

Druk, U. J. Zam. 356, 10,000.

Metallurgie

en

I. Teil

von

Dr. Aug. Geitz

Mit 10 Figuren

CHARLOTTENBURG HARDENBERGSTR.42(KNIE

ung Göschen Jeinelegantem Leinwandband

Je in elegantem

6. J. Göschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

Derzeichnis der erschienenen Bände.

Adterbau- u. Pflanzenbaulehre von Analyfis, Niedere, von Prof. Dr. Dr. Daul Rippert in Berlin u. Ernst Cangenbed in Bodum. Nr. 232,

Akuftik. Theoret. Phylif I. Teil: Me-daniku. Akuftik. Don Dr. Gust Jäger, von Werner Sombart, Professor an Professor an der Universität Wien. Mit 19 Abbildungen. Ir. 76.

Mufikalifdie, v. Dr. Karl E. Schäfer, Dozent an der Universität Berlin.

Mit 35 Abbild. Nr. 21.

Algebra. Arithmetif u. Algebra v. Dr. h. Schubert, Prof. a. d. Gelehrtenschule d. Johanneums in hamburg. Nr. 47.

Alpen, Die, von Dr. Rob. Sieger, Professor an der Universität und an der Exportafademie des f. f. Handelsmu= feums in Wien. Mit 19 Abbild. u. 1 Karte. Nr. 129.

Altertumer, Die beutschen, v. Dr. Frang Subje, Direttor d. ftadt. Mufeums in Braunschweig. Mit 70 Abb.

nr. 124.

Altertumskunde, Griedifdie, von Prof. Dr. Rich. Maifch, neubearbeitet von Reftor Dr. Frang Pohlhammer. Mit 9 Dollbildern. Nr. 16.

Römifdie, von Dr. Leo Bloch in Wien. Mit 8 Dollb. Mr. 45.

Analyse, Tedyn .- Chem., von Dr. G. Lunge, Drof. a. d. Eidgen. Dolntechn. Schule i. Zürich. Mit 16 Abb. Nr. 195. Analufis, Bohere, I: Differential.

rechnung. Don Dr. fror. Junfer, Drof. am Karlsanmnasium in Stutt-Mit 68 Sig. Nr. 87.

- Repetitorium und Aufgabenfammlung 3. Differentialrechnung

Dr. Friedr. anmnafium i Mr. 146. II: Integ

Friedr. Junke nasium in S nr. 88.

- - Repeti fammlung 34 Dr. Friedr. anmnafium in Ilr. 147.

Beneditt Sporer in Chingen. Mit 5 fig. Mr. 53.

der Universität Breslau. Nr. 209.

Arbeiterversicherung, Die, von Dr. Alfred Manes in Berlin. Nr. 267.

Arithmetik und Algebra von Dr. herm. Schubert, Professor an der Gelehrtenschule des Johanneums in hamburg. Mr. 47.

Beispielsammlung gur Arithmetit u. Algebra v. Dr. hermann Schubert, Prof. an der Gelehrtenschule des Jos hanneums in Hamburg. Nr. 48.

Aftronomie. Größe, Bewegung und Entfernung der himmelsförper von A. S. Möbius, neu bearb. v. Dr. W. S. Wislicenus, Drof. a. d. Univers. Strakburg. Mit 36 Abb. u. 1 Sternf. Mr. 11.

Aftrophnfik. Die Beschaffenheit der himmelsförper von Dr. Walter S. Wislicenus, Prof. an der Universität Strafburg. Mit 11 Abbild. Nr. 91.

Aufgabensammlg. z. Analyt. Geometrie b. Cbene v. O. Th. Bürflen, Drof. am Realanmnasium in Schw .= Gmund. Mit 32 Siguren. Mr. 256.

Physikatifdie, v. G. Mahler, Prof. der Mathem. u. Physik am Gymnas. in Ulm. Mit d. Refultaten. Nr. 243.

Auffabentwürfe von Oberftudienrat Dr. L. W. Straub, Reftor des Eberhard-Sudmias-Knmnasiums in Stutt=

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297976

Abendlandes Affiftent am Bremen. Mit

vedimäßigfte, Oberingenieur eil: Die mit Motoren nebst e Anichaffungs= Mit 14 Abbil

dungen. Ir. 224.

Sammlung Göschen Jeinelegantem 80 pf.

6. 7. 6öfchen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

Betriebskraft, Die zweckmäßigfte, Chemie, Gefchichte ber, von Dr. von friedrich Barth, Oberingenieur in Nürnberg. 2. Teil: Derschiedene Motoren nebst 22 Tabellen über ihre Anschaffungs= und Betriebskoften. Mit 29 Abbildungen. Nr. 225.

Bewegungespiele von Dr. E. Kohlrausch, Professor am Kgl. Kaiser-Wilhelms-Gymnafium zu hannover. Mit 14 Abbild. Ir. 96.

Biologie der Pflangen von Dr. W. Migula, Prof. an der Sorftakademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 127.

Biologie ber Ciere I: Entftehung u. Weiterbild d. Tierwelt, Begiehungen zur organischen Natur v. Dr. heinr. Simroth, Professor a. d. Universität Ceipzig. Mit 33 Hobito. 221.
— 11: Beziehungen der Tiere zur

organ. Natur v. Dr. Heinr. Simroth. Prof. an der Universität Leipzig. mit 35 Abbild. Nr. 132,

Bleicherei. Tertil = Industrie III : Wafderei, Bleicherei, Sarberei und ihre hilfsstoffe von Wilhelm Massot, Lehrer an der Dreug, hoh, Sachichule f. Tertilinduftrie in Krefeld. 28 Sig. Mr. 186.

Budiführung. Lehrgang der einfachen u. dopp. Buchhaltung von Rob. Stern. Oberlehrer der Off. handelslehranft. u. Doz. d. Handelshochschulez. Leipzig. Mit vielen formularen. Nr. 115.

Buddha von Professor Dr. Edmund Bardn. Mr. 174.

Burgenhunde, Abriff der, von hofrat Dr. Otto Piper in München. Mit 30 Abbild. Nr. 119.

Chemie, Allgemeine und phyfikalifdie, von Dr. Mar Rubolphi, Dog. a. d. Techn. Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Siguren. Nr. 71.

Analytifdje, von Dr. Johannes Hoppe. I: Theorie und Gang der Analyse. Nr. 247.

II: Reaftion der Metalloide und Metalle. Nr. 248.

Anorganische, von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 37. - fiebe auch: Metalle. — Metalloide.

hugo Bauer, Affiftent am chem. Caboratorium der Kal. Technischen hochschule Stuttgart. I: Don den ältesten Zeiten bis zur Derbrennungstheorie von Cavoisier. Ur. 264.

der Rohlenftoffverbindungen von Dr. Bugo Bauer, Affiftent am chem. Caboratorium der Kgl. Techn. hochschule Stuttgart. I. II: Aliphatische Derbindungen. nr. 191, 192,

III: Karbocnflische Derbindungen. nr. 193.

- IV: Beterocnflische Derbindungen. Mr. 194

Organifdje, von Dr. Jof. Klein in

Mannheim. Nr. 38. Physiologifdie, von Dr. med. A. Legahn in Berlin. I: Affimilation.

Mit 2 Tafeln. Ilr. 240. II: Diffimilation. Mit 2 Tafeln.

Chemisch - Tednische Analyse von Dr. G. Lunge, Professor an der Eide genöff. Polntedn. Schule in Jurich. Mit 16 Abbild, Nr. 195.

Dampfkellel, Die. Kurggefaktes Lebr. buch mit Beispielen für das Selbit= ftudium u. d. praftischen Gebrauch von Friedrich Barth, Oberingenieur in Nürnberg, Mit 67 Siguren. Ir. 9.

Dampfmaldine, Die. Kurggefaßtes Cehrbuch m. Beifpielen für das Selbitftudium und den praft. Gebrauch von Friedrich Barth, Oberingenieur in Nürnberg. Mit 48 Figuren. Nr. 8.

Dampfturbinen, Die, ihre Wirfungsweise und Konftruftion von Ingenieur hermann Wilda in Bremen. Mit 89 Abbildungen. Ur. 274.

Dichtungen a. mittelhochdeutscher Frühzeit. In Auswahl m. Einlig. u. Wörterb. herausgegeb. v. Dr. herm. Jangen, Direftor der Königin Luife-Schule in Königsberg i. Pr. Nr. 137.

Dietrichepen. Kudrun u. Dietrichepen. Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. E. Biricget, Professor an ber Universität Münfter. Dr. 10.

Sammlung Göschen Beinwandband

6. 7. Göfchen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

Junter, Prof. a. Karlsgymnasium in Stuttgart. Mit 68 Sig. Nr. 87.

- Repetitorium u. Aufgabensammlung 3. Differentialrechnung von Dr. Fror. Junter, Professor am Karlsgnm= nasium in Stuttgart. Mit 46 Sig. nr. 146.

Eddalieder mit Grammatit, Uberfegung und Erläuterungen von Dr. Wilhelm Ranisch, Gymnasial-Oberlehrer in Osnabrück. Nr. 171.

Gifenhüttenkunde pon A. Krauk. dipl. Hütteningen. I. Teil: Das Roheisen. Mit 17 Sig. u. 4 Tafeln. Nr. 152 II. Teil: Das Schmiedeisen. Mit 25 Siguren und 5 Tafeln. Nr. 153.

Clektrisität, Theoret, Physit III. Teil: Eleftrizität u. Magnetismus. Don Dr. Guft. Jäger, Professor a. d. Univers. Wien. Mit 33 Abbildan. Nr. 78.

Elektrodiemie von Dr. heinr. Danneel, Privatdozent in Breslau. 1. Teil: Theoretische Eleftrochemie und ihre phyfitalifch : chemifchen Grundlagen. Mit 18 Siguren. Ir. 252.

Glektrotedinik. Einführung in die moderne Gleich= und Wechselftrom= technif von J. herrmann, Professor der Eleftrotechnif an der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. 1: Die physis falischen Grundlagen. Mit 47 Sig. Nr. 196.

II: Die Gleichstromtechnik. Mit 74

Siguren. Nr. 197. III: Die Wechselstromtechnik. mit

109 Siguren. Nr. 198.

Cpigonen, Die, des höfifden Cpos. Auswahl aus deutschen Dichtungen des 13. Jahrhunderts von Dr. Diftor Junt, Aftuarius der Kaiferlichen Afademie der Wiffenschaften in Wien. nr. 289.

Erdmagnetismus, Erdftrom, Do-Inrlight von Dr. A. Nippolot jr., Mitglied des Königl. Preußischen Meteorologischen Instituts zu Dots= dam. Mit 14 Abbild. und 3 Tafeln. nr. 175.

Differentialredinung von Dr. Fror. Ethik von Professor Dr. Thomas Achelis in Bremen. Nr. 90.

> Erkurfioneflora von Deutschland gum Bestimmen der häufigeren in Deutschland wildwachsenden Dflangen pon Dr. W. Migula, Professor an ber Sorstafademie Gifenach. 1. Teil. Mit 50 Abbildungen. Ir. 268.

- 2. Teil. Mit 50 Abbildungen. Mr. 269.

Barberei. Tertil = Industrie Wafderei, Bleiderei, Sarberei u. ihre Hilfsstoffe v. Dr. Wilh. Massot, Lehrer a. d. Preuß. hoh. Sachichulef. Textilin= duftrie i. Krefeld. M. 28 Sig. Nr. 186.

Levnsprechwesen, Das, von Dr. Ludwig Rellstab in Berlin. Mit 47 Siguren und 1 Tafel. Ir. 155.

Beltigkeitelehre von W. hauber, Diplom-Ingenieur. Mit gablreichen Siguren. Ir. 288.

Kilifabrikation. Textil-Industrie II: Weberei, Wirferei, Posamentiererei, Spiken= und Gardinenfabrikation und Silgfabrifation von Prof. Mag Gürtler, Direftor der Königl. Techn. Zentralftelle für Tertil-Induftrie gu Berlin. Mit 27 Sig. Nr. 185.

Finangwiffenichaft v. Drafident Dr. R. van der Borght in Berlin. Ir. 148.

Kildgerei und Lildgrucht v. Dr. Karl Edftein, Prof. an der Sorftafademie Eberswalde, Abteilungsdirigent bei der hauptstation des forstlichen Derfuchswesens. Mr. 159.

Lormelfammlung. Mathemat., u. Repetitorium d Mathematik, enth. die midtiaften formeln und Lehrfäke d. Arithmetik, Algebra, algebraischen Analysis, ebenen Geometrie, Stereos metrie, ebenen u. fpharifchen Trigo: nometrie, math. Geographie, analyt. Geometrie d. Ebene u. d. Raumes, d. Different .= u. Integralrechn. v. O Th. Bürflen, Prof. am Kgl. Realgymn. in Schw.=Gmund. Mit 18 Sig.

Dhufikalifdie, pon G. Mahler, Drof. am Gymnasium in Ulm.

Metallurgie

I. Teil

von

Dr. Aug. Geitz Diplom. Chemiker

Mit 10 Figuren

Leipzig G. J. Göschen'sche Verlagshandlung



I- 30/27/

Alle Rechte, insbesondere das Übersetzungsrecht, von der Verlagshandlung vorbehalten.

OPK 10-563 2016

Spamersche Buchdruckerei in Leipzig R.

Inhalts-Übersicht.

061	100
Allgemeines	9
A) Hüttenprozesse auf trockenem Wege	12
	12
2. Schmelzprozesse	13
1. Röstprozesse	14
B) Hüttenprozesse auf nassem Wege	15
1. Auflöse- und Fällungsverfahren	15
2. Amalgamationsverfahren	15
C) Elektrometallurgische Hüttenprozesse	15
Metallurgische Öfen	17
a) Herdöfen	19
b) Schachtöfen	19
b) Schachtöfen	23
Hüttenprodukte	26
Hüttenprodukte	29
Lithium	33
	33
Natrium	35
Geschichte	35
Vorkommen	35
Darstellung	36
	38
	38
Kalium	38
Beryllium	39
Magnesium	40
Geschichtliches	40
Vorkommen	41
Statistisches	41
Darstelling	41 43
Eigenschaften und Verwendung	-
Kalzium, Strontium, Baryum	44
Kalzium	44
Strontium	45
Baryum	46

Seite							200
Geschichte	F71 1						Seite
Erze 49	Zink						47
Gewinnung		77					
I. Schlesisches Verfahren							
II. Belgisches Verfahren							
Elektrolytische Zinkgewinnung							-
Raffination des Rohzinks 56 Eigenschaften und Verwendung 57 Produktion und Preis 60 Kadmium 61 Geschichtliches 61 Vorkommen 61 Gewinnung 62 Statistisches 63 Aluminium 64 Geschichte 64 Vorkommen 65 Gewinnung 66 I. Verfahren der Gebrüder Cowles 68 H. Verfahren von Héroult 69 a) Darstellung von Legierungen 69 b) Darstellung von reinem Aluminium 71 HI. Verfahren von Hall 71 IV. Verfahren von Kleiner-Fiertz 72 Eigenschaften und Verwendung 73 Statistik 76 Aluminothermie 77 Gallium, Indium, Thallium 79 Indium 79 Indium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin 85							-
Eigenschaften und Verwendung Produktion und Preis 60							
Produktion und Preis 60 Kadmium 61 Geschichtliches 61 Vorkommen 61 Gewinnung 62 Eigenschaften und Verwendung 62 Statistisches 63 Aluminium 64 Geschichte 64 Vorkommen 65 Gewinnung 65 I. Verfahren 68 II. Verfahren von Hér oult 69 a) Darstellung von Legierungen 69 b) Darstellung von reinem Aluminium 71 III. Verfahren von Hall 71 III. Verfahren von Minet 72 V. Verfahren von Kleiner-Fiertz 72 Eigenschaften und Verwendung 73 Statistik 76 Aluminothermie 77 Gallium, Indium, Thallium 79 Gallium 79 Indium 80 Thallium 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin 85							
Kadmium 61 Geschichtliches 61 Vorkommen 61 Gewinnung 61 Eigenschaften und Verwendung 62 Statistisches 63 Aluminium 64 Geschichte 64 Vorkommen 65 Gewinnung 66 I. Verfahren der Gebrüder Cowles 68 H. Verfahren von Héroult 69 a) Darstellung von Legierungen 69 b) Darstellung von reinem Aluminium 71 HI. Verfahren von Hall 71 IV. Verfahren von Kleiner-Fiertz 72 Eigenschaften und Verwendung 73 Statistik 76 Aluminothermie 77 Gallium, Indium, Thallium 79 Indium 79 Indium, Indium, Thallium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Titan 82 Titan 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin, Tantal und Niob 86 </td <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td>							
Geschichtliches	T7 1 '				*		
Vorkommen 61	Kadmi	um					61
Gewinnung Eigenschaften und Verwendung 62							61
Eigenschaften und Verwendung							
Statistisches 63		Gewinnung					
Aluminium 64 Geschichte 64 Vorkommen 65 Gewinnung 65 I. Verfahren der Gebrüder Cowles 68 II. Verfahren von Héroult 69 a) Darstellung von Legierungen 69 b) Darstellung von reinem Aluminium 71 III. Verfahren von Hall 71 IV. Verfahren von Minet 72 V. Verfahren von Kleiner-Fiertz 72 Eigenschaften und Verwendung 73 Statistik 76 Aluminothermie 77 Gallium, Indium, Thallium 79 Indium 79 Indium 80 Thallium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88 <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td>							
Geschichte G4	A1 .						-
Vorkommen 65 Gewinnung 66 I. Verfahren der Gebrüder Cowles 68 II. Verfahren von Héroult 69 a) Darstellung von Legierungen 69 b) Darstellung von reinem Aluminium 71 III. Verfahren von Hall 71 IV. Verfahren von Minet 72 V. Verfahren von Kleiner-Fiertz 72 Eigenschaften und Verwendung 73 Statistik 76 Aluminothermie 77 Gallium, Indium, Thallium 79 Indium 79 Indium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88	Alumi	nium					64
Gewinnung		TODOMIONOU				8	64
I. Verfahren der Gebrüder Cowles 68 II. Verfahren von Héroult 69 a) Darstellung von Legierungen 69 b) Darstellung von reinem Aluminium 71 III. Verfahren von Hall 71 IV. Verfahren von Minet 72 V. Verfahren von Kleiner-Fiertz 73 Eigenschaften und Verwendung 73 Statistik 76 Aluminothermie 77 Gallium 79 Gallium 79 Indium 80 Thallium 80 Thallium 81 Titan 21 Zirkon 71 Titan 82 Zirkon 71 Titan 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin 75 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88 Barstellung 88 Erze 88 Er							
II. Verfahren von Héroult 69							
a) Darstellung von Legierungen b) Darstellung von reinem Aluminium 71 III. Verfahren von Hall 71 IV. Verfahren von Minet 72 V. Verfahren von Kleiner-Fiertz 73 Eigenschaften und Verwendung 74 Statistik 76 Aluminothermie 77 Gallium, Indium, Thallium 79 Indium 79 Indium 79 Indium 80 Thallium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Zirkon 73 Zirkon 74 Vanadin 75 Vanadin 76 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88 88 Bartellung 88 88 Bartellung 88 88 Bartellung 88 88 Bartellung 88 88 88 Bartellung 88 88 88 Bartellung 88 88 88 Bartellung 88 88 88 88 Bartellung 88 88 88 88				,			
b) Darstellung von reinem Aluminium 71 III. Verfahren von Hall 71 IV. Verfahren von Minet 72 V. Verfahren von Kleiner-Fiertz 72 Eigenschaften und Verwendung 73 Statistik 76 Aluminothermie 77 Gallium, Indium, Thallium 79 Gallium 79 Indium 80 Thallium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Titan, Zirkon, Thorium 82 Titan 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin 85 Vanadin 85 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88							
III. Verfahren von Hall 71 1V. Verfahren von Minet 72 V. Verfahren von Kleiner-Fiertz 72 Eigenschaften und Verwendung 73 Statistik 76 Aluminothermie 77 Gallium, Indium, Thallium 79 Gallium 79 Indium 79 Indium 79 Indium 80 Thallium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 75 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88 Barstellung 88 Bars		a) Darstellung von Legierungen					
IV. Verfahren von Minet 72 V. Verfahren von Kleiner-Fiertz 72 Eigenschaften und Verwendung 73 Statistik 76 Aluminothermie 77 Gallium, Indium, Thallium 79 Indium 80 Thallium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88							
V. Verfahren von Kleiner-Fiertz 72 Eigenschaften und Verwendung 73 Statistik 76 Aluminothermie 77 Gallium, Indium, Thallium 79 Indium 80 Thallium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Vanadin 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88							
Eigenschaften und Verwendung Statistik 73 Aluminothermie 76 Gallium, Indium, Thallium 79 Gallium Indium 80 Indium 80 Thallium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88							
Statistik 76 Aluminothermie 77 Gallium, Indium, Thallium 79 Gallium Indium 80 Indium 80 Thallium 81 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88		V. Verfahren von Kleiner-Fiertz					72
Aluminothermie 77 Gallium, Indium, Thallium 79 Gallium Indium 80 Indium 80 Thallium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88		Eigenschaften und Verwendung					73
Gallium, Indium, Thallium 79 Gallium Indium 79 Indium So 80 Thallium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Vanadin Intal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88		Statistik					76
Gallium, Indium, Thallium 79 Gallium Indium 79 Indium 80 Thallium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88	Alumin	nothermie					77
Gallium 79 Indium 80 Thallium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88	Callin	m Indium Thallinm		ř.	- 1		
Indium	Gainui						
Thallium 80 Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Titan 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88							
Seltene Erdmetalle 81 Titan, Zirkon, Thorium 82 Titan 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88		mil the same					
Titan, Zirkon, Thorium 82 Titan 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88	0-14						
Titan 82 Zirkon 83 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88							-
Zirkon 85 Thorium 84 Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88	Titan,	Zirkon, Thorium					82
Thorium		Titan				-	82
Vanadin, Niob, Tantal 85 Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88							83
Vanadin 85 Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 88 Darstellung 88		Thorium					84
Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88	Vanad	in, Niob, Tantal					85
Tantal und Niob 86 Chrom 87 Geschichtliches 87 Erze 88 Darstellung 88		Vanadin					85
Geschichtliches							
Geschichtliches	Chrom						
Erze	Omom						
Darstellung		Ti					
Eigenschaften, Verwendung, Statistisches							
		Eigenschaften, Verwendung, Statistisches					

In	hal	ts-	ha	11013		nt
4.11	Πa_1	103-	ue.	101	ш	L. Ua

		~
Malab	Ju.,	Seite
Molybo		89
	Geschichte	89
	Erze	89 90
	Gewinnung	90
W-16		
Wolfra		90
	Geschichte	90
	Erze	91
	Gewinnung	92 92
	Eigenschaften und Verwendung	93
TT	Statistisches	
Uran		94
	Geschichte	94
	Erze	94 94
	Gewinnung	94
Manga		95
manga		
	Geschichtliches	95 95
	Darstellung	96
	Eigenschaften und Verwendung	96
	Statistisches	98
Kobalt		98
Tropart		98
	Geschichte	99
	Darstellung	100
	Eigenschaften	101
	Eigenschaften	101
Nickel		103
2,10101	Geschichte	103
	Erze	104
	Gewinnung	105
	Al Nickelgewinnung aus sulfidischen Erzen	106
	A) Nickelgewinnung aus sulfidischen Erzen I. Darstellung von Nickelstein	106
	II. Darstellung von Nickelspeise	109
	Überführung von Stein und Speise in Oxyd	109
	Reduktion des Nickeloxydes	110
	B) Nickelgewinnung aus oxydischen Erzen	112
	C) Nickelgewinnung nach Mond u. Langer.	113
	D) Nickelgewinnung auf nassem Wege	113
	E) Darstellung des Nickels durch Elektro-	
	lyse	114
	Eigenschaften und Verwendung	114
Will out	Produktion und Preis	117
Platin		118
	Geschichtliches	118
	Erze	119
	Produktion und Preis	119
	Gewinnung	119

				Seite
	A) Verarbeitung des Rohplatins auf tr	001	70-	196100
	nem Wege			121
				121
	B) Verarbeitung des Rohplatins auf n			404
	Wege			121
	C) Wohlwillsche Gold-Platinscheidur	ng		122
	Eigenschaften und Verwendung			123
Platin	-1.11			104
1 latini				124
	Palladium			124
	Rhodium			125
	Iridium			127
	Osmium			128
	Ruthenium			129
	Preise der Platinmetalle			130
Arsen				-
Aisen				130
	Geschichtliches			130
	Vorkommen			131
	Darstellung		. 04	131
	I. Gewinnung von Arsen			131
	II. Darstellung von arseniger Säure			132
				102
	Eigenschaften und Verwendung des Arsens sowie			*00
	Verbindungen			133
	Produktion und Preis			136
Antim	on		. 3.	136
	Geschichtliches			136
				137
	Erze			
	Gewinnung			138
	Röstreduktionsarbeit			140
	Niederschlagsarbeit			141
	Raffination des Rohantimons			141
	Nasse und elektrolytische Verfahren			142
	Eigenschaften			143
	Verwendung			143
	Statistisches			146
Wismu	it			147
** ADMIC				
	Geschichte			147
	Produktion und Preis			147
	Erze			148
	Gewinnung			149
	Raffination des Rohwismuts			152
	Eigenschaften und Verwendung			152
Germa				154
	mam			
Zinn				155
	Geschichte			155
	Erze			156
	Gewinnung		1	157
	Gewinnung			160
	Figangahaftan und Varwandung			162
	Eigenschaften und Verwendung			164
	Froduktion and Freis			104

Literatur-Übersicht.

Beckert, Th., Bd. III. Metallurgische Technologie.

Beckert, Th., u. A. Brand, Hüttenkunde.

Borchers, W., Elektrometallurgie.

Collins, H., Metallurgy of lead and silver.

Dammer, O., Handbuch der chem. Technologie. Bd. II. Hüttenkunde.

Del Mar, A., History of the precious metals.

Dürre, E. F., Ziele und Grenzen der Elektrometallurgie.

- Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde.

Eißler, M., The metallurgy of gold.

- The hydrometallurgy of copper.

Gruner, E., et Roswag, Métallurgie du Cuivre.

Hartmann, Fr., Das Verzinnen, Verzinken, Vernickeln, Verstählen und das Überziehen von Metallen mit anderen Metallen.

Kerl, B., Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde.

Kirchner, L., Grundriß der Erzaufbereitung.

Krupp, A., Die Legierungen.

Langguth, F., Elektromagnetische Aufbereitung.

Ledebur, A., Handbuch der Eisenhüttenkunde.

 Die Legierungen und ihre Anwendung für gewerbliche Zwecke.

Percy, S., Die Metallurgie.

Roswag, Métallurgie de l'argent.

Schnabel, Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde.

- Handbuch der Metallhüttenkunde.

Stölzel, C., Die Metallurgie.

Turner, T., The metallurgy of iron.

Literatur-Chermolat.

torile bus held in wondered all levilled . Handered der aben Terlinak in Bit. II.

Allgemeines.

Unter Metallurgie oder Hüttenkunde im allgemeinen Sinne verstehen wir die Lehre von den chemischen und mechanischen Prozessen, durch welche die Metalle, Legierungen und gewisse Verbindungen derselben aus ihren natürlichen Verbindungen, den Erzen, gewonnen werden. Die Stätten der Metallausbringung heißen Hüttenwerke, die man nach den auf ihnen dargestellten Metallen als Eisen-, Silber-, Kupfer-, Zinkhütten usw. bezeichnet. Die Darstellung einiger Metalle, wie Aluminium, Magnesium, Natrium u. a., welche man früher nur in geringeren Mengen gewann, wird heute noch der chemischen Fabrikindustrie zugeteilt.

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Metalle bilden die Erze, und zwar versteht man darunter Mineralien oder Gemenge von solchen, die in größeren Mengen an einem Orte auftreten, sich zur Ausbringung der betreffenden Metalle eignen und bergmännisch gewonnen werden können. Das Auftreten der Metalle in den Erzen ist verschieden; bald erscheinen sie gediegen, bald in Verbindung untereinander oder mit Metalloiden. Gediegen, und dann vielfach miteinander legiert, finden sich besonders die Edelmetalle Gold, Silber, Platin, auch Quecksilber, Kupfer und Wismut. Die Verbindungen der Metalle, die für deren Gewinnung in Betracht kommen, können sein:

1. Oxyde: Sauerstoffverbindungen der Metalle mit oder ohne Wasserstoff und Salze von Sauerstoffsäuren, z. B. Rotkupfererz, Brauneisenstein, Eisenglanz, Zinkspat.

2. Sulfide, Arsenide und Antimonide: Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen der Metalle, z. B. Schwefelkies, Zinkblende, Bleiglanz, Rotgiltigerz, Fahl-

erze.

3. Sulfate: Verbindungen der allgemeinen Formel M^{II}SO₄, z. B. Gips, Schwerspat, Kupfervitriol in den Zementwässern.

4. Chloride und Fluoride: Verbindungen der Metalle mit den Halogenen Chlor und Fluor, z. B. Kochsalz, Kryolith, Carnallit.

Die Erze werden entweder nach den daraus zu gewinnenden Metallen und der Quantität der letzteren in denselben, wie reiches, armes Bleierz, Silbererz, Eisenerz, Kupfererz, oder nach den Beimengungen, wie kiesiges, quarziges Erz, oder endlich nach der Größe, wie Stufferz oder Schlich, bezeichnet. Sie finden sich in der Natur entweder in Lagern, Gängen, Stöcken, Nestern, als Imprägnation auf primärer Lagerstätte als sog. Bergerz, oder auf sekundärer Lagerstätte in den sog. Seifen. Selten sind die Erze vollkommen rein, meist mit anderen Mineralien und Gesteinsarten durchsetzt. Letztere, im wesentlichen aus Quarz, Silikaten und Karbonaten bestehend, werden als taubes Gestein oder Gangart bezeichnet und meist vor der Verhüttung der Erze entfernt, um neben der Beseitigung störender Einflüsse sowohl größere Ausbeuten als auch reinere Produkte zu erzielen. Die Aufbereitung der Erze oder die Sonderung des Haltigen vom Unhaltigen kann bei verhältnismäßig größeren und reineren Stücken durch

die Handscheidung erfolgen. Sind die Erzteile in geringerer Größe und nur zerstreut in der Gebirgsart vorhanden, so nimmt man nach vorangegangener Zerkleinerung in Poch- und Walzwerken die Aufbereitung durch das sog. Siebsetzen, oder bei ganz feinem Korne durch Schlämmen und Verwaschen vor. Neu ist die sog. elektromagnetische Aufbereitung der Erze, bei welcher magnetische Mineralien oder solche, die nach erfolgter Röstung magnetisch sind, durch ein starkes elektromagnetisches Feld dem betreffenden Mineralgemenge entzogen werden (siehe auch Bd. II, S. 19). Neben dieser mechanischen Aufbereitung der Erze gehören zu den vorbereitenden Operationen auch noch solche, die gewisse chemische Veränderungen der Materialien bezwecken, wie Brennen, Rösten, Verwitternlassen, Auslaugen u. a.

Da die bei der Aufbereitung erhaltenen reineren Erzsorten nie vollkommen gleichmäßig in der Zusammensetzung sind und, um einen möglichst vorteilhaften und regelmäßigen Verlauf der Hüttenprozesse, d. h. ein günstiges Metallausbringen zu erzielen, werden die verschiedenen Erzsorten nur selten für sich allein zugute gemacht, sondern man mischt sie vielmehr in für den betreffenden Prozeß geeignetem Verhältnis miteinander (Gattieren der Erze) und versetzt sie außerdem noch mit den erforderlichen Zuschlägen. Das Gattieren wird meist in der Weise ausgeführt, daß man die verschiedenen Erze und Zuschläge auf dem Beschickungs-, Gicht- oder Möllerboden in dünnen Schichten gleichmäßig übereinander ausbreitet und die so gewonnenen Beschickungen, auch Möller genannt, senkrecht absticht. Die auf einmal in einen Ofen eingesetzte Masse von Beschickung mit Brennstoff wird Charge (Post), beim Hochofen Gicht genannt.

Die eigentlichen Hüttenprozesse, d. s. jene auf chemische Reaktionen gegründete Arbeiten, vermittels welcher man die Metalle aus den Erzen ausbringt, werden in Prozesse auf trockenem, nassem und elektrometallurgischem Wege eingeteilt. Am ältesten und der Zahl nach den anderen weit überlegen sind die trockenen Prozesse. Jünger sind die nassen Verfahren, die vor den trockenen oft mancherlei Vorzüge genießen (billiger, schnelleres und vollkommeneres Ausbringen), indes nicht immer anwendbar sind, da sie meist reine Erze von bestimmter Zusammensetzung verlangen. Die elektrolytischen Prozesse finden speziell für die Metallraffination ausgedehnte Verwendung, werden aber in neuerer Zeit auch vielfach zur direkten Darstellung der Metalle (Aluminium, Natrium) verwendet.

A) Hüttenprozesse auf trockenem Wege.

Man unterscheidet drei Arten von trockenen Prozessen:

- 1. Röstprozesse,
- 2. Schmelzprozesse,
- 3. Destillations- und Sublimationsprozesse.

Kalzinieren oder Brennen sind Operationen, die obigen meist vorausgeschickt werden; sie bestehen in einem einfachen Erhitzen der Erze zur Auflockerung und Entfernung von Wasser, Kohlensäure, Bitumen usw., sowie zur Überführung derselben in solche Produkte, die sich für die nachfolgende Behandlung besser eignen als die Erze selbst.

1. Röstprozesse.

Die Röstprozesse werden je nach den Substanzen, die man dabei auf die Erze einwirken läßt, in oxydierende, reduzierende und chlorierende eingeteilt. Das oxydierende Rösten besteht in einem Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre (Luft) und bezweckt die Überführung von niederen Oxyden in höhere, von Sulfiden, Arsen- oder Antimonverbindungen in Oxyde, Sulfate, Arseniate und Antimoniate.

Das reduzierende Rösten mit Hilfe von Kohle wird angewendet, um Sulfate, Arseniate wieder teilweise zu Schwefel- bzw. Arsenmetall zu reduzieren; auf diese Weise erhält man durch ein abwechselndes oxydierendes und reduzierendes Rösten aus Schwefel- und Arsen- (Antimon-) Metallen schließlich Oxyde.

Das chlorierende Rösten unter Anwendung von Kochsalz dient zur Erzeugung von Chlormetallen (Chlorsilber, Kupferchlorid). Anwesende oder auch absichtlich zugesetzte Sulfate (Eisenvitriol) werden bei höherer Temperatur zerlegt, das frei gewordene Schwefelsäureanhydrid entwickelt mit dem Kochsalz Chlor, bzw. Salzsäure, welche die Chloridbildung begünstigen.

2. Schmelzprozesse.

Die Schmelzprozesse bezwecken unter Mitwirkung verschiedener Zuschläge die Überführung der Erze und Hüttenprodukte in geschmolzenen Zustand, Operationen, bei denen Umsetzungen, Neubildungen vonstatten gehen und die erschmolzenen Massen sich nach ihrem spezifischen Gewichte sondern. Vielfach dienen sie zur unmittelbaren Darstellung von Metallen.

Man unterscheidet:

Reduzierendes Schmelzen: Dieses wird in der Metallurgie am häufigsten angewendet; es werden dabei Metalloxyde mittels Kohle oder anderer Reduktionsmittel (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe) zu Metallen reduziert (Hochofenprozeß, Reduktion von Zinnstein, Bleioxyd u. a.).

Oxydierendes Schmelzen: Bei diesem läßt man Oxydationsmittel (Luft, Oxyde) auf geschmolzene Metalllegierungen einwirken und trennt so leicht oxydable Körper von sehwerer oxydierbaren (Treibeprozeß).

Niederschlagendes oder präzipitierendes Schmelzen: Dasselbe dient dazu, ein Metall mit Hilfe eines anderen aus seiner Verbindung, namentlich mit Schwefel abzuscheiden (Blei aus Bleiglanz mittels Eisens).

Solvierendes oder auflösendes Schmelzen: Dieses Schmelzen hat den Zweck, gewisse Bestandteile einer Beschickung, besonders die erdigen, zu entfernen, zu verschlacken. Als Verschlackungsmittel dienen Quarz, Silikate, Schlacken früherer Operationen, Kalk, Flußspat usf., die, je nachdem saure oder basische Körper verschlackt werden sollen, passend zu wählen sind.

Sulfurierendes, chlorierendes und kohlendes Schmelzen: Sie bezwecken die Erzeugung von geschmolzenen Schwefel-, Chlor- oder Kohlenstoffmetallen.

