

den, welche den Einfluß der oben besprochenen Fehlerquellen auf die Genauigkeit der Analysenresultate dartun.

In einer ersten Versuchsreihe wurden 10 ccm einer Kalkstickstofflösung, die nach der obigen Vergleichsanalyse 0,0796 g Cyanamid enthielten, in folgender Weise titrimetrisch bestimmt. Die 10 ccm wurden im 500 ccm-Meßkolben zu 300 ccm Wasser gesetzt, welches mit 1 ccm 2-n. HNO₃ angesäuert war, dann wurden die in der ersten Spalte der nachfolgenden Tabelle 1 enthaltenen Ammoniakmengen und schließlich 50 ccm 1/10-n. AgNO₃-Lösung zugesetzt. Nach dem Auffüllen und Abfiltrieren wurde dann das überschüssige Silber in 250 ccm Filtrat zurücktitriert. Am Schluß der Tabelle sind die nach den modifizierten Methoden von Kappensche und von Caro gewonnenen Werte nochmals zum Vergleich eingetragen.

Tabelle 1.

| Ammoniak zugesetzt | ccm 1/10-n. AgNO ₃ verbraucht | g CNNH ₂ gefunden |
|---------------------------------|--|------------------------------|
| 6 ccm 2%iges | 37,10 | 0,0781 |
| 7,5 „ „ | 36,63 | 0,0771 |
| 10 „ „ | 36,44 | 0,0767 |
| 15 „ „ | 35,91 | 0,0756 |
| 25 „ „ | 35,82 | 0,0754 |
| 50 „ „ | 35,20 | 0,0741 |
| 100 „ „ | 34,73 | 0,0731 |
| 50 „ 25%iges | 29,31 | 0,0617 |
| Modifizierte Kappensche Methode | 37,81 | 0,0796 |
| Modifizierte Carosche Methode | { 0,0794 0,0796 | |

Aus der Versuchsreihe der Tabelle 1 kann man zunächst entnehmen, daß man, wenn man das Ammoniak der Cyanamidlösung vor dem Silberzusatz zufügt, niedrigere Werte erhält, als wenn man umgekehrt verfährt. Ferner zeigen die Versuche, daß die dabei auftretenden Fehler erheblich werden mit steigenden Ammoniakmengen. Doch geht aus der Versuchsreihe nicht hervor, inwieweit der durch Steigerung der Ammoniakmenge verursachte Fehler auf der polymerisierenden Wirkung desselben beruht, und inwieweit dieser durch Auflösung des Silberniederschlags durch das Ammoniak verursacht wird. In welchem Maße nun die lösende Wirkung des Ammoniaks Fehler verursachen kann, wird durch die Versuchsreihe der Tabelle 2 dargetan. In dieser wurden wiederum jedesmal 10 ccm einer Cyanamidlösung in 300 ccm mit 1 ccm 2-n. HNO₃ angesäuertes Wasser gebracht, hier wurden jedoch die 50 ccm 1/10-n. AgNO₃ zugesetzt, bevor das Ammoniak zugefügt wurde. Sodann wurden die in der zweiten Spalte der Tabelle 2 enthaltenen Ammoniakmengen zugefügt, auf 500 ccm aufgefüllt und die verbrauchte Menge Silberlösung durch Titration mit 1/10-n. Rhodanlösung in 250 ccm Filtrat bestimmt. In einigen, in der Tabelle an letzter Stelle stehenden Versuchen wurden außerdem die in der ersten Spalte der Tabelle aufgeföhrten Mengen Ammoniumnitratlösung vor dem Ammoniakzusatz zugefügt.

