußt auf der Reaktion



Pb bleibt als unlösliches Sulfat im Rückstand.

Waring bringt durch Abkühlen der so gewonnenen heißen Lösung $ZnSO_4$ zur Abscheidung und behandelt das feste Salz mit $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung, wobei das Lösungsmittel regeneriert wird:



Laury sättigt die ammoniakalische Zinksulfatlösung bei 4° und unter 1,4 at Druck mit CO_2 :



b) Lösen des Zn als Chlorid.

Vorbehandlung durch oxydierende, sulfatisierende oder chlorierende Röstung oder mit Chlorgas; Laugen mit Wasser und verdünnter Salzsäure, will man außer Zn und Cu auch Pb und Ag lösen, unter Zusatz von $CaCl_2$ oder NaCl. Ein elektrolytisches Ausfällen des Zn aus Chloridlösung ist wegen des an der Anode auftretenden Chlorgases wenig zweckmäßig; die Lösungen werden daher in weitaus den meisten Fällen nach erfolgter Reinigung auf $ZnCl_2$ oder ZnO verarbeitet; wegen der Gewinnung von ZnO aus solchen Laugen sowie aus den Endlaugen von der Verarbeitung chlorierend gerösteter Kiesabbrände s. unten S. 475.

Chlorierende Röstung wird heute fast nur noch auf Kiesabbrände angewendet, welche Zn oder Cu oder beides enthalten (z. B. die Abbrände der Meggener Kiese der Gewerkschaft Sachtleben mit 40 bis 42% Fe, 7 bis 9% Zn, ca. 5% S, 12 bis 15% Unlösliches). Technik und theoretische Grundlagen der chlorierenden Röstung Cu-haltiger Kiesabbrände sind bereits in Bd. I, S. 359ff., ausführlich behandelt.

¹⁾ Ein ähnliches Verfahren wurde schon vor vielen Jahren auf den Anhaltischen Blei- und Silberwerken mit gutem Erfolg ausgeführt.

Über das Verhalten des ZnS bei der chlorierenden Röstung ist bis jetzt nur so viel bekannt, daß eine direkte Chlorierung offenbar nicht stattfindet, vielmehr ist die Anwesenheit anderer Schwermetalle (in erster Linie Fe) erforderlich, deren Chloride als Chlorüberträger wirken; ferner scheint der Überführung in das Chlorid eine solche in ZnO oder ZnSO₄ vorangehen zu müssen, weshalb die erforderliche Temperatur (600 bis 800°) höher als die für Cu-haltiges Material benötigte ist¹⁾. Vielleicht ist darauf auch der Umstand zurückzuführen, daß man bedeutend mehr Chlorierungsmittel (18 bis 22 % NaCl vom Gewicht der Abbrände) braucht als dort, weil ein Teil davon sowie des intermediär gebildeten FeCl₃ verdampft und abtransportiert wird, bevor es wirken kann; auf denselben Grund mag die Tatsache zurückzuführen sein, daß zur Erzielung eines für den Eisenhochofen genügend entzinkten Laugerrückstandes (purple ore) eine Wiederholung des Prozesses meist notwendig ist (vielleicht läßt sich durch Führung der Gase in Richtung des Erzstromes im Röstofen eine Verbesserung der Ausbeute mit geringerem NaCl-Zusatz erreichen.)

Von einem besonderen Zusatz eines Schwefelträgers (Pyrit) kann infolge des im allgemeinen geringeren Abröstungsgrades Zn-haltiger Kiese meist abgesehen werden.

Bei Behandlung des Röstgutes mit wenig Wasser geht zuerst ZnCl₂ mit wenig CuSO₄ in Lösung (Umsetzung von ZnSO₄ mit CuCl₂ ?) und man kann durch nochmaliges Laugen die Hauptmenge des Cu als CuSO₄ gewinnen (Verf. der Metallbank).

Nach dem (inzwischen wieder aufgegebenen) Verfahren von Höpfner wurde das mit 20 % Kochsalz geröstete Erz noch heiß mit Endlaugen der Elektrolyse behandelt, Na₂SO₄ durch Ausfrieren abgeschieden, Fe, Mn, Ni, Co und noch vorhandenes SO₃ durch Chlorkalk und Marmor bei 40 bis 50° gefällt (s. auch Reinigung von Ni-Laugen S. 562 ff.), aus dem Filtrat Cd, Pb, Cu, As und Tl durch Zinkstaub in Rührbottichen niedergeschlagen. Ausfällung des Zn aus der durch 0,1 Proz. HCl schwach angesäuerten, etwa 10 % Zn enthaltenden Lauge durch Elektrolyse zwischen Kohleanoden und rotierenden Zinkscheiben als Kathoden. Ableitung des frei werdenden Cl₂ aus dem durch Diaphragma vom Kathodenraum getrennten Anodenraum in mit gelöschtem Kalk beschickte Kammern zur Erzeugung von Chlorkalk.

Stromdichte: 140 Amp./qm; Spannung: 3,3 bis 3,8 V; Stromausbeute: 95 bis 97 %. Elektrolytzink (nach dem Umschmelzen): 99,97 bis 99,98 % Zn.

Das Verfahren wurde wegen der Unmöglichkeit, haltbare und dauernd betriebsfähige Diaphragmen herzustellen, und wegen des beschränkten Marktes von Chlorkalk wieder abgeschafft.