Unter Seigern endlich versteht man ein Ausschmelzen gewisser leicht flüssiger Metalle oder Verbindungen derselben aus Erzen, oder Legierungen durch allmähliches Erhitzen (Wismut, Schwefelantimon u. a.).

3. Destillations- und Sublimationsprozesse.

Die Destillations- und Sublimationsprozesse werden dann angewendet, wenn ein Bestandteil des Erzes oder Hüttenproduktes durch starke Erhitzung entweder direkt oder unter Mitwirkung anderer Körper verflüchtigt und in flüssigem oder festem Zustande wieder kondensiert werden kann (Zink, Quecksilber, Arsen).

B) Hüttenprozesse auf nassem Wege.

Die Hüttenprozesse auf nassem Wege bedienen sich entweder des Wassers, wässeriger Salzlösungen oder des Quecksilbers als Hilfsmittel.

Man unterscheidet:

- 1. Auflöse- und Fällungsverfahren,
- 2. Amalgamationsverfahren.
- 1. Auflöse- und Fällungsverfahren: Die in den Erzen vorkommenden oder durch trockene Prozesse erst erhaltenen löslichen Metallverbindungen werden durch Wasser usw. in Lösung gebracht, und aus den so erhaltenen Lösungen durch passende Fällungsmittel die Metalle als solche oder als Verbindungen abgeschieden (Gold in Cyankalium, Kupfer aus Kupfersulfat als Metall durch Eisen oder als Sulfid mittels Schwefelwasserstoffes).
- 2. Amalgamationsverfahren: Dieselben gründen sich auf die Löslichkeit gewisser Metalle (Gold, Silber) in Quecksilber; aus dem erhaltenen Amalgam (Quecksilberlegierung) gewinnt man dann durch Verflüchtigung des Quecksilbers die reinen Metalle.

C) Elektrometallurgische Hüttenprozesse.

Die elektrometallurgischen Hüttenprozesse sind jünger und erst mit Erfolg in Anwendung, seitdem beliebig starke elektrische Ströme, in den Dynamos und Akkumulatoren auf billige Weise erzeugt, jederzeit zur Verfügung stehen. Man teilt dieselben ein in trockene und nasse Verfahren. Bei den Verfahren auf trockenem Wege (Schmelzelektrolyse) wird die nötige Wärme entweder von außen zugeführt (Erhitzen mittels Feuers oder durch einen

elektrischen Strom) oder von dem Strome selbst geliefert. Bei der Metallgewinnung aus Lösungen unterscheidet man Verfahren mit löslichen und unlöslichen Anoden. Bei ersteren spart man die chemische Arbeit, da an der positiven Elektrode so viel Metall gelöst wird, als sich an dem negativen Pol abscheidet. Die elektrolytischen Prozesse werden besonders bei der Raffination von Silber, Kupfer und der Gewinnung von Aluminium, Zink, Magnesium und den Alkalimetallen angewendet.

Es ist hier nicht der Platz, auf das Wesen der Elektrolyse einzugehen; da aber in folgendem eine Reihe von Bezeichnungen des öfteren verwendet werden, so möge deren Bedeutung hier eine kurze Erläuterung finden. Die positive Elektrode wird als Anode, die negative als Kathode bezeichnet. Die Metalle scheiden sich an der Kathode ab, Säurereste und dergleichen wandern zur Anode. Die Einheit der Stromstärke heißt Ampere (= A). Der Strom von 1 A schlägt in der Sekunde 1,1183 mg Silber oder 0,3261 mg Kupfer nieder, oder - fürs Gedächtnis hinreichend genau -100 A zersetzen in der Sekunde ein Milligrammäquivalent (d. h. sie geben 108 mg Silber, 12 mg Magnesium, 35,5 mg Chlor usf.). Die Einheit der elektromotorischen Kraft oder Spannung ist das Volt (= V). Eine Akkumulatorenzelle besitzt durchschnittlich eine Spannung von 2 V. Die Einheit des Widerstandes heißt Ohm $(= \Omega)$. Der Widerstand eines Quecksilberfadens von 1,06 m Länge und 1 qmm Querschnitt beträgt bei 0° 1 \, Zwischen den drei Einheiten Ampere, Volt und Ohm besteht die Beziehung:

 $Stromstärke = \frac{Summe \ der \ elektromot. \ Kräfte}{Summe \ der \ Widerstände} \,,$

oder auch

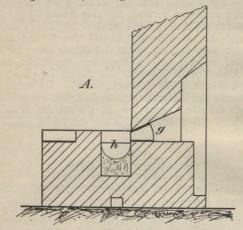
$$1 A = \frac{1 V}{1 \Omega}$$
 (Ohmsches Gesetz).

Als Maß für die Elektrizitätsmenge verwendet man meist das Produkt aus der Anzahl der A mal der Zeiteinheit (1 Stunde). 1 Ampere-Stunde (= 1 ASt) ist demnach die-

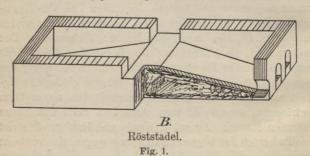
jenige Elektrizitätsmenge, welche bei einer Stromstärke von 1 A im Laufe von 1 Stunde einen beliebigen Querschnitt der Strombahn durchfließt. Eine Stromquelle, die diese Elektrizitätsmenge zu liefern vermag, hat eine Kapazität von 1 ASt. Das Maß für die Arbeit eines Stromes ist das Produkt aus der Anzahl der A mal der Anzahl der V und mal der Anzahl der Zeiteinheiten (meist 1 Sekunde oder 1 Stunde). Ein Strom, welcher bei 1 V Spannung die Stärke von 1 Abesitzt, leistet in der Sekunde die Arbeit 1 V·1 A; dieses Produkt 1 V·1 A heißt 1 Watt (= W). Da man die in einer Sekunde zur Wirkung kommende Arbeit einer Maschine den Effekt derselben nennt, so ist 1 Watt die Einheit des Stromeffektes. Der Effekt 1 Watt entspricht 7⅓6 Pferdekraft (HP).

Metallurgische Ofen.

Zur Ausführung der Metallgewinnung auf trockenem Wege dienen die metallurgischen Öfen, in welchen durch ein geeignetes Brennmaterial die für das Zustandekommen der gewünschten Reaktion nötige Wärme erzeugt und nutzbar gemacht wird. Die Öfen sind aus Bausteinen zusammengesetzt und besteht der innere Teil, das Kernmauerwerk, welches der hohen Temperatur am meisten ausgesetzt ist, aus feuerfestem Material (Schamotte). Der äußere Teil, die Umhüllung des eigentlichen Ofens, das sog. Roh- oder Rauhgemäuer, wird in der Regel aus gewöhnlichen Ziegeln hergestellt. Ist eine größere Festigkeit und vor allem Undurchlässigkeit bei einem Ofen erwünscht, so umgibt man denselben noch mit einem eisernen Mantel. Zwischen Kern- und Rauhgemäuer ist vielfach noch der besseren Isolierung wegen eine schlecht wärmeleitende Schicht aus Asche usw. angebracht. Die nötige Wärme wird entweder, wie beim Rösten schwefelreicher Erze, durch die einmal eingeleitete Reaktion (Oxydation des Schwefels) oder durch die Verbrennung der verschiedenen Brennmaterialien, wie Holz, Kohle, Koks, Heizgase usw., erzeugt.



Herdofen. h=Herd, g=Öffnung für den Gebläsewind.



Die einfachsten Öfen zum Erzrösten sind die Haufen oder Stadeln. Die ersteren, die primitivsten, besitzen kein Mauerwerk, und es wird das Erz und Brennmaterial abwechselnd auf einer aus Ton, Schlacken u. a. hergestellten Sohle aufgeschichtet und entzündet. Die Stadeln (Fig. 1 B, S. 18) haben gemauerte Seitenwände mit Zuglöchern. Die Ausnützung der Wärme ist hier eine bessere; doch ist die Entleerung derselben umständlicher.

Die eigentlichen metallurgischen Öfen werden nach der Art ihrer Konstruktion und der Feuerungsweise in Herd-, Schacht- und Flammöfen eingeteilt.

a) Herdöfen.

Die Herdöfen (Fig. 1 A, S. 18) bestehen aus Mauerwerk und besitzen zur Aufnahme von Erz und Brennmaterial eine grubenartige Vertiefung. Sie haben eine kurze vertikale Hauptachse, der Hauptunterschied von den Schachtöfen. Die Herdöfen sind entweder ohne Gebläse eingerichtet, dann spricht man von sog. Seigerherden. Wird das Brennmaterial indessen mit Hilfe von Gebläseluft verbrannt, so bezeichnet man den Ofen als Frischherd. Die Herdöfen sind im allgemeinen billig und nur für kleine Verhältnisse geeignet, da sie eine sehr unvollkommene Ausnützung des Brennmaterials gestatten.

b) Schachtöfen.

Die Schachtöfen bestehen aus feuerfestem Material mit langer vertikaler Hauptachse (bis 40 m). Ihre Form ist meist eine zylindrische, ausgebauchte oder konische, und die Öfen sind gewöhnlich weniger breit als hoch. Brennstoff und Erz werden oben aufgegeben, sinken allmählich nach unten, den aufsteigenden Verbrennungsgasen entgegen, und werden so vorgewärmt, wodurch die Wärmeausnützung eine sehr gute ist, so daß in ihnen

auch hohe Temperaturen erzielt werden können. Sie sind indes kostspielig in der Anlage und Unterhaltung und

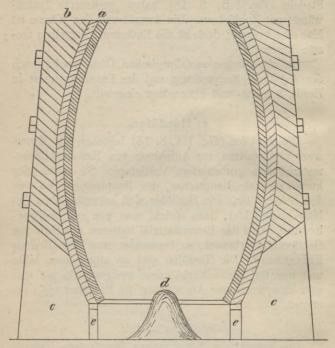
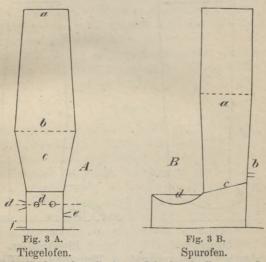


Fig. 2. Zugschachtofen.

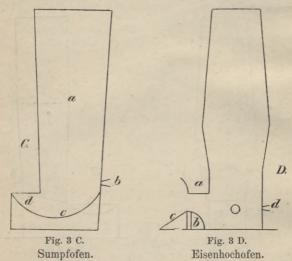
a=Kernschacht, b=Rauhgemäuer, c=Arbeitsöffnungen, d=Abrutschkegel, e=Ausziehöffnungen.

nur für große Betriebe passend. Je nachdem man die Öfen durch natürlichen Zug oder durch Gebläseluft betreibt, unterscheidet man Zugschacht- (Fig. 2, S. 20) oder Gebläseschachtöfen. Die ersteren werden hauptsächlich für Brenn- und Röstzwecke, meist ohne Brennmaterialbeschickung, wenn sulfidische Erze vorliegen, deren Schwefelgehalt das Brennen unterhält, verwendet. Zur Erzeugung größerer Hitze, für reduzierendes und präzipitierendes Schmelzen dienen die Gebläseschachtöfen.



 $\begin{array}{lll} a = Gicht, b = Kohlensack, c = Rast, & a = Schacht, & b = Form, & c = Spur, \\ d = Windformen, & e = Schlackenstich, & d = Spurtiegel. \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ \end{array}$

Sie sind oft von bedeutender Höhe und werden dann als Hochöfen bezeichnet. Die Beschickungsöffnung derselben wird Gicht, der Verbrennungsraum das Gestell, der Raum, in welchem sich das geschmolzene Produkt ansammelt, der Herd, und die Öffnung zur Entfernung der Schmelzprodukte Stich oder Auge genannt. Die Luftzuführung geschieht durch sog. Formöffnungen. Nach ihrer Zustellung, d. i. Anordnung des Herdes, teilt man die Schachtöfen in Tiegel-, Spur- und Sumpföfen (Fig. 3 A bis C, S. 21 u. 22). Bei den Tiegelöfen sammeln sich die geschmolzenen Produkte im Herde an, werden von Zeit zu Zeit abgestochen oder durch sog. Formen konti-



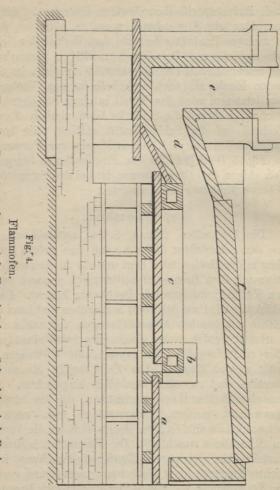
a=Schacht, b=Form, c=Sumpf, d=Vorsumpf. a=Tümpelstein, b=Wallstein. c=Schlackentrift, d=Form.

nuierlich abfließen lassen. Schlacke uud Metall sticht man gewöhnlich getrennt ab. Man benützt sie hauptsächlich bei schwer schmelzenden Metallen und bei Entstehung großer Mengen von Schlacke. Bei den Spuröfen fließt das Schmelzprodukt über die geneigte Sohle des Ofens, die sogenannte Spur, in eine grubenartige Vertiefung, den Spurtiegel, in welchem sich die Massen

nach ihrem spezifischen Gewicht absondern. Sie kommen dann zur Anwendung, wenn es nötig ist, das erschmolzene Produkt sofort aus dem Bereich der Gebläseluft zu bringen. Bei den Sumpföfen sammeln sich die erschmolzenen Produkte sowohl innerhalb im eigentlichen Herde als auch außerhalb im sog. Vorherd an. Aus letzterem wird das Metall in einen Stechherd abgestochen, während die Schlacke kontinuierlich über den Vorherd auf der Schlackentrift abfließt. Sie kommen hauptsächlich bei zähflüssigen Massen zur Verwendung. In Fig. 3 D (S. 22) ist ein Eisenhochofen dargestellt. Von obigen drei Ofensystemen ist bei den Sumpföfen die Wärmeausnützung am geringsten.

c) Flammöfen.

Die Flammöfen (Fig. 4, S. 24) unterscheiden sich von den Schachtöfen dadurch, daß ihre größte Ausdehnung in der Horizontalen liegt und die zu erhitzende Substanz mit dem Brennstoff selbst nicht, sondern nur mit den Verbrennungsgasen in Berührung kommt. Die Beschickung wird auf den Herd aufgegeben und kann durch seitlich angebrachte Arbeitsöffnungen von außen durchgearbeitet werden, wobei gleichzeitig durch einströmende oder einzublasende Luft oxydierende Wirkungen ausgeübt werden können. Der Herd sowohl als auch das Gewölbe sind zuweilen beweglich eingerichtet. Außer den eigentlichen Herdflammöfen, die am häufigsten angewendet werden, unterscheidet man noch sog. Schachtflammöfen, bei denen sich an die Feuerung ein Schachtofen anschließt. Die Flammöfen besitzen den Vorteil einer leichteren Betriebsüberwachung infolge leichter Zugänglichkeit des Schmelzraumes und gestatten die Verwendung von rohem, langflammigem Brennmate-



a=Feuerung (Rost- oder Generatorgasfeuerung), b=Feuerbrücke, e=Schmelzherd, d=Fuchs, e=Esse, f=Gewölbe.

rial. Bei ihnen kommt vielfach auch Generatorfeuerung zur Anwendung. Die Wärmeausnützung ist indes im Gegensatz zu den Schachtöfen eine weniger vollkommene. Sie werden vorwiegend zu Röstarbeiten und oxydierenden Schmelzungen benützt. Zu letzterem Zweck sind sie gewöhnlich noch mit Gebläse versehen (Gebläseflammöfen) im Gegensatz zu den Zugflammöfen. Gefäßöfen (Schacht- oder Flammöfen) sind Öfen, bei denen die zu erhitzenden Materialien in besonderen feuerfesten (aus feuerfestem Ton, seltener aus Eisen) Gefäßen sich befinden und weder mit dem Brennmaterial, noch mit dessen Flamme in Berührung kommen. Sie werden bei manchen Schmelz-, Destillations- und Sublimationsprozessen angewendet und nützen das Brennmaterial schlecht aus.

Im Anschluß an diese kurze Skizze der metallurgischen Öfen seien noch einige Vorrichtungen, die mit denselben in innigem Zusammenhang stehen, erwähnt. Die bei den Schachtöfen und zumal bei Eisenhochöfen aus der Gicht entweichenden Gase, die Gichtgase, enthalten in vielen Fällen bedeutende Mengen brennbarer Gase, wie Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe (ein Hochofen von 300 cbm Inhalt mit Koksbetrieb liefert täglich etwa 60000 cbm Kohlenoxyd), so daß sich ihre Verwertung zu Heiz- und Kraftzwecken lohnt. Man entzieht dieselben daher mittels sog. Gasfänge (siehe diese Sammlung "Das Roheisen" S. 48), die eine ungestörte Gasentnahme während des ganzen Betriebes gestatten, dem Ofen. Nachdem sie noch eine Flugstaubkammer zur Kondensation mitgerissenen Staubes passiert haben, können sie in die betreffenden Maschinen (Dampfkesselheizung, Erhitzen des Gebläsewindes, Betrieb von Gasmotoren) geleitet werden. Die Gichtgase aus anderen

als Hochöfen können ihres hohen Flugstaubgehaltes wegen nicht zur Heizung verwendet werden; aus ihnen wird nur der Flugstaub nutzbar gemacht (z. B. arsenige Säure).

Soll die zu Oxydationszwecken nötige Luft unter höherem Druck in den Ofen gelangen, so verwendet man sog. Gebläse, von denen die mannigfaltigsten Konstruktionen, wie Blasebälge, Wasser-, Dampfstrahlgebläse usf., in Verwendung stehen. Will man sehr hohe Temperaturen erzielen, so ist es notwendig, den Wind vorzuwärmen, was in sog. Winderhitzungsapparaten geschieht, die dann in der Regel durch Gichtgase geheizt werden. Als Winderhitzer sind die verschiedensten Systeme in Anwendung; dem Wesen nach bestehen sie entweder aus eisernen Röhren, die in einem Feuerraum liegen und durch welche die Luft geleitet wird, oder es sind mit feuerfesten Steinen ausgesetzte Kammern (Cowper-Apparat), von welchen dann immer zwei in Betrieb stehen: eine, die geheizt wird, während durch die andere der zu erhitzende Wind strömt. Die Windzuführung bei den Öfen erfolgt durch Schlitze oder kreisförmige Öffnungen im Gestell; in diese Öffnungen werden Rohre aus Eisen oder Bronze, selten aus Ton, die sog. Windformen (siehe diese Sammlung "Das Roheisen" S. 46), eingesetzt. Die metallenen Formen sind, damit sie nicht abschmelzen, mit Wasserkühlung versehen. Ähnlich konstruiert sind die Schlackenformen zum kontinuierlichen Abfluß der Schlacken.

Hüttenprodukte.

Durch die Hüttenprozesse werden die Hüttenprodukte erzeugt, die man in Endprodukte, Zwischenprodukte und Abfälle einteilen kann. Unter Endprodukten

versteht man vornehmlich die durch die Schmelzprozesse fallenden Metalle, die nach dem Grade ihrer Reinheit bei edlen Metallen mit fein (Feinsilber, Feingold), bei unedlen mit gar oder roh (Garkupfer, Roheisen) bezeichnet werden. Ein höherer Grad von Reinheit wird durch das Wort raffiniert ausgedrückt. Zu den Endprodukten zählt man ferner noch Legierungen und gewisse Verbindungen. Solche Hüttenprodukte, die in den Erzen nicht fertig gebildet enthalten sind, sondern erst während des Zugutemachens in der Weise sich bilden, daß mehrere Bestandteile der Erze sowohl als auch der Zuschläge sich vereinigen, nennt man Hüttenfabrikate; sie sind meist schon Handelsware (Spiegeleisen, Stahlsorten, arsen- und antimonhaltiges Hartblei, Realgar, Operment u. a.).

Von Zwischenprodukten, deren Darstellung bei manchen Metallgewinnungsprozessen unumgänglich ist, seien genannt Werkblei, Schwarzkupfer, die Leche oder Steine (Schwefelverbindungen), die Speisen (Arsenverbindungen) usf. Die hauptsächlichsten Hüttenab'älle sind die Schlacken, die bei den meisten Schmelzoperationen in größeren Mengen auftreten und deren wichtigste die Silikatschlacken sind, d. s. Verbindungen der Kieselsäure mit Erden (Kalk, Magnesia) und Metalloxyden (Eisenoxydul, Manganoxydul). Sie bilden sich bei den Schmelzprozessen aus den in den Rohmaterialien nie fehlenden Beimengungen und den Zuschlägen und erfüllen bei der Ausbringung der Metalle den wichtigen Zweck, die mit ihnen zugleich sich ausscheidenden Metallteilchen vor der oxydierenden Gebläseluft zu schützen, indem sie dieselben umhüllen und ihnen gestatten, sich zu größeren Massen zu vereinigen. Zu den Silikaten gesellen sich hin und wieder Phosphate, sowie Schwefel- und Fluormetalle. Die Zusammensetzung der Silikatschlacken ist sehr verschieden; der Hüttenmann unterscheidet nach der Silizierungsstufe Subsilikate, Singulosilikate, Sesquisilikate, Bisilikate und Trisilikate. Das Verhältnis des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem Sauerstoff der Basen ist darin folgendes:

Sauerstoff- verhältnis Basis : Säure	Bezeichnung des Silikates	Molekular-Formeln					
1/2:1	Subsilikat	$R_3^{11}SiO_5$	oder $R_2^{v_I}SiO_5$				
1:1	Singulosilikat	$R_2^{\Pi}SiO_4$	$R_4^{v_I}Si_3O_{12}$				
$1:1^{1}/_{2}$	Sesquisilikat	$R_4^{tt}Si_3O_{10}$	$R_8^{v_I}Si_9O_{30}$				
1:2	Bisilikat	$R^{\Pi}SiO_3$	$R_2^{v_I}Si_3O_9$				
1:3	Trisilikat	$R_2^{\text{II}} \mathrm{Si}_3 \mathrm{O}_8$	$\mathrm{R_4^{v_{\mathrm{I}}}Si_9O_{24}}$				

Die genaue Kenntnis der Eigenschaften einer Schlacke, speziell Schmelztemperatur, Flüssigkeitsgrad sind von hoher Wichtigkeit für die richtige Durchführung eines Schmelzprozesses. Die Schlacken sind um so dünnflüssiger, je mehr Basen sie enthalten; ein hoher Kieselsäuregehalt macht dieselben strengflüssig. Schwer schmelzbare, zähflüssige und langsam erstarrende Schlacken heißen seiger, dünnflüssige, rasch erstarrende Schlacken heißen frisch. Bei Reduktionsprozessen ist es wichtig, daß die Schlackenbildung erst nach der Reduktion der Metalloxyde erfolgt, um zu verhindern, daß letztere ebenfalls in die Schlacke gehen. Auch sollen die Schlacken nicht zu zäh sein und kein zu hohes spezifisches Gewicht besitzen, da sonst ihre Trennung von den Metallen nur schwer oder unvollständig gelingt. Die Schlacken kehren so lange in die Schmelzprozesse zurück, bis sie hinreichend arm an Metall sind; sie werden dann zu Bausteinen oder Ziegeln verarbeitet, als Schottermaterial verwendet, oder gehen auf die Halde. Zu den Hüttenabfällen gehört auch noch der Flugstaub, der sich bei manchen Prozessen bildet, je nach seiner Herkunft mehr oder weniger wertvolle Substanzen enthält und daher in oft weitverzweigten Kondensationsanlagen (Flugstaubkammern) angesammelt und gewonnen wird. Letztere sind gemauerte oder aus Bleiblech oder nach dem Moniersystem hergestellte Kanäle und Kammern, in denen noch besondere Vorrichtungen (aufgerollte Eisenplatten) zum besseren Absetzen des Hüttenrauches angebracht sind.

Endlich seien noch die Vorkehrungen erwähnt, die die Unschädlichmachung bzw. eventuelle Nutzbarmachung der bei zahlreichen Hüttenprozessen mit den Feuergasen oder getrennt von diesen entweichenden Gase, wie Schwefeldioxyd u. a., bezwecken, deren Beschreibung hier aber zu weit führen würde.

Physikalische Eigenschaften der Metalle.

Mit Ausnahme des Quecksilbers sind alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur feste und wenig flüchtige Körper. Sie sind undurchsichtig, und nur einige, wie Gold, Kupfer u. a., lassen, in dünne Blättehen ausgeschlagen oder ausgewalzt, das Licht mit einer bestimmten Farbe durchscheinen. In zusammenhängendem Zustande zeigen sie Metallglanz und meistens eine weißgraue Farbe, nur Gold und Kupfer sind lebhaft gefärbt. In Pulverformsind fast alle Metalle schwarz.

Die meisten Metalle kristallisieren in Formen des regulären Systems; nur wenige, die schon einen metalloiden Charakter zeigen, sind nicht regulär (Antimon und Wismut hexagonal, Zinn quadratisch).

Das spezifische Gewicht (das Gewicht der Volumeinheit), auch Eigengewicht genannt, der Metalle ist sehr verschieden und bewegt sich in den Grenzen 0,59 (Lithium) und 22,5 (Osmium). Diejenigen, deren Eigengewicht weniger als 5 beträgt, werden als Leicht-, die übrigen als Schwermetalle bezeichnet. Alle Metalle sind schmelzbar; einige sehr leicht (Quecksilber bei —39%, Zinn bei 228%, Zink bei 423%), einige indes erst bei der Temperatur des Knallgasgebläses oder des elektrischen Flammenbogens (Platin bei 1780%; Iridium bei 1950%). Der leichteren Schmelzbarkeit entspricht auch eine größere Flüchtigkeit, Quecksilber siedet bei 360%, Zink gegen 1000%; die am schwersten schmelzbaren Metalle lassen sich bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens verflüchtigen.

Die meisten Metalle sind geschmeidig und zähe und können daher in dünne Blättchen ausgeschlagen und zu dünnen Drähten ausgezogen werden; Gold und Silber sind am geschmeidigsten, einige indes, wie Zinn, Antimon und Wismut, die zugleich metalloider Natur sind, sind spröde und lassen sich pulvern.

Unter der Härte der Metalle versteht man die Widerstandsfähigkeit gegen verletzende Einwirkungen, welche beim Feilen, Schneiden, Bohren, Drehen, Hobeln der Metalle in Betracht kommt. Setzt man die Härte des Bleies gleich 1, so ist die von

Zinn .			1,78
Gold .			10,3
Zink .			11,6
Silber			13,3
Kupfer			 19,3

Platin 24,0 Schmiedeeisen . . 60,7 Grauem Roheisen . 64,0.

Die Zerreißfestigkeit der wichtigsten Metalle beträgt in Kilogramm auf 1 Quadratmillimeter Querschnitt:

> Zinn und Blei . . Gold Zink . . . Aluminium . . Silber Platin . Kupfer 24 Eisen. 30 Nickel . . . : 48 Stahl. 80,

die Druckfestigkeit bei

Blei 5 kg auf 1 qmm Eisen 30 ,, ,, 1 ,, Kupfer 57 " " 1 " Stahl . . . 55-80 , , 1 ,

Auf die Härte und Festigkeit der Metalle sind verschiedene Umstände, wie Beimengungen (Eisen, Stahl), Verarbeitung (Walzen, Hämmern), Schnelligkeit des Erkaltens nach dem Glühen oder Schmelzen, die Temperatur, bis zu welcher das Metall vor dem Gusse erhitzt worden war u. a., von großem Einfluß. In engem Zusammenhange mit der Härte und Festigkeit der Metalle stehen Hämmerbarkeit und Dehnbarkeit, zusammen auch Geschmeidigkeit genannt. Man versteht darunter die Eigenschaft gewisser Metalle, sich unter dem Hammer oder der Walze in dünne Bleche ausdehnen zu lassen. Es gehört ein bestimmter Grad von Weichheit

dazu, daß ein Metall einem nicht zu starken Stoß oder Druck nachgibt, indem es an den Angriffspunkten der Kraft ausweicht; aber es gehört zur Geschmeidigkeit auch eine gewisse Festigkeit, die verhindert, daß das Metall bei diesem Ausweichen nicht den Zusammenhang verliert (d. h. zerbricht). Ein hartes Metall mit großer Festigkeit ist nur dann geschmeidig, wenn Festigkeit und Härte in dem richtigen Verhältnis stehen. Der höchste Grad von Geschmeidigkeit findet sich bei solchen Metallen, die bei großer Weichheit auch bedeutende Festigkeit besitzen (Gold, Silber). Daß Weichheit bei mar gelnder Festigkeit nur eine unvollkommene Geschmeidigkeit geben kann, sieht man deutlich am Blei. Wismut und Antimon sind spröde. Bleche aus hämmerbaren Metallen erzeugt man durch Ausschlagen mit dem Hammer oder durch Auswalzen zwischen Stahl- und Hartgußwalzen. Diejenigen Metalle, die sich auswalzen lassen, können auch zu Draht ausgezogen werden. Nahe verwandt der Festigkeit ist die Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung durch mechanische Einflüsse, wie Reibung usf. Die Widerstandsfähigkeit ist z. B. groß bei Stahl, mittel bei Schmiedeeisen, Silber, Gold und Aluminium, gering bei Zink, Zinn, Blei. Durch passendes Legieren mit anderen Metallen kann die Widerstandsfähigkeit bedeutend gesteigert werden, wie beim Legieren des Goldes mit Kupfer, des Bleies mit Antimon.

Gewisse hämmerbare Metalle (Platin, Nickel, Essen) besitzen die Eigenschaft der Schweißbarkeit, d. h. Teile dieser Metalle können, nachdem sie erweicht worden sind, durch Kneten und Schmieden zu einem Stück vereinigt werden, was bei vielen Metallen nur unter Mitwirkung eines geeigneten Lotes erzielt werden kann (siehe auch Aluminothermie S. 77).

Lithium.

Das Lithium, 1817 von Arfvedson als neues Alkalimetall entdeckt, findet sich in der Natur ziemlich weit verbreitet, doch immer nur in sehr geringer Menge. Als lithiumhaltige Mineralien sind zu nennen: Triphylin [Li(Na)] $_3$ PO $_4$ + (FeMn) $_3$ (PO $_4$) $_2$ mit 1,6–3,7% Lithium und Amblygonit 3(LiNa)FI + 2Al $_2$ (PO $_4$) $_2$, der 3,3–4,7% dieses Metalls aufweist. Lithium findet sich ferner in einer großen Reihe von Silikaten, wie Petalit, Lepidolith, Spodumen, und ist auch in Kalksteinen, Muschelkalken und Kryolithen nachgewiesen worden. Manche Mineralquellen (Karlsbad, Marienbad, Baden-Baden u. a.) und viele Pflanzenaschen, namentlich die des Tabaks und der Runkelrübe, sind lithiumhaltig.

Das Metall erhält man nach Bunsen (1853) und Matthiessen durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorlithium; besser nach Güntz aus dem leichter schmelzenden Gemenge von gleichen Teilen Lithiumchlorid und Kaliumchlorid unter Anwendung von Eisen-Kohle-Elektroden und einem Strome von 10 Ampere bei etwa 20 Volt Spannung. 1901 erhielt Kahlenberg Lithium durch Elektrolyse des Chlorides in Pyridin.

Lithium ist ein silberweißes, sehr weiches Metall, das bei 180° schmilzt, an der Luft erhitzt unter starker Lichterscheinung verbrennt und gleich Kalium und Natrium das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,59, und es ist demnach das leichteste aller Metalle; es schwimmt auf Steinöl. Das Metall ist ohne Verwendung; 1 g kostet etwa 3 M.

Rubidium und Cäsium.

Beide Metalle wurden 1860 von Bunsen und Kirchhoff mittels Spektralanalyse entdeckt. Gleich dem Lithium in nur sehr geringen Mengen vorkommend, sind sie doch in der Natur weit verbreitet und meist ein steter Begleiter des Kaliums in seinen Verbindungen. Lepidolith enthält 0,5% (Rubidium, in dem sehr seltenen Pollux [10 SiO₂ + 5 (Cs₂O; Na₂O; CaO) + 2 (Al₂O₃; Fe₂O₃) + 2 H₂O] sind bis zu 30% (Cäsiumoxyd enthalten. Sie finden sich auch in vielen Solquellen, nicht alkalischen heißen Mineralwassern (Aussee, Homburg, Ems,

Kissingen, Kreuznach, Soden, Vichy u. a.) und im Meerwasser. Während Rubidium im Pflanzenreich weit verbreitet ist, in der Asche vieler See- und Landpflanzen (Tabak, Tee, Runkelrübe) nachgewiesen wurde, werden Cäsiumverbindungen von den Pflanzen aus dem Boden nicht aufgenommen. Rubidium findet sich außerdem noch im Staßfurter Carnallit und in einem Basalt von Amerod in Hessen. Es möge hier die Zusammensetzung des Lepidoliths folgen, in welchem Bunsen und Kirchhoff das Rubidium entdeckten:

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	SiO ₂			50,32%
$\begin{array}{ccccc} \text{CaO} & & & 1,01\%_0 \\ \text{MgO} & & & 0,51\%_0 \\ \text{Ru}_2\text{O} & & & 0,24\%_0 \\ \text{Cs}_2\text{O} & & & \text{Spur} \\ \text{Li}_2\text{O} & & & 0,70\%_0 \\ \text{LiFl} & & & 0,99\%_0 \\ \text{NaFl} & & & 1,77\%_0 \\ \text{KFl} & & & 12,06\%_0 \\ \text{H}_2\text{O} & & & 3,12\%_0 \\ \end{array}$	Al ₂ O ₃ .			28,54%
$\begin{array}{ccccc} CaO & & & 1,01^{\circ}/_{o} \\ MgO & & & 0,51^{\circ}/_{o} \\ Ru_{2}O & & & 0,24^{\circ}/_{o} \\ Cs_{2}O & & Spur \\ Li_{2}O & & 0,70^{\circ}/_{o} \\ LiFl & & 0,99^{\circ}/_{o} \\ NaFl & & 1,77^{\circ}/_{o} \\ KFl & & 12,06^{\circ}/_{o} \\ H_{2}O & & 3,12^{\circ}/_{o} \\ \end{array}$	Fe ₂ O ₃ .			0,73%
$\begin{array}{ccccc} Ru_2O & 0,24 \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$	~ ~			1,01%
$\begin{array}{cccc} Cs_2O & & Spur \\ Li_2O & & 0.70^{\circ}/_{o} \\ LiFl & & 0.99^{\circ}/_{o} \\ NaFl & & 1.77^{\circ}/_{o} \\ KFl & & 12.06^{\circ}/_{o} \\ H_2O & & 3.12^{\circ}/_{o} \\ \end{array}$	MgO			0,51%
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Ru ₂ O .			0,24%
$\begin{array}{ccccc} \text{Li}_2\text{O} & . & . & 0.70^{\circ}/_{\circ} \\ \text{LiFl} & . & 0.99^{\circ}/_{\circ} \\ \text{NaFl} & . & 1.77^{\circ}/_{\circ} \\ \text{KFl} & . & 12.06^{\circ}/_{\circ} \\ \text{H}_2\text{O} & . & 3.12^{\circ}/_{\circ} \\ \end{array}$	Cs ₂ O			Spur
NaFl $1,77\%_0$ KFl $12,06\%_0$ H ₂ O $3,12\%_0$				0,70%
KFl 12,06% H ₂ O 3,12%	LiFl			0,990/0
H_2O $3,12^{0}/_{0}$	NaFl .			1,77%
	KFI			12,06%
Lepidolith 99,99%.	H ₂ O			3,12%
	Lepidolith			99,99%.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Rubidium oder seinen Verbindungen dienen Lepidolithrückstände der Lithiumgewinnung, oder Salpetermutterlaugen, die bei der Fabrikation von Salpeter aus dem Aschensalz der Rübenmelasse oder Carnallit gewonnen werden. Das Metall selbst erhält man durch Erhitzen des Hydroxydes oder weinsauren Salzes mit oder ohne Magnesium in einem nahtlosen, knieförmig gebogenen Eisenrohr in einer Wasserstoffatmosphäre. Das überdestillierende Rubidium wird unter Steinöl oder unter geschmolzenem Paraffin aufgefangen. In neuerer Zeit ist es auch durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides erhalten worden.

Rubidium von silberweißer Farbe mit einem Stich ins Gelbliche besitzt das spezifische Gewicht 1,52. Es schmilzt bei 38,5° und verdampft bei höherer Temperatur unter Bildung blauer Dämpfe. An der Luft überzieht es sich sofort mit einer blaugrauen Oxydschicht und entzündet sich in größeren Stücken von selbst nach kurzer Zeit. Auf Wasser geworfen, verbrennt es mit violetter Flamme. Das Metall selbst findet keine Verwendung. Von seinen Salzen wird das Jodid jetzt vielfach als Ersatz für Jodkalium in der Medizin benützt.

