

Berg- und Hüttenwesen.

Redigiert von

Gustav Kroupa, k. k. Hofrat in Wien.

Franz Kieslinger, k. k. Bergrat in Wien.

Mit der Beilage „Bergrechtliche Blätter“.

Herausgegeben und redigiert von Wilhelm Klein, k. k. Ministerialrat in Wien.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Eduard Doležal, k. k. Hofrat, o. ö. Professor an der techn. Hochschule in Wien; Eduard Donath, k. k. Hofrat, Professor an der techn. Hochschule in Brünn; Willibald Foltz, k. k. Regierungsrat und Direktor des k. k. Montan-Verkaufsamtes in Wien; Dr. ing. h. c. Josef Gängl v. Ehrenwerth, o. ö. Prof. der Montanist. Hochschule in Leoben; Dr. mont. Bartel Granigg, a. o. Professor an der Montanistischen Hochschule in Leoben; Dr. h. c. Hans Höfer Edler v. Heimhalt, k. k. Hofrat und o. ö. Professor der Montanistischen Hochschule in Leoben i. R.; Adalbert Káš, k. k. Hofrat und o. ö. Hochschulprofessor i. R.; Dr. Friedrich Katzer, Regierungsrat und Vorstand der bosn.-herzeg. Geologischen Landesanstalt in Sarajevo; Dr. Johann Mayer, k. k. Oberbergrat und Zentralinspektor der k. k. priv. Kaiser Ferdinands-Nordbahn i. R.; Franz Pösch, Hofrat, Vorstand des Montandepartements für Bosnien und die Herzegowina in Wien; Dr. Karl von Webern, Sektionschef i. R.

Verlag der Manzschen k. u. k. Hof-Verlags- und Universitäts-Buchhandlung in Wien, I., Kohlmarkt 20.

Diese Zeitschrift erscheint wöchentlich einen bis zwei Bogen stark mit Textillustrationen und artistischen Beilagen. Pränumerationspreis einschließlich der Vierteljahrsschrift „Bergrechtliche Blätter“: jährlich für Österreich-Ungarn K 28.—, für Deutschland M 25.—. Reklamationen, wenn unversiegelt portofrei, können nur 14 Tage nach Expedition der jeweiligen Nummer berücksichtigt werden.

INHALT: Die Bestimmung des Fluors in Zinkerzen. — Über neue Röhrengießereien, Bauart Ardelt. — Über einige neuere amerikanische Kupfererzbergbaugebiete. — Rußlands Manganerzproduktion und -ausfuhr. — Marktberichte für den Monat Juni 1913. — Erteilte österreichische Patente. — Notizen. — Vereins-Mitteilungen. — Metallnotierungen in London. — Ankündigungen.

Die Bestimmung des Fluors in Zinkerzen.

Von Leop. Schneider, Direktor des k. k. Generalprobieramtes.

Das Vorkommen von Fluorit in Zinkerzen wird erst seit kurzer Zeit beachtet und war auch von vielen Zinklagern nicht bekannt. In Hintzes Mineralogie I., 1., S. 575, wird nur bei den Zinkblenden von Cornwall (St. Agnes), Cumberland in England und bei Zinkblendevorkommen in Finnland, das gleichzeitige Auftreten von Fluorit erwähnt. Sowohl bei der Besprechung der Blenden von Kärnten (Bleiberg, Raibl, Kreuth, Fuggetal, Max) als auch der schlesischen Zinkerzvorkommen wird von auftretenden Fluoriten keine Erwähnung getan. Erst die Untersuchungen neuester Zeit haben ergeben, daß Fluor, wenn auch gewöhnlich in geringer Menge, ein fast nie fehlender Begleiter des Zinkes in seinen Erzen, insbesondere in den Blenden ist.

Der qualitative Nachweis von Fluor in diesen Erzen bietet keine Schwierigkeiten. Erwärmt man nämlich ein Erz mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale und bedeckt diese mit einem Uhrglase, so ist schon bei einem Fluorgehalte von 0.1% nach kurzer Zeit eine Trübung des Glases zu beobachten. Die Gewichtsbestimmung desselben bedarf jedoch einiger analytischer Umsicht und führt nur bei genauer Beobachtung der hierbei in Betracht kommenden Reaktionen und Operationen zu verlässlichen Resultaten. Der chemischen Zusammensetzung der Erze entsprechend, ist es selbstverständlich, daß sämtliche Bestimmungsmethoden des Fluors, welche auf den Gewichtsverlust bei Behandlung mit Säuren gegründet sind, unbrauchbar