Tabelle 2.

| ccm 4-n. NH ₄ NO ₃ zugesetzt | Ammoniak zugesetzt | ccm 1/10-n. AgNO ₃ verbraucht | g CNNH ₂ gefunden |
|--|--------------------|--|------------------------------|
| — | 5 ccm 2-n. | 40,76 | 0,0858 |
| — | 7 „ „ | 40,40 | 0,0850 |
| — | 8 „ „ | 40,00 | 0,0842 |
| — | 10 „ „ | 39,96 | 0,0841 |
| — | 20 „ „ | 39,24 | 0,0826 |
| — | 40 „ „ | 39,00 | 0,0821 |
| — | 60 „ „ | 39,00 | 0,0821 |
| — | 15 „ 25%iges | 38,40 | 0,0808 |
| 5 | 5 „ 2-n. | 40,00 | 0,0842 |
| 10 | 5 „ „ | 39,80 | 0,0838 |
| 40 | 5 „ „ | 39,30 | 0,0827 |
| 40 | 7 „ „ | 38,64 | 0,0813 |
| 40 | 10 „ „ | 39,10 | 0,0823 |
| 40 | 40 „ „ | 34,20 | 0,0720 |
| 40 | 15 „ 25%iges | 26,80 | 0,0564 |

Aus den Versuchen der Tabelle 2 geht klar hervor, daß auch bei Anwendung geringer Ammoniakmengen schon eine lö-

sende Wirkung des Ammoniaks auf den Silberniederschlag zu bemerken ist. Ferner sieht man, daß auch Ammoniumsalz bei Gegenwart von Ammoniak eine sehr stark lösende Wirkung auf den Silberniederschlag hat. Es ist deshalb erforderlich, zur Ansäuerung der Cyanamidlösung, die man vor dem Silbernitratzusatz vornimmt, möglichst kleine Säuremengen anzuwenden.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, daß sich wohl das Cyanamid genau titrimetrisch bestimmen läßt, wenn die Analyse nach der hier gekennzeichneten Methode ausgeführt wird, daß jedoch bei Gegenwart größerer Mengen von Ammoniumsalz oder von freiem Ammoniak der Methode erhebliche Fehler anhaften, die durch die Löslichkeit des Cyanamidsilbers in Ammoniak und Ammoniumsalzlösung verursacht werden.

Dresden, im April 1914.

[A. 75.]

Die Zinkgewinnung in Oberschlesien.

Von A. RZEZULKA, Borsigwerk O/S.

(Eingeg. 24.4. 1914.)

Im Jahre 1809 begann man in Oberschlesien mit der Zinkgewinnung im Großen. Im Mai des genannten Jahres setzte der Preußische Bergfiskus auf dem Gelände seiner Königshütte die erste größere Zinkhütte in Betrieb, die Lydogniahütte bei Chorzow, auf der hauptsächlich diejenigen Zinkerze, die dem Fiskus als Naturalabgabe, als sogenannter Zehntgalmei, zuflossen, verhüttet wurden, daneben auch die zinkischen Ofenbrüche der oberschlesischen Hochöfen. Schon einige Jahre vorher wurde zwar auf der Fürstlich Pleßischen Glashütte in Wesola hauptsächlich aus beim Hochofenbetriebe fallenden zinkischen Ofenbrüchen Zink hüttenmännisch gewonnen, doch war dies im großen ganzen als ein geheim gehaltener Versuch zu betrachten.

Die Zusammenstellung (S. 328) soll ein Bild über die gesamte oberschlesische Zinkerzeugung und ihren Wert in der Zeit von 1809, dem Beginn der oberschlesischen Zinkindustrie, bis einschließlich 1913 geben. Die Zahlen bis 1875 einschließlich entstammen oberbergamtlichen Akten, die der folgenden Jahre sind den Statistiken der oberschlesischen Berg- und Hüttenwerke, herausgegeben vom Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Verein, entnommen.

Die Gesamtproduktion an Rohzink in Oberschlesien seit dem Jahre 1809 bis einschließlich 1913 betrug demnach 5 047 421,70 t im Gesamtwerte von 1 900 242 215 M.

