

der analogen Zusammensetzung der Ablauge von Stroh mit derjenigen von Holz sind wohl alle Methoden der Vernichtung oder Verwertung der Holzzelluloseablaue ohne weiteres auch auf die Strohablaue zu übertragen. Von den vielen Verfahren, die bekannt geworden sind, haben sich nur dasjenige von Dorenfeldt und dasjenige von Frank bewährt. Die Methode von Dorenfeldt, die eingedickte Lauge zu verbrennen, zugrunde legend, wurde die Strohablaue auf ihren Heizwert hin untersucht.

Die Rohablaue hinterläßt beim Verdampfen einen Trockenrückstand von 13%, welcher 12% Asche gibt. Der Trockenrückstand im Hempeischen Kalorimeter verbrannt, ergab einen Heizwert von rund 2700 Kalorien. Eine rohe Berechnung ergibt, daß zwar kein Gewinn erzielt wird, die Vernichtung aber mit wenig Kosten verknüpft ist.

Auf 100 kg Zellstoff erhält man rund 1000 kg Lauge mit 130 kg Trockensubstanz; es sind also 870 kg Wasser zu verdampfen.

Nimmt man die Temperatur der ausfließenden Lauge mit 50° an, so hat man 516 000 Kal. aufzubringen. Erhalten werden 351 000 Kal., so daß noch 165 000 Kal. nötig sind. Den Ausnutzungskoeffizient bei offener Verdampfung einer Steinkohle mit 5000 Kal. zu 0,6 berechnet, ergibt einen Gewinn von 3000 effektiven Kalorien.

Das Kilogramm Steinkohle kostet 1 Pf., mithin die erforderlichen 165 000 Kal. 55 Pf., ein Betrag, der für 100 kg Zellstoff nicht erheblich ist.

Die Übertragung des Verfahrens von Frank, die Entfernung der für die Fischenschädlichen Bestandteile aus der Lauge, durch Zusatz von Kalk, Einblasen von Luft und Fällung durch Kohlensäure ist ohne weiteres zu bewerkstelligen und fraglos von gleich erfolgreicher Wirkung. Auch das neuere Verfahren, von Frank und Lehmann, die große Menge organischer Substanz der Ablauge in geeigneter Weise auf Futtermittel zu verarbeiten, würde sich bei der Strohlaue in gleicher Weise anwenden lassen.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, kann das Natronverfahren nur bei den besten Einrichtungen die Konkurrenz mit dem Sulfitverfahren aushalten. Sein Hauptvorteil liegt in der kürzeren Dauer des Aufschlusses; die Produktion wird also bei gleich großen Anlagen eine größere sein.

Erwägt man nun, daß

1. der Aufschluß mittels Flußsäure bei der geringen Menge der zu verwendenden

Säure keine erheblichen Kosten verursacht;

2. durch diese Manipulation ein Aufenthalt in der Fabrikation nicht stattfindet — die Auslaugung vollzieht sich in kürzerer Zeit, als die Kochung —, ein kontinuierlicher Betrieb also gesichert ist;

3. die Unschädlichmachung der Flußsäureablaue keine Schwierigkeiten bietet;

4. Neueinrichtungen kostspieliger Apparate nicht nötig sind — zum Auslaugen des Strohes mit Flußsäure genügen einige Holzbottiche;

5. die Kochzeit eine viel kürzere ist, wie beim Holz, und keine längere Zeit als beim Stroh mittels Natronlauge in Anspruch nimmt;

6. die Ausbeute eine gleiche wie beim Natronverfahren;

7. die erhaltene Faser von tadelloser Beschaffenheit ist;

8. die Unannehmlichkeiten fortfallen, welche durch die unangenehmen Gerüche beim Natronverfahren hervorgerufen werden, so ist wohl anzunehmen, daß man auch Strohzellstoff vorteilhaft nach dem Sulfitverfahren herzustellen vermag.