Cäsium kann gleich dem Rubidium durch Erhitzen seines Oxydhydrates mit oder ohne Magnesium in einer Wasserstoffatmosphäre gewonnen werden. Am besten erhält man es durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von Baryumund Cäsiumcyanid unter Anwendung von Aluminiumelektroden als silberweißes, sehr weiches Metall, das sich rasch an der Luft entzündet, bei 27° schmilzt, bei 270° siedet und das Eigengewicht 1,88 besitzt. Es ist ebenfalls ohne Verwendung.

1 g Rubidium kostet etwa 20 M.; 1 g Cäsium 25 M.

Natrium.

Geschichte: Unter dem Namen "neter" wird im Alten Testament ein Körper erwähnt, der zum Reinigen verwendet wurde und womit Salomo die Substanz bezeichnete, die mit Essig aufbraust. Dieselbe war wohl nichts anderes als Soda, die dann ausführlicher von griechischen und lateinischen Schriftstellern beschrieben wurde. Letztere nannten sie "nitrum". Dieser Name wurde später dem Salpeter gegeben, aber es besteht wohl kein Zweifel, daß man damit ursprünglich das in den Natronseen Ägyptens vorkommende kohlensaure Natron verstand. Der Ausdruck "Natron" kam im 15. Jahrhundert in allgemeine Aufnahme, um es von nitrum zu unterscheiden, womit man dann den Salpeter bezeichnete. Das Metall wurde zuerst von Davy 1807 dargestellt.

Vorkommen: Das Natrium ist eines der am häufigsten vorkommenden Elemente. Sein Chlorid (NaCl) findet sich fest als Steinsalz in verschiedenen geologischen Formationen, gelöst im Meerwasser und in vielen Mineralund Solquellen; als Nitrat (NaNO₃) bildet es den Chili-

salpeter (Peru, Bolivia); als Doppelfluorid mit Aluminium den Kryolith oder Eisstein (3 NaFl·AlFl₃). Natriumsulfat und Natriumkarbonat sind in vielen Mineralwässern und Salzseen enthalten und scheiden sich aus ihnen beim Austrocknen ab. In Form des Silikates ist das Natrium ein Bestandteil vieler Mineralien, wie Albit NaAlSi₃O₈; Orthoklas (KaNa)AlSi₃O₈; Sodalith 3 NaAlSiO₄·NaCl; Labradorit, Andesin u. a. Auch im Pflanzenreich ist es sehr verbreitet und findet sich vorzüglich als Sulfat, Jodid, Kochsalz usf. in der Asche von Seepflanzen.

Darstellung: In größeren Mengen wird das Natrium erst seit 1855 durch Erhitzen von Soda mit Kohle gewonnen. Anfangs verfuhr man dabei so, daß man das getrocknete Salz mit Holzkohle und etwas Kreide (zum Aufsaugen der Schmelze) in eisernen Röhren, die zum Schutz gegen die Feuergase in Röhren aus feuerfestem Ton eingebettet waren, erhitzte. Die gebildeten Natriumdämpfe kondensierten sich in eisernen Vorlagen. Das Metall wurde dann noch unter Steinöl geschmolzen, durch Leinwandbeutel gepreßt und in Barren gegossen. Viele Verbesserungen wurden im Laufe der Jahre eingeführt, bis 1886 das ganze Verfahren eine wirkliche Umgestaltung durch Castner erhielt. Er verwendet statt Soda Ätznatron, das er durch Eisenkarbid, erhalten durch Erhitzen von Eisenoxyd mit Teer, in eisernen Tiegeln reduziert. Die Zersetzung verläuft dabei im Sinne der Gleichung:

 $4 \text{ NaOH} + \text{FeC}_2 = \text{Na}_2 \text{CO}_3 + \text{Fe} + 2 \text{ H}_2 + \text{CO} + \text{Na}_2$.

Ein Ofen liefert in ⁵/₄ Stunden aus 250 kg Ätznatron 30 kg Natrium und 240 kg Soda. Durch dieses einfache Verfahren fiel der Preis des Metalls rasch auf 2 M. das Kilogramm (1854 kostete 1 kg noch 1600 M.).

Netto läßt geschmolzenes Ätznatron auf glühende Kohlen tropfen, die gebildete Sodaschlacke wird abgezogen und die Natriumdämpfe in einer Vorlage kondensiert.

Heute wird das Metall fast ausschließlich elektrolytisch aus Ätznatron nach einem von Castner 1890 ausgearbeiteten Verfahren gewonnen. Das Ätznatron wird zu diesem Zweck in einem großen eisernen Tiegel mit direkter Feuerung geschmolzen. Eine zylindrische Kathode geht durch den Boden des Gefäßes; die Anode bildet ein Eisenzylinder, der zur Kathode konzentrisch in einiger Entfernung angebracht ist. Über der Kathode befindet sich ein bis in die Schmelze eintauchendes, zylindrisches Gefäß, in welchem sich die aufsteigenden Natriumkügelchen ansammeln und mit siebartigen Schöpflöffeln ausgekellt werden können. Besonderes Augenmerk bei der Elektrolyse ist auf die Temperatur zu legen; sie soll 350° nicht übersteigen, da sich sonst Natriumoxyd bildet. Am Niagarafall, in Rheinfelden, in Les Clavaux und in Höchst arbeiten Fabriken nach diesem Verfahren. Eine kleine Abänderung erlitt dasselbe durch Becker, welcher der Kathode eine etwas andere Form verlieh und zum Auffangen des Natriums eine Art gekühlter Glocke verwendet. Als Elektrolyt dient ein geschmolzenes Gemisch von Ätznatron und Soda. Der Beckerprozeß wurde 1900 in Bellegarde (Frankreich). eingeführt. Die Elektrolyse kann ferner zur Herstellung von Legierungen des Natriums, wie Natriumamalgam (aus Kochsalzlösung mit Quecksilberkathode), oder Bleinatrium (Kathode aus geschmolzenem Blei), dienen.

Nach Grabau erhält man das Metall mit etwas Kalium legiert durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz, dem, um die Schmelztemperatur zu erniedrigen, etwas Kalium- und Strontiumchlorid zugesetzt wird.

38 Kalium.

Eigenschaften und Verwendung: Das Natrium, vom spezifischen Gewicht 0,97, zeigt auf frischer Schnitt-fläche silberweiße Farbe und hellen Metallglanz. Es schmilzt bei 95,6°, siedet bei 742° unter gleichzeitiger Verwandlung in einen farblosen Dampf, der sich an der Luft entzündet und mit glänzend gelbem Licht verbrennt. Es oxydiert sich leicht an der Luft und zersetzt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Früher war das Natrium wegen seiner Verwendung zur Gewinnung des Aluminiums von größerer Wichtigkeit; jetzt wird es hauptsächlich zur Darstellung von Natriumsuperoxyd (NaO₂) und Cyanid (NaCN), sowie (meist als Amalgam) zur Synthese und Reduktion organischer Verbindungen (Farbstoffe usf.) verbraucht.

Statistisches: Über die Menge des erzeugten Natriums ist nichts bekannt.

Der Preis desselben ist von 1860 an mit 78 M. per Kilo stetig gesunken, was für die Verbesserungen der Darstellungsmethoden spricht. Zurzeit kostet 1 kg 2 M.

Die Salze des Natriums (Kochsalz, Soda, Salpeter, Glaubersalz, Jodnatrium u. a.) finden die mannigfaltigste Verwendung.

Kalium.

Griechischen und römischen Schriftstellern war das kohlensaure Kalium bereits bekannt. Auch Ätzkalilauge verstand man schon früh herzustellen. Davy, der dieses Metall "Potassium" nannte, was später von Gilbert ins Deutsche mit Kalium übersetzt wurde, stellte es 1807 gleichzeitig mit dem Natrium zuerst dar. Er zersetzte schwach angefeuchtetes Ätzkali zwischen Platinelektroden und erhielt dabei kleine Kügelchen von Metallglanz. 1808 erhielten es Gay-Lussac und Thénard durch Erhitzen von Kali mit Eisenfeile; Curandau zeigte im gleichen Jahre, daß man statt Eisen auch Kohle verwenden könne.

Kaliumsalze finden sich in großer Menge und weit verbreitet in der Natur. Das Kalium bildet einen Bestandteil vieler Silikate, wie der Feldspate (KaNa)AlSi_aO₈, des Kaliglimmers (KaNa)₂O, F, Andesins, Leuzits u. a. Das Ausgangsmaterial für die Darstellung von Kalium und seiner Präparate bilden die Staßfurter Abraumsalze: Sylvin (KCl), Carnallit (KCl·MgCl₂), Kainit (MgSO₄, K₂SO₄, MgCl₂) usf. Kalisalze finden sich stets in geringeren Mengen im Meerwasser, in Salzsolen und Quellwassern. Die Asche der Landpflanzen ist meist kaliumhaltig. Sehr reich an Kalisalzen ist der Wollschweiß der Schafe.

Technisch wurde Kalium zuerst von Brunner aus Pottasche mittels Kohle gewonnen; eine Methode, die, von Wöhler verbessert, heute noch geübt wird. Man destilliert in schmiedeisernen Flaschen und kondensiert die Kaliumdämpfe unter Steinöl. Bei dieser Destillation bildet sich stets explosives Kohlenoxydkalium $[K_6(CO)_6]$. Elektrolytisch aus Ätzkali ist es sehr schwer darstellbar; die Elektrolyse müßte unter einer Schicht von Paraffinöl ausgeführt werden, da das Kalium-

metall sich an der Luft sofort entzündet.

Das Kalium, vom spezifischen Gewicht 0,87, zeigt gleich dem Natrium auf frischer Schnittfläche hellen Metallglanz und silberweiße Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es wachsweich, schmilzt bei 62°, siedet gegen 670° und verwandelt sich dabei in einen grünen Dampf. Erhitzt, verbrennt es mit violetter Flamme. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft und dabei wird so viel Wärme entwickelt, daß der freiwerdende Wasserstoff und das Kalium sich entzünden. Über die jährlich erzeugte Kaliummenge existiert keine Statistik. Der Preis betrug 1902: 66 M. pro Kilogramm. Technische Verwendung hat das Kalium nicht, da man stets das leichter darstellbare und billigere Natrium benutzt. Seine Salze (Chlorid, Pottasche, Salpeter, Jodkalium u. a) werden vielfach gebraucht.

Beryllium.

Der Beryll, ein Tonerdesilikat des Berylliums, wurde lange Zeit für eine Verbindung von Kieselerde mit Kalkerde oder Alaunerde angesehen, bis 1798 Vauquelin darin das Oxyd eines neuen Metalls, Beryllerde genannt, entdeckte. Bald darauf fand Vauquelin die gleiche Erde auch im Smaragd. Wöhler erhielt 1828 das Metall durch Schmelzen des Chlorides

mit Kalium als dunkelgraues Pulver.

Beryllium findet sich in der Natur nur selten, hauptsächlich im Beryll Be₃Al₂Si₆O₁₈ (die durchsichtig grüne Varietät ist der Smaragd, die bläulich-grüne der Aquamarin), im Phenakit Be₃SiO₄, Euklas H₂Be₂Al₂Si₂O₁₀, Chrysoberyll (Cymophan) BeOAl₂O₃, Leukophan, Melinophan, Gadolinit u.a.

Das Metall wird durch Glühen von Chlorberyllium oder besser Beryllium-Kalium-Chlorid oder Beryllium-Kalium-Fluorid mit Natrium oder durch Elektrolyse von Oxyd, Doppelfluorid

oder Chrysoberyll erhalten.

Beryllium stellt ein weißes, glänzendes, dehnbares Metall vom spezifischen Gewicht 1,8 dar. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; fein verteilt erhitzt, verbrennt es mit hellem Licht zu Oxyd. Es schmilzt bei niedrigerer Temperatur als Silber und überzieht sich beim Erhitzen mit einer Oxydschicht, die die weitere Oxydation verhindert. Es zersetzt Wasser selbst nicht bei Rotglut. Durch verdünnte Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure), wie auch durch Alkalilaugen wird das Metall leicht gelöst. Beryllium hat bis jetzt keine Verwendung gefunden. Es würde sich vielleicht für elektrische Zwecke eignen, wenn sein Preis nicht zu hoch wäre (1 g kristallisiertes Beryllium kostet 38 M.).

Magnesium.

Geschichtliches: Die unter dem Namen Bittersalz bekannte Verbindung dieses Metalls wurde 1695 von N. Grew in dem Wasser der Epsomer Mineralquelle gefunden. Hoy wies dieses Salz 1710 im Meerwasser nach. 1775 gab Bergmann eine vollständige Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Magnesia. Letztere Bezeichnung erhielt die Bittererde von Black. Davy, welchem 1808 zuerst die Isolierung des Metalls der Bittererde gelang, schlug für dasselbe den Namen "Magnesium" vor.

Vorkommen: Das Magnesium findet sich in der Natur weit verbreitet. Es ist ein steter Begleiter des Kalziums in seinen verschiedenen Verbindungen. Sein kohlensaures Salz findet sich in derben Massen als Magnesit (MgCO₃), in isomorpher Mischung mit Kalziumkarbonatals Dolomit, ganze Gebirgsstöcke bildend. Es ist ferner ein Bestandteil der meisten Silikate: Olivin (MgFe), SiO,, Serpentin H₄(MgFe)₃Si₂O₉, Talk (Speckstein) H₂Mg₃Si₄O₁₂, Asbest oder Tremolith (MgCa)SiO3, Meerschaum H2Mg2Si3O9 · Ho usf. Spinell ist eine Verbindung von Magnesiumoxyd mit Aluminiumoxyd. Lösliche Magnesiumsalze sind in den natürlichen Wässern enthalten. Chlor- und Brommagnesium finden sich in großen Mengen im Seewasser (das Wasser des Toten Meeres enthält ca. 10% MgCl2). In Verbindung mit Alkalisalzen bildet das Magnesium die wichtigen Staßfurter Abraumsalze (siehe Kalium S. 39), von denen der Carnallit (MgCl, · KCl · 6 H, O) jetzt allein auf Magnesium verarbeitet wird.

Statistisches: Eine Statistik über die Produktion des Magnesiums ist nicht zu erlangen. Nach einer amerikanischen Quelle soll der jährliche Weltverbrauch rund 12 000 kg betragen. Während der Preis 1885 noch 300 M. betrug, ist derselbe bis zum Jahre 1902 auf 26 M. per Kilogramm gesunken. Hauptproduzenten sind die Aluminium- und Magnesiumwerke Hemelingen bei Bremen, die chemische Fabrik Elektron in Griesheim und die Magnesium Metal Company in Patricroft (Manchester).

Darstellung: Nachdem Davy das Magnesium aus Magnesiumchlorid oder Magnesiumkaliumchlorid mittels Natriums dargestellt hatte, war diese Methode lange Zeit auch das technische Verfahren zur Gewinnung dieses Metalls. Man arbeitete dabei so, daß man 10 Teile geschmolzenen Carnallit mit 1 Teil Natrium und 1 Teil

Flußspat unter fleißigem Durchkneten in auf Rotglut erhitzten Tiegeln reduzierte. Die Ausbeute betrug 75—80% der berechneten Menge. Durch Destillation in einem Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom wurde das Magnesium noch gereinigt, was sich auch durch Schmelzen mit Magnesiumchlorid und Kochsalz erreichen ließ. Nachdem Bunsen 1852 das Metall durch Elektrolyse des Chlorides oder auch des Carnallits dargestellt und sich dieseMethode allmählich in der Technik eingebürgert hatte, war das Verfahren mittels Natriums nicht mehr konkurrenzfähig (1885 kostete 1 kg Magnesium mittels Natriums gewonnen 300 M.; 1886 elektrolytisch dargestellt 90 M.). Heutzutage arbeitet man mit wenigen Abänderungen noch nach dem Patent Grätzel:

Als Ausgangsmaterial dient entwässerter Carnallit. Da indes dieses natürlich vorkommende Salz meist zu unrein ist, stellte man dasselbe eigens aus Chlormagnesium und Chlorkalium her; doch arbeitet man jetzt meistens so, daß man künstlichen Carnallit mit natürlichem und Kochsalz in bestimmten Verhältnissen mischt. bei mäßiger Hitze unter beständigem Umrühren trocknet und bei dunkler Rotglut einschmilzt. Magnesiumoxyd wird durch Salmiakzusatz, Sulfat durch Kohle unschädlich gemacht. Das Schmelzprodukt wird dann unter Zugabe von Flußspat als Flußmittel in die Elektrolysierapparate eingefüllt. Letztere sind heizbare eiserne Tiegel, die zugleich als Kathode dienen. Als positiven Pol verwendet man Stäbe aus Kohle oder Graphit. Nach Borchers arbeitet man mit einer Kathodenstromdichte von 1000 Ampere bei 6-8 Volt Spannung. Die Anoden befinden sich in mit Schlitzen versehenen Porzellanröhren zur Ableitung des Chlors. Während der ganzen Dauer der Elektrolyse leitet man einen Strom indifferenter Gase (Leuchtgas, Wasserstoff) über die Salzmasse. Das Magnesium scheidet sich, wenn die Temperatur nicht wesentlich über seinen Schmelzpunkt steigt, in Kugeln am Boden des Gefäßes ab, bei höherer Temperatur mehr an den Tiegelwandungen. Nach beendigter Elektrolyse wird das Metall noch unter einer Decke von Carnallit zusammengeschmolzen und kommt mit 99,7—99,8% Reingehalt in den Handel. Die chemische Fabrik Elektron Griesheim soll seit einigen Jahren nach einem von Rathenau und Sutter (Elektrochemische Werke Bitterfeld) ausgearbeiteten Verfahren Magnesium gewinnen; doch ist darüber nichts Näheres bekannt.

Eigenschaften und Verwendung: Das Magnesium ist ein glänzendes, fast silberweißes Metall vom spezifischen Gewicht 1,74. Es ist zähe und dehnbar und kann in der Wärme zu Draht gepreßt und zu Band ausgewalzt werden. Es schmilzt gegen 800° und destilliert bei heller Rotglut, ist in Weißgluthitze flüchtig und läßt sich dann destillieren. Etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit stark weißem Licht zu Magnesiumoxyd (Magnesia). An trockener Luft behält es lange seinen Glanz, an feuchter überzieht es sich bald mit einer weißen Schicht von Oxydhydrat. Von Säuren wird es schnell gelöst; kochendes Wasser verwandelt dasselbe in Hydroxyd; Alkalien sind ohne Einwirkung.

Da das Magnesiumlicht reich an chemisch wirksamen Strahlen ist, so findet es vielfach zum Photographieren bei künstlicher Beleuchtung, in der Feuerwerkerei und zu Signalzwecken Verwendung. Statt des reinen Magnesiums verwendet man zu diesem Zweck auch häufig eine Legierung mit Zink, die ebenso hell brennt. Die größte Menge des jährlich produzierten Magnesiums sollen die

Nickelwalzwerke zu Raffinierzwecken verbrauchen. Eine gewisse Bedeutung hat kurze Zeitlang eine Legierung von Aluminium mit 2—8% Magnesium, das Magnalium, gewonnen. Dasselbe zeichnet sich neben außerordentlichem Glanz durch leichte Gießbarkeit und feinkörnigen Bruch aus; es erwies sich jedoch so wenig widerstandsfähig gegen Luft und Wasser, daß es keine allgemeine Einführung finden konnte.

Kalzium, Strontium, Baryum.

Kalzium: Das Kalzium gehört zu den auf der Erdoberfläche verbreitetsten Elementen. Am reichlichsten findet es sich als Karbonat (CaCO₃), dessen verschiedene Formen den Kalkspat, Aragonit, Marmor, Kalkstein, Kreide, Muschelkalk usf., mit Magnesiumkarbonat zusammen den in großen Massen vorkommenden Dolomit bilden. Ähnlich letzterem enthalten noch viele andere Mineralien kohlensauren Kalk in isomorpher Mischung, wie Braunspat (Ca, Mg, Fe, Mn)CO3; Manganokalzit (Mn, Ca, Mg)CO, u. a. Ferner findet es sich in bedeutenden Mengen als Sulfat, das wasserfrei Anhydrit genannt und wasserhaltig (CaSO4 · 2 H2O) als Gips bekannt ist. Weit verbreitet in der Natur sind auch die Phosphate des Kalziums; mit Chlorkalzium oder Flußspat (CaFl.) zusammen bildet Kalziumphosphat die unter dem Namen Apatit und Phosphorit [3 (PO₄)₂Ca₃ + CaFl₂(Cl₂)] bekannten Mineralien. Silikate des Kalziums sind ein wesentlicher Bestandteil der meisten kieselerdehaltigen Mineralien; einige derselben enthalten nur oder wenigstens vorzugsweise Kalzium, wie Wollastonit CaSiO₃, Akenit H₂CaSi₂O₆ + H₂O usw. Im Fluß-, Quell- und Meerwasser sind stets Kalziumsalze enthalten; es fehlen solche nie in pflanzlichen und tierischen Organismen.

Obwohl das Kalkbrennen und die Eigenschaften des Ätzkalkes schon bei Dioskorides und Plinius Erwähnung finden, wurde aus der sogenannten Kalkerde das Metall erst 1808 durch Davy isoliert. Er elektrolysierte Kalziumchlorid mit einer Quecksilberkathode und erhielt ein Amalgam, das beim Glühen ein neues Metall hinterließ. Nach Moissan gewinnt man es durch Erhitzen von Kalziumjodid mit überschüssigem Natrium bis zur Dunkelrotglut. Das hierbei entstehende metallische Kalzium löst sich in überschüssigem geschmolzenen Natrium auf. Nach dem Erkalten der Schmelze entfernt man das Natrium durch wasserfreien Alkohol: das Kalzium hinterbleibt dabei als glänzend weißes Kristallpulver. Auch durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorid oder Jodid kann es erhalten werden. Obgleich die Affinität des Kalziums zum Sauerstoff schwächer ist als die der Alkalimetalle, so läßt sich Kalziumoxyd, wie auch Baryum- und Strontiumoxyd nicht durch Glühen mit Kohle, Eisen oder Natrium reduzieren, was durch die Unschmelzbarkeit dieser Oxyde bedingt wird. Nur bei der hohen Temperatur im elektrischen Lichtbogen erfolgt die Reduktion derselben, die dabei frei werdenden Metalle verbinden sich sofort mit dem Kohlenstoff zu Kohlenstoffmetallen, den Karbiden.

Kalzium ist ein gelbweißes, glänzendes Metall vom spezifischen Gewicht 1,55. In trockener Luft ist es ziemlich beständig, in feuchter dagegen bedeckt es sich nach und nach mit einer Schicht von Hydroxyd bzw. Karbonat. Es zersetzt das Wasser ziemlich lebhaft, schmilzt bei Rotgluthitze und verbrennt an der Luft mit rötlichgelbem Licht zu Oxyd.

Kalzium als solches findet keine Verwendung. In ausgedehntem Maße indes werden Verbindungen desselben gebraucht, wie der gebrannte (CaO) und gelöschte Kalk [Ca(OH)₂], der schwefelsaure Kalk (Gips), Chlorkalk [Ca(OCl)₂], Flußspat (CaFl₂), Kalziumphosphate (als Düngermittel), das Karbid (CaC₂) und das Silikat (in der Glasfabrikation).

Strontium: Strontium findet sich in der Natur ziemlich selten, hauptsächlich als Strontianit (SrCO $_3$) in Schottland und als Cölestin (SrSO $_4$). Viele Aragonite und manche Kalkspate enthalten geringe Mengen von kohlensaurem Strontium, ebenso viele Kalksteine, Marmorarten usw. Als Silikat findet sich das Strontium im Brewsterit $H_4(Ba, Sr)Al_2Si_6O_{18} + 3H_2O$. Manche Solquellen und Mineralwässer führen Spuren von Chlorstrontium oder schwefelsaurem Strontium, Salze, die auch im Meerwasser gefunden wurden.

Crawford vermutete 1790 zuerst, daß der Strontianit, welchen man bis dahin für Baryumkarbonat hielt, eine be-

sondere Erde enthalte. 1793 bestimmte Klaproth die Eigenschaften dieser Erde, und Davy gewann 1808 das derselben eigentümliche Metall durch Elektrolyse des feuchten Hydroxydes und Chlorides, auf welche Weise es jetzt noch dargestellt wird. Nach Bunsen und Matthiessen erhält man Strontium, wenn man einen Tiegel und eine darin befindliche poröse Tonzelle mit wasserfreiem Strontiumchlorid, dem etwas Chlorammonium zugesetzt ist, so anfüllt, daß das durch Erhitzen geschmolzene Salz in der Zelle höher steht als im Tiegel. Die Zelle ist von einem Zylinder aus Eisenblech umgeben, welcher als positiver Pol dient. In dieselbe taucht ein von einem tönernen Rohr umgebener Eisendraht ein, der mit dem negativen Pol in Verbindung steht. Man erhitzt so stark, daß das geschmolzene Salz der Tonzelle auf seiner Oberfläche eine dicke Kruste bildet, wodurch die aufsteigenden Metallkügelchen vor Oxydation geschützt sind und sich zu größeren Massen vereinigen können. B. Franz erhält das Metall durch Behandeln von Strontiumchloridlösung mit Natriumamalgam und Abtreiben des gebildeten Strontiumamalgams im Wasserstoffstrom.

Strontium ist ein messinggelbes Metall vom spezifischen Gewicht 2,5. Es ist härter als Kalzium und Blei und läßt sich leicht zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu Draht ziehen. Es oxydiert sich leichter als Kalzium an der Luft, verbrennt beim Erhitzen mit großem Glanze und zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stürmisch. Strontium als solches findet keine Verwendung; einige seiner Salze werden in der Feuerwerkerei benützt.

Baryum: Auf die Verbindungen des Baryums und speziell auf das Baryumsulfat wurde man am Anfang des 17. Jahrhunderts aufmerksam, nachdem 1602 ein gewisser Casciorolus in Bologna entdeckt hatte, daß dasselbe, mit organischen Substanzen geglüht, die Eigenschaft erhält, phosphoreszierend zu werden; die so dargestellten Präparate waren unter dem Namen Bologneser Leuchtsteine bekannt. Die Entdeckung einer neuen Erde im Schwerspat machte 1774 Scheele, und 1779 erhielt diese Erde den Namen Baryt. Davy und Berzelius (1808) stellten aus ihr zuerst das Metall durch Elektrolyse dar.

Das Baryum findet sich in der Natur vorzüglich als Sulfat, Schwerspat (BaSO₄) genannt, der häufig in Begleitung von Bleiglanz und anderen Erzen auftritt. Seltener

ist das Karbonat, der Witherit (BaCO $_3$). Als baryumhaltige Mineralien sind noch zu nennen Barytkalzit (BaCO $_3$ +CaCO $_3$), Barytcölestin [(Ba,Sr,Ca)SO $_4$], Psilomelan [Hartmanganerz (Mn,Ba)O+2MnO $_2$] und andere Manganerze, Brewsterit (siehe Strontium S. 45), Harmoton [H $_2$ (K $_2$ Ba) Al $_2$ Si $_5$ O $_{15}$ +4 H $_2$ O] usf. Baryumsalze finden sich ferner in manchen Mineralwässern, im Meerwasser und aus letzterem Grunde in Seepflanzen und in den Schalen von Seetieren.

Wie bereits gesagt, erhält man das Metall durch Elektrolyse des Chlorides unter Anwendung einer Quecksilberkathode und Abtreiben des erhaltenen Baryumamalgams im Wasserstoffstrom. Bequem läßt es sich auch auf folgende Weise erhalten: Man trägt in eine gesättigte, heiße Lösung von Chlorbaryum Natriumamalgam ein; das Natrium verdrängt das Baryum, welch letzteres sich mit dem Quecksilber amalgamiert. Das so erhaltene flüssige Baryumamalgam wird in Wasser geknetet, um alles Chlornatrium zu entfernen, und schließlich im Wasserstoffstrom bis zur vollständigen Vertreibung des Quecksilbers erhitzt.

Das Baryum ist ein hellgelbes Metall vom spezifischen Gewicht 3,6. Es schmilzt bei Rotglut, ist aber nur sehr schwer verdampfbar. An der Luft oxydiert es sich rasch und zersetzt das Wasser ähnlich dem Natrium schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Metall selbst hat keine technische Verwendung. Baryumsulfat dient als Anstrichfarbe (Permanentweiß, Blanc fix), Baryumsuperoxyd als Bleichmittel und zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd.

Da die Metalle Kalzium, Strontium und Baryum als solche keine Verwendung finden, so kann auch von einer Produktion keine Rede sein. Nachstehend seien noch die

Preise derselben angeführt; 1902 kostete 1 g:

Kalzium . . . M. 18.—, Strontium . . , 8.—, Baryum . . . , 5.—.

Zink.

Geschichte: Das Messing, eine Legierung von Kupfer und Zink, war schon sehr früh bekannt. Plinius beschreibt seine Verwendung als unechtes Blattgold beim

Fassen von Steinen. Aristoteles erwähnt dasselbe unter dem Namen "Mossinözisches Erz", welches sehr glänzend und hell sei, nicht weil dem Kupfer Zinn, sondern eine am Schwarzen Meer (Land der Mossinözier) vorkommende Erde damit zusammengeschmolzen werde. In einer Münze, die zur römischen Kaiserzeit (110 n. Chr.) geprägt war, fand Toockey: Kupfer 77,59%, Zink 20,70%, Zinn 0,39%, Eisen 0,27%. Die erdige Substanz, die dem Kupfer die schön gelbe Farbe verleiht, nennt Plinius "cadmia", und mit demselben Worte wurde auch das bei der Messingdarstellung gewonnene "Zinkoxyd" oder der sog. "Ofenbruch" (cadmia fornacum) bezeichnet. Agricola (Mitte des 16. Jahrhunderts) betrachtete das Messing als eine Mischung von Kupfer und Galmei. Das Wort "Zink" wird zuerst von Basilius Valentinus (15. Jahrh.) gebraucht; aber, wie es scheint, bezeichnet er damit nicht das eigentliche Metall, sondern ein Erz desselben. Als eigentümliches Metall wird das Zink zuerst von Paracelsus (16. Jahrh.) erwähnt. Genauer untersucht wurde dasselbe von Libavius (1596); doch wußte dieser nicht, daß er das Metall des Galmeis in Händen hatte; er beschreibt seine Eigenschaften ziemlich genau, besonders daß es beim Erhitzen an der Luft verbrennt und sich ein flockiges Oxyd (Pompholyx) bilde. Die Unklarheit über die Beziehungen des Galmeis zum Zink und die Eigentümlichkeit des letzteren dauerte im 17. Jahrhundert noch fort. Glauber sagte zwar 1657, der Galmei sei das Erz des Zinks, das Boyle 1673 auch mit "Spelter" bezeichnete, welches Wort in England noch für Rohzink gebräuchlich (mit "zinc" wird nur das Walzzink bezeichnet) und aus Spiauter, dem ostindischen Namen des Metalls, abgeleitet ist. Die Zusammensetzung des Galmeis wurde von Bergmann angegeben. Daß Messing eine Legierung sei, wurde zuerst am Ende des 17. Jahrhunderts von Kunkel behauptet. Er sowie Stahl sprachen sich dahin aus, daß der Galmei das Kupfer nur zu Messing machen könne, indem sich aus ihm zuerst das Zink bilde. Das Metall wurde zuerst in England (um 1730) im großen gewonnen, nachdem ein Schotte die Herstellung desselben aus Asien mitgebracht hatte. Nach Bischof Watson (1766) wurden die Zinkwerke Bristols 1743 errichtet. Ein Harzer, namens Ruhberg, brachte das Geheimnis der Zinkdestillation auf den Kontinent und gründete 1798 zu Wesolla in Schlesien die erste Zinkhütte. Unabhängig davon wurde 1807 in Lüttich eine Hütte errichtet.

Zinkerze: Gediegenes Zink ist in kleinen Mengen in der Nähe von Melbourne (Australien) gefunden worden. Das wichtigste Zinkerz ist die Zinkblende ZnS, auch Sphalerit genannt, mit bis 66,9% Zink. Sie findet sich in Form von Gängen, Lagern und Nestern meist in älteren Formationen, besonders im Schiefergebirge und häufig begleitet von Bleiglanz, Kupfer-, Schwefelkies, Silbererzen usf. Andere Erze von Bedeutung sind: der Zinkspat (Smithsonit) ZnCO3, auch Edler Galmei mit bis 52% Metall, meist in Gesellschaft von Kieselzinkerz, Zinkblüte, Eisenspat, Kalkspat, Zinkblende, Bleiglanz, Kiesen usf. im Kalk, Dolomit und auf Kontakterzlagerstätten; ist derselbe durch Ton verunreinigt, so spricht man von einem weißen Galmei, ist er eisen- oder manganhaltig, so wird er als roter Galmei bezeichnet; die Zinkblüte ZnCO3 · 2 Zn(OH), (Messingblüte und Aurichalcit sind kupferhaltige Zinkblüten); das Kieselzinkerz (Kieselgalmei) ZnoSiO, · Ho O mit 53,7% Zink (wasserfrei als Willemit mit 58% Zink); das Rotzinkerz (Zinkit) ZnO und der Franklinit 3 (Fe, Zn)O

(Fe, Mn)₂O₃. Erwähnenswert sind noch der Zinkspinell oder Gahnit (Al₂ZnO₄) und der Zinkvitriol ZnSO₄ · 7 Π_2 O, die jedoch keine technische Verwendung finden.

Zink kommt auch in der Asche des gelben Veilchens (Viola calaminaria) vor, das im Rheinlande auf zinkhaltigem Boden wächst.

Die Zinkerze sind weit verbreitet; sie finden sich in Deutschland am Harz, im Erzgebirge, in Sachsen (Freiberg), Schlesien, Westfalen, Rheinpreußen (Altenberge bei Aachen), Hessen-Nassau und Baden (Wiesloch), in Österreich in Kärnten (Raibl), Ungarn und Tirol, in Böhmen, Belgien, Frankreich, England, Schweden, Rußland (Sibirien), Italien (Sardinien, Lombardei), Griechenland (Laurion), Spanien, Algier, Australien und in der Union (Nordamerika).

Material für die Zinkgewinnung liefern noch die sog. "Ofenbrüche" (Gichtschwämme) von Blei-, Kupfer- und Eisenöfen, Flugstaub, Zinkstaub und der Zinkschaum der Werkbleientsilberung. Da die Zinkerze, besonders Blende und Galmei, meist kadmiumhaltig sind, so geht die Gewinnung beider Metalle Hand in Hand (siehe Kadmium, S. 61).

Zinkgewinnung: Das Zink wird fast nur auf trockenem Wege durch Reduktion des Oxyds mit Kohle in geschlossenen Apparaten bei hoher Temperatur (1200 bis 1300°) gewonnen. Das hierbei dampfförmig übergehende Metall wird in Kondensationsapparaten aufgefangen. Die hohe Temperatur ist erforderlich, da die Reduktionstemperatur des Zinkoxyds höher liegt als diejenige Temperatur, bei welcher das Zink verdampft. Die Destillation ist in vollständig geschlossenen Apparaten auszuführen, um bei der hohen Temperatur eine Oxydation von Zink tunlichst zu vermeiden. Zu dem Prozeß sind verhältnis-

mäßig reine Erze erforderlich, weshalb eine vorherige mechanische Aufbereitung der Roherze auszuführen ist.

Zinkblende und Galmei führt man zunächst durch Rösten in Oxyd über, während Kieselgalmei ohne weitere Vorbereitungen durch Kohle zu Metall reduziert wird.