Die Fortschritte, welche die oberschlesische Zinkindustrie im Laufe der Zeit gemacht hat, sind wesentlich betriebstechnischer Art und betreffen hauptsächlich praktische Änderungen der Öfen und ihre Feuerung mit dem Bestreben, den Nutzeffekt der Öfen zu erhöhen und den Brennmaterialverbrauch zu erniedrigen, was auch bis zu einem gewissen Grade gelungen ist. Während man noch Mitte des vorigen Jahrhunderts mehr wie das Zehnfache der Zinkproduktion an Brenn- und Reduktionsmaterial verbraucht hat, beträgt jetzt dieser Verbrauch das 7 1/2- bis 8 fache der Zinkproduktion. Des weiteren gelang es durch Einbau von Flugstaubfangvorrichtungen, wie Kanälen, Kammern usw., die in den Vorlagen nicht kondensierten Zinkdämpfe aufzufangen und zu gewinnen, was dem Hüttenausbringen zustatten kam. Schließlich wandte man auch ganz besondere Sorgfalt bei Herstellung der Muffeln an, von der Erkenntnis ausgehend, daß die Muffel sozusagen die Seele des Zinkhüttenbetriebes ist; je länger die Muffeldauer, desto besser das Ausbringen, und diese Bemühungen sind alle vom guten Erfolge gekrönt worden. Zu diesen Fortschritten führten den Zinkhüttenmann mit der Zeit eine gewisse, allerdings zunächst auf empirische Weise gewonnene Kenntnis des chemischen und physikalischen Verhaltens des Zinks, der Zinkerze und sonstigen für die Verhüttung auf Zink geeigneten Verbindungen, ferner der Kohlen, der feuerfesten Tonne usw. — Auch die Arbeiterschutzgesetzgebung hat dem Zinkhüttenmann zu ver-

schiedenen Einrichtungen gezwungen, die direkt und indirekt als Fortschritte zu bezeichnen sind.

An der Zinkgewinnungsmethode hat sich nichts geändert, alle Versuche, Zink kontinuierlich im Schachtofen, wie Eisen und Blei zu gewinnen, sind bisher gescheitert und haben nach Lage der Dinge, wie Vf. an anderer Stelle bereits ausgeführt hat, keine Aussicht auf Erfolg. Versuche zu elektrolytischer Zinkgewinnung sind wie anderwärts auch in Oberschlesien vergeblich gewesen.

Seit Anfang dieses Jahrhunderts hat man in Oberschlesien begonnen, an Stelle der alten bisher bewährten, einetagigen schlesischen Öfen, mehrtägige Öfen nach rheinisch-belgischer Art zu bauen, und diese rheinisch-belgischen Öfen sind jetzt überall eingeführt. Die großen, schlesischen Muffeln sind abgeworfen und dafür kleine Destilliergefäße in Anwendung. Diese Änderung ist aber für die oberschlesischen Verhältnisse durchaus nicht zum Vorteil, da die alten großen Muffeln dem oberschlesischen Zinkerzvorkommen ganz besonders angepaßt waren, und es den oberschlesischen Zinkhütten ermöglichten, eigene Erze