## Die Metallurgie des Zinks in den Vereinigten Staaten von Amerika.

Nach A. J. DIESCHER.

(Proc. Eng. Soc. of Western Pa., 1904, nach Min. Magazine 10, IV, 306.)

Der Verf. bespricht die gegenwärtig in den Verein. Staaten gebrauchten Öfen und Verfahren. Die Zinkerze kommen hauptsächlich aus folgenden 3 Distrikten: 1. dem Joplindistrikt, welcher den südöstlichen Teil von Missouri, den südöstlichen Teil von Kansas und einen Teil von Arkansas einschließt; 2. dem östlichen Distrikt, zu welchem Teile von Pennsylvania und Neu-Jersey gehören; und 3. dem westlichen Distrikt, welcher Colorado und andere westliche Staaten, sowie Britisch-Columbia umfaßt. Zinkerze werden außerdem auch in Illinois, Kentucky, Virginia und anderen Staaten in geringerem Umfange gefördert.

Die Joplinerze sind die besten, reich an Zink und arm an Verunreinigungen. Die westlichen Erze enthalten Eisen bis zu 20%, Blei von 8—10% und 20 Unzen Silber in 1 t.

Bei der Behandlung der letzteren kommen 3 Methoden zur Anwendung. Die Neu-Jersey Zinc Co. scheidet einen großen Teil des Eisens auf magnetischem Wege aus. Die Cherokee Lanyon Co. schützt die Innenwände der Retorten durch Bekleidung mit basischem Material, sie hat angeblich Erze bis zu 19% Eisengehalt verarbeitet. Die Lanyon Co. reguliert die Temperatur der Reduktionsöfen entsprechend der Natur der Erze. Eine Verbindung aller 3 Methoden würde nach dem Verf. das beste Resultat ergeben.

Die Neu-Jersey-Erze werden durch magne-

tische Separation konzentriert, und die Tailings werden auf Zink oder Zinkoxyd verarbeitet.

Die Erze sind größtenteils Sulfide, daneben werden auch Carbonate und Silikate verarbeitet. Die von den Schmelzereien angekauften Erze oder richtiger Concentrates enthalten 58—60% Zink. Abzüge vom Preise werden für „moisture“, sowie Blei über 2% und Eisen über 1% des Gewichts gemacht.

Unter „Spelter“ versteht man das Zink des Handels, während „Zink“ das durch Raffinieren des ersten erhaltenen reine Metall darstellt.

Die Erze werden zunächst klassifiziert, nicht nur nach ihrem Zinkgehalt, sondern auch nach demjenigen von Eisen, Blei und anderen chemischen Bestandteilen. Einige Werke führen 10 Klassen.

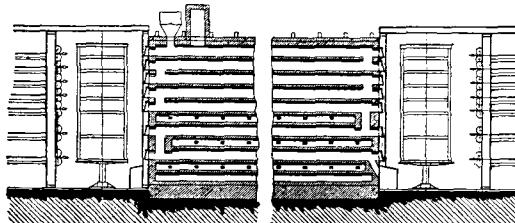


Abb. 1. Durchschnitt eines Muffelofens.

Erze von sehr hohem Zinkgehalt sind nicht die rentabelsten wegen des größeren prozentualen Zinkverlusts beim Verschmelzen. Jede Klasse Erz erfordert ihre besondere Behandlung. Für alles Metall, welches über 35% des Erzgehalts ausgebracht wird, erhalten die Arbeiter gewöhnlich eine Prämie.

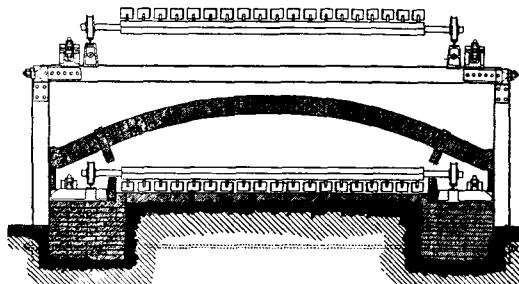


Abb. 2. Der Brown-Ofen.