Das Rösten der Blende zu möglichst schwefelfreiem Oxyd ist mit mancherlei Schwierigkeiten verbunden und muß sehr sorgfältig geschehen, da man für je 1 % Schwefel im Röstgut 1% Verlust an Zink bei der Destillation hat. Der Verlust wird hervorgerufen durch basisches Zinksulfat, welches durch Sulfatisierung von Zinkoxyd, der infolge einer katalytischen Wirkung oxydierten schwefligen Säure, entsteht. Das Sulfat bewirkt dann bei größeren Stücken, die von demselben eingehüllt werden, eine ungenügende Röstung und bei der späteren Destillation die Zinkverluste dadurch, daß es nur zu Sulfid und nicht zu Metall reduziert wird. Ferner erfolgt seine Zersetzung erst bei so hohen Temperaturen, bei welchen sich leicht Zinkoxyd verflüchtigt und auch reduziert wird. Man hat daher bei der Röstung für eine gleichmäßige Zerkleinerung der Erze, eine langsam steigende Temperatur und eine ständige Bewegung des Röstgutes zu sorgen. Trotzdem gelingt es in vielen Fällen nicht, den ganzen Schwefel zu entfernen. Bezüglich der Beimengungen ist zu sagen, daß ein größerer Gehalt an Kieselsäure, Kalk und Tonerde gleich von Anfang an eine hohe Temperatur bedingt, um eine Sulfat- bzw. Schlackenbildung zu verhindern. Bei Gegenwart von Sulfiden und bei eisenreichen Blenden ist indes wegen deren leichter Schmelzbarkeit und zugleich unvollständiger Röstung eine allmähliche Temperatursteigerung notwendig, womit jedoch wieder eine größere Schlackenbildung verknüpft ist. Arsen und Antimon werden bei der Röstung zum größten Teil verflüchtigt.

Sehr ungünstig wirkt Schwefelkies, indem er gern die Bildung einer nicht mehr reduzierbaren Verbindung von Eisen- und Zinkoxyd veranlaßt. Schwerspat wird bei der Röstung selbst nicht verändert, begünstigt aber bei der darauffolgenden Destillation infolge eigener Reduktion die Bildung von Schwefelzink. Je nachdem man eine völlige oder teilweise Nutzbarmachung der nebenher auftretenden schwefligen Säure erzielen will, wendet man zum Rösten Schacht- oder Flammöfen an. Von den verschiedenen in Gebrauch stehenden Ofenkonstruktionen seien genannt: der Ofen von Hasenclever und Helbig, der Gerstenhöfersche Schüttofen und der Malétra-Plattenofen. Am besten soll sich der aus dem Liebig-Eichhornschen Ofen hervorgegangene Muffelofen der Rhenania (Aachen) eignen.

Die bei der Röstung entweichende schweflige Säure wird, wenn sie nutzbar gemacht wird, entweder auf Schwefelsäure in Bleikammern oder auf flüssige schweflige Säure verarbeitet. Daß diese Säure ein ins Gewicht fallendes Nebenprodukt der Zinkhütten ist, geht daraus hervor, daß in Westfalen, Rheinland und Schlesien täglich etwa 50000 kg davon gewonnen werden.

Das Brennen (Kalzinieren) des Galmeis wird in Schachtöfen, wie solche zum Kalkbrennen dienen, oder in Flammöfen (Fortschaufelungsöfen) ausgeführt. Es hat den Zweck, Kohlendioxyd und Wasser auszutreiben, welche, wenn sie erst in den Reduktionsgefäßen entweichen würden, die ruhige Destillation durch Herabdrücken der Temperatur und Druckerhöhung beeinträchtigen würden. Zugleich erzielt man eine Auflockerung der Erze und eine Ersparnis an Wärme bei dem späteren Reduktionsprozeß.

Das in dem einen oder anderen Ofen anfallende Röstgut, im wesentlichen aus Zinkoxyd bestehend, wird nun

der Reduktion mit Kohle und Destillation unterworfen, und es ist die Qualität des gewonnenen Zinkes sowie Verluste an diesem von den das Zinkoxyd begleitenden Substanzen abhängig. So bewirken die zu Sulfiden reduzierten Sulfate die Bildung von in die Schlacke gehendem Zinksulfid. Gleichfalls Verluste werden durch stark basische Schlacken, die Zinkoxyd aufnehmen, hervorgerufen. Eisen, Mangan und Blei geben leichtflüssige, die Gefäßwandungen stark angreifende Schlacken. Dasselbe gilt auch von Tonerde, Kalk und Quarz, die für sich allein vollkommen unschädlich sind, wenn zugleich Eisen und Mangan anwesend sind. Sehr günstig für die Bildung strengflüssiger Schlacken ist ein großer Magnesiagehalt. Antimon, Arsen, Blei und Kadmium destillieren mit dem Zink über. Silber verbleibt im Rückstande. In engem Zusammenhange damit steht die Wahl der Materialien für die Herstellung der Destillationsgefäße. Man benützt dazu einen höchst feuerfesten, möglichst tonerdereichen, aber kieselsäurearmen Ton, den man in der Regel noch mit Schamotte in bestimmtem Verhältnis mengt. Je nach den verwendeten Reduktions- bzw. Destillierapparaten unterscheidet man:

I. die schlesische und

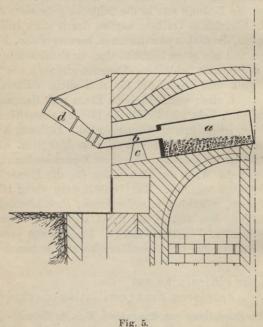
II. die belgische Zinkdestillationsmethode.

Die Darstellung von kompaktem Zink in Schacht- bzw. Hochöfen ist noch nicht gelungen, da das Zink durch die Kohlensäure und den Wasserdampf immer wieder oxydiert wird.

I. Schlesisches Verfahren.

Die hier verwendeten Muffeln (Fig. 5, S. 54) aus feuerfestem Ton von 2 m Länge, 55—65 cm Höhe und 15—20 cm Weite liegen, nach vorn etwas geneigt, zu

je zwei in einer Nische korrespondierend zusammen und sind häufig 2—3 Reihen übereinander angeordnet, so daß in einem Ofen oft bis zu 140 Muffeln untergebracht sind. An jede Muffel schließt sich eine Vorlage, eben-



Zinkmuffel.

a=Muffel, b=Vorlage, c=Stützstein, d=Allonge.

falls aus feuerfestem Ton, an. Dieselbe erhält am unteren Ende einen Verschluß durch ein mit Lehm auflutiertes Blechblättehen und besitzt außerdem einen Ansatz zur Aufnahme der sog. "Allonge" und eine kleine Abstichvorrichtung für das flüssige Zink. Die Öfen werden meist mit Gas geheizt, und zwar wendet man entweder Regenerativ- oder Rekuperativfeuerung an. Seltener arbeitet man mit direkter Feuerung. Die abziehenden Feuergase dienen zum Heizen von Brennöfen, Muffeltemperöfen oder Schmelzkesseln für Rohzink. 50 kg geröstetes Erz und 25 kg Kohle (Kokskläre) ist die gewöhnliche Beschickung einer Muffel. Das Röstgut von Haselnußgröße wird mittels eines halbzylindrischen, gestielten Löffels durch die Vorlage in die angewärmten Muffeln eingetragen, sodann wird das Blechblättchen auflutiert und die Allonge angehängt. Die Reduktion des Zinkoxydes beginnt, wie bereits gesagt, erst bei 1200°, einer Temperatur, bei welcher das Metall längst dampfförmig ist. Am Anfang der Destillation, wenn die Vorlagen erst mäßig angewärmt sind, entsteht ein Gemenge von Zink und Zinkoxyd (Zinkstaub, Zinkgrau, Poussiere), das sich in den Allongen ansammelt. Erst später, wenn die Vorlagen heißer geworden sind, verdichtet sich das Zink in denselben in flüssiger Form. Eine Destillation dauert etwa 24 Stunden. Die Allongen werden dann abgenommen und das Zink in einen Löffel abgestochen, aus welchem es in eiserne Formen gegossen wird. Die Muffeln werden ausgekratzt und die Rückstände, wenn silberhaltig, auf Silber weiter verarbeitet. Eine Muffel hält im Durchschnitt 40 Destillationen aus. Die neu einzusetzenden, meist auf der Hütte selbst hergestellten Muffeln müssen zunächst längere Zeit in einem Temperofen ausgeglüht werden.

II. Belgisches Verfahren.

Beim belgischen Verfahren liegen zylindrische Röhren aus feuerfestem Ton von 1 bis 1,5 m Länge und 15 cm Breite in 6 bis 8 Reihen übereinander auf einer oder zwei

(Borgnetofen) Seiten des Ofens. Auch sie werden meist mit Gas geheizt. Da jede Röhre nur 15 kg Erz, das in gemahlenem Zustand eingetragen wird, faßt, nimmt eine Destillation weniger Zeit in Anspruch.

Elektrolytische Zinkgewinnung.

Um die Destillationsarbeit zu umgehen, hat man versucht, auf elektrochemischem Wege Zink zu gewinnen, und es ist eine große Zahl von Verfahren ausprobiert worden. Bei diesen Versuchen hat sich indes bald gezeigt, daß zur Verarbeitung reicher Erze mit Vorteil nur obige Verfahren anzuwenden sind, da der Energieaufwand bei der Elektrolyse ein zu hoher, d. h. das Verfahren zu kostspielig ist. Für zinkärmere Erze sind die elektrolytischen Methoden hie und da zur Anwendung gelangt; doch legte man dabei mehr Wert auf die Entfernung des Zinks behufs Raffination der betreffenden Metalle. Ein anderer Umstand, welcher bei der elektrolytischen Zinkgewinnung schwer ins Gewicht fällt, ist der, daß das Metall meist schwammig ausfällt und dann wertlos ist. Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege aus Blei-Zink-Silberlegierungen vom Parkesprozeß ist, obwohl gut gelungen, infolge der hohen Betriebskosten wieder aufgegeben worden.

Raffination des Rohzinks.

Das nach dem schlesischen oder belgischen Verfahren gewonnene Rohzink ist stets unrein, es enthält immer noch Arsen, Antimon, Kupfer, Silber, Wismut, Kadmium, Blei, Eisen und Schwefel. Durch Umschmelzen wird es von diesen Verunreinigungen befreit. Diese Raffination geschieht in Flammöfen mit geneigter Sohle. Man schmilzt das Zink bei verhältnismäßig niederer Temperatur ein und

erhält es einige Tage in geschmolzenem Zustand. Blei und Eisen sinken mit etwas Zink legiert zu Boden und bilden dort das sog. Boden- oder Hartzink. Die anderen fremden Metalle gehen als Oxyde mit etwas Zink an die Oberfläche. Nachdem dieses "Gekrätz" entfernt ist, füllt man das flüssige Metall mittels eiserner Kellen in barrenförmige Stürzen. Die so erhaltenen Platten werden dann noch ausgewalzt. Das Gekrätz wandert in die Destillieröfen, während das Bodenzink, wenn silberhaltig, an Silberhütten abgegeben wird. Ist es frei von Silber, so wird es ebenfalls dem Röstgut bei der Destillation zugeschlagen. Bei dem Umschmelzen ist eine zu hohe Temperatur tunlichst zu vermeiden, da sonst "verbranntes Zink" (Zink, das etwas Oxyd aufgenommen hat) entsteht, welches dann weniger gut walzbar und gießbar ist.

Eigenschaften und Verwendung: Das Zink ist ein bläulichweißes, stark glänzendes Metall von blätterig-kristallinischem Gefüge. Es ist ziemlich spröde und zeigt nahe der Schmelztemperatur das spezifische Gewicht 7,17, welches sich durch Walzen oder Hämmern bis auf 7,30 erhöhen läßt. Chemisch reines Zink ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas dehnbar und kann zu dünnen Blechen ausgetrieben werden. Diese Dehnbarkeit verschwindet aber schon durch geringe Mengen von Verunreinigungen, so daß das gewöhnliche Handelszink bei gewöhnlicher Temperatur, wie oben gesagt, spröde ist und unter dem Hammer zerspringt. Seine Dehnbarkeit ist zwischen 100 und 150° am größten, und selbst das durch fremde Metalle verunreinigte Zink läßt sich bei Temperaturen in diesen Grenzen walzen, hämmern und zu Draht ausziehen. Über 150° erhitzt, verringert sich seine Geschmeidigkeit wieder, und bei etwa 2000 wird es so spröde, daß es unter dem Hammer zu Pulver zerfällt. Obwohl es zwar etwas

härter als Zinn ist, läßt es sich doch nur schwer feilen. Zink erleidet beim Erwärmen von allen Metallen die stärkste Ausdehnung und scheidet, da stark elektropositiv, die meisten Metalle aus ihren Lösungen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 412°, bei 500° etwa entzündet es sich an der Luft und verbrennt mit grünlicher, hellleuchtender Flamme zu Oxyd (Zinkweiß), das in der Glühhitze zitronengelbe Farbe zeigt. Bei 9300 beginnt es in den dampfförmigen Zustand überzugehen und siedet bei 1040°. In trockener, kohlensäurefreier Luft und in luftfreiem Wasser behält das Metall seinen Glanz; feuchter Luft indes ausgesetzt, überzieht es sich mit einer grauweißen Schicht von Zinkoxyd und Karbonat, die nur sehr dünn ist, nicht tiefer eindringt (Unterschied von Eisenrost) und das darunterliegende Metall vor weiteren Angriffen schützt. Wasserdampf oxydiert Zink bei höherer Temperatur leicht zu Oxyd, was, wenn das Metall in fein verteiltem Zustand vorliegt, schon bei viel niederer Temperatur geschieht. In verdünnten Säuren löst sich chemisch reines Zink nur äußerst schwierig, wird aber um so löslicher, je unreiner es ist; auch in Ammoniak und Alkalilaugen ist das Metall löslich.

Zink ist gut gießbar und kann, obwohl nicht so geschmeidig wie Kupfer, Blei und Zinn, zu ziemlich dünnen Blechen ausgewalzt werden. Ein Bleigehalt von 0,5% macht es geschmeidiger, weshalb man dem zur Blechfabrikation dienenden Zink bisweilen einen geringen Bleizusatz gibt. Ein Bleigehalt von 0,25% in Zink, das zu Messing verarbeitet werden soll, ist sehr schädlich, da durch das Blei die Festigkeit dieser Legierung bedeutend vermindert wird. Ein größerer Eisengehalt macht das Zink spröde und brüchig. Käufliches Zink läßt sich durch wiederholte Destillation, besonders wenn der zuerst über-

gehende Anteil beseitigt und die Destillation nicht bis zur Verflüchtigung sämtlichen Zinkes geleitet wird, von dem größten Teil der fremden Bestandteile befreien. Nachstehend seien vier Analysen von Handelszink angegeben (es sind nur die fremden Bestandteile aufgeführt):

	I.	II.	III.	IV.
Blei	1,4483	1,7772	1,1921	0,633
Eisen	0,0280	0,0280	0,0238	0,032
Kadmium	0,0245	_	_	0,054
Kupfer	0,0002	-	0,0002	Spur
Silber	0,0017	Spur	0,0007	Spur
Arsen	Spur	_		-
Antimon		Spur	Spur	-
Wismut	_	_	Spur	_
Schwefel	Spur	0,0020	Spur	Spur

Zinklegierungen mit Zink als Hauptbestandteil sind selten, weil seine Geschmeidigkeit in Legierung mit anderen Metallen noch verringert wird und reines Zink sich ohnehin schon gut gießen läßt. Außer zu einigen Legierungen, wie Messing, Tombak (siehe Kupfer, Bd. II, S. 80), in welchen es mit größeren Mengen Kupfer verbunden ist, dient es vorzüglich als Gußmetall (für Kunstgegenstände) und in Form von Blech zu Bauzwecken (Dächern usf.), zur Herstellung von Röhren, Rinnen, Badewannen, als Schiffsbeschlag usw. Zink wird auch zu Drähten ausgezogen, die zwar weniger fest als solche aus Kupfer und Eisen sind, jedoch vor diesen manche Vorzüge, speziell den der Billigkeit haben. Um Eisen vor Rost zu schützen, wird dasselbe mit Zink überzogen; man spricht dann von einem galvanisierten Eisen, auch wenn der Überzug ohne Zuhilfenahme des elektrischen Stromes hergestellt worden ist. Zink ist ein häu-

figer Bestandteil galvanischer Elemente. In der Metallurgie findet es ausgedehnte Verwendung zum Entsilbern des Werkbleies (siehe Silber, Bd. II, S. 105). Erwähnt sei endlich noch sein Gebrauch als Ausgangsmaterial für den zur Füllung von Luftballons nötigen Wasserstoff; doch ist es hier in neuerer Zeit und besonders in der Armee durch das bedeutend leichtere Aluminium, das mit Ätzkalk reinen Wasserstoff liefert, ersetzt worden. Von seinen Verbindungen werden verwendet: das Oxyd (Zinkweiß) ZnO als Malerfarbe, Zinkvitriol (ZnSO₄ · 7H₂O) und das Chlorid (ZnCl,) in der Medizin und Färberei. Der Zinkstaub, der sich bei der Destillation des Zinks in reichlichen Mengen bildet, ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel und wird vielfach im Laboratorium und auch in der Technik als solches benützt. Er dient auch als graue Anstrichfarbe für Eisen.

Produktion und Preis: Die Hauptmenge des Zinks wird in Deutschland und Belgien gewonnen. Dann folgen die Vereinigten Staaten von Nordamerika, Frankreich, England, Österreich, Rußland und Spanien.

Im Jahre 1901 wurden produziert in:

Belgien	125 000 mt.
Vereinigte Staaten	124810 ,,
Schlesien	108087 "
Westdeutschland	58196 ,,
Frankreich	
England	29657 "
Österreich	
Holland	
Rußland	
Spanien	
Gesamtproduktion	

1000 kg Zink kosteten:

1901: 307,5 M. (Breslauer Marktpreis).

Kadmium.

Geschichtliches: Das Kadmium wurde fast gleichzeitig von Strohmeyer (1817) in Hannover und Hermann (1818) in Schönebeck entdeckt. Zu derselben Zeit hatten Meißner in Halle und Karsten in Berlin ebenfalls das neue Metall hergestellt. Von den verschiedenen für dasselbe in Vorschlag gebrachten Namen, wie Melinum (Karsten), Yunonium (Gilbert) u. a., hat sich nur der von Strohmeyer empfohlene, "Kadmium" (von Ofenbruch = cadmia fornacum), eingebürgert.

Vorkommen: Das Kadmium findet sich in der Natur ziemlich weit verbreitet als steter Begleiter der Zinkerze, besonders des Galmeis und der Blende. So enthält z. B. die strahlige Blende von Przibram (Böhmen) bis 3% und der Galmei von Wiesloch 1,58—1,60% dieses Metalls. An Kadmium reiche Blenden finden sich auch in Schottland, Finnland, Schweden und Ungarn. Selten und stets in geringer Menge auftretend sind die selbständigen Kadmiummineralien: Greenockit CdS mit 77,7% Kadmium, zuerst in Schottland (Bishoptown) gefunden, kommt auch in Böhmen, Sachsen und Pennsylvanien vor; sowie ein noch wenig genau untersuchtes Silikat, der Eggonit. Spuren von Kadmium wurden in oberschlesischen Steinkohlen gefunden.

Gewinnung: Das Kadmium wird fast ausschließlich als Nebenprodukt bei der Zinkdestillation gewonnen. Da es leichter flüchtig ist als Zink, so destilliert es bei dessen Gewinnung zuerst mit über und sammelt sich in größerer Menge in dem sog. Zinkrauch (bis zu 30% Kadmiumoxyd) an, der einer mehrfachen Destillation mit Holzkohle oder Koks in kleinen gußeisernen Retorten oder Röhren unterworfen wird. Schließlich ist das überdestillierende Kadmium so rein, daß es in flüssigem Zustande durch ein Stichloch abgelassen und in Gußeisenformen gegossen werden kann. Das sich in den Vorlagen fest abscheidende Metall wird durch Umschmelzen unter Talg gereinigt. Kadmium kommt mit durchschnittlich 99,5% Reingehalt in den Handel.

Auch auf nassem Wege läßt sich aus kadmiumhaltigem Zink das Kadmium dadurch gewinnen, daß man ersteres mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, die Kadmium nicht lösen, solange Zink im Überschuß vorhanden ist, entfernt. Der zurückbleibende Kadmiumschlamm wird nach wiederholtem Waschen der Destillation mit Holzkohle unterworfen. Etwas in Lösung gegangenes Kadmium schlägt man mittels Zinks nieder.

Verschiedene in Vorschlag gebrachte elektrolytische Darstellungsmethoden sind noch nicht über die Laboratoriumsversuche hinausgelangt.

Eigenschaften und Verwendung: Das Kadmium, von zinnweißer Farbe, ist ein zähes und ziemlich weiches, stark glänzendes Metall mit dichtem Gefüge und hakigem Bruche. Obwohl härter als Zinn, ist es doch immerhin noch so weich, daß es beim Reiben abfärbt und sich mit dem Messer verhältnismäßig leicht schneiden läßt. Es ist hämmerbar und kann zu dünnem Blech ausgewalzt und zu Draht ausgezogen werden. Sein spezifisches Gewicht liegt zwischen 8,55 und 8,66, sein Schmelzpunkt bei 320°. Es siedet gegen 800° unter Bildung von orangegelben, unangenehm riechenden Dämpfen. An der Luft verändert es sich nur wenig, beim Erhitzen jedoch

verbrennt es mit brauner Flamme zu schokoladebraunem Oxyd. In kalten Mineralsäuren ist es nur schwierig löslich, leichter beim Erhitzen. Aus seinen Lösungen kann es durch Zink gefällt werden.

Das Metall findet nur in geringen Mengen Verwendung, so zur Herstellung von leicht schmelzbaren Legierungen, wie Klischiermetall (46% Blei, 33% Zinn, 21% Kadmium), Woodschem Metall (siehe Wismut, S. 154), als Lot für Aluminium und Zink und mit Quecksilber verbunden als Zahnkitt. Größere Verwendung finden einige seiner Salze. Das Sulfid, auch Kadmiumgelb oder Jaune brillante genannt, wird wegen seiner schönen gelben Farbe in der Malerei und um Seifen ein lebhaftes, schönes Gelb zu erteilen benutzt; auch dient es in der Feuerwerkerei zur Herstellung blauer Feuer. (Ein sehr schönes Sulfid erhält man durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Kadmium mit Natriumsulfid, Auswaschen, Pressen und Trocknen des gelben Niederschlags.) Die Halogenverbindungen braucht man in der Photographie, das Sulfat in der Augenheilkunde.

Statistisches: Die Kadmiumproduktion ist hauptsächlich auf Schlesien und Belgien beschränkt. In Deutschland betrug dieselbe

1897			15531	kg	(höchst	erreichte	Menge),
1900			13533	22	,		
1902			12825	22			

Der Qualität nach soll das belgische Metall besser sein als das schlesische. Nach Analysen von Th. Fischer ergab sich für chemisch reines Kadmium von C. A. F. Kahlbaum, Berlin und Merck, Darmstadt:

```
Kadmium . . . 99,963% und 99,957% 
Zink . . . . 0,011 , 0,017
```

Kupfer . . . $0.004^{\circ}/_{\circ}$ und $0.006^{\circ}/_{\circ}$ Eisen . . . 0.022 , 0.020.

Die Kadmiumpreise schwanken je nach dem Bedarfe. Den höchsten Preisstand erreichte das Metall im Jahre 1872 mit 40,67 M., von da ab ist der Preis bedeutend gesunken; 1890 kostete 1 kg 3,65 M., 1900 6,06 M., 1902 5,50 M.

Aluminium.

Geschichte: Der Name dieses Metalls ist von "alumen" = Alaun abgeleitet, und man bezeichnete mit diesem Worte zuerst verschiedene Körper von zusammenziehendem Geschmack; doch ist es höchstwahrscheinlich, daß der eigentliche Alaun darin inbegriffen war, welches Salz Geber und spätere Alchimisten gut kannten und mit den Vitriolen zusammenstellten, bis Paracelsus ihn davon unterschied. Die Natur der im Alaun enthaltenen Erde blieb lange unbestimmt; sie wurde gewöhnlich als eine "kalkigte" betrachtet und erst, nachdem es gelungen war, Alaun aus Ton und Schwefelsäure zu erhalten, von Pott (1746) als "tonigte Erde" bezeichnet. 1754 zeigte Marggraf, daß Alaunerde im Ton an Kieselsäure gebunden sei. Die Zerlegung dieser Erde versuchten verschiedene Chemiker (Davy, Örsted u. a.) vergebens. Erst Wöhler gelang es 1828, das derselben eigentümliche Metall als feines, graues, leicht veränderliches Pulver durch Reduktion des Chlorides mit metallischem Natrium zu erhalten. Einige Jahre später gelang es ihm, das Metall in Form glänzender Kügelchen abzuscheiden, indem er Aluminiumchlorid in einem einseitig offenen Rohre aus Eisen oder Platin erhitzte und die Dämpfe über metallisches Kalium streichen ließ. Sainte-Claire-Deville erkannte 1854 die technische Wichtigkeit der Entdeckung Wöhlers und wandte, von Napoleon III. aufs reichste unterstützt, seine ganze Aufmerksamkeit diesem neuen Metall zu. Er ersetzte zunächst das teure Kalium durch das billigere Natrium und verbesserte namentlich die Gewinnung des letzteren. Seinen Bemühungen ist es gelungen, den Preis des Natriums von 1600 M. auf 160 M, und den des Aluminiums von 2400 M, auf 200 M. per Kilogramm herunterzubringen. Schon auf der Pariser Weltausstellung 1855 war das Devillesche "Silber aus Lehm" ausgestellt. Später wurde dann statt Chloraluminium vielfach Kryolith als Ausgangsmaterial verwendet. Das großes Aufsehen erregende "weiße Silber aus Lehm" konnte erst dann größere Verwendung finden, als eine wesentlich billigere Darstellungsweise, die Elektrolyse, gefunden wurde. Als es Bunsen und Deville (1854) gelungen war, Aluminium elektrolytisch aus Natriumaluminiumchlorid zu erhalten, fiel der Preis desselben noch auf Grund der mannigfachen Verbesserungen zusehends, so daß es heute nach dem Eisen das billigste Metall geworden ist.

Vorkommen: Das Aluminium ist in seinen Verbindungen wohl das verbreitetste Metall auf der ganzen Erdoberfläche. Sein Oxyd (Al_2O_3) , die Tonerde, findet sich rein als Korund (gefärbte Varietäten sind Saphir und Rubin), in verunreinigtem Zustand als Smirgel, wasserhaltig als Diaspor $(Al_2H_2O_4)$ und Hydrargillit $(Al_2H_6O_6)$, in Verbindung mit Metalloxyden die Aluminate bildend, von denen die Spinelle $(MgAl_2O_4)$ sehr häufig vorkommen. Die Tonerde ist ein wesentlicher Bestandteil vieler Silikate, wie Feldspat (Orthoklas = $K_2Al_2SiO_6$), Gneis, Glimmer, Syenit usf.

Da alle diese Verbindungen meist durch andere Sub-

stanzen, wie Kieselsäure, Eisenoxyd usw., verunreinigt sind, so eignen sie sich nicht zur Darstellung des Aluminiums. Für seine Gewinnung kommen fast ausschließlich der Bauxit und der Kryolith in Betracht. Bauxit (Al₂O₃ · 2 H₂O), eine wasserhaltige Verbindung von Tonerde und Eisenoxyd, wurde zuerst bei Baux in der Provence gefunden, findet sich aber außerdem in Hessen, Irland, Kalabrien und in Krain. Seines hohen Eisengehaltes wegen ist er nicht direkt zur elektrolytischen Aluminiumgewinnung verwendbar, sondern muß erst auf reine Tonerde verarbeitet werden (siehe S. 67). Der Kryolith (AlFl₃ · 3 NaFl), von weißer bis schwarzer Farbe, findet sich in mächtigen Lagern bei Ivitut an der Arsukbucht in Süd-Grönland. Er wird entweder direkt oder nach vorhergegangener Aufbereitung der Elektrolyse unterworfen

Auch aus Alaunstein, Alaunschiefer wird die für die elektrolytische Gewinnung des Aluminiums notwendige Tonerde gewonnen.

Gewinnung: Da die Herstellung des Aluminiums in kurzer Zeit einen solchen Aufschwung und seine Herstellungskosten derartig rasch gesunken sind, ist es angebracht, die Hauptstufen seiner Entwicklung kurz zu beleuchten. Nach Deville (bis 1883 ausgeführt) wurde aus Bauxit durch Erhitzen mit Soda in Flammöfen Natriumaluminat gebildet, aus dessen Lösung durch Kohlensäure reines Tonerdehydrat gefällt wurde. Das getrocknete Hydrat wurde mit Kochsalz und Kohle gemischt im Chlorstrom auf Weißglut erhitzt, wobei Natriumaluminium-chlorid überdestillierte. Das Doppelchlorid reduzierte man schließlich mit Natrium unter Zusatz von Kryolith als Flußmittel in Flammöfen. Das zur Verwendung gelangte Natrium stellte man durch Erhitzen von Natrium- und

Kalziumkarbonat mit Kohle in eisernen Röhren dar. Die Verbesserungen in den folgenden Jahren durch Castner und Netto, die auch Kryolith verarbeiteten, beziehen sich mehr auf eine rationellere Gewinnung des Natriummetalls (s. d.).

Nach Grabau erhält man das Metall durch Erhitzen von Aluminiumfluorid mit Natrium in kühlbaren eisernen oder tönernen Gefäßen bei 600—700°. Das verwendete Fluoraluminium wird aus Aluminiumsulfat, Flußspat und Kryolith, das Natrium elektrolytisch erzeugt.

Alle diese Verbesserungen der alten Devilleschen Methode mußten doch schließlich der Elektrolyse weichen, mit deren Hilfe heute fast ausschließlich alles Aluminium gewonnen wird. Die zuerst in der Technik angewendeten Darstellungsverfahren, wie das der Gebrüder Cowles und das Héroultverfahren, beschränkten sich hauptsächlich auf die Herstellung von Aluminiumlegierungen (besonders mit Kupfer), während die neueren Methoden nach Héroult, Hall, Minet, Kleiner-Fiertz und das Verfahren der Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft zu Neuhausen auch die Gewinnung reinen Metalls zum Ziel haben.

Im Prinzip hat man es bei allen Methoden mit der Elektrolyse einer Schmelze von Aluminiumoxyd (Fluorid) in Kryolith (Flußpat) zu tun. Das Aluminiumoxyd zerfällt dabei in metallisches Aluminium, das sich an der Kathode ausscheidet, und in Sauerstoff, der an der Kohlenanode als Kohlenoxyd entweicht. Als Ausgangsmaterial dient vor allem wasserfreies Oxyd, das meist aus Bauxit gewonnen wird und möglichst eisen- und kieselsäurefrei sein soll, da eine nachträgliche Raffination des Aluminiums nicht gut möglich ist. Um ein reines, brauchbares Oxyd zu erhalten, wird der zerkleinerte Bauxit kalziniert und in eisernen Druckfässern mit Natronlauge unter 5 bis

7 Atm. Druck behandelt. Die filtrierte Lauge wird mit reinem Aluminiumhydroxyd verrührt, wobei sich ³/₄ der gelösten Tonerde abscheiden. Der Niederschlag wird filtriert, gepreßt und kalziniert. Das eingedampfte Filtrat geht wieder zur Laugerei.

Die für die Schmelze nötige Wärme wird durch den elektrischen Strom geliefert, welchen man so stark wählt, daß eine Temperatur wenige Grade über dem Schmelzpunkt des Elektrolyten erreicht wird. Aus diesem Grunde können zur Elektrolyse beliebige Gefäße dienen, da man durch Kühlung von außen eine Zerstörung derselben verhindern kann. Durch Regulierung der Stromstärke hat man es vollständig in der Hand, jederzeit so viel Hitze im Bade zu erzeugen, um dasselbe flüssig zu erhalten, andererseits aber eine Überhitzung zu vermeiden. Bei zu hoher Temperatur geht gern Kohlenstoff oder Eisen (Kathodenmaterial) in das Aluminium. Das nach den elektrolytischen Verfahren gewonnene Aluminium ist sehr rein; es enthält nur wenig Natrium, Eisen, Kieselsäure und Kohlenstoff. In folgendem seien die einzelnen Verfahren kurz beschrieben.

I. Verfahren der Gebrüder Cowles.

Nach dem Verfahren der Gebrüder Cowles wird Tonerde mit Kohle (Koks) gemischt in einem elektrischen Ofen eingeschmolzen, elektrolysiert und das erhaltene Aluminium von geschmolzenem Kupfer aufgenommen. Der Ofen ist aus feuerfesten Steinen hergestellt und mit einem eisernen Deckel, der mehrere Öffnungen zum Entweichen des entwickelten Kohlenoxyds besitzt, verschlossen. Auf den Boden des Ofens bringt man eine Schicht Kohle, der etwas Ätzkalk zugesetzt ist; darüber kommt das Material, das aus Oxyd (Korund, Smirgel),

Bauxit usw. bestehen kann, mit Holzkohle und der berechneten Menge Kupfer gemischt. Das ganze Gemisch ist von einer schützenden Hülle von Holzkohlenstückchen umgeben. Die Elektroden bestehen aus Kohlenklötzen von quadratischem Querschnitt. Man arbeitet bei einer durchschnittlichen Stromstärke von 1500 Ampere. Die sich bildende Aluminiumbronze mit 15—35% Aluminium setzt sich am Boden des Ofens ab und wird schließlich beim Umschmelzen noch mit so viel Kupfer versetzt, um bestimmte Legierungen (gewöhnlich mit 10% Al) zu erhalten.

Dieses Verfahren hat man allmählich wieder aufgegeben, da es keine genügende Ausnützung der elektrischen Energie gestattet und man diese Legierungen doch einfacher durch bloßes Zusammenschmelzen von Aluminium mit dem betreffenden Metall erhalten kann.

II. Verfahren von Héroult.

Nach dem Verfahren von Héroult werden sowohl Aluminiumlegierungen als auch reines Aluminium durch den elektrischen Strom gewonnen.

a) Darstellung von Legierungen: Um Aluminiumlegierungen (Aluminium und Kupfer, Aluminium und Eisen) zu erhalten, wird der Boden eines mit Holzkohle ausgefütterten viereckigen Kastens mit dem zu legierenden Metall (Kupfer, Eisen) bedeckt und dieses zur Kathode eines starken elektrischen Stromes gemacht. Die Anode ist beweglich und besteht aus einer Anzahl durch Kupferbänder zusammengehaltener Kohlenplatten. Bei Beginn der Operation sind die beiden Elektroden nur durch eine dünne Schicht von Aluminiumoxyd getrennt. Sobald dasselbe geschmolzen ist, wird nach dem Lüften des Deckels Tonerde eingetragen und die Anode durch Schrauben

etwas gehoben. In dem Maße, wie die Elektrolyse fortschreitet, trägt man das Gut ein und reguliert durch Heben bzw. Senken der Anode Stromstärke und Spannung. Durch ein am Boden des Gefäßes befindliches Stichloch

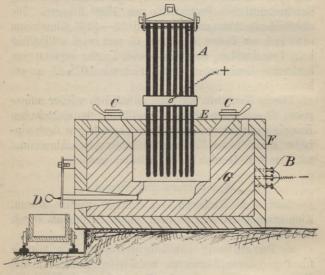


Fig. 6.

Aluminiumofen nach Héroult.

A=Anode (Kohlenplatten), B=Kathode, C=Öffnungen zum Einfüllen und zum Entweichen der Gase, D=Auslauf, E=Graphitplatten, F=Kohlenplatten, G=Kasten aus Eisen.

kann schließlich die erhaltene Legierung abgelassen werden. In Fig. 6 (S. 70) ist ein Héroultofen, welcher dem Wesen nach den in der Technik verwendeten, aber geheimgehaltenen Öfen entsprechen dürfte, abgebildet.

b) Darstellung von reinem Aluminium: Der Elektrolyseur ist hier ähnlich; an Stelle der einzelnen Kohlenstäbe besteht die Anode aus einem einzigen Kohlenblock. Als Kathode dient ein Metallstück (Eisen), das durch den Boden des Gefäßes führt. Zur Einleitung des Prozesses stellt man zwischen den Elektroden zunächst einen Lichtbogen her und bringt darin Flußspat zum Schmelzen. Ist dies geschehen, so trägt man nach und nach Tonerde ein. Das erhaltene Aluminium wird durch ein seitlich angebrachtes Stichloch von Zeit zu Zeit entfernt und enthält im Durchschnitt 97,5 — 99,0 % Reinmetall.

Die Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft zu Neuhausen hat nach dem Héroultverfahren gearbeitet und dasselbe zur Herstellung von 10 prozent. Aluminiumbronze in folgender Weise abgeändert: Als Elektrolysiergefäß dient ein rechteckiger, mit einem Eisenmantel umgebener Kohletiegel, der durch Aufeinanderkitten von Kohleplatten mit Teer hergestellt ist. Ein Bündel aus Kohlestäben, durch Kupferbänder zusammengehalten, bildet die Anode; als Kathode dient das am Boden des Tiegels geschmolzene Kupfer. Das Eintragen von Tonerde und granuliertem Kupfer ist so zu leiten, daß die unten seitlich abfließende Aluminiumkupferlegierung die gewünschte Zusammensetzung (10 % Al) aufweist. Durch Heben oder Senken der beweglichen Anode läßt sich der Prozeß bei genau fixierten Stromverhältnissen (6000 Ampere und 20 Volt) ausführen.