| Jahr | Zinkerzeugung t | Wert je t M | Jahr | Zinkerzeugung t | Wert je t M |
|------|-----------------|-------------|------|-----------------|-------------|
| 1809 | 107,10 | 960,00 | 1862 | 41 054,75 | 315,00 |
| 1810 | 135,65 | 1 110,00 | 1863 | 39 327,15 | 314,40 |
| 1811 | 251,00 | 1 125,00 | 1864 | 37 578,25 | 396,00 |
| 1812 | 417,35 | 900,00 | 1865 | 35 430,15 | 381,60 |
| 1813 | 209,95 | 420,00 | 1866 | 34 864,30 | 392,40 |
| 1814 | 390,65 | 414,00 | 1867 | 36 832,55 | 388,80 |
| 1815 | 794,60 | 363,00 | 1868 | 37 631,65 | 378,00 |
| 1816 | 1 000,10 | 358,80 | 1869 | 37 642,75 | 281,60 |
| 1817 | 1 117,65 | 321,00 | 1870 | 36 518,05 | 349,80 |
| 1818 | 1 194,20 | 278,40 | 1871 | 31 990,20 | 349,60 |
| 1819 | 1 096,00 | 247,80 | 1872 | 32 501,75 | 429,00 |
| 1820 | 1 126,75 | 240,00 | 1873 | 36 724,70 | 490,20 |
| 1821 | 1 890,45 | 252,00 | 1874 | 41 342,75 | 424,80 |
| 1822 | 3 266,95 | 502,80 | 1875 | 43 123,35 | 462,00 |
| 1823 | 6 877,75 | 589,80 | 1876 | 49 377,00 | 431,00 |
| 1824 | 10 050,00 | 503,40 | 1877 | 57 476,00 | 368,73 |
| 1825 | 11 916,95 | 511,80 | 1878 | 59 710,00 | 322,54 |
| 1826 | 9 502,20 | 308,40 | 1879 | 63 413,00 | 300,35 |
| 1827 | 10 923,70 | 303,60 | 1880 | 65 798,00 | 340,52 |
| 1828 | 9 028,45 | 247,20 | 1881 | 67 474,00 | 304,23 |
| 1829 | 6 556,55 | 214,20 | 1882 | 69 992,00 | 316,51 |
| 1830 | 4 549,30 | 150,00 | 1883 | 71 468,00 | 282,98 |
| 1831 | 5 079,05 | 160,20 | 1884 | 76 857,00 | 266,57 |
| 1832 | 5 140,45 | 180,00 | 1885 | 78 477,00 | 252,54 |
| 1833 | 5 280,30 | 190,20 | 1886 | 82 712,00 | 256,49 |
| 1834 | 6 308,70 | 210,00 | 1887 | 82 840,00 | 274,71 |
| 1835 | 8 508,30 | 259,80 | 1888 | 84 777,00 | 324,05 |
| 1836 | 11 250,00 | 319,80 | 1889 | 86 947,00 | 358,80 |
| 1837 | 10 385,25 | 229,20 | 1890 | 88 699,00 | 440,13 |
| 1838 | 10 200,85 | 239,40 | 1891 | 88 420,00 | 441,37 |
| 1839 | 10 411,15 | 294,00 | 1892 | 89 175,00 | 386,40 |
| 1840 | 9 943,80 | 346,80 | 1893 | 91 716,00 | 323,74 |
| 1841 | 9 722,40 | 478,80 | 1894 | 92 548,00 | 283,55 |
| 1842 | 12 621,45 | 439,80 | 1895 | 95 430,00 | 269,56 |
| 1843 | 16 182,05 | 364,20 | 1896 | 98 323,00 | 299,49 |
| 1844 | 18 389,40 | 358,80 | 1897 | 95 547,00 | 328,03 |
| 1845 | 19 097,30 | 373,80 | 1898 | 99 011,00 | 369,78 |
| 1846 | 19 269,10 | 312,60 | 1899 | 100 113,00 | 465,95 |
| 1847 | 19 426,10 | 307,80 | 1900 | 102 213,00 | 388,95 |
| 1848 | 18 096,55 | 216,00 | 1901 | 107 967,00 | 320,81 |
| 1849 | 22 627,30 | 237,60 | 1902 | 116 979,00 | 346,86 |
| 1850 | 24 799,90 | 251,40 | 1903 | 118 522,00 | 394,48 |
| 1851 | 26 177,80 | 240,00 | 1904 | 126 493,00 | 428,23 |
| 1852 | 28 964,40 | 271,20 | 1905 | 129 013,00 | 485,13 |
| 1853 | 28 168,40 | 345,00 | 1906 | 135 970,00 | 517,49 |
| 1854 | 27 680,65 | 397,80 | 1907 | 137 736,00 | 452,31 |
| 1855 | 27 995,50 | 403,80 | 1908 | 141 461,00 | 385,47 |
| 1856 | 28 695,50 | 446,40 | 1909 | 139 255,00 | 421,20 |
| 1857 | 30 642,05 | 522,00 | 1910 | 139 733,00 | 437,83 |
| 1858 | 37 340,60 | 420,00 | 1911 | 155 628,00 | 475,39 |
| 1859 | 37 210,80 | 375,00 | 1912 | 168 496,00 | 499,11 |
| 1860 | 40 354,00 | 354,00 | 1913 | 169 439,00 | 425,31 |
| 1861 | 41 583,90 | 312,00 | | | |