Die Erze werden getrocknet und zu 6—7 Maschenfeinheit (auf den laufenden Zoll) verbrochen. Feiner verbrochene Erze neigen zu Kuchenbildung im Ofen.

Der Staubverlust beim Rösten stellt sich für alles verarbeitete Erz auf 1%.

Die Temperatur beim Rösten richtet sich nach der Beschaffenheit des Röstgutes. Die Beschickungsmenge schwankt zwischen 12—30 Pf auf einen Quadratfuß Herdfläche. Das Gut bleibt 18 Stunden im Ofen. Die Lanyon Works benutzen Öfen mit Herden von 14 Fuß Breite und 150 Fuß Länge. Die Temperatur beträgt 900° F. am vorderen Ende, 1800° 100 Fuß weit im Inneren und 1200° am Abstichende. Erze von 20% Schwefelgehalt werden, wenn notwendig, bis auf  $\frac{1}{4}\%$  abgebrannt, einige Werke brennen nur bis auf  $\frac{1}{2}$

oder 1% ab. Bleigehalt verursacht Störungen durch Saubildung am Herde, im Flamm-, wie im Muffelofen.

Die zum Rösten der Blende benutzten Muffelkilns haben Heizräume und Röstkammern übereinander. Ihre Herstellung ist kostspielig, indessen notwendig für die Erzeugung von Schwefelsäure. Die den Rösterherden zugeführte Luft wird vorher erhitzt, ihre Menge ist sorgfältig zu regulieren. Heiz- und Rösterherde sind voneinander getrennt.

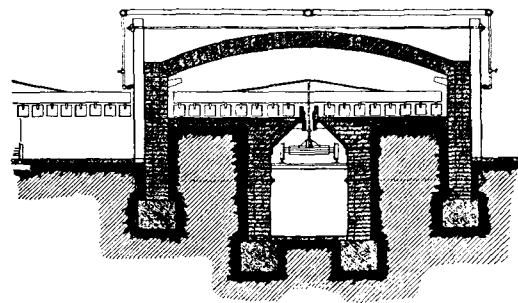


Abb. 3. Der Ropp-Ofen.

Das Umrühren geschieht mit der Hand oder auf maschinellem Wege. Das auf der nebenstehenden Abbildung 1 zu beiden Seiten der Herde erkenn-

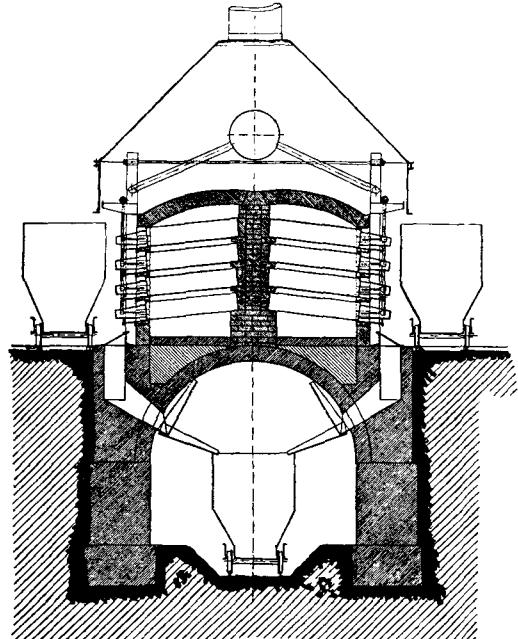


Abb. 5. Querschnitt eines modernen Reduktionsofens mit Naturgasfeuerung.

bare Rührwerk lässt sich durch Hand oder maschinelle Kraft bewegen. Die Beschickung erfolgt von oben durch den Fülltrichter. Nur die drei unteren Herde werden erhitzt.