III. Verfahren von Hall.

Das in Amerika geübte Verfahren von Hall verwendet als Ausgangsmaterial mit Tonerde gemischtes Aluminiumnatriumfluorid, das in großen rechteckigen Kesseln aus Eisen mit Kohlefutter, welches zugleich als Kathode dient, elektrolysiert wird (7500 Ampere, 160 Volt). Als Anode werden Zylinder aus Kohle angewendet. Die Kessel, von denen 30 nebeneinander aufgestellt sind, sind so montiert, daß reichliche Luftkühlung ein Durchschmelzen der Böden verhindert. Das Bad wird mit einer schützenden Schicht von Kohlenklein überdeckt. Das sich am Boden des Elektrolyseurs ansammelnde Aluminium wird in Löffeln abgestochen.

IV. Verfahren von Minet.

Das Verfahren von Minet ist dem Hall-Verfahren ähnlich. Der Elektrolyseur besteht aus einem viereckigen, eisernen Gefäß, in welches zwei Kohleelektroden so eingehängt werden, daß die Kathode mit ihrem unteren Ende etwas in ein zweites, auf dem Boden der Zersetzungszelle stehendes, kleineres Gefäß ragt. Als Elektrolyt verwendet Minet ein Gemisch von Aluminiumnatriumfluorid mit Kochsalz. Da das Aluminiumfluorid den niedrigsten Zersetzungspunkt hat, so wird es zuerst zersetzt und zu seiner Regenerierung in dem Maße, wie die Elektrolyse vorwärts schreitet, ein Gemisch von wasserfreiem Tonerdehydrat, Kryolith, Aluminiumoxyfluorid und Kochsalz in bestimmten Mengenverhältnissen in die Zelle eingetragen. Das sich an der Kathode abscheidende Aluminium sammelt sich in dem kleineren Gefäß an und kann so leicht von dem erkalteten Elektrolyten getrennt werden.

V. Verfahren von Kleiner-Fiertz.

Kleiner-Fiertz elektrolysiert feingemahlenen künstlichen oder natürlichen Kryolith in einem mit Ton oder Bauxit ausgefütterten Gefäß. Als Elektroden dienen Kohlenstäbe, von denen die Kathode durch den Boden der Zersetzungszelle geht. Das Doppelfluorid wird zunächst durch den zwischen den Elektroden erzeugten Lichtbogen eingeschmolzen und dann elektrolysiert. Das Aluminium sammelt sich an der Kathode am Boden des Gefäßes in Kügelchen an. Das an der Anode gleichzeitig freiwerdende Fluor vereinigt sich mit der Tonerde des Gefäßfutters zu Aluminiumfluorid, und auf diese Weise wird der Elektrolyt stets erneuert. Nach beendigter Elektrolyse läßt man die Schmelze erkalten und erhält das Metall nach dem Auseinandernehmen des Ofens.

Die Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft zu Neuhausen hat ein neues Verfahren ausgearbeitet, das viele Vorteile bieten soll. Das Verfahren wird geheimgehalten, nur so viel ist bekannt, daß sie statt des früher verwendeten reinen, schwer schmelzbaren Aluminiumoxyds leichter schmelzbares Aluminiumsulfid verarbeitet. Der Elektrolyt soll ein niedriges spezifisches Gewicht aufweisen, wodurch das Aufsteigen von Aluminiumkügelchen während der Elektrolyse vermieden wird und das Metall sich besser am Boden absondert.

Aluminium durch Elektrolyse seiner Salzlösungen zu gewinnen gelingt nicht.

Eigenschaften und Verwendung: Das Aluminium besitzt eine weiße, dem Silber ähnliche Farbe und schönen Glanz, der noch besonders beim Anätzen mit Flußsäure hervortritt. Es ist ausgezeichnet durch sein geringes spezifisches Gewicht, das im gegossenen Zustand 2,64, im gehämmerten 2,68 und im gewalzten 2,70 beträgt. Gegossen zeigt es grobkörnigen, gewalzt oder gezogen feinkörnigen, seidenglänzenden Bruch. Seine Festigkeit ist ungefähr gleich der des Zinks; seine Härte liegt zwischen derjenigen von Zink und Zinn, die durch Ausglühen wesentlich verringert wird. In Dehnbarkeit kommt

es dem Silber nahe. Aluminium ist schmiedbar, streckbar, hämmerbar und läßt sich gleich Silber und Gold zu den dünnsten Drähten ausziehen und zu dünnen Folien auswalzen. Am besten ist es zwischen 100 und 1500 bearbeitbar. Es eignet sich besonders gut zur Herstellung von Güssen, da es die feinsten Formen scharf ausfüllt. Aluminium schmilzt gegen 6600 und verdampft erst bei sehr viel höherer Temperatur. An der Luft bedeckt es sich mit einer äußerst dünnen Oxydschicht, die es vor weiteren Angriffen schützt; ebenso widerstandsfähig ist es gegen Salpetersäure und organische Säuren. Es ist leicht löslich in Salzsäure und in Ätzalkalien. Das reine Metall wird von Wasser sehr schwer angegriffen, leichter das natriumhaltige und das amalgamierte. In Form dünner Blättchen erhitzt, verbrennt es mit hellem Licht. Aluminium besitzt hohes Leitvermögen für Elektrizität

Die Aluminium - Industrie - Aktiengesellschaft Neuhausen führt drei Sorten von Handelsaluminium, deren Analysen nachstehend gegeben seien:

		I.	II.	III.
Aluminium .				
Silizium Eisen		$0.06^{\circ}/_{0}$ $0.04^{\circ}/_{0}$	0.18 - 0.58% $0.11 - 0.34%$	0.94 - 3.32% $1.37 - 3.34%$

Silizium verleiht dem Aluminium graues Aussehen und hebt seine Schmiedbarkeit auf. Übersteigt der Siliziumgehalt $2^{0}/_{0}$, so wird das Aluminium spröde und brüchig. Ebenso nimmt Silizium dem Metall seine Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien, Wasser und Säuren, was auch Natrium $(0,1-0,2^{0}/_{0})$ bewirkt. Kupfer und Eisen sind noch schädlicher als Silizium, sie beeinflussen besonders Walzbarkeit und das Aushämmern.

Das Aluminium zeigt die Eigenschaft, sich bei höherer Temperatur energisch mit Sauerstoff zu verbinden und denselben vielen Metalloxyden unter Erzeugung außerordentlich hoher Temperaturen zu entziehen. Darauf beruht in neuerer Zeit seine Anwendung, sonst schwer zugängliche Metalle, wie Chrom, Mangan usf., in geschmolzenem Zustand zu erhalten, sowie zur Entfernung von Sauerstoff aus geschmolzenen Metallen (siehe Aluminothermie S. 77). In kleinen Mengen dem Flußeisen in der Bessemerbirne zugesetzt, macht es den Guß dieht, gas- und oxydfrei.

Aluminium findet ferner, infolge seiner wertvollen Eigenschaften (Leichtigkeit, Widerstandsfähigkeit usw.), Verwendung zur Anfertigung wissenschaftlicher Instrumente (Meßinstrumente, Wagebalken [meist mit 4% Silber], Gewichte usf.), zu Maschinenteilen und Gebrauchsgegenständen. Da es von Säuren wenig angegriffen wird, dient es vielfach zu Kochgeschirren und Trinkgefäßen. Mif Hilfe eines Schweißverfahrens stellt heute Heräus (Hanau) große Gefäße aus Aluminium her.

Von seinen Legierungen ist als wichtigste die Aluminiumbronze(5—10% Aluminium, 95—90% Kupfer) zu nennen. Dieselbe besitzt außerordentliche Festigkeit und Härte, ist leicht zu bearbeiten und findet hauptsächlich zu Maschinenteilen (in der Papierfabrikation und im Schiffsbau) Verwendung (siehe auch Kupfer, Bd. II, S. 79).

Magnalium (siehe Magnesium, S. 44) ist eine Legierung von Aluminium und Magnesium.

Aluminiummessing siehe Bd. II, S. 80.

Von den Verbindungen des Aluminiums werden benützt: das Natriumaluminat (Na₂Al₂O₄), das Sulfat (die Alaune) und das essigsaure Aluminium [(CH₃

COO)₃ Al] als Beizen in der Färberei, zu Farblacken, zum Leimen des Papieres usf. Aluminiumoxyd spielt in der Glas- und Tonindustrie eine bedeutende Rolle und findet sich auch im Ultramarin (20—30%).

Statistik: Wie aus den einzelnen elektrolytischen Darstellungsmethoden hervorgeht, ist infolge des großen elektrischen Kraftaufwandes die Gewinnung des Aluminiums nur da rentabel, wo große Wasserkräfte zur Verfügung stehen. Die älteren Werke sind in Kensington, an den Niagarafällen, am Rheinfall bei Neuhausen und in Savoyen. Hierzu kommen noch in den letzten Jahren Rheinfelden, Lend (Gastein) und Schottland.

Die Weltproduktion an Aluminium betrug:

1896.		1789676 kg
1900.		7810000 "

Die jährliche Produktion der Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft zu Neuhausen, Rheinfelden und Lend (Gastein) betrug:

1896.			1		700000	kg
1899.	- 4	1	IN.	10	1600000	77
1900.	W.D		10,01	1	2500000	2

Aus nachstehender Preiszusammenstellung ist ersichtlich, wie rasch der Preis dieses Metalls gesunken ist.

1 kg Aluminium kostete:

1855				M.	1000.—
1856				- 77	300.—
1857—1886	111			22	100.—
1886	5.		17.	77	70
1888		13.5		77	47.50
nfang 1890	8.	0.		"	27.60
Ende 1890	1		0.1	22	15.20

1891	NO BER	minim	M.	12
1892	motivation.	m ice	77	5.—
1896		in least		=
1900		H.nit		2.—
1902		district.		2-

Um ein weiteres Fallen des Preises zu verhüten, haben die Fabriken 1901 durch eine Konvention sich dahin vereinbart, die Produktion in Einklang mit dem Verbrauch zu bringen.

Aluminothermie.

Ein aus einem Metalloxyd und Aluminiumpulver bestehendes Gemisch brennt, an einer Stelle entzündet, ohne weitere Wärmezufuhr von selbst nieder, wobei Temperaturen bis zu schätzungsweise 3000° entwickelt werden. Das Metalloxyd wird dabei reduziert, und das betreffende Metall sammelt sich in flüssigem Zustande unter der gleichfalls geschmolzenen Schlacke (Aluminiumoxyd) an. Goldschmidt (Essen) benützt diese schon früher festgestellte Tatsache als Grundlage seines aluminothermischen Verfahrens, welches zur Erzielung reiner, kohlenstofffreier Metalle und Legierungen zu großer industrieller Bedeutung geworden ist.

Die darzustellenden Metalle werden in Form ihrer Oxyde mit Aluminiumpulver gemischt und die Mischung in geräumigen, tiegelartigen Gefäßen durch eine Entzündungsmasse (Baryumsuperoxyd und Aluminium), neuerdings durch Aufwerfen eines Sturmzündholzes entzündet. Je nach der Größe der Tiegel können einige 100 Kilo Metall auf einmal erschmolzen werden, was bei dem raschen Verlauf der Reaktion kaum ½ Stunde in Anspruch nimmt. Man verwendet stets einen Überschuß

an Oxyd, um alles Aluminium zu oxydieren und die Metalle somit aluminiumfrei zu erhalten.

So gewonnenes kohlenstofffreies Chrom hat besonderes Interesse für die Stahlindustrie zur Herstellung von 5-8% Chrom enthaltenden naturharten Werkzeugen, Panzerplatten und Kanonenstahlen (siehe auch Eisen, Bd. II, S. 46).

Auf aluminothermischem Wege hergestelltes Mangan findet hauptsächlich in der Kupfer-, Bronze- und Nickelindustrie Verwendung. Dieses Mangan zeichnet sich vor dem früher benützten, karbidhaltigen Handelsprodukt durch größere Reinheit und vor allen Dingen dadurch aus, daß es eisen- und kohlenstofffrei ist, an der Luft nicht zerfällt, sich außerordentlich leicht legiert und sehr geringen Abbrand zeigt. Die Erfahrung hat bestätigt, daß man gute und porenfreie manganhaltige Güsse nur mit diesem reinen, leicht legierbaren Mangan erzielen kann und daß die Qualität der Legierung durch einen geringen Eisengehalt, wie er bei Verwendung karbidhaltigen Mangans unvermeidlich ist, erheblich verschlechtert wird.

Ferrotitan und Mangantitan, ebenfalls aluminogenetisch gewonnen und demzufolge kohlenstofffrei, ermöglichen die einfache und erfolgreiche Einführung des Titans in Eisen, die früher durch Reduktion titanhaltiger Erze im Hochofen äußerst schwierig gewesen und meist mißglückt ist. Es ist dies von hohem Werte, da selbst geringe Titanzusätze dem Eisen ein besonders dichtes, sehniges Gefüge verleihen.

Außer diesen Metallen ist es Goldschmidt gelungen, Eisen, Kupfer, Blei, Molybdän, Zinn, Nickel, Kobalt, Niob und Tantal regulinisch zu erhalten; Vanadin soll als V₂O von völlig metallischem Aussehen abgeschieden werden. Schwieriger gestaltet sich die Reduktion von Uran und Wolfram, über welche die Versuche noch nicht ganz abgeschlossen sein sollen.

Das als Nebenprodukt entstehende geschmolzene Aluminiumoxyd, das seiner Zusammensetzung nach als künstlicher Korund oder Smirgel angesprochen werden darf, wird unter dem Namen "Korubin" wegen seiner großen Schleiffähigkeit und viel größeren Härte bereits erheblich höher bewertet als natürlicher Korund.

Sehr umfangreich und mannigfaltig sind endlich noch die Anwendungsarten des aluminothermischen Verfahrens, welche die Ausnützung seiner enormen Wärmeentwicklung für die Metallbearbeitung bezwecken (Schweißen mit "Thermit" [Gemisch von Metalloxyd und Aluminium]).

Gallium, Indium, Thallium.

Gallium: Das Gallium wurde 1875 von Lecoq de Boisbaudran mittels Spektralanalyse in einer Zinkblende von Pierrefitte entdeckt. Es findet sich auch in Blenden von Bensberg am Rhein und ist in spanischen Zinkblenden nachgewiesen worden. Seine Verbreitung ist eine äußerst minimale. Gallium ist das von Mendeljeff 1869 vorhergesagte Ekaaluminium.

Das Metall läßt sich durch Elektrolyse seiner ammoniaka-

lischen Sulfatlösung erhalten.

Gallium ist ein bläulichweißes, ziemlich hartes Metall vom Schmelzpunkt 30° und Eigengewicht 5,9. In geschmolzenem Zustande zeigt es die Farbe des Silbers. An der Luft überzieht es sich langsam mit einer dünnen Oxydschicht; Wasser ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Gleich dem Aluminium wird es von Salpetersäure kaum angegriffen, löst sich indessen leicht in Salzsäure, sowie in Ätzalkalien und in Ammoniak. Mit Aluminium bildet es Legierungen, von welchen die mit höherem Galliumgehalt auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind und das Wasser ähnlich dem Natrium zersetzen.

Gallium ist das teuerste Metall, das Gramm kostet etwa 400 M.; es hat dies darin seinen Grund, daß es in so äußerst geringen Mengen in der Natur vorkommt (5000 kg Blende liefern nur etwa 130 g Gallium).

Indium: Das Indium, das sich ebenfalls nur in sehr geringen Mengen in einigen Zinkblenden (in Freiberg und am Harz) findet, wurde 1863 von Reich und Richter spektral-

analytisch gefunden.

Das Metall gewinnt man aus indiumhaltigem Zink (0,05-0,1% Indium), indem man dasselbe mit Salzsäure behandelt und das aus dem unlöslichen Rückstand erhaltene Indiumoxyd im Wasserstoffstrom oder durch Natrium zu Metall reduziert.

Indium, von silberweißer Farbe, ist ein weiches und zähes Metall vom spezifischen Gewicht 7,42. Es schmilzt bei 176° und destilliert bei Weißgluthitze. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme zu Oxyd. Es löst sich leicht in Salpetersäure, schwer dagegen in Salz- und Schwefelsäure. Gleich dem Gallium ist es ohne Verwendung; 1 g kostet etwa 20 M.

Thallium: Crookes entdeckte das Thallium 1861 mittels Spektralapparat im Selenschlamm der Schwefelsäurefabrik von Tilkerode am Harz. Er stellte das neue Element zur Gruppe des Schwefels, bis 1862 Lamy seine metallische Natur kon-

statierte.

Thallium findet sich in einigen selteneren Mineralien, so im Crookesit, der neben Kupfer, Selen und Silber gegen 17% Thallium enthält, in einigen Kiesen und Blenden, manchmal als Begleiter des Kaliums in seinen natürlichen Verbindungen (Sylvin, Carnallit) und in einigen Mineralquellen (Nauheim).

Zu seiner Darstellung behandelt man den Flugstaub der Schwefelsäurefabriken mit heißem Wasser, wodurch das Thallium gelöst wird. Nachdem man es aus der Lösung mittels Salzsäure als Chlorür abgeschieden hat, führt man es in das Sulfat über, aus welchem schließlich mittels Zinks oder

elektrolytisch das reine Metall gewonnen wird.

Das Thallium ist ein dem Natrium ähnliches, weißes Metall vom spezifischen Gewicht 11,8. Es schmilzt bei 290° und destilliert bei Weißglut. An feuchter Luft überzieht es sich rasch mit einer dünnen Schicht von Oxyd; Wasser zer-

setzt es bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Erhitzt, verbrennt es mit grüner Flamme zu Oxyd. In starken Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure) ist es leicht löslich. Eine technische Verwendung findet Thallium gleich Gallium und Indium nicht; 1 kg kostet etwa 110 M.

Seltene Erdmetalle.

Yttrium Didymum Ytterbium
Lanthanum (Neodym, Praseodym) Skandium
Cerium Erbium Samarium.

Im Jahre 1794 fand Gadolin in einem nach ihm benannten und 1788 zu Ytterby in Schweden aufgefundenen Mineral eine neue Erde, deren Vorhandensein 1797 von Ekeberg bestätigt und von diesem Yttererde genannt wurde. In einem anderen, ebenfalls in Schweden vorkommenden Mineral, das man bis 1803 für ein Wolframerz gehalten, entdeckte Klaproth einen neuen erdigen Bestandteil, den er, da er sich beim Erhitzen gelbbraun färbte, "Ochroiterde" nannte. Fast zu der gleichen Zeit hatten Hisinger und Berzelius denselben Körper gefunden, sie nannten das Mineral Cerit und das ihm eigentümliche Metall "Cerium". Berzelius wies dann 1819 dieses Metall in der Yttererde nach, in welcher Mosander 1830 noch ein neues Metall entdeckte, dem er den Namen "Lanthanum" verlieh. Zehn Jahre später fand derselbe noch ein drittes neues Metall "Didymum" (1885 indes von Auer von Welzbach in "Neodym" und "Praseodym" zerlegt) und behauptete zugleich, daß Yttrium stets von zwei Metallen "Erbium" und "Terbium" begleitet sei, deren Existenz dann von Bahr und Bunsen, bzw. Delafontaine und Marignac bestätigt wurde. Letzterer fand dabei noch das "Ytterbium", bei dessen Untersuchung Nilson noch ein weiteres Metall, das "Skandium", konstatierte. Lecoq de Boisbaudran beobachtete endlich 1878 bei Untersuchungen der Erden des Samarskits von Nord-Carolina (U. St. A.) ein eigentümliches Spektrum, das einem neuen Metall zukommen mußte und das er "Samarium" nannte.

Alle diese Metalle finden sich in verschiedenen seltenen Mineralien, wie Cerit, Gadolinit, Euxenit, Orthit, Samarskit, Thorit und Monazit, vorzüglich in Norwegen,

Schweden, Grönland, Sibirien und in Amerika.

Die Aufbereitung dieser Mineralien, die wechselnde Mengen obiger Metalle enthalten, sowie die Trennung der einzelnen Metalle voneinander ist ziemlich kompliziert und zeitraubend. Die Metalle selbst gewinnt man leicht durch Reduktion der reinen Chloride mit Kalium oder Natrium, oder in neuerer Zeit durch Schmelzelektrolyse der Chloride oder Fluoride.

Die seltenen Erdmetalle, die in manchen ihren Eigenschaften denen des Aluminiums ähneln, sind zu großer praktischer Bedeutung für das Gasglühlicht geworden (s. S. 84). Ein gewisses Interesse hat eine Legierung aus etwa 45% Cer. 20% Lanthan, 15% Didym und nicht unbeträchtlichen Mengen Yttrium, Samarium und Ytterbium erlangt, da dieselbe in ihrer reduzierenden Wirkung auf Metalloxyde die Metalle Aluminium und Magnesium bei weitem übertreffen soll.

Die Preise der Metalle für 1 g betrugen 1902:

~						-		**	0 50
Cer								M.	8.50
Didym								27	16
Erbium								11	13
Lanthan								77	18
Yttrium	10	0	Ren	130	111	6.1	esi.		14

Über die Produktion der einzelnen ist nichts bekannt.

Titan, Zirkon, Thorium.

Titan: 1789 fand William Gregor in einem in Cornwall vorkommenden und nach seinem Fundorte Menachanit benannten Mineral das Oxyd eines neuen Metalls, für welches Kirwan den Namen "Menachine" vorschlug. Klaproth fand 1795 im Rutil ebenfalls ein neues Metall, das er "Titan" nannte und von welchem er zwei Jahre später zeigte, daß es mit dem Menachine identisch sei. Er fand ferner, daß Rutil hauptsächlich aus Titanoxyd besteht; doch gelang es ihm nicht, dieses rein zu erhalten. Erst 1821 stellte H. Rose das Oxyd rein dar.

Titan, ein seltenes, obwohl ziemlich verbreitetes Element, findet sich vorzüglich als Rutil (unreines Titanoxyd = TiO₂); die gleiche Zusammensetzung, nur andere Kristallform haben

Zirkon. 83

Anatas und Brookit. Als weitere Titanmineralien seien genannt: Titaneisen (Menaccanit) (FeTi)₂O₃, Perowskit (CaFe)TiO₃', Titanit CaTiSiO₅, Schorlamit, Yttrotitanit usw. Titan findet sich ferner in Zirkon-, Tantalund Niobmineralien; Magneteisen enthält häufig Titanoxyd, weshalb Roheisen und seine Schlacken bisweilen titanhaltig sind.

Wegen seiner großen Affinität zum Stickstoff bei höherer Temperatur läßt es sich nicht aus dem Oxyd durch Reduktion mit Kohle gewinnen; man erhält dabei stets Titanstickstoff. Reduktionsversuche mit Magnesium, Aluminium usw. lieferten ebenfalls kein reines Metall. Nach Wöhler und Deville erhält man es als graues metallisches Pulver durch Erhitzen von Fluortitankalium mit Kalium oder Natrium in einer Wasserstoffatmosphäre. Moissan ist es gelungen, das Metall im elektrischen Ofen, allerdings mit etwa 2% Kohlenstoff, zu erhalten.

Das Titan von messinggelber oder bronzeartiger Farbe ist das am schwersten schmelzbare Metall; selbst bei einem Strom von 2200 Ampere und 60 Volt Spannung wird es noch nicht vollständig flüssig. An der Luft oder im Sauerstoffstrom erhitzt, verbrennt es unter blendenden Lichterscheinungen. Es beginnt das Wasser bei seinem Siedepunkt zu zersetzen und löst sich in verdünnten Säuren beim Erwärmen.

Titan findet Verwendung zu Titanstahl (Klaviersaiten enthalten 0,5% Titan). Hochprozentiges Ferrotitan erhält man nach Rossi im elektrischen Ofen oder aluminogenetisch nach Goldschmidt (s. S. 78). 1 g Titanmetall kostet etwa 3 M.

Zirkon: Klaproth entdeckte 1789 im Zirkon eine neue Erde, die er "Zirkonerde" nannte. Sechs Jahre später wies er dieselbe im Hyazinth von Ceylon nach und erbrachte den Beweis, daß beide Mineralien identisch sind.

Zirkon findet sich in der Natur ziemlich selten; am reichlichsten ist es in dem Zirkon (Hyazinth) ZrSiO₄ enthalten.

Berzelius gewann das Metall zuerst durch Erhitzen von Kaliumfluorzirkonat mit Kalium als eisengraues Pulver. Troost bekam es durch heftiges Erhitzen obigen Salzes mit Aluminium in glänzenden, harten, stahlgrauen Kristallblättchen vom spezifischen Gewicht 4,15. Moissan stellte im elektrischen Ofen Zirkonkarbid dar. Das amorphe Metall entzündet sich beim gelinden Erhitzen und verbrennt mit glänzendem Licht zu

Oxyd. Das kristallisierte indes entzündet sich nur im Knallgasgebläse und in einer Chloratmosphäre bei Rotglut. Die gewöhnlichen Säuren greifen es selbst beim Erhitzen wenig an, Flußsäure und Königswasser bringen es leicht in Lösung.

Während das Metall (1 g kostet etwa 2,50 M.) keine Verwendung findet, hat in neuerer Zeit die Zirkonerde eine gewisse Bedeutung für das Beleuchtungswesen erlangt und wird daher fabrikmäßig aus dem Zirkon gewonnen. Sie gibt ein intensiv weißes Licht und wird vielfach für Projektionslampen, zu photographischen Zwecken und bei optischen Untersuchungen benützt.

Thorium: Thorium wurde 1828 von Berzelius im Thorit von Arendal entdeckt. Außer in diesem Mineral ist das Metall von Wöhler im Pyrochlor, von Karsten im Monazit, von Bergemann im Orangit (Abart des Thorits) und von Mossander und Chydenius im Euxenit von Arendal gefunden worden. Thorium findet sich ferner noch in einer Reihe von Mineralien, welche die Metalle der Cergruppe enthalten (Orthit, Gadolinit, Samarskit u. a.).

Das Metall erhält man als graues, kristallinisches Pulver durch Reduktion von Kaliumthorchlorid mit Kalium und Natrium. Thorium besitzt das spezifische Gewicht 11,0, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Oxyd und wird von konzentrierter Schwefelsäure, Salpeter- und Salzsäure leicht

gelöst

Zu einer weit größeren Bedeutung als die Zirkonerde ist die Thorerde für das Beleuchtungswesen durch die Eigenschaft geworden, schon bei der Temperatur der Bunsenflamme weißglühend zu werden und Lichtstrahlen von jeder Brechbarkeit auszusenden. In sinnreicher Weise ist diese Fähigkeit der Thorerde von Auer von Welzbach zur Konstruktion der Gasglühlichtlampe benutzt worden. Feinmaschige, strumpfartige Gewebe von Baumwolle oder Leinen, die mit einer Lösung von Thornitrat und etwas Cernitrat getränkt sind, umgeben die farblose Flamme eines Bunsenbrenners. Nach dem Verbrennen der Pflanzenfaser hinterbleibt ein Mantel von Thor- und Ceroxyd, der genau die ursprüngliche Form des Gewebes besitzt und mit ruhigem, weißem Licht leuchtet. Die gebräuchlichen Glühstrümpfe enthalten 98-99% Thoroxyd und 2-1% Ceroxyd; gerade diese Mischung gibt das gewünschte schöne, weiße Licht. Das starke Leuchtvermögen beruht nach Bunte auf einer katalytischen Wirkung des Ceroxyds, welches eine rasche Verbrennung des Gases und dadurch eine hohe Temperatur der Flamme hervorruft. Die Thorerde spielt hiernach im Auer-Glühstrumpf nur die Rolle eines feuerbeständigen, porösen Trägers für das Ceroxyd. 1 g Thorium kostet 33 M.

Vanadin, Niob, Tantal.

Vanadin: Im Jahre 1803 berichtete Humboldt aus Mexiko, daß del Rio in einem Bleierz von Zimapan ein neues Metall entdeckt habe. Collet-Descotils erklärte 1805 dieses Mineral für Bleichromat, welcher Ansicht del Rio dann beitrat. 1830 entdeckte Sefström zu Fahlun in einem Eisenerz ein neues Metall, dem er den Namen "Vanadium" gab, nach Vanadis, einem Beinamen der Göttin Freya. Wöhler zeigte dann noch im gleichen Jahre, daß del Rios Entdeckung begründet war

und das bewußte Bleierz Bleivanadat sei.

Das Vanadin ist in der Natur ziemlich verbreitet; doch findet es sich selten in größeren Mengen. Für die Gewinnung des Metalls sowie seiner Verbindungen kommen hauptsächlich in Betracht: Vanadinit PbCl₂ + 3 Pb₃(VO₄)₂, Mottramit (PbCu)₃(VO₄)₂ + 2 (PbCu)(OH)₃ und der Carnotit. Erwähnt seien noch: Descloizit Pb, V, O, Dechenit (PbZn)(VO3), Pucherit BiVO₄, Volborthit (CuCa)₃(VO₄)₂, Psittacinit (PbCu)₃(VO₄)₂ + 3 Cu(OH)₂ + 6 H₂O, Roscoelit 4 AlVO₄ + K4Si2O20 + H2O. Vanadin findet sich ferner in geringen Mengen in vielen anderen Mineralien, wie im Uranpecherz, im Rutil, in gewissen Eisenerzen, in Tonen, Schiefern usw. Die Mentozakohle Argentiniens enthält bis 10% Alkalivanadat; auch australische Kohlen sind vanadinhaltig. Carnotit liefert jetzt in größeren Mengen Colorado. Als Fabrik, die sich hauptsächlich mit der Herstellung von Vanadin und Vanadinpräparaten befaßt, ist "The Magnesium Metal-Company Patricroft, Manchester" zu nennen. Der Preis für 1 g Vanadin ist von ca. 40 M. in den 80er Jahren auf 5,50 M. (1900) gesunken.

Reines Vanadin erhält man durch Reduktion seines Chlorides mittels Wasserstoffes als hellgraues, metallglänzendes Pulver vom spezifischen Gewicht 5,5. Es ist schwer schmelzbar, oxydiert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam; erhitzt, verbrennt es unter glänzendem Funkensprühen zu $\rm V_2O_5$. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, heiße konzentrierte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, und von Salpetersäure wird es rasch oxydiert unter Bildung einer blauen Lösung. Wässerige Alkalien sind ohne Einwirkung, geschmolzen geben sie Alkalivanadate. Das auf obige Weise gewonnene Metall enthält stets etwas Wasserstoff und Oxyd eingeschlossen. Cowper-Coles haben 1898 durch Elektrolyse einer wäßrigen heißen Lösung eines Vanadinsalzes bei hoher Stromdichte silberweiße Metallniederschläge erhalten. Moissan ist es bis jetzt nicht gelungen, im elektrischen Ofen das Metall kohlenstofffrei zu gewinnen (siehe auch Aluminothermie, S. 78).

Das Vanadin findet bis jetzt wegen seines hohen Preises nur wenig Verwendung; Ferrovanadin wird hin und wieder in der Stahlindustrie zu harten Stahlsorten benutzt (siehe Eisen, Bd. II, S. 46). Da sich Vanadin mit vielen Metallen, besonders Eisen, Kupfer, Aluminium u. a. leicht legiert und da ses, wie eingangs bereits gesagt, in manchen Eisenerzen vorkommt, so findet es sich auch in manchen Roheisensorten; so enthält das Eisen von Wiltshire 0,7%, Eisenschlacken von

Creuzot 1% Vanadin.

Tantal und Niob: Die Geschichte dieser beiden Metalle hängt innig miteinander zusammen, weshalb sie hier auch gemeinsam behandelt sein mögen. 1801 legte Hatchett der Royal Society in London Untersuchungen über ein Mineral aus Massachusetts vor, in welchem er glaubte, ein neues Metall "Columbium" gefunden zu haben. Im Jahre darauf fand Ekeberg in Schweden in einem Mineral, das später Yttrotantalit genannt wurde, ein neues Element, dem er den Namen "Tantalum" verlieh. 1809 suchte Wollaston zu beweisen, daß Columbium und Tantalum identisch seien; worauf Berzelius das Oxyd, das er aus Tantalit gewann und Tantalsäure nannte, näher untersuchte. H. Rose glaubte im Columbit von Bodenmais das Oxyd eines neuen Metalls, das er "Niobium" nannte, außer dem Columbium entdeckt zu haben. 1846 wähnte er noch ein drittes Metall (Pelopium) darin; doch konstatierte er 1853, daß Niob- und Pelopsäure nur verschiedene Oxyde des Niobs seien. 1856 und 1857 fand dann Hermann, daß die Metalle Niob und Tantal gewöhnlich

Chrom. 87

zusammen vorkommen. Sie finden sich hauptsächlich in den Mineralien: Tantalit mit $49-76\,^{\circ}/_{0}$ $Ta_{2}O_{5}$ und $7,5-30\,^{\circ}/_{0}$ $Nb_{2}O_{5}$, Columbit mit $20-30\,^{\circ}/_{0}$ $Ta_{2}O_{5}$, $50-77\,^{\circ}/_{0}$ $Nb_{2}O_{5}$, Pyrochlor mit $47-53\,^{\circ}/_{0}$ $Nb_{2}O_{5}$, Yttrotantalit $(10,05\,^{\circ}/_{0}$ $Ta_{2}O_{5}$ und $42\,^{\circ}/_{0}$ $Nb_{2}O_{5}$), Fergusonit mit $64\,^{\circ}/_{0}$ $Ta_{2}O_{5}$ und $45\,^{\circ}/_{0}$ $Nb_{2}O_{5}$, Euxenit $(35\,^{\circ}/_{0}$ $Nb_{2}O_{5})$. Außer in diesen kommt Tantal in kleinen Mengen bisweilen im Zinnstein, Uranpecherz, Wolframit usw. vor.

Nach Berzelius erhält man Tantal durch Glühen von Kaliumfluotantalat mit Kalium als schwarzes Pulver, das unter dem Polierstahl eisengrauen Metallglanz annimmt und an der Luft erhitzt zu Oxyd verbrennt. Es löst sich außer in Flußsäure in keiner anderen Säure, selbst nicht in Königswasser.

Niob erhielt Blomstrand durch Reduktion des Chlorides mit Wasserstoff als spiegelnden, metallgrauen Überzug; doch steht indessen nicht fest, ob das Produkt reines Metall oder eine Wasserstoffverbindung war. Roscoe, der es auf ähnliche Weise erhielt, fand sein spezifisches Gewicht zu 7,06. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, zu Oxyd, wird von Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser kaum angegriffen, löst sich indessen leicht in konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen. Beide Metalle erhält man auch nach Moissan durch Reduktion ihrer Oxyde mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen, oder nach Goldschmidt mittels Aluminiums (s. auch S. 78). Sie sind ohne technische Verwendung. 1 g Niob kostet etwa 16 M.; 1 g Tantal etwa 15 M.

Chrom.

Geschichtliches: In einem an Buffon 1762 gerichteten Brief beschreibt Lehmann die Entdeckung und Untersuchung des roten Bleispates aus Sibirien. Vauquelin und Macquart (1789), die dieses Mineral dann näher untersuchten, glaubten darin Blei, Eisen, Tonerde und eine große Menge Sauerstoff gefunden zu haben; erst 1797 konstatierte Vauquelin in ihm das Oxyd eines neuen Metalls, dem er den Namen "Chrom" verlieh. Im gleichen Jahre machte Klaproth bekannt, daß der

88 Chrom.

rote sibirische Bleispat ein bisher unbekanntes Metall enthalte.

Erze: Das Chrom findet sich in der Natur hauptsächlich als Chromeisenstein (FeO·Cr₂O₃) in Nordamerika, am Ural, in Ungarn, Schlesien, Schweden und Kleinasien. Er bildet das Ausgangsmaterial für die technische Gewinnung des Metalles und seiner Verbindungen. Seltener ist das Rotbleierz, Krokoit (PbCrO₄). Chrom findet sich außerdem noch in verschiedenen anderen Mineralien und bildet den färbenden Bestandteil des Smaragds, Serpentins sowie des Chromochlorits, Chromglimmers, Chromgranats usf.

Darstellung: Das Metall erhält man durch Reduktion des Oxydes (Chlorides) mit Zink (nach Wöhler) oder mit Kohle (nach Deville). Bunsen erhielt metallisches Chrom durch Elektrolyse von Chlorchromlösung. Auch durch Reduktion von Kaliumchromchlorid mit Magnesium kann es erhalten werden. Moissan erzeugt im elektrischen Ofen Chromkarbid und gewinnt aus diesem reines Metall.