Recht aussichtsreich erscheint die Vorbereitung von Roherz mit Chlorgas bei 500 bis 600°, die bereits oben bei Erwähnung des Ashcroft-Lacell-Verfahrens (s. S. 406) angeführt wurde, für die Laugung. Außer den dabei entstehenden Chloriden des Zn lassen sich die des Cu, Au (als AuCl₃), Bi, Cd und Fe mit kaltem Wasser ausziehen und diese Metalle in Anwesenheit von Cl₂ durch ZnO ausfällen. PbCl₂ wird in heißem Wasser mit CaCl₂- oder NaCl-Zusatz gelöst und nach dem Eindampfen das trockene ZnCl₂ im Schmelzfluß mit Kohleanoden und einem geschmolzenen Metallbad als Kathode elektrolysiert. Die Lösung von Ag (als AgCl) und des restlichen Au (als AuCl) erfolgt dann durch Behandlung des Rückstandes

¹⁾ Auf der Unangreifbarkeit von ZnS bei niedrigen Temperaturen (400 bis 500°) im Gegensatz zu anderen Sulfiden (z. B. PbS) beruhen die Vorschläge von Christensen und anderen zur Trennung von Pb und Zn (s. S. 161).

mit Na-Thiosulfat. As und Sb verdampfen schon bei der Chlorierung als Chloride, S zum Teil als solcher oder ebenfalls in Chloridform.

Die Wirkung des Cl_2 auf ZnS wird durch einen geringen Zusatz von Br stark beschleunigt unter intermediärer Bildung von ZnBr_2 , das sich mit Cl_2 unter Wiederfreiwerden von Br zu ZnCl_2 umsetzt.

Zur Chlorierung von Röstgut wird Chlorgas nur selten angewendet, eher ist es geeignet, wenn Zn ganz oder zum Teil als Silikat vorliegt; quantitative Überführung des Zn in ZnCl_2 findet erst bei höheren Temperaturen (500 bis 750°) und mit einem Überschuß von Chlorgas statt. Gleichzeitige Chlorierung von Fe_2O_3 und Al_2O_3 kann durch Anwesenheit von Wasserdampf stark herabgesetzt werden, ohne die von Zn zu stören. Von dem gleichzeitig erzeugten PbCl_2 dürfte bei Anwendung der höheren Temperaturen allerdings ein Teil bereits verflüchtigt werden. Man trennt beide Chloride im Gut durch Lösen des ZnCl_2 in Wasser, PbCl_2 und AgCl von der Gangart in bekannter Weise durch Behandeln mit einer konz. Alkali- oder Erdalkalilösung.

Nach dem Verfahren von Clerc & Nihoul (Franz. Pat. 571198) wird das Röstgut mit verd. HCl behandelt, aus der Lösung Fe, Al und Ca durch Behandeln mit frischem Karbonaterz ausgefällt, Pb durch H_2SO_4 , Cu durch met. Zn, dieses durch MgO oder MgCO_3 als Hydroxyd oder als basisches Karbonat, die beide auf ZnO weiter verarbeitet werden. Regenerierung von MgO und HCl aus der Endlaugé; diese wird eingeengt, mit MgO neutralisiert, zur Trockne gedampft und gegläht. Gewinnung der Edelmetalle aus den in HCl unlöslichen Rückständen durch Cyanlaugung.

c) Die Ammoniaklaugung (Gordon-Prozeß).

Als Lösungsmittel für ZnO dient eine Ammonkarbonat enthaltende Ammoniaklösung; eine solche mit 1,2 bis 1,4 kg NH_3 und 1,1 bis 1,3 kg CO_2 in 10 l Flüssigkeit besitzt ein maximales Lösungsvermögen.

Das Verfahren eignet sich in erster Linie für Erze mit säurelöslicher Gangart; edler Galmei ist vorher zu kalzinieren, Blende oxydierend zu rösten, Ferrit zu reduzieren; doch darf die Reduktion nicht zu weit getrieben werden, da sonst auch Fe in Lösung geht. Zinksilikate sind kaum löslich, daher ist ihre Bildung bei der Röstung zu vermeiden (auch die bei Anwesenheit von Pb bereits bei 650° erfolgende Bildung eines Pb-Zn-Silikates). Sulfatgehalt des Röstgutes ist schädlich wegen Verlustes von CO_2 und Bildung von Ammonsulfat beim Laugen, aus dem NH_3 nicht ohne weiteres regenerierbar ist; es muß daher vorher durch Kochen mit CaO zerlegt werden. CO_2 -Verluste entstehen auch durch Bildung von PbCO_3 aus PbSO_4 (nicht aus PbO).

Von den Begleitmetallen werden Pb und die Edelmetalle nicht, Fe, Mn und As nur in geringem Maße, Cu und Cd in größerer Menge gelöst. Reinigung der Laugen von Cu, Cd und As (zum Teil durch Rühren mit Zn-Abfällen (Vorsicht! AsH_3 -Entwicklung!)), die als metallischer Schlamm ausfallen.

Ausfällen des Zn durch Erhitzen der Lösung, wobei NH_3 und CO_2 entweichen und aufgefangen, so regeneriert werden können (s. S. 277).

Praktische Ausführung: Laugen in geschlossenen Eisengefäßen mit Gußeisenrührern; Filtrieren der Trübe, Auswaschen in der Filterpresse mit schwacher NH_3 -Lösung, Trocknen und Entfernen von überschüssigem NH_3 .