Für gewöhnliches Rösten dienen lange mit der Hand bediente Flammöfen oder Öfen mit maschinellem Rührwerk. Einzelne sind 14 Fuß breit und 150 Fuß lang, wie die Brown- und Roppöfen. In dem Brownofen ruht das Rührwerk auf Rädern, welche auf einem Geleise zu beiden Seiten des Ofens laufen (siehe Abbildung 2). In dem Ropp-

ofen wird das Rührwerk von einem Träger gehalten, welcher auf einem mitten unter den Herden laufenden Truck ruht (siehe Abbildung 3).

Bei dem Herrichten der Charge bemüht man sich, den Gehalt von Zink und den anderen Bestandteilen, Tag für Tag so gleichförmig als möglich zu machen, um die Operationen nicht mehr als notwendig abändern zu müssen. Zu Reduktionszwecken wurden Kohle, Koks und Kohle oder Koks allein verwendet. Sie werden zu  $\frac{1}{2}$  zolliger Korngroße zerkleinert.

Abbildung 4 stellt einen modernen Reduktionsofen mit Naturgasfeuerung dar. Er enthält vier Batterien von je 40 Retorten oder 320 Retorten in einem Block. Dies wird als das rentabelste System für Naturgasfeuerung bezeichnet; 640 Retorten in einem Block, wie früher üblich, ließen sich schwer regulieren. Öfen mit Producergasfeuerung besitzen bis zu 840 Retorten in 1 Block.

Die Temperatur bei Beginn der Beschickung beträgt  $1400^{\circ}\text{F}$ . und wird bis auf ungefähr  $2300^{\circ}\text{F}$ . erhöht.

Das Metall wird in 3 Zwischenräumen abgestochen, unter Erhöhung der Temperatur. Der erste Abstich wird zum großen Teil zur Messingfabrikation verwendet, der zweite und dritte zum Galvanisieren. Beim ersten Abstich werden 50%, beim zweiten 33% und beim dritten 17% abgestochen. Ein Ausbringen von 87% wird als gut angesehen. Verluste werden durch Abgase vor dem Kondensator und Entweichen durch die Retorten verursacht. Die Rückstände enthalten 10% ihres Gewichts an Zink. Etwa vorhandenes Cadmium wird größtenteils mit dem ersten Abstich ausgetragen, der letzte Abstich enthält das meiste Eisen und Blei. Aus einer Retorte werden täglich 25 Pfund Zink produziert.

In Öfen von 320 Retorten gehen täglich 8 Retorten verloren. Für 640 Retorten wurden täglich ungefähr 50 Kondensatoren benutzt.

Das Reinigen der Retorten von den Rückständen geschieht entweder durch Wasserstrahlen, während die Retorten noch heiß sind, oder mittels langer eiserner Kratzen.

Die Retorten haben einen äußeren Durchmesser von  $11\frac{1}{2}$  Zoll, einen inneren von  $8\frac{1}{2}$  Zoll und eine Länge von 48—52 Zoll. Während der ersten Woche ihres Gebrauchs absorbieren sie ungefähr 36 Pfund Zink. Die größte Schmelzerei in den vereinigten Staaten besitzt 10 000 Retorten, eine andere 9000.

Aus 1 t Erz von 60% Zink lässt sich 1 t 60%iger Schwefelsäure erzeugen. Gegenwärtig werden täglich 400 t Spelter produziert, die Säureproduktion beträgt weniger als 200 t Säure von 60°, während die verarbeiteten Erze genügend Schwefel enthalten, um 800 t Säure herzustellen. Auf 1 Pfund verbrannten Schwefels rechnet man in den heutigen Werken ungefähr 15 Kubikfuß Kammerraum.

Bei der Verwendung von Producergas zum Rösten des Erzes kommt 1 Pfund Kohle auf 1 Pfund Erz. Das ganze Röst- und Reduktionsverfahren erfordert 5—6 t Kohle für die Produktion von 1 t Spelter. Ferner sind dazu ungefähr 2 t Erz erforderlich. In einigen Werken werden gleiche Ge-

wichte Kohle und Erz vermischt. Anthrazitkohle, sowie „tote“ Kohle werden benutzt.