sind. Aber auch die Bestimmung durch die Gewichtszunahme der Natronkalkröhren durch Aufnahme von Siliciumfluorid aus den abziehenden Gasen, nach Fresenius, VI., I. B., S. 431, ist, wie schon Fehlings Handwörterbuch 3., S. 282 hinweist, unrichtig. Ganz besonders fällt hier der Umstand ins Gewicht, daß gewöhnlich nur kleine Fluormengen neben großen Mengen Sulfiden oder Carbiden zur Analyse gelangen. Auch die Fluorbestimmung nach Bullenheimer (Fresenius Zeitschr. 42, 1903, S. 55) verdient nach den oben genannten Mengenverhältnissen kein Vertrauen. Dieser versetzt wohl die anzuwendende Schwefelsäure mit Chromsäure, um die Bildung von schwefeliger Säure zu verhindern. Es ist jedoch zu bedenken, daß zur Bestimmung des Fluors meist die mehr als hundertfache Menge schwefeliger Säure vollständig zurückgehalten werden muß, was bei der lebhaften Einwirkung der erhitzten konzentrierten Schwefelsäure unmöglich erscheint, abgesehen davon, daß auf die gleichzeitig entwickelte Kohlensäure nicht Rücksicht genommen ist. Endlich kann auch die Bestimmungsmethode des Fluors, wie sie für Gläser in Anwendung durch Schmelzen des Materiales mit Soda und Kieselsäure usw. (Lunge, Chem.-techn. Unters.-Meth. IV., I. B., S. 595) hier nicht in Anwendung gebracht werden.

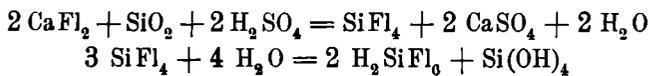
Fluorbestimmung:

Zur Bestimmung des Fluors in Blenden und Galmei wird aus dem mit feingepulverten Quarz gemischten

und verriebenen Erz durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, bei 160° bis 170° C, und mit Hilfe eines Stromes trockener Luft das Fluor in eine mit Wasser beschickte Vorlage übergeführt.

10 g feingepulverte Blende oder Galmei werden mit 5 g Quarzmehl innigst gemengt in einen Kolben von 300 bis 400 cm³ Fassungsraum mit zirka 100 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt im Ölbad auf 160° bis 170° C erhitzt und gleichzeitig trockene Luft durch den Apparat geleitet. Die abziehenden Gase werden durch eine, mit kleinen Quarzstücken gefüllte, U-förmige Röhre und sodann durch Wasser geführt. Es scheidet sich im Wasser durch die Zersetzung des Siliciumfluorides Kieselsäure aus. Nach einstündigem Erhitzen wechselt man die Vorlage und beobachtet, ob nach weiterem Verlauf noch Kieselsäureabscheidung stattfindet.

Der chemische Prozeß geht nach der Anschauung von V. Klezinsky nach folgendem Schema vor sich:

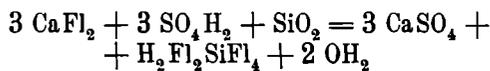


(Fresenius Qual. Analyse VI., S. 60.)

Dieser chemische Vorgang wurde schon von V. Klezinsky (Beitrag zur Chemie des Fluors, Bericht der Handelslehranstalt von Porges, Wien 1873) zur Berechnung der Fluormenge aus der ausgeschiedenen Kieselsäure benützt. Später hat S. Bein (Fresenius Zeitschr. 26, 1887, S. 733) diese Bestimmungsmethode mit einer Zeichnung versehen publiziert.

Abgesehen davon, daß der daselbst für die Berechnung des Fluorgehaltes angegebene Faktor eines groben Rechnungsfehlers zufolge falsch ist, ist auch die Annahme, daß das Fluor ausschließlich als Siliciumfluorid (SiFl₄) in die Vorlage übergeht und dort durch das Wasser zersetzt wird, unrichtig.

Tatsächlich geht der chemische Prozeß nur zum geringsten Teile nach obengenanntem Schema vor sich; der überwiegende Teil des Fluors entwickelt sich als Kieselfluorwasserstoffsäure nach folgendem Schema:



Dementsprechend ist die Ausscheidung von Kieselsäure in dem vorgelegten Wasser verschwindend klein im Verhältnisse zur gesamten von Fluor gebundenen Kieselsäure.

Zum Teil entweicht gleichzeitig mit der reichlichen, entweichenden schwefeligen Säure auch etwas Flußsäure, was daraus geschlossen werden kann, daß die Glasgefäße im Verlaufe mehrerer Operationen von Flußsäure angegriffen erscheinen.