In neuerer Zeit stellt man es fast ausschließlich durch Reduktion des Oxydes mit Aluminium nach Goldschmidt in hoher Reinheit dar (siehe Aluminothermie, S. 78).

Eigenschaften, Verwendung und Statistisches: Das Chrom ist ein hellgraues, stark glänzendes, sehr hartes und äußerst schwer schmelzbares Metall vom spezifischen Gewicht 6,81. Es verändert sich nicht an der Luft und wird selbst beim Glühen nur langsam oxydiert. Im Sauerstoffgebläse verbrennt es unter Funkensprühen zu Oxyd. Salpetersäure, selbst heiße konzentrierte ist ohne Einwirkung auf das Metall; Salzsäure sowie verdünnte Schwefelsäure bringen es beim Erwärmen rasch in Lösung.

Chrom sowie Ferrochrom finden ausgedehnte Verwendung in der Stahlindustrie (siehe auch Eisen, Bd. II.

S. 46). Chromsalze, besonders Chromate werden vielfach in der Färberei und Druckerei benützt.

Während in den 90er Jahren 1 g Chrom ca. 1 M. kostete, hat das einfache Goldschmidtsche Verfahren den Preis für das ganze Kilo auf 25 M. herabgedrückt.

Die hauptsächlichsten Produzenten an Chromeisenstein waren im Jahre 1900:

Rußland			19146	mt
Neu-Kaledonien			10474	27
Türkei			9749	77
Neu-Süd-Wales			3338	17
Griechenland .				

Molybdän.

Geschichte: Der Name molybdaena, der sich bereits bei Plinius und Dioskorides findet, diente ursprünglich zur Bezeichnung verschiedener bleihaltiger Substanzen. Später legte man diesen Namen dem Bleiglanz, Schwefelmolybdän und anderen, diesen ähnlich sehenden Mineralien, wie Braunstein, Graphit usw., bei. Scheele stellte 1778 aus dem Molybdänglanz zuerst das Molybdänsäureanhydrid dar und Hjelm 1782 daraus das Metall. Klaproth fand 1797 im Molybdänbleispat das Molybdän, dessen Verbindungen dann von Berzelius eingehender untersucht wurden.

Erze: Molybdän findet sich in der Natur als Molybdänglanz MoS₂ und Molybdänbleispat PbMoO₄; seltener sind Molybdänocker MoO₃ und Paterait CoMoO₄. Manche Eisenerze sind molybdänhaltig, und es findet sich dann das Molybdän im Roheisen und in den Schlacken. Molybdänerze kommen hauptsächlich aus Amerika, Australien, Norwegen und Böhmen.

Gewinnung: Das Metall läßt sich erhalten durch Reduktion des Trioxyds oder Chlorids mit Wasserstoff. Nach Moissan stellt man es durch Reduktion des Oxyds mit Kohle im elektrischen Ofen dar. Es soll auch durch Schmelzelektrolyse direkt aus dem Sulfid erhalten werden (siehe auch Aluminothermie, S. 78). Sternberg und Deutsch in Grünau bei Berlin gewinnen 96—98prozentiges Molybdän durch Reduktion von Kalkmolybdat mit Kohle und Entfernung des Kalkes mit Salzsäure.

Technisch wird Ferromolybdän mit 50% Melybdän durch Rösten des Molybdänglanzes und Verschmelzen mit Eisenoxyd für Spezialstahlsorten dargestellt; ebenso

Molybdännickel für gewisse Nickelsorten.

Eigenschaften und Preis: Das Molybdän ist von silberweißer Farbe, härter als Silber, schwerer schmelzbar als Platin, dehnbar und polierbar wie Eisen. Es nimmt gleich letzterem bei etwa 1500° C Kohlenstoff auf und wird so hart, daß es Glas ritzt. An der Luft geglüht, oxydiert es sich zu Oxyd. In konzentrierter Schwefelsäure und in Salpetersäure ist es löslich; durch letztere Säure wird es zum Teil in unlösliches Trioxyd verwandelt. Von Flußsäure, verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird es nicht angegriffen. 1 kg kostet etwa 12 M.

Wolfram.

Geschichte: Der Wolframit war schon den Bergleuten im 16. Jahrhundert bekannt, und Agricola nannte denselben Lupi spuma, Matthesius (1578) Wolfrumb oder Wolfsschaum. Er wurde noch bis zum Jahre 1758 für einen durch Eisen und Zink verunreinigten Braunstein gehalten. In dem Tungstein, welchen man erst für weiße Erze. 91

Zinngraupen, später aber für ein Eisenerz hielt, fand Scheele 1781 eine eigentümliche, an Kalk gebundene Säure, in welcher Bergmann noch im gleichen Jahre ein neues Metall vermutete. 1783 fanden die beiden spanischen Chemiker Joseph und Fausto d'Elhujar, daß im Wolframit dieselbe Säure enthalten sei wie im Tungstein, und es gelang ihnen, das Metall durch Reduktion der Wolframsäure zu erhalten. Sie nannten es "Tungsteinmetall" oder "Wolfram". Die Eigenschaften des neuen Metalls sowie seiner Verbindungen wurden dann bald durch die eingehenden Untersuchungen von Berzelius und Wöhler genauer bekannt. Erst nachdem Oxland (1848) die Gewinnung von Natriumwolframat im großen gelehrt hatte, konnte von einer eigentlichen Wolframindustrie die Rede sein, und auch seit dieser Zeit datiert die Einführung des Metalls in der Stahlindustrie.

Erze: Wolfram, ein gewöhnlicher Begleiter des Zinns in seinen Erzen, findet sich in der Natur hauptsächlich als Wolframit (MnFe)WoO₄ mit 75% Wolframsäure in granitischen Schichten (in Sachsen, Zinnwald im Erzgebirge, am Harz, in Böhmen, Schweden, England, am Ural und in Amerika) und als Scheelit (Tungstein) CaWoO₄ (80,5% Wolframsäure) meist in Gesellschaft des ersteren. Größere Mengen Scheelit finden sich in abbauwürdigen Lagern in Amerika (Connecticut) und Neuseeland.

In geringerer Menge finden sich: Wolframocker WoO₃ mit 79,3% Wolfram, Scheelbleispat (Wolframbleierz, Stolzit) PbWoO₄, Ferberit FeWoO₄, Hübnerit MnWoO₄, Cuproscheelit (Ca, Cu)WoO₄. Wolfram kommt endlich noch in einigen anderen Mineralien vor; so enthalten viele Niobate und Tantalate Spuren dieses Metalls.

Gewinnung: Zur Darstellung des Wolframs geht man in der Regel vom Natriumwolframat aus, das man wie folgt erhält: Das fein gepulverte Erz wird mit Soda und Salpeter (um Reduktion zu Oxyd zu vermeiden) im Flammofen erhitzt; doch nur so weit, daß kein Schmelzen der Soda eintritt. Das Röstgut wird hierauf heiß aus dem Ofen in Wasser gebracht, und aus der so erhaltenen Lösung des wolframsauren Natriums die Wolframsäure durch Salzsäure abgeschieden. Um aus dieser metallisches, sog. technisches Wolfram zu erhalten, schmilzt man dieselbe mit Cyankalium und Holzkohle in Tiegeln im Regenerativgasofen oder elektrischen Ofen zusammen. Nach Auslaugen der Schmelze hinterbleibt das Metall in Form eines grauen Pulvers, das stets etwas Kohlenstoff enthält. Moissan, der reines Oxyd mit Kohle allein im elektrischen Ofen bei hoher Stromdichte einschmilzt, erhält ebenfalls kein kohlenstofffreies Metall. Defacqz reduziert direkt Wolframit mit Kohle im elektrischen Lichtbogen und erhält eine Legierung mit 90 % Wolfram. Vollständig reines Metall erhält man nur durch Reduktion des Oxyds mittels Wasserstoff.

Ein höchst reines, vor allem kohlenstofffreies Metall gewinnt man in neuerer Zeit nach dem Goldschmidtschen Verfahren durch Reduktion von geglühter Wolframsäure mit Aluminium (siehe Aluminothermie, S. 78).

Wolframeisenlegierungen (Ferrowolfram) werden durch Zusammenschmelzen von Wolframit mit Eisengranalien im Kupolofen, oder besser nach Goldschmidt aus Wolframsäure und Eisenthermit erhalten.

Eigenschaften und Verwendung: Reines Wolfram bildet je nach seiner Darstellung entweder glänzende, stahlgraue bis zinnweiße Kristallblättchen oder ein schwarzes Pulver. Es ist äußerst hart (ritzt Glas), spröde und sehr schwer schmelzbar. An trockener so vie an feuchter Luft bleibt es unverändert; beim Glühen an der Luft geht es in Wolframsäure über. Längere Berührung mit Wasser oder starke Säuren veranlassen die allmähliche Bildung von Wolframsäure. Schmelzende Alkalien führen es in Alkaliwolframat über. Sein spezifisches Gewicht schwankt zwischen 17 und 19.

Wolfram verleiht gewissen Metallen, in geringer Menge zugesetzt, große Festigkeit und Härte. Es findet daher Verwendung zu Wolframstahl, Wolframbronzen (siehe Bd. II, S. 46 u. 80) und in neuerer Zeit auch zu Legierungen mit Nickel und Aluminium. Wegen seines hohen Schmelzpunktes dient es auch zur Beschwerung von Pyrometern. Eine weit ausgedehntere Verwendung macht man indes von einigen seiner Salze, die sich durch ihre schöne Farbe auszeichnen und große Beständigkeit besitzen. Natrium wolframat dient zum Impiägnieren von Geweben, um sie gegen das Verbrennen mit Flamme zu schützen.

Statistisches: Über die Produktion des Metalles ist nichts Bestimmtes zu sagen. Um den Umfang der Wolframindustrie anzudeuten, sei hier die Produktion der Erze in den Jahren 1896—1900 angeführt. Es produzierten:

Cornwall	Sachsen	Böhmen		
607 t,	222 t,	189 t.		

In den letzten Jahren liefert namentlich Nordamerika größere Mengen Wolframerz, das angereichert auf 60 bis 70% in den Handel gelangt. Die Vereinigten Staaten produzierten 1898: 15059 kg Wolframmetall. 1 kg technisches Wolfram kostet heute etwa 7 M.

94 Uran.

Uran.

Geschichte: Uranpecherz oder Pechblende wurde lange Zeit für ein Zink-, Eisen- und Wolframerz gehalten, bis 1789 Klaproth darin ein neues Metall nachwies, das er nach dem 1781 entdeckten Planeten "Uranus" nannte. Bald darauf fand er dasselbe auch im Uranglimmer und Uranocker; doch hielt er sowohl wie Richter, Buchholz u. a. das Oxydul für das Metall. Erst Péligot klärte 1841 diesen Irrtum auf und stellte das reine Metall dar.

Erze: Uran findet sich in der Natur hauptsächlich als Pechblende, die unreines Uranoxyd (Ur₃O₈) ist; ferner im Liebigit (Kalziumurankarbonat), Uranvitriol (Johannit), Uranglimmer, von welchem verschiedene Arten existieren, die basische Phosphate oder Arsenate des Kalziums, Kupfers und Urans sind, und in noch verschiedenen anderen seltenen Mineralien. Für die Darstellung des Urans und seiner Verbindungen kommt nur die Pechblende mit 40—60 % Uranoxyd in Betracht. Sie findet sich hauptsächlich in Gesellschaft von Silberund Bleierzen im sächsisch-böhmischen Erzgebirge, bei Przibram in Böhmen und in Colorado.

Gewinnung: Uran gewinnt man aus dem Oxyd durch Reduktion mittels Natriums oder Kohlenstoffes. Nach Moissan erhält man es in schönen, regulinischen Massen durch Reduktion des Nitrates mittels Kohle im elektrischen Ofen, oder als hochprozentiges Metall durch Elektrolyse von Natriumuranchlorid. Im großen wird es als Hydroxyd durch den Pateraprozeß gewonnen (siehe auch Aluminothermie, S. 78).

Eigenschaften, Preis und Verwendung: Uran ist ein silberweißes Metall vom spezifischen Gewicht 18,7. Es schmilzt gegen 1500° und verbrennt beim Erhitzen an

der Luft unter Funkensprühen zu Uranoxydoxydul. Bei gewöhnlicher Temperatur läuft es an der Luft stahlblau an und bedeckt sich allmählich mit einer schwarzen Oxydschicht. Es ist löslich in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung. Geschmolzenes Uran ist wenig hämmerbar und weicher als Stahl.

Das Metall findet so gut wie keine Verwendung; 1 g kostet 2 M. Salze des Urans, die prachtvolle Fluoreszenz zeigen, werden in der Glas- und Porzellanmanufaktur gebraucht.

Mangan.

Geschichtliches: Braunstein oder Mangansuperoxyd (MnO₂) war schon den Alten bekannt. Plinius bezeichnet ihn als magnesia nigra und beschreibt bereits seine Anwendung zum Färben von Glasflüssen. Man hielt ihn lange für ein Eisenerz, für eine Abart des Magneteisens, bis Pott 1740 zeigte, daß er kein Eisen enthalte, und mehrere Salze aus ihm darstellte. Derselbe erkannte aber nicht das darin enthaltene eigentümliche Metall. 1774 schrieb Scheele, daß die im Braunstein enthaltene Erde der Kalkerde sehr ähnlich sei, und im gleichen Jahre schloß Bergmann, daß er sehr wahrscheinlich ein neues Metall enthalte, welches auch bald darauf Gahn isolierte. Das Metall nannte man zuerst Braunsteinkönig, dann Manganes, Manganesium, welch letzteres Wort von Buttmann 1808 in "Mangan" abgekürzt wurde.

Erze: Das Mangan findet sich in der Natur hauptsächlich als Braunstein oder Pyrolusit MnO₂, Braunit Mn₂O₃, Hausmannit Mn₃O₄, Psilomelan (MnBa) O, MnO₂, Manganit Mn₂O₂(OH)₂ und Manganspat MnCO₃ (häufig als isomorpher Bestandteil im Eisenspat

und ähnlichen Karbonaten); in geringerer Menge als Mangankies MnS, und als häufiger Begleiter verschiedener anderer Mineralien. So enthalten z. B. viele Silikate als färbenden Bestandteil Oxyde des Mangans. Da das Mangan in seinem chemischen Verhalten dem Eisen sehr ähnlich ist, so findet es sich daher in vielen Eisenerzen in Begleitung von Baryumsulfat, Kalziumkarbonat, Flußspat, Quarz auf Gängen, Lagern und Stöcken. Neben Eisen enthalten diese Erze dann als metallische Begleiter in der Regel Kobalt, Nickel, Zink, Kupfer, manchmal auch Blei, Silber und seltenere Metalle. Manganerze finden sich vorzüglich in Amerika und Rußland. In Deutschland sind als hauptsächlichste Fundorte zu nennen: Thüringen, das Erzgebirge, der Harz, das Siegland und das Fichtelgebirge. Ferner kommen sie in nicht unwesentlichen Mengen in Böhmen, Norwegen, Schweden, England, Belgien, Frankreich und Spanien vor.

Darstellung: Die Darstellung des Mangans gelingt leicht durch Reduktion seiner Oxyde mittels Kohle bei Weißglut im Tiegel oder im elektrischen Ofen. So gewonnen, enthält es noch beträchtliche Mengen von Kohlenstoff (bis 15%) und als weitere Verunreinigung Silizium. Durch Umschmelzen unter Borax oder mit Manganspat wird es von diesen befreit und enthält dann durchschnittlich 99,90% Mangan. Ein höchst reines Metall erhält man nach Greeve-Wahl durch Schmelzen von Manganoxydul mit granuliertem Aluminium und Flußspat in

mit Magnesia ausgefütterten Graphittiegeln.

Jetzt wird es fast ausschließlich in hoher Reinheit nach dem Goldschmidt'schen Aluminiumverfahren (siehe S. 78) gewonnen.

Eigenschaften und Verwendung: Reines Mangan ist von grauweißer Farbe mit einem Stich ins Rötliche, es besitzt schönen Glanz und hohe Politurfähigkeit. Das Metall ist äußerst hart (ritzt Glas und Stahl), spröde und weniger leicht schmelzbar. Nach neueren Angaben soll es gegen 1450° schmelzen. Beim schwachen Erhitzen zeigt es ähnliche Anlauffarben wie der Stahl (siehe Bd. II, S. 26), stärker erhitzt verbrennt es zu braunem Oxydoxydul. Bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens ist es flüchtig. Sein spezifisches Gewicht beträgt im Durchschnitt 7,2. Es oxydiert sich an feuchter Luft ziemlich rasch, indem es sich mit einer Oxydschicht überzieht und seinen schönen Glanz dabei einbüßt. Von verdünnten Säuren wird das Metall unter Wasserstoffentwicklung rasch gelöst.

Während reines Mangan wegen seiner leichten Oxydierbarkeit an feuchter Luft keine Verwendung findet, wird es indes zu Legierungen vielfach benützt. Der größte Teil der Manganerzproduktion der Welt wird von Eisenwerken zu Ferromangan, Manganstahl, Spiegeleisen usf. verbraucht (siehe auch Eisen, Bd. II). Auch Cupromangane, Manganbronzen (siehe Bd. II, S. 80), die ihre große Härte ihrem Gehalt an Manganmetall verdanken und verbreitete Anwendung finden, sind hier zu nennen. Manganschwamm, der durch Erhitzen von Manganerz mit Kohle, Kochsalz und Kalk im Flammofen erhalten wird, findet zu Reduktionszwecken, besonders bei der Stahlbereitung Verwendung, wird indes mehr und mehr durch das Ferromangan verdrängt.

Von den in der Technik benützten Manganverbindungen ist vor allem der Braunstein zu nennen, der in großen Mengen zur Gewinnung von Chlorgas dient. Manganverbindungen werden auch in der Glasindustrie zum Färben von Glasflüssen gebraucht.

98 Kobalt.

Statistisches: Über die Produktion von Manganmetall ist nichts bekannt. Während 1890 1 kg Mangan noch 100 M. kostete, ist jetzt, infolge des einfachen Verfahrens von Goldschmidt, der Preis bis auf 16 M. gesunken.

Kobalt.

Geschichte: Kobolt oder Kobalt kommt schon bei Basilius Valentinus am Ende des 15. Jahrhunderts vor und findet sich bald darauf bei Paracelsus und Agricola. Das Wort hatte zwei Bedeutungen, man verstand darunter sowohl eine Art von Berggeist, als auch gewisse Mineralien; doch sind die letzteren zu wenig genau beschrieben, um mit Bestimmtheit behaupten zn können, welche darunter verstanden wurden. Wahrscheinlich bezeichnete man damit solche Mineralien, die trotz ihres erzähnlichen Aussehens beim Schmelzen kein Metall lieferten, und das Wort bedeutete daher wohl "ein täuschendes Erz". Einige indes leiten den Namen Kobalt von dem slawischen Worte kowalty, d. h. erzhaltig, ab. Später wurde der Name nur noch für diejenigen Mineralien angewendet, die Glasflüsse blau färbten, und die man noch jetzt zur Darstellung von Smalte benützt. Brandt zeigte 1735, daß die blaufärbende Wirkung dieser Kobaltmineralien nicht, wie bis dahin behauptet wurde, auf der Wirkung von arseniger Säure und Eisen, die gewöhnlich in den Kobalterzen enthalten sind, beruhe, sondern von einem eigentümlichen Metall, das er "Kobaltkönig" nannte, herrühre. Er gibt dabei das neue Metall als magnetisch und äußerst schwer schmelzbar an. Die Beobachtungen Brandts wurden 1780 von Bergmann bestätigt, und von dieser Zeit ab wurde das Metall sowohl als auch seine Verbindungen von Erze. 99

verschiedenen Chemikern, wie Thénard, Berzelius u. a., näher untersucht.

Die Eigenschaft des Kobalts, bzw. seiner Erze, Glasflüsse blau zu färben, muß schon sehr früh bekannt gewesen sein; denn schon in den blauen Farben altägyptischer und römischer Gegenstände ließ sich Kobalt nachweisen. Wenn demnach diese Eigenschaft der Kobalterze bereits im Altertum bekannt war, so wurde davon doch nur wenig Gebrauch gemacht. Bekannter wurde dieses Vermögen der Kobalterze erst, nachdem ein Glasmacher namens Schürer (1540) auf einer böhmischen Glashütte durch Zufall Kobalterz in den Glashafen brachte und die blaufärbende Wirkung des Erzes beobachtete. Nachdem Schürers Geheimnis allmählich publik wurde, entstanden im Erzgebirge nach und nach sog, Farbmühlen, die Kobalterze mahlten und an Glashütten verkauften. Im Anfange des 17. Jahrhunderts wurde dann das Blaufarbenwerk zu Johanngeorgenstadt und 1644 das zu Oberschlema gegründet.

Erze: In gediegenem Zustand findet sich das Kobalt nur im Meteoreisen. Für die Gewinnung des Metalls, bzw. seiner Verbindungen kommen hauptsächlich in Betracht: Kobaltglanz (Glanzkobalt, Kobaltin) CoAsS mit 35,5% Kobalt, meist mit Nickel und Eisen in Schweden, Norwegen, England, Rußland und in Deutschland (Schlesien, Westfalen); Speiskobalt (Smaltin) CoAs2 mit 28% Kobalt in Sachsen (Freiberg), Böhmen (Joachimstal), Ungarn, Frankreich, England, Schweden und Nordamerika (Missouri); Erdkobalt (Kobaltmanganerz, Asbolan) (CoMn)O·2 MnO2·4 H2O mit 2—20% Kobalt. Von geringerer Bedeutung sind: Kobaltblüte Co(AsO4)2·8 H2O und Kobaltvitriol CoSO4·7 H2O.

Die Kobaltmineralien finden sich stets in Gesell-

100 Kobalt.

schaft von Nickel-, Mangan-, Kupfer-, Wismut- und Silbererzen auf Gängen, seltener in Stöcken und Nestern. Auch viele Eisenerze sind kobalthaltig; es findet sich daher das Kobalt in manchen Hüttenprodukten, wie Ofensauen, Lechen, Speisen usf.

Darstellung: Da die technische Verwendung des Kobalts eine sehr beschränkte ist, so wird es auch nur in ganz geringen Mengen dargestellt; es ist der Gang bis zur Erzeugung der Oxyde aus den Erzen oder Speisen genau derselbe, wie bei Nickel (siehe S. 103) beschrieben. Da die Oxyde jedoch immer Nickel, Eisen und Kupfer enthalten, so erfolgt die Trennung des Kobalts auf nassem Wege. Man löst die Oxyde in Salzsäure oder Schwefelsäure, fällt Kupfer, Blei, Wismut durch Schwefelwasserstoff; oxydiert hierauf in der Lösung das Eisen und bringt es durch kohlensauren Kalk zur Abscheidung. Aus der neutralisierten, schwach erwärmten Lösung wird das Kobalt als Sesquioxyd durch Chlorkalk gefällt und dieses, wie bei Nickel (s. d.) angegeben, zu Metall reduziert.

Die neukaledonischen Erze (Erdkobalt) verarbeitet man auf den Maletrawerken zu Rouen nach einem von Herrenschmidt ausgearbeiteten Verfahren wie folgt: Die gepochten Erze werden mit einer Ferrosulfatlösung von bestimmter Konzentration ausgelaugt. Kobalt, Nickel und Mangan gehen dabei als Sulfate in Lösung, während Eisenoxyd und Tonerde ungelöst zurückbleiben. Aus der erhaltenen Lösung fällt man mit Natriumsulfid Kobalt, Nickel und etwas Mangan. Letzteres entfernt man aus dem Niederschlag mittels Eisenchlorides. Die Sulfide von Kobalt und Nickel werden durch vorsichtiges Rösten in Sulfate übergeführt, in Wasser gelöst und mit Chlorkalzium behandelt. Aus einem Teile dieser Lösung werden

Kobalt und Nickel mit Kalk gefällt und die erhaltenen Hydroxyde mit Chlorgas unter Druck behandelt. Die entstandenen Sesquioxyde gibt man jetzt zu dem anderen Teil der Chloridlösung, wodurch Kobalt allein als Sesquioxyd abgeschieden wird, welches schließlich noch zu Metall zu reduzieren ist.

Ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von nickelfreiem Kobalthydroxyd ist von Vortmann angegeben; es beruht im wesentlichen auf folgendem: Eine Lösung von Nickel- und Kobaltsulfat wird elektrolysiert. Beide Metalle sollen sich an der Kathode als Hydroxydule oder basische Salze abscheiden. Wechselt man nach einiger Zeit die Pole, so wird das Nickeloxydulhydrat wieder vollständig gelöst, während das Oxydulhydrat des Kobalts, zu Oxydhydrat oxydiert, an der ursprünglich die Kathode bildenden Elektrode haften bleibt. Wird die Umschaltung des Stromes des öfteren wiederholt, so soll es schließlich gelingen, alles Kobalt als Hydroxyd zu fällen, während das gesamte Nickel in Lösung bleibt.

Eigenschaften: Das Kobalt ist ein rötlichweißes, stark glänzendes Metall vom spezifischen Gewicht 8,6. Luft und Wasser sind ohne Einwirkung auf dasselbe, von verdünnten Mineralsäuren wird es nur langsam angegriffen. Es ist sehr hart, zähe und äußerst schwer schmelzbar (gegen 1700°). In reinem Zustand ist es geschmeidig und dehnbar. Ein Mangel an Dehnbarkeit ist nach Fleitmann einer Absorption von Kohlenoxyd bei der Reduktion zuzuschreiben, ein Zusatz von 0,1°/0 Magnesium soll da günstig wirken. In der Weißglühhitze läßt es sich mit Eisen, Stahl und Nickel zusammenschweißen.

Verwendung, Preis, Produktion: Das Metall als solches findet nur Verwendung zum Überziehen

102 Kobalt.

wertvoller Kupferdruckplatten. Wegen seines hohen Preises (1 kg kostet etwa 30 M.) zieht man in allen anderen Fällen, wo seine Anwendung geeignet erscheint, das billigere Nickel mit den gleichen Eigenschaften vor.

Der weitaus größte Teil der jährlich geförderten Erze gelangt in Form von Smalte als Farbe in den Handel. Smalte, ein Kobaltkaliglas (mit 2—18% Kobalt) wird auf den Blaufarbenwerken durch Zusammenschmelzen von Kobaltoxydul, feinem Quarzsand und Pottasche in bestimmten Mengenverhältnissen in Häfen im Glasofen gewonnen. Je nach der Menge des angewendeten Kobaltoxydes und eventuellen Zusätzen anderer Metalloxyde lassen sich die verschiedensten Farbnuancen (Smalte, Kobaltultramarin, Kobaltviolett u. a.) erzielen. Nach Analysen von Ludwig enthält eine deutsche Smalte:

Kieselsäure . . . $66,26\,^{\circ}/_{\circ}$, Kobaltoxydul . . $6,75\,^{\circ}/_{\circ}$, Kali und Natron . . $16,31\,^{\circ}/_{\circ}$, Tonerde $8,64\,^{\circ}/_{\circ}$.

Smalte wird zum Bläuen des Papieres, der Leinwand und Stärke, des Zuckers, zum Färben von Glas, Porzellan usw. verwendet; doch ist sie seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts vielfach durch das künstliche Ultramarin verdrängt worden. Hierher gehören noch die als Farbe ebenfalls geschätzten Verbindungen: Rinmanns Grün (ZnO \cdot CoO) und Thénards Blau (CoO \cdot Al $_3$ O $_3$).

Die Gesamtproduktion der Welt an Kobalt, berechnet auf das Metall, beträgt jährlich rund 200 Tonnen.

Nickel.

Geschichte: Im Jahre 1694 erwähnt Hiärne zuerst das noch jetzt als Kupfernickel bezeichnete Erz dieses Metalls, das man seiner Farbe wegen zuerst für ein Kupfererz hielt, und welchem, da alle Bemühungen, Kupfer daraus zu erhalten, erfolglos waren, obiger Schimpfname beigelegt wurde. Das Wort "nickel" soll sich nämlich von dem niederdeutschen Worte "nikker", d. i. Teufel, ableiten, und es wurde diese Bezeichnung von den Bergleuten für das Erz gewählt, da sie glaubten, Kobolde oder Teufel trieben mit diesem scheinbar kupferreichen Erz ihr zauberisches Wesen. 1751 veröffentlichte Cronstedt die Untersuchung eines Erzes aus den Gruben von Helsingland, das einen grünen Vitriol liefere, Glas braun und nicht blau färbe, und aus welchem sich ein weißes, sehr hartes und sprödes Metall gewinnen lasse. Drei Jahre später zeigte er weiter, daß dieses Metall am reichlichsten im Kupfernickel vorkomme, und daß er deshalb für das neue Metall den Namen "Nickel" vorschlage. Obwohl durch Cronstedts Arbeiten die metallische Natur des Nickels nachgewiesen war, glaubte man doch noch lange Zeit hindurch, daß das Nickel nur eine Abart des Eisens sei, bis es 1775 Bergmann und 1804 J. B. Richter gelang, dasselbe in reinem Zustand zu gewinnen. Nun darf man aber nicht annehmen, daß dieses Metall erst in Gebrauch gekommen wäre, nachdem Cronstedt dasselbe als solches erkannt hatte, denn in den asiatischen Ländern ist metallisches Nickel in Legierung mit anderen Metallen seit uralten Zeiten bekannt. So teilt Flight mit, daß ein Teil der Münzen, die Euthydemus (235 v. Chr.) prägen ließ, der Hauptsache nach aus Kupfer und Nickel bestand, ungefähr in dem Verhältnis, wie diese beiden

104 Nickel.

Metalle in unseren heutigen Nickelmünzen enthalten sind. Am Anfang des 16. Jahrhunderts brachten die Chinesen unter dem Namen Packfong (Weißkupfer) eine Legierung nach Europa, die, wie sich später herausstellte, aus Nickel, Kupfer und Zink bestand, also eine Art Neusilber oder Argentan war, und welche sie schon lange zur Herstellung von Kunstgegenständen, Münzen und Waffen benützten.

Obwohl man bald nach den Entdeckungen Cronstedts und Bergmanns auch die vorzüglichen Eigenschaften des Nickels erkannte, währte es doch noch lange Zeit, bis man mit der hüttenmännischen Gewinnung desselben begann. Erst im Jahre 1824 gründete Gersdorf bei Gloggnitz in Niederösterreich die erste Nickelhütte, und es kann von diesem Zeitpunkt an erst die Rede von einer eigentlichen Nickelindustrie sein.

Erze: Das Nickel gehört zu den weniger häufig vorkommenden Metallen. Gediegen findet es sich nur im Meteoreisen, das bis 50% des Metalls enthalten kann; sonst ist es stets in Verbindung mit anderen Elementen und zwar entweder als vorwaltender Bestandteil in den eigentlichen Nickelerzen oder in untergeordneten Mengen als Beimengung anderer Erze, wie Magnetkies, Schwefelkies, Kobalterze usw., anzutreffen. Als eigentliche Nickelerze seien genant: Rotnickelkies (Kupfernickel, Arsennickel, Nickelin) NiAs mit 43,5% Nickel; Weißnickelkies (Chloanthit) NiAs, mit 28,2% Nickel; Nickelkies (Millerit, Haarkies) NiS mit 64,5% Metall, meist als Begleiter von Pyriten und Kupferkiesen. Weniger wichtig, da seltener, sind: Eisennickelkies Fe, NiSa; Arsennickelglanz (Gersdorffit) NiAsS; Antimonnickel (Breithauptit) NiSb; Nickelantimonglanz NiSbS; Nickelblüte (Nickelocker) Ni3As2O8 · 8H2O

und der Nickelvitriol ${\rm NiSO_4\cdot 7\,H_2O}$. Diese Erze finden sich hauptsächlich in Deutschland (Schlesien, am Harz, Erzgebirge, Siegerland), Österreich-Ungarn, Frankreich, England, Schottland und Amerika.

Das Hauptmaterial für die Nickelgewinnung bildet zurzeit der schwefel- und meist kobaltfreie Garnierit, auch Pimelit, Numeit genannt, ein wasserhaltiges Nickelsilikat [Ni(Mg)SiO₃ + n H₂O], das sich in bedeutenden Massen in Neu-Kaledonien und in nicht abbauwürdigen Mengen am Ural, in Schlesien und Spanien findet. Er stellt eine grüne, meerschaumartige Masse dar, die meist in Gesellschaft von Serpentin auf Gängen in Basalt vorkommt; sein Nickelgehalt sehwankt je nach der Reinheit zwischen 8 und $46\,^{0}$ /₀.

Von Bedeutung für die Nickelgewinnung sind endlich noch nickelhaltige Pyrite (5% Nickel), Magnet- (1,5 bis 9%) und Kupferkiese (2—2,5%), Kobalt-, Eisen-, Blei- und Silbererze, bei deren Verhüttung sich das Nickel in den Speisen, Steinen, Ofensauen usw. ansammelt, die dann auf das Metall verarbeitet werden.

Gewinnung: Oxydische Erze (Garnierite) können durch direktes Verschmelzen mit Kohle im Hochofen auf Metall verarbeitet werden, während die anderen Erze (sulfidische, arsen- und antimonhaltige) zunächst zur Entfernung fremder Bestandteile und zur Anreicherung des Nickels auf einen sog. Stein (schwefelhaltig) oder eine sog. Speise (arsenhaltig) verschmolzen werden. Speise und Stein werden dann auf trockenem oder nassem Wege, welch letzterer ein reineres Metall liefert, auf dieses verarbeitet. Das nach dem einen oder anderen Verfahren erhaltene Rohnickel wird dann noch raffiniert, wozu man in neuerer Zeit vielfach die Elektrolyse herangezogen hat.

A) Nickelgewinnung aus sulfidischen Erzen.

I. Darstellung von Nickelstein.

Das Ausgangsmaterial bilden nickelhaltige, möglichst arsen- und antimonfreie Magnet- und Eisenkiese, die ähnlich der Kupfergewinnung (s. d.) auf einen Stein verschmolzen werden. Die sulfidischen Erze werden zuerst unvollständig in Haufen oder Stadeln geröstet; das Röstgut, bestehend aus Sulfiden, Sulfaten, Oxyden des Eisens, Nickels, Kupfers, Kobalts, wird hierauf in niedrigen Schachtöfen von 1,5-2 m Höhe mit Koks und passenden Zuschlägen einem reduzierenden Schmelzen unterworfen. Ein Teil des Eisens und Kobalts geht hierbei in die Schlacke, ein anderer Teil des Eisens bildet mit Nickel, Kupfer und Schwefel den sog. Rohstein, der bis 20% Nickel, 20% Kupfer und etwa 50% Eisen neben Schwefel enthalten kann. Dieser Rohstein wird nach dem Zerkleinern zur Entfernung des Eisens mehrmals in Haufen, seltener in Flammöfen geröstet und schließlich unter Zusatz von Quarz und Kalk, welche mit Eisen ein leicht schmelzbares Doppelsilikat bilden, auf einen Konzentrationsstein in Schacht- oder Flammöfen verschmolzen. Der Nickelgehalt des Konzentrationssteines ist je nach der Abröstung des Rohsteins ein sehr verschiedener. Wird dieselbe sehr weit getrieben, so erhält man beim Konzentrationsschmelzen einen Stein mit 50% Nickel, zugleich geht aber auch ein großer Teil des Nickels in die Schlacke, die dann dem Rohsteinschmelzen wieder zugeschlagen werden muß. Wird indes die Abröstung des Rohsteins weniger weit geleitet, so erhält man wohl nickelarme Schlacken, aber auch einen Konzentrationsstein mit verhältnismäßig geringem Nickelgehalt (15% im Durchschnitt).

Da, um einen möglichst reinen Konzentrationsstein zu erhalten, Rösten und Schmelzen des öfteren zu wiederholen sind, so hat man in neuerer Zeit und zwar mit gutem Erfolg versucht, diese Operationen durch eine einzige zu ersetzen, indem man ein von Manhés angegebenes, dem Bessemerprozeß nachgebildetes Verfahren in Anwendung bringt. Steine, die einen hohen Kupfergehalt aufweisen, werden direkt, wie bei Kupfer angegeben (siehe Bd. II, S. 62), auf nickelhaltiges Rohkupfer verblasen. Kupferfreie Nickelsteine schmilzt man zunächst in einem Flammofen und bringt dann das geschmolzene Gut in die vorher durch glühende Kohlen angewärmte Birne. Letztere ist mit einem Futter ausgekleidet, dessen Zusammensetzung sich nach dem zu verblasenden Nickelstein richtet. Zur besseren Verschlackung des Eisens bedeckt man die geschmolzene Masse noch mit Sand (Quarz), dreht hierauf die Birne auf und läßt den Wind an. Vorhandenes Arsen und Antimon werden zum Teil verflüchtigt oder gehen mit dem Eisen in die Schlacke. Beginnt die Masse zähflüssig zu werden, eine Erscheinung, die auftritt, sobald der größte Teil der Verunreinigungen entfernt ist, so stellt man den Wind ab und gießt die Schmelze in eiserne Formen, in denen die Scheidung von Stein und Schlacke vor sich geht.