zu verhüten, weil in den großen Muffeln auch arme Zinkerze noch mit Vorteil verarbeitet werden konnten. Die Gruben konnten also verhältnismäßig arme Zinkerze ohne kostspielige Aufbereitung an die Hütten liefern, was jetzt nicht mehr der Fall ist, da die rheinisch-belgischen Öfen mit den kleinen Muffeln nur mit Vorteil reiche Zinkerze zu verarbeiten vermögen, sehr zum Schaden der ober-schlesischen Zinkerzgruben, die nicht in der Lage sind, so viel reiche Erze zu liefern, wie die Zinkhütten gegenwärtig brauchen, trotzdem Millionen zum Bau und für Einrichtungen von Aufbereitungsanstalten verwendet werden¹⁾. Deshalb sind die letzteren darauf angewiesen, reiche Erze aus dem Auslande in verhältnismäßig großen Mengen zu beziehen. Zwar hat es den Anschein, als ob durch die Verarbeitung reicher ausländischer Erze der Hütten Gewinn ein größerer wäre, doch ist dies in Wirklichkeit meist nicht der Fall. Die Hütten, welche Erze kaufen müssen, sind weit mehr als in der Vergangenheit auf Konjunkturgewinn angewiesen und müssen überdies die Erze, die sie so notwendig brauchen, auch bei niedrigen Zinkpreisen übermäßig teuer bezahlen, so daß der Konjunkturgewinn sehr geschränkt wird, und der reine Verhüttungsverdienst ist dann naturgemäß geringer als bei Verarbeitung der auf eigenen Gruben gewonnenen Erze.

Seit Ende der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts ist in Oberschlesien die Blendeverhüttung eingeführt worden. Mit der Zeit ist die Blende, die bis dahin nur eine Nebenrolle spielte, kein selbständiges Erz war, das Hauptzinkerz für Oberschlesien geworden. Mit der Blende-verhüttung mußten besondere Blenderöstanstalten beim oberschlesischen Zinkhüttenbetriebe eingeführt werden, und bei diesen Röstanstalten müssen jetzt durchweg Schwefelsäurefabriken gebaut werden, um durch Verarbeitung der Rötgase auf Schwefelsäure diese Rötgase für die Umgebung unschädlich zu machen.

[A. 77.]

Systeme der Messung und Benennung von Farbtönen.

Von Dr. G. A. BECKER.

(Eingeg. 29./4. 1914.)

Unter dieser Überschrift zitiert F e r d . V i c t . K a l l a b , Offenbach a. M., meine 1910 erschienene Dissertation als Beweis dafür, daß sich mit seinem Apparat gute Ergebnisse erzielen lassen. Er hatte die Freundlichkeit, mir nicht nur die Handhabung seines Apparates persönlich zu erklären, sondern auch eine größere Anzahl von Ausführungen der von mir dargestellten Pyridinfarbstoffe mit seinem Analysator zu bestimmen. Diese Bestimmungen haben in der Tat mit den Absorptionskurven übereingestimmt. Hierin liegt jedoch kein Urteil über die Genauigkeit und Brauchbarkeit des Apparates unter den verschiedensten Verhältnissen. Ich bin vielmehr vollkommen der Meinung von Herrn Dr. P a u l K r a i s in Tübingen, daß der Farbenanalysator die von ihm genannten Fehler zeigt, und dadurch eine große Unsicherheit beim Abschätzen der Farbtöne bewirkt wird. Die damalige Benutzung geschah eben, weil ein anderer und besserer Weg zur Festlegung von Farbtönen zu jener Zeit noch nicht bekannt war. Einen Teil der Fehler scheint allerdings der von Dr. v. K l e m p e r e r unter Verwendung Kallabscher Ideen konstruierte Apparat zu vermeiden.

[A. 80.]

¹⁾ Vgl. O. Pütz, „Der gegenwärtige Stand der Aufbereitung von Zink- und Bleierzen in Oberschlesien“, Zeitschrift des Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins, Januar 1913.