Aus dem Gesagten geht aber auch hervor, daß Kieselsäuremenge in der Vorlage nicht als Basis für eine indirekte Bestimmung des Fluors in Rechnung gezogen werden kann, sondern man ist gezwungen, das Fluor direkt durch Fällung als Fluorcalcium zu bestimmen. In diesem Falle kann jedoch das Fluor nicht

direkt mit Kalksalzen gefällt werden. Die gleichzeitig vorhandene schwefelige Säure würde eine Fällung von Calciumsulfit verursachen, während andererseits das Calcium mit Kieselflußsäure eine im Wasser lösliche Verbindung von Kieselfluorcalcium geben würde. Man vertreibt daher die schwefelige Säure durch Abdampfen in einer Platinschale unter Zugabe von Kaliumnitrat.

In Bezug auf den störenden Einfluß der schwefeligen Säure bei der Fällung des CaFl₂ in ammoniakalischer Lösung ist zu bemerken:

Um geringere Mengen von SO₂ in die Vorlage zu bekommen, legt man besser Wasser und nicht Ammoniak vor. 100 cm³ Wasser genügen hinreichend, um alles Fluor des übergehenden Gases zu binden. Um die SO₂ zu vertreiben, genügt es unter Zugabe von Kaliumnitrat im Wasserbade bis zur Trocknis abzukochen.

Beispiele: 50 cm³ gesättigte Lösung von SO₂ in Wasser wurden unter Zugabe von 2 Tropfen verdünnter Salzsäure und 2 g Kaliumnitrat im Wasserbade zur Trocknis gedampft. Die Lösung des Rückstandes enthält wohl das Cl, aber keine Spur von SO₂.

Die Wirkung der SO₂ verschwindet jedoch nicht, wenn man eine ammoniakalische Lösung derselben mit Salpeter abdampft; es ist daher Wasser und nicht Ammoniak vorzuschlagen.

1 g Kalisalpeter mit gesättigter Lösung von SO₂ überschichtet und zur Trocknis gebracht. Die Lösung des Rückstandes in Wasser mit Ammoniak und Kaliumnitrat gekocht, keine Fällung.

Kaliumnitrat ist das einzige unter den Metallnitraten, welches durch Kieselflußsäure zersetzt wird. Es verbleibt somit nach dem Abdampfen Kieselfluorkalium (K₂Fl₂SiFl₄) neben überschüssig zugegebenen Kaliumnitrat und Kieselsäure im Rückstand. Kieselfluorkalium ist ein in Wasser schwer lösliches Salz, aus dessen Lösung Kalksalze keine Fällung von Calciumfluorid geben. Setzt man jedoch zur kochend heißen Lösung beider reichliche Mengen Ammoniak zu, so fällt das Fluor als Fluorcalcium.

Es ist notwendig, reichlich Ammoniak (25 cm³) zuzugeben. 5 cm³ Ammoniak genügen nicht, obwohl die Lösung stark nach Ammoniak riecht, wurde doch auf weitere Zugabe von 20 cm³ Ammoniak noch eine Fällung erhalten. Aus demselben Grunde darf man auch nicht zu lange kochen, damit nicht der große Überschuß von Ammoniak verschwindet und eine Rückbildung der Kalisalze eintritt.

Der Niederschlag setzt sich mit der ausgeschiedenen Kieselsäure und geringer Mengen bei der Fällung entstandenen Calciumcarbonat leicht zu Boden und kann nach kurzem Absetzenlassen filtriert werden. (Doppelt Blauband 12·5 cm.) Er wird samt Filter in einer kleinen Platinschale geglüht. Der Rückstand besteht aus:



Ohne den Rückstand zu wägen, übergießt man ihn mit Essigsäure und dampft im Wasserbade bis zur Trocknis. Der trockene Rückstand wird dann mit

heißem Wasser behandelt und durch Abfiltrieren vom gelösten Calciumacetat getrennt. Es verbleibt nach dem neuerlichen Glühen des Rückstandes Fluorcalcium und Kieselsäure. Der Glührückstand wird gewogen und dann durch Flußsäure die Kieselsäure vertrieben, geglüht und neuersdings gewogen. Man erhält das Gewicht des Fluorcalciums. Die Differenz zwischen beiden Wägungen entspricht der der Kieselsäure. Das Gewicht beider steht in einem empirisch gefundenen Verhältnisse 1:3·4 und gibt eine Gewähr für die Richtigkeit der Probe.

(Bei richtiger Fällung bleiben nur zirka 3 mg CaF₂ in Lösung.)

A. Kontrollprobe:

0.464 g Fluorcalcium mit 5 g Quarz verrieben und nach vorstehender Methode geprüft.

Gefunden wurde (nach Bestimmung auch der Fehlerquelle 5) an: CaF₂ = 0.448 g (oder 96.5%).

(Die Kieselsäureausscheidung im Wasser betrug nur 4 mg, während die Gesamtkieselsäure 130 mg betrug.)