Auf das Konzentrationsschmelzen folgt, um noch vorhandene größere Mengen von Eisen zu entfernen, ein Verblasen im Spleißofen oder Garherd. Zu diesem Zwecke schmilzt man den Stein mit Koks auf dem Herde ein und richtet die Gebläseluft auf die Oberfläche des Schmelzgutes. Eisensulfid wird zu Oxyd oxydiert, das durch die Koksasche und Herdfütterung nach und nach verschlackt wird, bis der Stein noch 6—10% Eisen enthält. Bei dieser Operation bleibt das Schwefelnickel un-

verändert, etwa gebildetes Nickeloxyd setzt sich mit Eisensulfid zu Nickelsulfid und Eisenoxyd um. Der so erhaltene Garstein wird endlich noch mit Schwerspat und Quarz im Flammofen verschmolzen. Die aus dem Schwerspat durch die Kieselsäure ausgeschiedene Schwefelsäure zerfällt bei der hohen Temperatur des Ofens in Schwefeldioxyd und Sauerstoff; letzterer oxydiert das Eisensulfid zu Oxydul, das mit Baryt und Kieselsäure eine leicht schmelzbare Schlacke bildet. Oxydiertes Schwefelnickel wird durch noch vorhandenes Eisensulfid wieder zurückgebildet. Die Zuschläge müssen durch einen Vorversuch so berechnet sein, daß nur 0,3—0,4% Eisen zurückbleiben; unter diesen Umständen gehen nur Spuren von Nickel in die Schlacke.

Der so gewonnene, fast eisenfreie Stein enthält noch mehr oder weniger Kupfer und es richtet sich seine Weiterverarbeitung nach dem Gehalt an diesem Metall. Bei geringem Kupfergehalte wird der Stein einer chlorierenden Röstung unterworfen, gebildetes Kupferchlorid durch Auslaugen mit Wasser entfernt und der Rückstand mit Kohle, Natriumsulfid und Quarz nochmals auf Nickelstein verschmolzen. Sind indes die Nickelerze stark kupferhaltig, so erhält man beim Steinschmelzen einen sog. Kupfernickelstein, der bis 45% Kupfer enthalten kann. Diese stark kupferhaltigen Steine schmilzt man in Schachtöfen mit Glaubersalz und Kohle zusammen. Es bildet sich Schwefelnatrium, das mit Kupfersulfid und eventuell noch vorhandenem Eisensulfid eine leicht schmelzbare Schlacke liefert, die infolge ihres geringeren spezifischen. Gewichtes sich über dem nickelreichen Stein ansammelt und so leicht von diesem getrennt werden kann. Durch wiederholtes Schmelzen erhält man schließlich ein fast reines Schwefelnickel und eine fast nickelfreie Schlacke.

II. Darstellung von Nickelspeise.

Arsen- und antimonhaltige Nickelerze, auch Speisen von der Blei-, Arsen- und Kupfergewinnung werden zweckmäßig auf Nickelspeise verarbeitet.

Man unterwirft dieselben zunächst einer Röstung in Haufen oder Stadeln zur teilweisen Entfernung von Schwefel, Arsen und Antimon und schmilzt sie dann in einem Schachtofen unter schlackenbildenden Zuschlägen (Kieselsäure, Kalk) reduzierend nieder. Das Eisen geht in die Schlacke, Nickel liefert eine Speise, Kupfer wird dagegen durch schwefelhaltige Zuschläge in einen Stein übergeführt, der gleichzeitig etwas Nickel und größere Mengen Kobalt aufnimmt.

Die so gewonnenen Rohspeisen sind noch arm an Nickel, enthalten noch viel Eisen und müssen konzentriert werden. Es geschieht dies durch wiederholtes Rösten in Stadeln oder Gasröstöfen und darauffolgendes Verschmelzen mit schlackenbildenden Zuschlägen in Flamm- oder Schachtöfen, oder auch durch Verblasen. Eisen geht neben etwas Kobalt und Nickel als basisch arsensaures Salz in die Schlacke. Enthielten die Erze größere Mengen Kupfer, so schmilzt man die Speise schließlich noch mit Quarz und Schwerspat, wodurch das Kupfer in einem Stein angesammelt wird.

Überführung von Stein und Speise in Oxyd.

Nickelstein und Nickelspeise (enthaltend Nickel, Kobalt, Kupfer, Blei, Wismut, Eisen, Arsen, Antimon, Schwefel) müssen vor ihrer Verarbeitung auf Metall in Oxyd übergeführt, d. h. Schwefel und Arsen durch stark oxydierendes Rösten entfernt werden. Zu diesem Zwecke werden Stein und Speise von der Schlacke mechanisch

befreit und nach dem Zerkleinern in den Röstofen gebracht. Von den verschiedenen in Gebrauch stehenden Öfen ist der von Flechner der geeignetste. Dieser Ofen wird mit Gas geheizt, welches mit der zur Oxydation nötigen Menge Druckluft durch konzentrische Röhren in der Mitte des Ofengewölbes eintritt und sich so über den ganzen achteckigen Herd verbreiten kann. Ist die Hitze im Ofen so hoch gestiegen, daß der Schwefel des Nickelsulfides anfängt zu verbrennen, so wird die Hitze gemäßigt, da durch die Oxydation des Schwefels die für das Fortschreiten des Prozesses nötige Wärme geliefert wird. Hört das Brennen des eingesetzten Röstgutes nach einigen Stunden auf, so steigert man die Hitze im Ofen wieder bis zur hellen Rotglut. Entwickelt eine herausgenommene Probe keine schwefelige Säure mehr, so setzt man Soda und Salpeter zu und erhitzt nochmals bis zur Rotglut (Überführen von Nickelsulfat in Oxyd). Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten noch mit Wasser ausgelaugt, wobei Natriumsulfat in Lösung geht und Nickeloxyd zurückbleibt. Röstet man Speise, so muß man stärker feuern; die entweichende arsenige Säure wird in Flugstaubkammern kondensiert. Die letzten Reste des Arsens werden dann durch Schmelzen mit Salpeter und Soda entfernt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, arsensaures Natrium geht in Lösung, während Nickeloxyd zurückbleibt.

Reduktion des Nickeloxydes.

Die weitere Verarbeitung der Nickeloxyde geschieht in der Regel auf nassem Wege, da der trockene, wie eingangs bereits gesagt, kein so reines Produkt liefert.

Das Röstgut wird nach dem Zerkleinern mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt. Dabei bleiben der größte Teil

des Eisenoxyds, arsen- und antimonsaures Eisen ungelöst, während Nickel, Kobalt, Kupfer und andere Metalloxyde in Lösung gehen. Aus der Lösung fällt man Kupfer, Blei, Wismut durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelbaryum, entfernt weiterhin das Eisen nach der Oxydation mit Chlorkalk durch Kreide oder Marmor und fällt entweder das Nickel mit saurem Kaliumsulfat als schwer lösliches Sulfat, oder man scheidet mit Chlorkalk aus der warmen, neutralen Lösung zuerst das Kobalt als Sesquioxyd und hierauf das Nickel in der Siedhitze durch Soda oder Kalkmilch als Hydroxyd ab. Letzteres führt man durch Glühen in den schwer löslichen Zustand über und befreit es von beigemengtem Kalk und Gips, indem man jenen zunächst mit Salzsäure entfernt, dann den Gips durch Kochen mit Soda in das Karbonat überführt und dieses in Salzsäure löst.

Das Metall erhält man schließlich aus dem Oxyd durch Glühen mit Holzkohlenpulver, und zwar entweder ungeschmolzen in Pulverform, wenn das getrocknete Oxyd mit Kohle in einem Tiegel erhitzt wird, oder als Würfelnickel, wenn man das Oxyd mit Sirup oder Mehlpapp mischt, zu Würfeln preßt und diese nach dem Trocknen in Muffeln bei 1100—1200 glüht. Ein vollkommeneres und zugleich kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung von Würfelnickel ist von Künzel ausgearbeitet worden. Die aus Nickeloxyd hergestellten und getrockneten Würfel werden in feuerfesten Tonröhren mit Kohle gemischt, in einem Flammofen erhitzt und das Metall durch gekühlte eiserne Röhren abgezogen. In dem Maße, wie Nickel unten anfällt, wird oben frisches Oxyd und Kohle eingegeben.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Rohnickel (Würfelnickel) ist noch ziemlich unrein (durchschnittlich 84%0 Nickel), es enthält vor allem Kohlenstoff (bis 2%0, Silizium und Sauerstoff, welche es spröde, brüchig und für mechanische Bearbeitung weniger geeignet machen; es muß daher noch raffiniert werden, was man durch einen Puddelprozeß unter Zusatz von Nickeloxyd erzielt; das vom Nickel gleichzeitig aufgenommene Nickeloxyd wird dann noch durch Phosphornickel, Mangan, Aluminium oder besser nach Fleitmann durch Magnesium reduziert. Derart gereinigtes Metall weist einen Nickelgehalt von 97-98,5%0 auf, der Rest ist Kobalt (1-1,5%)0, Eisen, Kupfer, Kohlenstoff und mechanisch eingeschlossene Kieselsäure.

In Amerika und auch in Deutschland gewinnt man Nickel mit 99,0—99,5% Feingehalt aus Rohnickel auf elektrolytischem Wege. Einzelheiten des Verfahrens sind nicht bekannt.

B) Nickelgewinnung aus oxydischen Erzen.

Garnierite und andere Nickelsilikate werden mit Koks bei Gegenwart von Flußspat, Soda, Eisen-, Manganerzen usf. im Hochofen unter Anwendung eines Gebläsewindes auf Roheisennickel verschmolzen. Dieses Eisennickel (Gußnickel, Ferronickel) mit 60—75% Nickel, 23—35% Eisen und bis 4% Kohlenstoff wird mit Nickeloxyd im Martinofen zur Entkohlung und Entfernung von Eisen, Mangan, Silizium und Schwefel eingeschmolzen. Durch einen Zusatz von manganhaltigem Rohnickel gegen Ende der Operation wird aufgenommener Sauerstoff wieder entfernt. Die beim Schmelzen im Hochofen fallende Schlacke enthält noch metallisches Nickel, das mit Hilfe eines starken Magneten ausgezogen wird.

Ärmere Garnierite werden mit Zuschlägen von Baryumsulfat, Soda, schwefelhaltigen Erzen, in der Regel

Kupferkies, in kleinen Schachtöfen auf Stein oder Speise verschmolzen, die dann in der angegebenen Weise auf Nickeloxyd bzw. Metall zugute gemacht werden.

C) Nickelgewinnung nach Mond und Langer.

Das von Mond und Langer (1889) angegebene Verfahren beruht darauf, daß fein verteiltes metallisches Nickel die Eigenschaft besitzt, sich mit Kohlenoxyd zu einer bei 43°C siedenden Flüssigkeit (Nickeltetrakarbonyl = Ni(CO), zu verbinden. Die nickelhaltigen Erze werden so lange geröstet, bis das Nickel derselben in Oxyd verwandelt ist, welches dann durch einen Reduktionsprozeß in das Metall übergeführt werden muß. Die Reduktion nimmt man in Reduktionstürmen durch Generator- oder Wassergas bei etwa 350° vor. Nach erfolgter Reduktion wird das Material rasch auf 50-600 abgekühlt und hierauf in sog. "Verflüchtigern" bei etwa 1000 mit Kohlenoxyd behandelt. Das sich hiebei bildende flüchtige Kohlenoxydnickel wird in Kammern kondensiert und schließlich im "Zersetzer" bei 1800 in seine Bestandteile zerlegt. Das sich ausscheidende Nickel ist sehr fein verteilt und schwammförmig, so daß es schwer verarbeitbar ist. Um es in passenderer Form zu erhalten, leitet man das Nickelkarbonyl nicht in Kammern, sondern über auf 200° erhitzte Nickelgranalien; das sich ausscheidende metallische Nickel überzieht dann in kompakter Form die Granalien, deren Durchmesser daher beständig wächst. Derartig gewonnenes Nickel weist einen Feingehalt von 99,4-99,8% auf.

D) Nickelgewinnung auf nassem Wege.

Erwähnt sei noch ein nasser Weg zur Verarbeitung oxydischer Erze. Dieselben werden nach dem Pulveri-

sieren mit Salz- oder Schwefelsäure behandelt und die vom Ungelösten befreite Lauge zunächst behufs Oxydation des Eisens mit Chlorkalk und hierauf zu dessen Fällung mit Magnesia oder kohlensaurer Magnesia versetzt. Die von dem entstehenden Niederschlag getrennte Flüssigkeit wird nun auf etwa 60° erwärmt und durch vorsichtigen Zusatz von Soda das Nickel als Karbonat abgeschieden, ohne daß Magnesiumkarbonat mit ausfällt. Nachdem man das reine Nickelkarbonat, das dann noch auf Oxyd bzw. Metall zu verarbeiten ist, entfernt hat, fügt man zur Lauge noch etwas Soda, wodurch der letzte Rest des Nickels und ein Teil des Magnesiums ausfällt. Diesen Niederschlag setzt man bei einer neuen Laugung den Erzen wieder zu. Wird Salzsäure für den Löseprozeß verwendet, so läßt sich dieselbe aus den Endlaugen zum Teil regenerieren (Verfahren von Kaminski oder nach Rousseau).

E) Darstellung des Nickels durch Elektrolyse.

Die oxydischen Erze oder Hüttenprodukte werden in fein gemahlenem Zustand mit einer Eisenchloridlösung von bestimmter Konzentration längere Zeit auf 187° erhitzt. Es findet hierbei eine Umsetzung statt, so daß wasserlösliches Nickelchlorid und unlösliches Eisenoxyd entsteht. Aus der wässerigen Lauge soll mittels Elektrolyse ein Nickel von 99,5% Feingehalt erhalten werden.

Eigenschaften und Verwendung: Das Nickel ist in reinem Zustand ein stark glänzendes, weißes Metall mit einem schwachen Stich ins Gelbe oder Graue. Es schmilzt zwischen 1390 und 1420 o und zeigt das spezifische Gewicht 8,3—8,9. Nickel ist außerordentlich hart, dehnbar, hämmerbar und von großer Festigkeit. Es läßt sich zu dünnen Blechen auswalzen und zu den dünnsten

Drähten ausziehen. Bei Weißglühhitze ist es schmiedbar und schweißbar. In bezug auf Zerreißfestigkeit übertrifft es das Eisen in hohem Maße. Selbst an feuchter Luft ist es sehr beständig, weshalb es oft als schützender Überzug (nickelplattierte Metallwaren) für leichter oxydierbare Metalle (Eisen) benützt wird. Nickel besitzt die Eigenschaft beim Schmelzen, Gase, besonders Kohlenoxyd in reichlichen Mengen zu absorbieren; es wird dadurch porös, verliert seine Dehnbarkeit und wird so für Walzzwecke weniger geeignet. Durch einen geringen Magnesiumzusatz (0,1%) läßt sich die Aufnahme von Kohlenoxyd vermeiden. Schwefel und Arsen machen das Nickel brüchig. Gleich dem Eisen vereinigt sich das Metall mit Kohlenstoff und Silizium, wodurch seine Sprödigkeit zu-, seine Festigkeit abnimmt und sein Schmelzpunkt wesentlich erniedrigt wird. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Nickel ein, bei höherer Temperatur indes lösen sie es langsam unter Wasserstoffentwicklung; Salpetersäure bringt es leicht in Lösung. Die Nickelsalze sind giftig und bewirken selbst in kleinen Mengen heftiges Erbrechen.

Reines Nickel wird nur in beschränktem Maße zur Herstellung von Schalen, Tiegeln für chemische Zwecke, Kochgeschirren, zu Beschlägen, manchen Luxusgegenständen und zu nicht rostenden Magnetnadeln verwendet. Das meiste Nickel dient zur Herstellung von Legierungen, besonders mit Kupfer, Zink, Eisen (Nickelstahl mit etwa 3% Nickel, siehe Bd. II, S. 45), Aluminium usf. Von den Legierungen seien hier genannt:

1. Das Neusilber (Argentan, Packfong), gewöhnlich bestehend aus 5 Teilen Kupfer, 2 Teilen Nickel und 2 Teilen Zink. Es ist härter und zäher als Messing, 116 Nickel.

läßt sich gut schmieden, zu Blech auswalzen und zu Draht ziehen. Man benützt es daher zu den verschiedensten Gegenständen, da es billiger als Silber ist und weniger leicht anläuft. Da es von sauren Flüssigkeiten leicht angegriffen wird, so werden aus ihm für den Hausgebrauch hergestellte Gegenstände in der Regel noch galvanisch versilbert (Perusilber, Chinasilber, Alpaka, Elektroplate). Manchem Neusilber wird auch etwas Zinn oder Blei zugesetzt; Zinn verleiht ihm bedeutende Härte und schönen Klang; Blei macht es leichter schmelzbar, in geringen Mengen zugesetzt spröde. Nachstehend die Analysen einiger Neusilbersorten:

	Streng- flüssiges Neusilber	Neusilber für Löffel	Engl. Neusilber	Argentan für Blech
Kupfer	45,7	79,7	57,4	50,32
Nickel	34,3	13,0	13,0	18,40
Zink	20,0	7,2	25,0	30,94
Eisen	-	-	3,0	-
Blei	-	-	-	0,05
Zinn	-	0,09	-	0,18

Durch Zusatz von 1—2% Wolfram erhält man eine Legierung, Platinoid genannt, die kaum von Silber zu unterscheiden ist und der Einwirkung von Luft noch besser als Neusilber widersteht.

2. Minargent, eine Legierung, bestehend aus 100 Teilen Kupfer, 70 Teilen Nickel, 5 Teilen Wolfram und 1 Teil Aluminium, zeichnet sich durch silberweiße Farbe aus und wird vielfach zur Herstellung unechter Silbergegenstände benutzt.

- 3. Nickelbronze: 60% Kupfer, 12% Zink, 20% Nickel und 8% Zinn. Sie besitzt helle Farbe und große Härte.
- 4. Wismutbronze: 25% Kupfer, 24% Nickel, 50% Antimon und 1% Wismut. Dieselbe soll sich durch große Härte, hohe Politurfähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse auszeichnen. Sie dient zu Spiegeln, Reflektoren, Achsenlagern usf.

5. Argent Ruolz: siehe Bd. II, S. 128.

6. Nickelmünzen: Infolge seiner schweren Schmelzbarkeit und großen Härte eignet sich das Nickel besonders als Metall zu Scheidemünzen. Die deutschen Nickelmünzen bestehen aus 25% Nickel und 75% Kupfer; sie haben den Vorteil, daß sie bei kleinem Gewicht einen ziemlich hohen Wert aufweisen und wegen ihrer Härte sich nur langsam abnützen.

Eine große Verwendung hat das Nickel endlich noch zur Herstellung nickelplattierter Metallwaren und zu galvanischen Überzügen gefunden. Die galvanische Vernickelung, die zuerst angewendet wurde, um Feuerwaffen vor Rost zu schützen, benützt man jetzt allgemein zum Überziehen von Maschinenteilen, feineren Eisen-, Stahl (Panzerplatten) und Messinggegenständen. Das praktrischste Bad soll eine bei 20 – 25 gesättigte Nickelammonsulfatlösung sein, in welche man reines Nickel als Anode und den zu überziehenden Gegenstand als negative Elektrode einhängt.

Produktion und Preis: Die Gesamtproduktion an Nickel betrug 1901: 8643 Tonnen; davon entfallen auf

118 Platin.

Die Nickelproduktion in Deutschland, Frankreich und England beruht hauptsächlich auf der Verarbeitung von neukaledonischen Silikaten.

Der Preis für 1 kg Metall schwankt um 3 M. herum.

Platin.

Geschichtliches: Das Platin hat man erst verhältnismäßig spät kennen gelernt. Scaliger (16. Jahrhundert) beschreibt eine in Gruben von Neu-Granada gefundene metallische Substanz, die durch kein Feuer und keine spanischen Künste zum Schmelzen gebracht werden könne, und kämpft so Cardanus, daß alle Metalle schmelzbar seien, an. Da nun in jener Gegend später wirklich Platin gefunden wurde, so ist es äußerst wahrscheinlich, daß der von Scaliger erwähnte Körper Platin war. Man hielt das Metall für eine wertlose Abart des Silbers; daher auch seine Bezeichnung "platina", das Diminutivum vom spanischen Worte plata (= Silber). Obwohl es andauernd nähere Beachtung fand und sich die Chemiker des 16. und 17. Jahrhunderts immer damit beschäftigten, brachte doch erst 1736 Antonio d'Ulloa die erste wissenschaftliche Abhandlung über dieses eigentümliche Metall, das er in dem goldführenden Sande des Flusses Pinto in Südamerika gefunden hatte. Er schildert dasselbe als unbearbeitbaren metallischen Stein, der, wenn er in größerer Menge mit Gold zusammen vorkommt, das Ausschmelzen desselben verhindere. Als eigentümliches Halbmetall wurde es 1750 von Watson beschrieben und 1752 von Scheffer genauer untersucht. Letzterer fand, daß es in Scheidewasser unlöslich sei, sich aber in Königswasser löse und im stärksten Feuer nicht schmelze; er zählte es daher zu den wahren, edlen Metallen. Reines Platin wurde zuerst von Marggraf 1757 dargestellt. 1772 fand der kurpfälzische Gesandte in Paris, Graf von Sickingen die Schweißbarkeit des Metalls und stellte zuerst Blech und Draht aus ihm her. Den Grund zur Platinindustrie legte Knight (1800), indem er schmiedbares Platin aus Platinsalmiak zu gewinnen lehrte. 1809 verfertigte die Firma Johnson, Matthey & Co. die erste Platinretorte für die Schwefelsäurekonzentration im Gewichte von 13 kg. Einen großen Fortschritt für die Platin-Industrie bedeutete die Einführung des Knallgasgebläses zum Schmelzen größerer Mengen des Metalls von Hare (1847), verbessert von Deville und Debray.

Erze: Das Platin findet sich fast nur in gediegenem Zustand in der Natur und zwar stets legiert mit den anderen Platinmetallen (Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium), sowie mit Gold, Titan, Eisen, Chrom, Kupfer usf., selten auf primärer Lagerstätte, sondern meist als Platinseifen in Gestalt von Körnern und Blättchen im Geröll, in Sandablagerungen und im Sande von Flüssen. Größere Klumpen sind selten; 1897 wurde in Kolumbien eine zusammenhängende Masse von 1 kg Gewicht gefunden. Neben dem Vorkommen in Amerika, Australien usw. ist jetzt der wichtigste Fundort das Gouvernement Perm im Ural (1819 erschlossen).

Ohne technische Bedeutung ist das Mineral Sperrylith PtAs₂.

Produktion und Preis: Die jährliche Platinproduktion Rußlands schwankt zwischen 2500 und 4500 kg; 1902 soll sie 7306 kg betragen haben. Der Preis eines Kilogramms stellt sich zurzeit auf 3500 M.

Gewinnung: Die Gewinnung des Rohplatins aus dem Pesok oder Plast (d. i. goldführender Sand) geschieht durch einen Waschprozeß. Größere Gold- und Platin120 Platin.

stücke werden zunächst mit der Hand ausgelesen. Das Waschen behufs Entfernung der erdigen Bestandteile geschieht in horizontalen Siebtrommeln oder eisernen Rührbottichen. Das Aussondern der Erzkörner wird hierauf auf hölzernen Waschherden oder in Schleusen vorgenommen. Diese Methode der Ausbringung ist von einem erheblichen Platinverlust begleitet und daher höchst unvollkommen. Seit zwei Jahren stehen auch Bagger auf dem Ural in Anwendung, sie sparen zwar etwa 50% an Kosten, doch arbeiten sie auch mit ziemlichen Verlusten, da sie nicht imstande sind, den untersten, den an Platin reichsten Teil reinlich auszuheben. Das so gewonnene, an Platin und Gold reichere Produkt unterwirft man zur Entfernung des Goldes einem Amalgamationsprozeß, nachdem man zuvor noch vorhandenes Magneteisen mittels Magneten entfernt hat. Zurück bleibt ein Rohplatin von 75-85% Platingehalt. Es mögen hier zwei Analysen von russischem Rohplatin angeführt sein:

			I.	II.
Platin			84,50%	82,87%
Iridium			0,90%	0,06%
Osmium			0,06 %	Spur
Palladium				1,30%
Rhodium			2,90%	4,44 %
Eisen				10,82%
Kupfer				-
Osmium-Iridium Sand	}.		2,80 %	0,11%
- College	,			

Die weitere Verarbeitung des Rohplatins auf reines Metall kann sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege geschehen.

A) Verarbeitung des Rohplatins auf trockenem Wege.

Nach Deville und Debray schmilzt man das Rohplatin auf dem Herde eines kleinen Flammofens mit der gleichen Menge Schwefelblei unter stetem Umrühren ein. Das Platin bildet mit einem Teile des Iridiums und Rhodiums sowie anderen Metallen eine Legierung; Osmiumiridium löst sich nicht auf und setzt sich als unterste Schicht auf der Sohle des Herdes ab. Ein Bleistein, der sich zugleich bildet, wird durch Zusatz von Glätte zerstört. Nachdem sich die Massen nach ihrem spezifischen Gewicht gesondert haben, zieht man die gebildete Schlacke ab, schöpft die Platinlegierung von dem Osmiridium ab und entfernt das Blei durch einen Treibprozeß. Das zurückbleibende Platin enthält neben Blei, das sich nicht vollständig abtreiben läßt, noch Arsen, Schwefel, Gold, Palladium, Osmium, Rhodium, Iridium, Silber, Kupfer und Eisen. Man schmilzt es in einem Kalktiegel im Leuchtgassauerstoffgebläse ein, wobei diese Verunreinigungen bis auf Rhodium und Iridium (dieselben müssen noch auf nassem Wege entfernt werden) teils verflüchtigt, teils durch die Tiegelmasse verschlackt werden.

B) Verarbeitung des Rohplatins auf nassem Wege.

1. Nach Matthey schmilzt man zunächst das Rohplatin mit ungefähr der sechsfachen Menge Blei zusammen und behandelt die so erhaltene, granulierte Legierung mit verdünnter Salpetersäure, wobei ein graues Pulver (Platin, Rhodium, Iridium, Blei und geringe Mengen der anderen Platinmetalle) erhalten wird. Dasselbe trägt man in Königswasser ein, wodurch Platin, Rhodium und Blei in Lösung 122 Platin.

gehen, während Iridium als glänzende, kristallinische Masse zurückbleibt. Aus der Lösung entfernt man das Blei durch Schwefelsäure; Platin und Rhodium fällt man hierauf mit Salmiak und Kochsalz. Den rhodiumhaltigen Platinsalmiak schmilzt man endlich noch mit saurem Kaliumsulfat, wodurch wasserlösliches, schwefelsaures Rhodiumkalium und reiner Platinschwamm erhalten wird.

2. Heräus in Hanau löst das Rohplatin in Glasretorten in verdünntem Königswasser unter einem Druck von 30 cm Wassersäule zur Beschleunigung des Löseprozesses. Die erhaltene Lösung wird eingedampft und der trockene Rückstand einige Zeit auf 125° erhitzt, wodurch Palladium und Iridium in unlösliche Sesquichloride übergeführt werden. Das Chlorplatin extrahiert man mit Salzsäure und fällt aus der salzsauren Lösung das Metall mit Salmiak als Platinsalmiak, den man schließlich noch durch Glühen im Knallgasgebläse in Platin überführt. Aus dem Filtrate scheidet man die noch darin enthaltenen Metalle mittels Eisens ab, und es lassen sich aus dem Niederschlag immer noch geringe Mengen Platin sowie Iridium gewinnen. Der beim Lösen des Rohplatins in Königswasser verbleibende Rückstand enthält die Metalle: Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium und Palladium, deren Gewinnung bei den einzelnen selbst näher beschrieben ist.

C) Wohlwillsche Gold-Platinscheidung.

Die zu raffinierende Gold-Platinlegierung wird in Platten gegossen, die als Anoden dienen. Als Kathode verwendet man ein dünnes Feingoldblech. Der Elektrolyt besteht aus einer mit Salzsäure versetzten Chlorgoldlösung. Bei einer bestimmten Stromdichte (400 Ampere pro Quadratmeter), Konzentration und Temperatur des Bades geht nur Gold in Lösung und wird an der Kathode niedergeschlagen, während Platin und seine Begleiter als Schlamm an der Anode niederfallen. Dieses von Wohlwill (1896) ausgearbeitete Verfahren wird von der Norddeutschen Affinerie in Hamburg und der Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. Main geübt.

Eigenschaften und Verwendung: Das Platin ist ein bläulichweißes, stark glänzendes, sehr zähes und geschmeidiges Metall vom spezifischen Gewicht 21,5. Es besitzt ziemlich große Härte, sehr große Festigkeit und ist nach Gold und Silber das dehnbarste Metall. In reinem Zustand ist es hämmerbar, schweißbar, läßt sich zu dünnem Draht ausziehen und zu Blechen walzen. Kleine Beimengungen von Iridium, sowie anderer Metalle, auch Kohlenstoff machen es spröde. In der Weißglut erweicht es, ohne zu schmelzen; erst bei etwa 1770° im Knallgasgebläse schmilzt es und zeigt ähnlich dem Silber beim Erstarren die Eigenschaft des Spratzens. An der Luft verändert es sich nicht, da es eine sehr geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt. In fein verteiltem Zustand (Platinschwamm, Platinmoor) besitzt es in hohem Maße die Fähigkeit, Gase, besonders Sauerstoff auf seiner Oberfläche zu verdichten, wodurch es stark oxydierende Wirkungen ausüben kann. Neben Gold ist es das widerstandsfähigste Metall gegen chemische Einflüsse; nur freies Chlor, schmelzende Alkalien, Schwefel und andere Metalloide greifen es an.

Infolge dieser vorzüglichen Eigenschaften findet es die ausgedehnteste Verwendung zur Herstellung von Apparaten für die chemische Industrie und das Laboratorium; in neuerer Zeit werden große Platinmengen zur Herstellung von Elektroden, zu galvanischen Elementen, zum Plattieren von Messing und Bronze, für wissenschaftliche Instrumente, zu Spitzen für Blitzableiter usw. gebraucht. Seine Schwerschmelzbarkeit vor allem macht es zur Herstellung von Pyrometer (mit Rhodium legiert) und für elektrische Öfen geeignet.

Die Prägung von Platinmünzen in Rußland (1827 bis 1845) ist wegen des schwankenden Wertes und der unscheinbaren Farbe des Platins wieder aufgegeben worden.

Von seinen Legierungen ist besonders diejenige mit Iridium von Interesse, die Deville zur Anfertigung des Normalmetermaßstabes hergestellt hat; sie besteht aus: 89,44% Platin, 10,37% Iridium, 0,06% Rhodium, 0,006% Eisen und 0,13% Kupfer.

Schmilzt man einen Teil Platin mit neun Teilen Gold zusammen, so erhält man eine sehr elastische Legierung von der Farbe des Goldes.

Für Uhrenteile, die nicht magnetisch sein und nicht rosten sollen, empfehlen sich an Stelle von Stahl Legierungen von Platin mit Kupfer, Nickel, Wolfram und anderen Metallen. Platinierten Asbest verwendet Döbereiner in seinem Feuerzeug; platinierte Kügelchen von Kieselgur dienen als sog. Selbstzünder für Gasglühlichtbrenner. Erhebliche Mengen Platin werden jährlich in der Zahntechnik konsumiert. Platinsalze werden in der Photographie und in der Keramik verwendet

Platinmetalle.

Palladium: Im Jahre 1803 wurde von London aus ein Zirkular ausgesandt, welches besagte, daß bei dem Handlungshause Forster ein neues Metall, "Palladium" genannt, zu verkaufen sei. Im darauffolgenden Jahre zeigte Wollaston an, daß er der Entdecker des Palladiums sei, und beschrieb zugleich das Verfahren seiner Gewinnung aus dem Platinerz.

Palladium findet sich ziemlich rein mit Platin zusammen; es kommt auch gediegen und mit Gold legiert hauptsächlich in Amerika und Rußland vor.

Zu seiner Gewinnung neutralisiert man die Chloridlösung der Platinrückstände mit Soda und fällt das Palladium mit Merkuricyanid; durch Glühen des Palladiumdicyanides hinterbleibt das Metall als schwammförmige Masse.

Palladium, das am leichtesten schmelzende Metall dieser Gruppe, zeigt die Farbe des Platins und besitzt das spezifische Gewicht 11,4. Geschmolzen, spratzt es beim Erkalten ährlich dem Silber. Im Knallgasgebläse verbrennt es unter Funkensprühen. Es ist löslich in heißer Salpetersäure und in kochender konzentrierter Schwefelsäure.

Das Metall findet keine ausgedehnte Verwendung. Wegen seiner Unveränderlichkeit an der Luft und seiner silberähnlichen Farbe wird es zur Herstellung der graduierten Skalen für astronomische Instrumente und als Überzug für versilberte Metallwaren benützt. Über die Produktion des Palladiums ist nichts bekannt; Preis siehe S. 130.

Rhodium: Wollaston gab 1804 mit der Entdeckung des Palladiums zugleich die eines zweiten neuen Metalls im Platinerz an, welchem er den Namen "Rhodium" verlieh. Das Metall wurde später von Berzelius und Claus näher untersucht.

Außer im rohen Platin soll Rhodium nach del Rio mit Gold legiert als Rhodiumgold vorkommen.

Zu seiner Darstellung benützt man die Lösung, aus welcher der Platinsalmiak niedergeschlagen wurde, und fällt daraus die anderen Metalle mittels Eisens. Den erhaltenen Niederschlag schmilzt man mit Blei und Bleioxyd zusammen und zieht aus der Schmelze Blei, Kupfer und Palladium mit verdünnter Salpetersäure aus. Der ungelöst bleibende Rückstand wird mit Baryumsuperoxyd zur Rotglut erhitzt, das nach dem Auslaugen mit Wasser verbleibende Ungelöste durch Königswasser in Lösung gebracht und diese einige Zeit zur Verflüchtigung des Osmiums gekocht. Aus der Lösung fällt man hierauf das Baryum durch Schwefelsäure; das Filtrat wird mit überschüssigem Salmiak bei 1000 eingetrocknet und der Rückstand so lange mit Chlorammoniumlösung gewaschen, als dieselbe noch rosenrot abläuft. Das Filtrat wird, um den Salmiak zu zerstören, mit viel Salpetersäure eingedampft und die zurückbleibende Masse mit Schwefel zur Rotglut erhitzt; sodann wiederholt mit Königswasser und Schwefelsäure ausgekocht, wobei schließlich ziemlich reines Rhodium zurückbleibt. Zum Zwecke der Reinigung schmilzt man es noch mit Zink zusammen und behandelt die entstandene Legierung mit starker Salzsäure. Es hinterbleibt eine Verbindung RhZn2; dieselbe wird in Königswasser gelöst, mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt und eingedampft. Das sich ausscheidende Rhodium-Ammoniumchlorid wird durch Umkristallisieren gereinigt, im Kohletiegel mit etwas Schwefel geglüht (um die letzten Spuren von Osmium und Kieselsäure zu entfernen) und schließlich im Platinofen eingeschmolzen.

Nach Matthey schmilzt man die Platinrückstände mit Monokaliumsulfat und laugt das entstandene Rhodiumsulfat aus.

Metallisches Rhodium zeigt Farbe und Glanz des Aluminiums. Es schmilzt schwieriger als Platin und spratzt geschmolzen beim Erstarren wie Palladium. Sein spezi-

fisches Gewicht beträgt 12,1. Das reine Metall, sowie auch das gold- und silberhaltige ist in Säuren fast unlöslich; ist es aber nur durch geringe Mengen von Wismut, Blei, Kupfer oder Zink verunreinigt, so wird es von Königswasser rasch in Lösung gebracht. Es wird von allen Platinmetallen von Chlor am leichtesten angegriffen. Außer zu Legierungen mit Platin findet es keine Verwendung. Über die Produktion ist nichts bekannt. Preis siehe S. 130.