Die Illinois - Werke und Matthiessen & Hegeler Zinc Works sind zwar von den Erzlagern entfernt und verwenden Producergas, rentieren sich aber besser, da sie in der Nähe der Absatzmärkte sind. Der Verf. hält es für praktischer, Erz nach Pittsburg zu senden und dort auf Spelter und Schwefelsäure zu verarbeiten, da dort täglich 200 t Spelter und 250—300 t Säure konsumiert werden. Letztere kostet in Pittsburg 13—14 Doll. für 1 t, in Kansas nur 7—8 Doll.

Ein Muffelofen röstet täglich 50 t Erz, wobei sich die Arbeitslöhne auf 50 Cents für 1 t stellen. In den langen Herdfönen, die täglich 20 t rösten, werden an Lohn nur 10 Cents für 1 t bezahlt. Hierbei ist die Zu- und Abfuhr des Erzes unberücksichtigt.

Die Kosten für die Errichtung einer Anlage, in welcher täglich 32 t Spelter und 60 t Schwefelsäure erzeugt werden, werden für Pittsburg auf 400 000—425 000 Doll. angegeben, das erforderliche Betriebskapital auf 150 000 Doll. und die Arbeiterzahl auf 200.

### Zur Titration der Phosphorsäure.

Von Dr. O. J. Hlavnička-Kasnau b. Pilsen.  
(Eingeg. d. 23.3. 1905.)

In seinem Aufsatze „Phosphorsäurebestimmung“ erwähnt Herr Dr. Raschig nur die Versuche von A. Hebebrand (Z. anal. Chem. 37, 217; 1898)); in dieser Form hat sich allerdings die alkalimetrische  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bestimmung nicht eingeführt, wie es eben auch Böttcher in Lunges Untersuchungsmethoden erwähnt.

Aber schon im Jahre 1897 hat Dr. Fr. Hungenhagen in der Chem.-Ztg., 25, 445, eine recht einfache und praktische  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bestimmung, alkalimetrisch, beschrieben, die sich bei uns sehr gut bewährt hat.

Die Ausführung der Bestimmung bei uns ist die folgende: Der in üblicher Weise nach der Citratmethode gefällte Niederschlag von  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  wird auf einem gehärteten Filter — offene Filter Nr. 574, Durchmesser 9 cm, Schleicher & Schüll, Düren — abgesaugt, mit  $2\frac{1}{2}\%$ igem  $\text{NH}_3$  und dann Alkohol, bis zum Vertreiben des  $\text{NH}_3$ , gewaschen; von der ammoniakalischen Flüssigkeit und von Alkohol braucht man ca. je 40 ccm.

Der Niederschlag wird in eine Porzellanschale mit kaltem Wasser abgespritzt — Gesamtvolumen ca. 200 ccm — und auf Zusatz von 5 Tropfen Methylorangelösung 1 : 1000 mit kleinem Überschuss  $3/10\text{-n}$ . Salzsäure versetzt, dann wird mit  $3/10\text{-n}$ .  $\text{NaOH}$  zurücktitriert.

$$1 \text{ ccm } 3/10\text{-n} = 0,01065 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 0,0060 \text{ MgO.}$$

Zur Füllung wird so viel Substanz verwendet, als etwa 0,15—0,2 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  entspricht, d. i. 1,000 g bei Superphosphat und 0,5 g bei Rohphosphorit; und ist eine Phosphorsäurebestimmung in einem Superphosphat, einschl. Einwage, Lösen, Fällen und Titrieren in 2—2½ Stunden fertig.

Bei den seinerzeit bei uns ausgeführten Vergleichsanalysen hat sich dasselbe gezeigt, wie bei