B. Durch Eindampfen der Kieselfluorkalinlösung mit Kalksalz und 10 g Natriumcarbonat erhält man keine Fällung von Calciumfluorid. Es fällt wohl der gesamte Kalk als Carbonat, der Niederschlag enthält jedoch kein CaF₂

Fehlerquellen der Probe.

1. Ein geringer Teil des Fluors wird von der Schwefelsäure im Entwicklungskolben zurückgehalten.

2. Mit dem rasch sich entwickelnden Schwefligsäuregas entweicht ein sehr geringer Teil der Kieselflußsäure, ohne vom Wasser absorbiert zu werden.

3. Beim Eindampfen mit dem Kalisalpeter kann vielleicht ebenfalls ein kleiner Verlust eintreten.

4. Die Löslichkeit des Calciumfluorides beim Auflösen der Kalkerde durch Essigsäure unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln ist so gering, daß sie nicht weiter in Betracht kommt.

5. Eine geringe Löslichkeit bei der Fällung des Fluorcalciums durch Kalknitrat und reichlicher Mengen Ammoniak.

12 Fluorbestimmungen in Zinkerzen (Aufbereitungs-Edukten).

Post	Bezeichnung	Fluorgehalt %
1	Schlämlblende: I. Sorte	1.06
2	" II. "	1.93
3	" I. "	1.48
4	" II. "	2.22
5	" I. "	0.94
6	" II. "	1.82
7	Mehlsetzblende	1.01
8	" "	2.15
9	Kornblende	1.70
10	" "	2.74
11	Galmeiesche Kornblende	1.06
12	Stuffblende	1.41

Über neue Röhrengießereien, Bauart Ardelt.*)

Von Oberingenieur Robert Ardelt, Ardeltwerke, Eberswalde.

Die Hannoversche Eisengießerei, Aktiengesellschaft, Anderten-Misburg, besitzt bereits seit Jahrzehnten eine Röhrengießerei für die Erzeugung von Muffen- und Flanschenrohren bis zu den größten Abmessungen. Diese Gießerei war für die Herstellung der kleineren Rohrorten nicht mehr genügend leistungsfähig, und so entschloß sich die Gesellschaft im vorigen Jahre, einen neuzeitlichen Ergänzungsbau aufzuführen, nachdem die angestellten Erwägungen über einen Umbau eines Teiles der alten Anlage solchen als unzweckmäßig hatten erscheinen lassen. In dem Neubau werden nunmehr Rohre bis zu 200 mm l. W. und in Baulängen bis 5 m hergestellt.

Die neue Anlage wurde neben der alten so untergebracht, daß beide Anlagen zugleich im Betrieb gehalten werden können; auch wurde darauf Rücksicht genommen, daß sich der Neubau ohne weiteres beliebig verlängern läßt. Ferner war die Lage der vorhandenen Nebenerwerkstätten, wie Putzerei, Abstecherei, Probierraum und Asphaltierhalle, die zugleich der alten und der neuen Anlage dienen sollen, für die Lage des neuen Teils mit maßgebend. Es war weiterhin noch die Forderung zu berücksichtigen, daß von der neuen Knpolofenanlage aus das flüssige Eisen auf kürzestem und bequemstem Wege

in die alte Anlage gebracht werden kann, um für beide Anlagen nur einen Schmelzbetrieb nötig zu haben.

Die Neuanlage ist so ausgestattet worden, daß in ihr ununterbrochener Tag- und Nachtbetrieb unterhalten werden kann. Als Betriebskraft dient der im Werke erzeugte Drehstrom von 190 V Spannung. Die Beheizung der Trockenkammern sowie das Trocknen der Formen erfolgt durch Braunkohlenbrikettgas, das in einer von der Hannoverschen Eisengießerei selbst erbauten Gaserzeugeranlage erzeugt wird. Diese Anlage mit drei Gaserzeugern, Bauart Blezinger, von 1780 mm Schachtdurchmesser und 2000 mm Schachthöhe liefert für den gesamten Gießereibetrieb und für die Beheizung der Dampfkessel das Gas, so daß im ganzen Werke keine Rostfeuerungen in Anwendung sind. Der Heizwert des erzeugten Gases beträgt 1450 WE/m³. Das Gas hat folgende Zusammensetzung:

CO ₂	4.9%	} brennbare Bestandteile
C _n H _m	0.1%	
H	9.8%	
CH ₄	2.2%	
CO	29.0%	
	<u>46.0%</u>	

*) Der Redaktion wurde vom Herrn Autor zwecks Wiedergabe ein Separatabdruck dieser in „Stahl und Eisen“, 1913, erschienenen Arbeit übermittelt.