Iridium: Bei der Untersuchung von Platinrückständen zeigte Tennant 1804, daß in denselben noch zwei neue Metalle enthalten seien, für welche er die Namen "Iridium" und "Osmium" vorschlug.

Iridium findet sich bis zu 2% im Platinerz und in größeren Mengen im Platiniridium und Osmiridium. Der Iridiumgehalt des ersteren schwankt zwischen 28 und 76%, der des letzteren zwischen 53 und 58%.

Zu seiner Darstellung glüht man das Rohiridium der Platingewinnung mit Baryumnitrat, laugt die erhaltene Schmelze mit Wasser aus, bringt Osmium durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure zur Verflüchtigung und scheidet aus der verbleibenden Lösung das Iridium durch Ätzbaryt als Oxyd ab. Letzteres wird in Königswasser gelöst und mittels Salmiaks Iridiumsalmiak gefällt, der schließlich beim Glühen reines Metall hinterläßt.

Auch die Rückstände der Rhodiumgewinnung lassen sich auf Iridium verarbeiten. Man schmilzt sie zu diesem Zwecke mit Ätzkali und Salpeter zusammen. Beim Auslaugen der Schmelze hinterbleiben Iridium und Eisen, welch letzteres noch durch Schmelzen mit Monokaliumsulfat entfernt wird.

Das Iridium ist ein stark glänzendes Metall von rein weißer Farbe. In der Kälte ist es sehr spröde und nur bei Weißglühhitze etwas hämmerbar. Bei höherer Temperatur ist es merklich flüchtig. Iridium besitzt das spezifische Gewicht 22,4, in reinem und in kompaktem Zustand wird es selbst von Königswasser nicht angegriffen.

Das Metall findet vorzüglich Verwendung zu Legierungen mit Platin für Normalmaße, die aus 9 Teilen Platin und 1 Teil Iridium mit Spuren von Rhodium, Ruthenium und Eisen bestehen (siehe Platin, S. 124). Diese Legierungen sind äußerst hart, so elastisch wie Stahl, schwerer schmelzbar als Platin und ganz unveränderlich an der Luft. Neuerdings verwendet man Iridium auch noch zu Schreibfederspitzen.

Die Höhe der jährlichen Produktion soll ca. 170 kg betragen. Preis siehe S. 130.

In Rußland ist der Besitz von Iridium verboten; dasselbe muß an die Münze abgeliefert werden, die ungefähr 2000 kg besitzen soll.

Osmium: Die Entdeckung dieses Metalls wurde bei Iridium bereits erwähnt.

Bei seiner Gewinnung macht man von seiner Eigenschaft Gebrauch, sich mit Sauerstoff zu dem sehr leicht flüchtigen Tetraoxyd zu vereinigen. Zu diesem Zwecke schmilzt man nach Debray Osmiridium mit Baryumsuperoxyd zusammen und erhitzt die erhaltene Schmelze mit einem Gemisch von Salpeter- und Salzsäure in einer Retorte. Das überdestillierende Osmiumtetraoxyd fängt man in Ammoniak auf. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man das Metall durch Schwefelwasserstoff und reduziert das Sulfid durch Glühen im Kohletiegel.

Osmium, von stahlgrauer Farbe und großer Härte, ist der schwerste aller Körper (spezifisches Gewicht = 22,48). Es ist selbst im Knallgasgebläse nicht schmelzbar und läßt sich erst bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens in den flüssigen Zustand überführen. Es ist demzufolge das strengflüssigste der Platinmetalle. In dichtem Zustande ist es selbst in Königswasser unlöslich. Fein verteilt, verbrennt es beim Glühen an der Luft zu Tetraoxyd und wird durch Salpetersäure und Königswasser zu Überosmiumsäure oxydiert.

Das Metall findet Verwendung zu Glühfäden in der Osmiumlampe. Osmiridium dient zu Spitzen an Federn, zu Zapfen, auch zu Spitzen für Kompasse, da es unmagnetisch ist.

Über die Produktion ist nichts bekannt. Preis siehe S. 130.

Ruthenium: Osann glaubte 1828 im Platinerz vom Ural drei neue Metalle nachgewiesen zu haben, von welchen er eines, da es in Rußland vorkommt, "Ruthenium" nannte. Im darauffolgenden Jahre widerrief er indes die Existenz eines derselben und es blieb die der beiden anderen zweifelhaft. Erst 1845 fand Claus tatsächlich im russischen Platinerz ein neues Metall, für welches er den Namen Ruthenium beibehielt.

Ruthenium findet sich im Platinerz, im Osmiri-

dium (bis 6 %) und als Laurit (Ru2S3).

Man erhält es aus ruthenhaltigem Osmiridium. Nach der Verflüchtigung des Osmiums schmilzt man den Rückstand mit Kalk und Salpeter, löst die erkaltete Schmelze in Wasser und destilliert im Chlorstrom. Rutheniumtetraoxyd verflüchtigt sich dabei und wird in Kalilauge aufgefangen. Aus der alkalischen Lösung fällt man durch Alkohol das Sesquioxyd und reduziert dieses im Leuchtgasstrom. Um es im kristallisierten Zustand zu erhalten, schmilzt man das pulverförmige in einem Kohletiegel mit reinem Zinn zusammen und behandelt die erhaltene Legierung mit kochender Salzsäure, die die Verbindung RuSn

130 Arsen.

ungelöst läßt. Erhitzt man diese schließlich noch im Chlorwasserstoffstrom, so hinterbleibt kristallisiertes Ruthenium.

Ruthenium ist hart und spröde wie Iridium und nach dem Osmium das am schwierigsten schmelzende Metall dieser Gruppe. Es hat das spezifische Gewicht 12,26. Das reine Metall wird selbst von Königswasser kaum angegriffen. Eine technische Verwendung hat das Ruthenium bis jetzt noch nicht gefunden.

Preis siehe unten.

Preise der Platinmetalle.

				1	g	kostete:
Palladium {	1870				M.	40.80
1 anaurum	1902				77	4.—
	1870					
modulii)	1902				27	12.—
Iridium {	1870				"	8.50
Triditum)	1902				"	5.—
Osmium {	1870		-		22	3.90
Osmium	1902				"	7.50
Ruthenium	1870				"	10.20
Trumentum {	1902				77	10.—

Arsen.

Geschichtliches: Während metallisches Arsen im Altertum nicht bekannt gewesen ist, wurden gelbes und rotes Schwefelarsen schon sehr frühe als Malerfarbe verwendet; ersteres erwähnt Aristoteles (4. Jahrh. v. Chr.), das andere dessen Schüler Theophrastus. Sie bezeichneten beide Körper als Arsenikon. Geber (Ende des 8. Jahrh.) er-

kannte die arsenige Säure, auf deren giftige Eigenschaften Avicenna (11. Jahrhundert) aufmerksam machte. Das Metall selbst stellte zuerst Albertus Magnus (1193 bis 1280) aus der arsenigen Säure durch Schmelzen mit reduzierenden Substanzen dar. Die Gewinnung des Arsens durch Sublimation begann erst zu Anfang des 18. Jahrhunderts.

Vorkommen: Das Arsen findet sich in der Natur entweder gediegen als Scherbenkobalt (Cobaltum) oder mit Sauerstoff, Schwefel, Metallen und Metallsulfiden verbunden. Zu nennen sind: Arsenikblüte As₂O₃; Realgar As₂S; Auripigment As₂S₃; Arsenikalkies FeAs₂ mit 63—73% Arsenikkies (Mißpickel) FeAsS mit 46% Arsen und Glanzkobalt CoAsS. Die meisten Kobalt- und Nickelerze sind arsenhaltig, und Arsen wird beim Rösten derselben in Form von arseniger Säure (Hüttenrauch) als Nebenprodukt gewonnen. Kleine Mengen von Arsen finden sich in allen Pyriten und gelangen so in die daraus hergestellte Schwefelsäure.

Darstellung:

I. Gewinnung des Arsens.

Früher gewann man das Arsen durch Reduktion der arsenigen Säure mit Kohle, jetzt geht man zu seiner Gewinnung fast ausschließlich von reicheren Arsenkiesen mit etwa 35% Arsen aus. Dieselben werden in tönernen Röhren, die durch ein zusammengerolltes Eisenblech mit einer Vorlage aus Ton in Verbindung stehen, unter Luftabschluß erhitzt. In der Regel sind 24 solcher Röhren, von denen jede 350 kg Erz faßt, in einem Galeerenofen vereinigt. Nach etwa 10—12 Stunden ist die Sublimation beendet, und nach völligem Erkalten findet sieh

132 Arsen.

in jedem der Eisenbleche etwa 75 kg Arsen und in den tönernen Vorlagen noch etwa 12 kg Schwefelarsen. Die Rückstände in den Röhren enthalten noch 2,5—3% Arsen und gehen, da stets silberhaltig, zum Bleierzschmelzen.

II. Darstellung der arsenigen Säure.

Zur Darstellung der arsenigen Säure (Giftmehl, weißer Arsenik) verwendet man ärmere Arsenerze oder vielfach den Flugstaub der Röstöfen, in denen arsenhaltige Nickel-, Blei- oder Zinkerze abgeröstet wurden. Die arsenhaltigen Materialien werden in Flammöfen mit Gasgenerator, die, um ein Rußen zu vermeiden, mit Koks gefeuert werden, geröstet. Die arsenige Säure entweicht in einen langen (250 m) Kanal (Giftfang), in welchem sie sich als weiße, pulverförmige Masse (Giftmehl) kondensiert. Durch Umsublimieren (Dublieren) wird die so erhaltene Säure noch gereinigt. Die Ofenrückstände gehen in den Bleischmelzprozeß.

Häufig führt man die oben pulverförmig fallende Säure in eine glasartige Modifikation (Arsenglas) über. Zu diesem Zwecke sublimiert man dieselbe in graphitarmen Roheisenkesseln (Fig. 7, S. 133) und trägt Sorge, daß die Hitze so hoch gesteigert wird, daß das in der Kondensationskammer sich ansammelnde Arsentrioxyd weich zu werden beginnt. Nach dem Erkalten erscheint es als vollkommenes Glas mit Glanz, Durchsichtigkeit und muscheligem Bruch.

Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Arsenik schlägt die Arsenical Ore Reduction Co. von Newark N. Y. vor. Sie erhitzt in einem elektrischen Ofen Mißpickel in einer Stickstoff-Atmosphäre. Es resultiert arsenige Säure als Sublimationsprodukt und flüssiges Eisensulfid, das von Zeit zu Zeit abgestochen wird.

Eigenschaften und Verwendung des Arsens sowie seiner Verbindungen: Das Arsen erscheint im Handel in

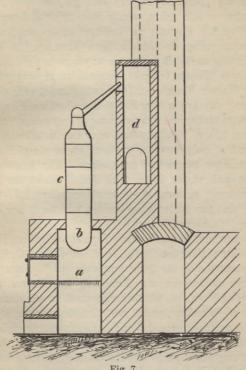


Fig. 7.

Sublimierkessel für arsenige Säure. a=Feuerung, b=Kessel, c=Eisenhut, d=Kondensationskammer.

stahlgrauen, metallglänzenden, kristallinischen Krusten (Fliegenstein) vom spezifischen Gewicht 5,7. Es oxydiert sich leicht an der Luft und zeigt dann ein mattes,

134 Arsen.

glanzloses Aussehen. Bei 180° verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen, seine Dämpfe setzen sich dann an kälteren Stellen als "Arsenspiegel" ab. An der Luft erhitzt, entzündet es sich schon wenig über 1800 und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Trioxyd unter gleichzeitiger Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches. In Wasser ist es völlig unlöslich; dagegen oxydiert es sich, nur teilweise vom Wasser bedeckt, langsam zu arseniger Säure. die in Wasser löslich ist. Hierauf gründet sich die Anwendung von Arsen oder Erzen desselben als Fliegengift, und rührt daher die Bezeichnung "Fliegenstein" für gediegenes Arsen. Von Salzsäure wird das Metall nur wenig angegriffen, Salpetersäure oxydiert es zu einem Gemisch von arseniger Säure und Arsensäure. Alle Arsenverbindungen sind starke Gifte. Das Metall findet nur wenig Verwendung; es dient zur Schrotfabrikation (0,2-0,8%) Arsen) und zur Anfertigung weißen Lichtes in der Feuerwerkerei (indisches Feuer).

Die arsenige Säure dient zur Herstellung grüner Farben, wie Schweinfurter Grün, Scheelesches Grün, als Ausgangsmaterial für Arsenpräparate, in Glyzerin gelöst als Arsenglyzerin zur Fixierung der Beizen in der Kattundruckerei, als Entfärbungsmittel in der Glasfabrikation, in Salzsäure gelöst zum Graubeizen von Messing und Bronze, in der organischen Farbstoffindustrie als Reduktionsmittel und zum Vergiften schädlicher Tiere. Bei der Verhüttung von Nickel- und Kobalterzen wird sie benützt, um diese Metalle in die sog. Speise überzuführen; ferner wird Kobaltglas mit arseniger Säure im Schmelzflusse gereinigt.

Die aus der arsenigen Säure durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure oder durch Einleiten von Chlorgas in die wässerige Lösung erhaltene Arsensäure wird bisweilen anstatt der Weinsäure im Zeugdruck und zur Herstellung gewisser Teerfarben (Fuchsin) verwendet. Auch saure Salze dieser Säure werden vielfach in der Färberei benützt.

Rotes Schwefelarsen (künstlicher Realgar, Rotglas, rotes Arsen, Rubinschwefel) von wechselndem Gehalt an Schwefel und Arsen wird durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit überschüssigem Arsen oder Arsentrioxyd gewonnen. Zu seiner Darstellung im großen wird ein Gemisch von Arsenkies und Schwefel oder Schwefelkies in wagerecht in einem Ofen liegenden tönernen Röhren der Destillation unterworfen. In einer Vorlage sammelt sich das rohe, dunkel gefärbte Rotglas in Stücken oder pulverförmig an. Letzteres geht in den Prozeß zurück, während das erstere durch Umschmelzen unter Zusatz von Schwefel noch geläutert wird. Es stellt dann eine rubinrote Masse von muscheligem Bruch dar. Mit Salpeter und Schwefel gemengt, verbrennt es angezündet unter Verbreitung eines weißen, glänzenden Lichtes. Auf dieser Eigenschaft beruht seine Anwendung als Weißfeuer (24 Teile Salpeter, 7 Teile Schwefel und 2 Teile Rotglas). Es dient auch als Malerfarbe.

Gelbes Schwefelarsen (Rauschgelb, Operment) wird künstlich als Gemenge von Sulfid und Oxyd durch Zusammenschmelzen von Schwefel oder Realgar mit arseniger Säure, oder durch Destillation einer entsprechenden Menge von Arsenkies und Schwefelkies dargestellt. Es erscheint in derben, hellorangefarbigen, durchsichtigen Massen (Gelbglas) im Handel. Das auf nassem Wege durch Kochen einer Lösung von arseniger Säure mit Salzsäure und Thiosulfat erhaltene gelbe Schwefelarsen dient unter dem Namen Königsgelb als Ölfarbe.

Sowohl Rotglas als auch Operment werden vielfach in der Gerberei als Enthaarungsmittel gebraucht.

Produktion und Preis: Die Hauptmenge an Arsenik liefert England. Über die Erzeugung von Arsenmetall ist nichts bekannt. Die Produktion von Arsenik in den Hauptproduktionsländern im Jahre 1900 betrug

in	Preußen		1585	Tonnen	zu	1000	kg
"	Sachsen		829	"	27	,,	"
"	England		4148	77	77	"	77
22	Italien .		126	,,	77	"	"
"	Portugal		1000	,,	27	"	"
27	Kanada		275	"	"	77	77

Metallisches Arsen kostet zurzeit etwa 1.40 M. das Kilo; 1000 kg Arsenik kosten 525 M.

Antimon.

Geschichtliches: Der eigentliche Entdecker dieses Metalles ist unbekannt. Sein wichtigstes Erz, der "Grauspießglanz", war schon in frühester Zeit bekannt, und es wird bereits im Alten Testament seine Verwendung zum Bemalen und Vergrößern der Augenbrauen, besonders seitens der Frauen, erwähnt. Im Hebräischen und Arabischen wurde das Mineral "kol" genannt, und dieses Wort ging als "Alcool" oder "Alkohol" in andere Sprachen über. Im Mittelalter wurde dann mit Alkohol jedes feine Pulver bezeichnet und zuletzt dieser Name auf den Weingeist übertragen. Bei Plinius findet sich zuerst der Name "stibium" für Spießglanzerz; Geber nannte dasselbe "antimonium". Obwohl von Valentinus (Ende des 15. Jahrh.) dargestellt und in seinem "Triumphwagen des Antimonii" genauer beschrieben, wurde das Metall des Grauspießglanzerzes doch im 16. Jahrhundert noch von Erze. 137

einigen, wie Libavius u. a., mit Wismut verwechselt. Die wirkliche Zusammensetzung des Spießglanzerzes ermittelte erst Bergmann.

Antimonverbindungen spielten früher in der Medizin eine große Rolle.

Erze: Das wichtigste Erz zur Verhüttung ist der Antimonglanz (Grauspießglanz, Antimonit, Stibnit, Antimonium crudum) Sb₂S₃ mit 71,1% Antimon. Derselbe findet sich auf Gängen und Lagern im Ur- und Übergangsgestein, ist meist arsen-, bisweilen gold- und silberhaltig und fast stets von Quarz, Eisenspat, Schwerspat, Zinkblende, Blei- und Kupfererzen begleitet. Grauspießglanz findet sich in Deutschland im Erzgebirge, im Harz, Fichtelgebirge und in Westfalen, in Österreich-Ungarn, Böhmen, Frankreich, England, Spanien und vor allem auf Japan (Sikoku). Von anderen Antimonerzen, die höchstens von örtlicher größerer Bedeutung sind, seien genannt: Antimonblüte (Valentinit, Senarmontit) Sb, Og, vornehmlich in Algerien und auf Borneo, und Antimonblende (Pyrostilbit, Rotspießglanzerz) 2 Sb₂S₃ + Sb₂O₃, in größeren Mengen in Toskana. Zu erwähnen sind noch, weil meist in Gesellschaft der obigen, Antimonocker (Cervanit) Sb₂O₄ und Stiblith Sb₂O₄ + 2H₂O. Für die Gewinnung des Antimonmetalls fast bedeutungslos sind die Erze: Eisen-, Kupfer-, Blei-, Silberantimonglanz (MIISb₂S₄); Rotgiltigerz Ag₆Sb₂S₆; Antimonsilber Ag, Sb,; Antimonnickel NiSb; Sprödglaserz Ag, SbS,; Antimonnickelglanz NiSbS; Fahlerze usf. Sie haben nur für die Gewinnung der in ihnen enthaltenen Schwermetalle eine gewisse Bedeutung, und das Antimon tritt bei ihrer Verarbeitung als Nebenprodukt auf. So reichert sich z. B. der Antimongehalt von Silber- und Bleierzen in den Abstrichen bei der Werkbleiraffination (siehe Blei,

Bd. II) an und dient zur Herstellung einer Antimon-Bleilegierung, des Hartbleies.

Endlich sei noch bemerkt, daß Antimon in einigen Stahlquellen (Wiesbaden), in Steinkohlen und im Flußsand gefunden wurde.

Gediegenes Antimon, meist mit Arsen, Silber und Eisen legiert, findet sich in äußerst geringen Mengen in älteren Gesteinen.

Gewinnung: Bei der Gewinnung des Antimons geht man fast ausschließlich vom Grauspießglanzerz aus, das sich infolge seiner leichten Schmelzbarkeit ausseigern läßt und so von der Gesteinsart getrennt möglichst rein erhalten werden kann. Das Ausseigern der Erze geschieht entweder in Tiegeln oder in Röhren. Die Tiegel werden entweder direkt von dem Brennmaterial umgeben, oder es ist eine größere Zahl derselben in einem Ofen, der mit Rostfeuerung geheizt wird, untergebracht. Die Tiegel besitzen am Boden mehrere kleine Öffnungen, durch welche das ausgeschmolzene Schwefelantimon in an die Tiegel angekittete Tontöpfe fließt. Letztere werden von der Feuerung nicht umspült und sind, damit sich das erschmolzene Produkt langsam abkühlen und das erwünschte strahlige Gefüge annehmen kann, in heiße Asche oder Sand gebettet. Je nach der Anordnung ist der Betrieb unterbrochen oder ein kontinuierlicher.

Viel ökonomischer und zugleich ununterbrochen arbeiten die etwa 1 m langen, konischen, stehenden Tonröhren, von denen meist vier in einem Ofen mit Rostfeuerung untergebracht sind. Sie ruhen auf durchlochten Tontellern, durch welche das ausgeseigerte Schwefelantimon in die auf Wagen befestigten Tiegel fließt, welche durch einen Teil der Feuergase genügend warm gehalten werden (siehe Figur 8, S. 139). Man arbeitet bei verhält-

nismäßig niederer Temperatur, um Verluste durch Verflüchtigung tunlichst zu vermeiden.

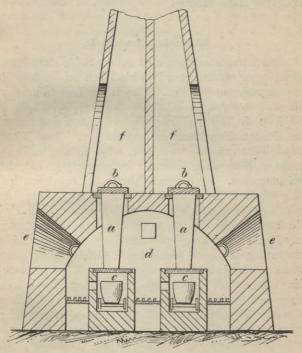


Fig. 8.

Antimonglanz-Seigerofen.

a=Seigergefäße, b=Deckel, c=fahrbare Tiegel, d=Ofengewölbe, e=Arbeitsöffnungen, f=Esse.

Aus dem so gereinigten Grauspießglanz, "Antimonium crudum" genannt, gewinnt man das Metall ausschließlich

auf trockenem Wege, und zwar entweder durch die Röstreduktionsarbeit oder durch die Niederschlagsarbeit (mittels Eisens).

Röstreduktionsarbeit.

Das Schwefelantimon wird auf der Sohle eines Flammofens unter beständigem Durchkrücken bei dunkler Rotglut oxydierend geröstet. Je nach der Luftzufuhr durch die Arbeitsöffnungen entstehen dabei Sb, O3, Sb, O4 und Sb, S, O; ein Teil des Trioxyds verflüchtigt sich und wird in Kondensationskammern aufgefangen. Das Röstgut, "Spießglanzasche" genannt, wird sodann in Tiegeln, meist in Flammöfen, seltener in Schachtöfen auf Metall verschmolzen. Wollte man hiebei die Reduktion lediglich durch Kohle bewerkstelligen, so hätte man einerseits bei der ziemlich hohen Reduktionstemperatur eine Verflüchtigung von zunächst entstehendem Antimonoxyd zu befürchten, andererseits würde im Röstgut ein großer Teil noch vorhandenen Sulfides nicht zersetzt werden. Es sind daher geeignete Zuschläge zu machen, die sowohl als schützende Decke zur Verhinderung einer Destillation von Oxyd oder Metall, als auch zur Zersetzung von Schwefelantimon und als Flußmittel zur Bildung leichtflüssiger Schlacken dienen. Am vorteilhaftesten haben sich dazu Soda, Pottasche, auch Glaubersalz erwiesen. In der Regel macht man dann noch Zuschläge von ungeröstetem Erz und Schlacken früherer Operationen. Je nach Art und Bau des verwendeten Ofens wird das Rohantimon nach beendigtem Prozesse entweder in einen besonderen Stechherd abgestochen, aus dem Ofen geschöpft, oder in Tiegel abgelassen.

Niederschlagsarbeit.

Dieses nur für reinere Erze oder geseigerten Spießglanz geeignete Verfahren beruht auf der größeren Verwandtschaft des Eisens zum Schwefel, und die Umsetzung verläuft im Sinne der Gleichung:

$$Sb_2S_3 + 3 Fe = 2 Sb + 3 FeS$$
.

Die Erze werden mit ungefähr der Hälfte ihres Gewichtes Eisen, das man in Form von Schmiedeeisen, Eisenfeile, Drehspänen, Weißblechabfällen usf. verwendet, und Zuschlägen von Glaubersalz und Kohle in Graphittiegeln in einem Windofen eingeschmolzen. Ohne die gleichzeitige Anwendung von Sulfat und Kohle wäre der Erfolg der Zersetzung ein ungünstiger, da die Trennung des Schwefeleisens von dem Antimon wegen der fast gleichen spezifischen Gewichte beider Stoffe nur schwierig ausgeführt werden könnte. Das Alkalisulfat wird durch die Kohle zu Sulfid reduziert, das mit dem Eisensulfid eine dünnflüssige, spezifisch leichte Schlacke liefert, die sich dann leichter von dem metallischen Antimon trennen läßt. Sind Blei und Arsen in den Ausgangsmaterialien enthalten, so ist ein Überschuß an Eisen zu vermeiden, da sonst diese Metalle gleichfalls mit niedergeschlagen werden. Ist dies nicht der Fall, so wendet man zur Erzielung einer vollständigen Ausbeute einen Überschuß an Eisen an, den man ja aus dem Antimon in umgekehrter Weise durch Antimonsulfid wieder entfernen kann.

Raffination des Rohantimons.

Das nach dem einen oder anderen Verfahren gewonnene Rohantimon (90—97% Antimon) enthält als Verunreinigungen Schwefel, Arsen, Kupfer, Eisen und wird behufs Raffination in Tiegeln oder Flammöfen mit

Antimonerz, Glaubersalz, Soda, Kochsalz und Kohle — manchmal macht man auch Zusätze von Schwefeleisen für die Abscheidung des Arsens — zusammengeschmolzen. Die fremden Bestandteile gehen dabei als Sulfide mit Natriumsulfid in die Schlacke.

Oft vereinigt man die Raffination mit der Rohgewinnung im Flammofen in der Weise, daß man nach vollendeter Reduktion die Schlacke abzieht und hierauf das Rohantimon mit den für die Reinigung nötigen Zuschlägen versieht und nochmals einschmilzt. Das Umschmelzen wird so oft wiederholt, bis die Schlacke hellgelb erscheint und das unter derselben langsam erstarrende reine Antimon eine strahlig-kristallinische Oberfläche (Antimonstern, Regulus antimonii stellatus) zeigt, eine Erscheinung, die in gewissem Sinne als Kriterium für die Reinheit des Metalls angesprochen werden darf.

Ein ziemlich reines Metall erhält man auch durch Schmelzen des Rohantimons mit Antimonglas; das in letzterem enthaltene Oxyd oxydiert die fremden Metalle.

Die beim Raffinieren fallenden Schlacken können zweibis dreimal benützt werden und gehen dann in den Erzschmelzprozeß.

In Banya (Ungarn) wird Antimon im Hochofen er-

schmolzen.

Nasse und elektrolytische Verfahren.

Zur Verarbeitung der Antimonerze sind auch Verfahren auf nassem und elektrolytischem Wege bekannt; doch haben dieselben bis jetzt im großen keine Anwendung finden können, und es ist besonders bei den nassen Verfahren wenig Aussicht dafür vorhanden. Es sei daher hier nur kurz erwähnt, daß man als Lösungsmittel für die Erze Salzsäure, Eisenchlorid und Natriumsulfid vorgeschlagen

hat. Aus der salzsauren Lösung läßt sich das Antimon durch Eisen oder als basisches Chlorid durch Wasser abscheiden. Aus der durch Natriumsulfid bewirkten Lösung gewinnt man das Metall am besten elektrolytisch. Nach Borchers zersetzt man diese Lösung unter Zusatz von etwas Kochsalz in eisernen Gefäßen, die zugleich als Kathode dienen. Als Anode verwendet man Bleiplatten. Die Eloktrolyse scheint im Sinne nachstehender Gleichungen zu verlaufen:

Kathode: $Sb_2S_3 + 3Na_2S + 3H_2 = Sb_2 + 6NaHS$. Anode: $6NaHS + 3O = 3H_2O + 3Na_2S_2$.

Eigenschaften: Das Antimon ist ein silberweißes, stark glänzendes Metall von großblätterig-kristallinischem Gefüge. Das aus seinen Lösungen durch Eisen oder Zink als Pulver abgeschiedene Metall ist schwarz gefärbt. Es ist härter als Kupfer, besitzt hohe Sprödigkeit und läßt sich daher leicht pulvern. Sein spezifisches Gewicht beträgt im Durchschnitt 6.7. Antimon schmilzt bei 440 0 und siedet gegen 1400°. Bei höheren Temperaturen ist es flüchtig und kann bei Weißglühhitze unter Luftabschluß destilliert werden. In reinem Zustande zeigt es geschmolzen beim Erstarren die obenerwähnte strahlig-kristallinische Oberfläche, die sog. "Sternbildung". Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft, beim Erhitzen dagegen verbrennt es mit grünlichblauer Flamme zu Oxyd. Es ist schwer löslich in heißer Salz- und Schwefelsäure, leicht indes in Königswasser; durch Salpetersäure wird es, je nach der Konzentration der Säure und der Dauer der Einwirkung, zu Antimonoxyd, Antimonsäure oder antimonsaurem Antimonoxyd oxydiert.

Verwendung: Während das Metall als solches wegen seiner außerordentlichen Sprödigkeit nur beschränkte Verwendung findet (zu Thermoelementen), wird es in Form von Legierungen häufig benützt, da es schon, in geringen Mengen weicheren Metallen zugesetzt, denselben große Härte verleiht. Eine Antimon-Bleilegierung mit 20% Antimon kommt als sog. Hartblei im Handel vor.

Letternmetall oder Schriftgießermetall ist ebenfalls eine Antimon-Bleilegierung. Dasselbe soll möglichst hart, aber nicht spröde sein, sich leicht gießen lassen und die Formen scharf ausfüllen. Zusätze gewisser Metalle, wie Zinn, Wismut, Kupfer, Zink, Nickel, wirken günstig auf die Eigenschaften der Komposition. So erhöhen Kupfer, Nickel, Zink die Härte, Wismut die Gießbarkeit und das Zinn die Geschmeidigkeit der Legierung. Nachstehend sei die Zusammensetzung einiger Schriftmetalle gegeben:

		Pb	Sb	Cu	Bi	Zn	Sn	Ni
1.	Gewöhnl. Legierung	75	23	-	-	-	2	
2.	Feines Letternmetall	60	25	-	-	-	15	43
3.	Leg. für Stereotyp-							
	platten	82	14,8	-	100	22.00	3,2	-
4.	Engl. Letternmetall							
	I.						9,1	-
	II.	55,0	22,7	_	-	_	22,1	-
5.	Sehr harte und ge-							
	schmeidige Legierung	2 - 4	-	2 - 4	10	89 - 93	9 - 6	-
6.	Legierung nach Krupp	59,6	17,9	4,7	1,1	-	12,0	4,7

Britanniametall, meist zu Geräten für den Haushalt, wie Löffel, Trinkgeschirre usf., verwendet, besteht hauptsächlich aus Zinn und Antimon, enthält aber manchmal auch andere Metalle (Kupfer, Zink, Wismut). Die Analysen einiger derartiger Metallmischungen seien folgend aufgeführt:

	Britanni	Britanniametall		Ashbury- metall	Métal argentin
Zinn	85,7	81,9	89,3	77,8	85,0
Antimon	10,4	16,2	7,1	19,4	15,0
Kupfer	1,0	-	1,8	-	
Zink	2,9	1,9	-	2,8	- 1
Wismut	-	1	1,8	-	-

Weißmetalle, ebenfalls Legierungen von Zinn und Antimon (mit Blei, Kupfer, Zink), werden vorzüglich zu Achsenlagern verwendet. Die Zusammensetzung einiger Sorten Weißmetall ist aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kupfer	7	8	_	5	_	1,5
Zinn	82	80	-	85	20	45,5
Blei	-	-	84	-	60	40,0
Antimon	11	12	16	10	20	13,0
	Gutes	Metall				

Schwarzes Antimonpulver benützt man als Antimonoder Eisenschwarz zum Bronzieren von Gegenständen aus Gips. Von den Verbindungen des Antimons werden verwendet:

Das Schwefelantimon (Antimonium crudum), wie es aus dem Spießglanzerz durch Ausseigern gewonnen wird, als Anstrichfarbe, in der Feuerwerkerei zur Herstellung von Weißfeuer, in der Keramik zu Glasuren und zur Fabrikation der schwedischen Zündhölzer; das künstlich dargestellte Sulfid zum Vulkanisieren von Kautschuk und als Medikament; Antimonglas ($\mathrm{Sb_2S_3} + \mathrm{Sb_2O_3}$) zu Glasflüssen und zum Reinigen des Antimonmetalls; der Antimonzinnober ($2\,\mathrm{Sb_2S_3} + \mathrm{Sb_2O_3}$) als Öl- und Wasser-

farbe; desgleichen auch das Bleisalz der Antimonsäure (Neapelgelb) und das natürlich vorkommende Oxyd. Erwähnt seien noch das Chlorid zum Ätzen und der Brechweinstein $[\mathrm{C_4H_4O_6K(SbO)}]$ als Medikament. Messinggegenstände können mit prachtvollen Lüsterfarben überzogen werden, wenn man sie in eine heiße Lösung von Brechweinstein, Weinstein in Wasser, dem etwas Salzsäure und Antimonpulver zugesetzt ist, taucht.

Statistisches: Die Produktion an Antimonmetall be-

trug 1900 in Tonnen zu 1000 kg in:

Deutschlan	d					3338,
Vereinigte	S	aa	ter	1.		1750,
Frankreich						1573,
Italien						1174,
Ungarn .						838,
Japan						349,
Österreich						153.

Antimonerz wurde im Jahre 1900 produziert in Tonnen zu 1000 kg von:

	- 7	
Frankreich		7936,
Italien		7609,
Ungarn		2373,
Mexiko		2313,
Vereinigte Staaten		
Neu-Süd-Wales .		
Österreich		201,
Japan		81,
Portugal		38,
Spanien		30.

1000 kg metallisches Antimon (Regulus) kosten zurzeit 580 M.

Wismut.

Geschichte: Der Name "Markasit", mit welchem das Wismut häufig bezeichnet wurde, findet sich schon bei Albertus Magnus im 13. Jahrhundert, und man hat daraus geschlossen, daß dieses Metall schon damals bekannt gewesen sei, was aber nicht der Fall ist; denn der Name Markasit hatte zu jener Zeit und noch viel später eine sehr unbestimmte Bedeutung und wurde jedem metallglänzenden, erzführenden Mineral, namentlich aber den heute als Kiesen bezeichneten Erzen beigelegt. Als Metall wird das Wismut zuerst von Basilius Valentinus (1450) im "Letzten Testament" erwähnt. Paracelsus zählte dasselbe zu den Halbmetallen, Agricola dagegen bezeichnete es als wahres Metall; doch wurde es noch lange Zeit mit Antimon (Libavius 1595) und Zink (Lemery 1675) verwechselt. Erst Pott lernte 1739 die Eigentümlichkeit des Wismuts näher kennen, dessen Reaktionen dann von Bergmann (1784) eingehender studiert wurden.

Obwohl schon lange bekannt, wird das Wismut doch erst seit Anfang des 19. Jahrhunderts hüttenmännisch gewonnen.

Produktion und Preis: Der Hauptwismutproduzent des Kontinents ist Deutschland, dasselbe produzierte:

1876			36,7	Tonnen,
1880			45,7	"
1890				22
1900				

Australien lieferte:

1896				41	Tonnen,
1900					

148 Wismut.

Das meiste Wismut liefern die sächsischen Blaufarbenwerke Oberschlema und Pfannenstiel, in deren Besitz sich die großen Schneeberger Fundstätten befinden. Hauptproduzent für australische und bolivianische Erze ist die Firma Johnson, Matthey & Co., London.

Früher hatte Wismut ungefähr den Wert des Zinns, bis im Jahre 1858, das einen größeren Verbrauch des Metalls brachte, der Preis desselben plötzlich auf das 4-5 fache gestiegen ist. Es kostete 1 kg Wismut:

1858			М. 3.20,
1859			,, 20.—,
1868			,, 31.81,
1870			,, 23.18,
1880			,, 14.30,
1890			,, 16.06,
			,, 10.56,
1902			,, 17.—.

Erze: Das Wismut findet sich in der Natur hauptsächlich gediegen, oft von hoher Reinheit im Granit, Gneis, Glimmerschiefer und Übergangsgestein, stets in Begleitung von Nickel-, Kobalt-, Silber- und anderen Erzen, besonders im sächsischen Erzgebirge (Schneeberg, Zinnwald), in Böhmen (Joachimsthal), am Harz, in Hessen, im Schwarzwald, in Kärnten, England, Schweden, Amerika (Peru, Chile) und Australien.

Von den eigentlichen Wismuterzen kommen für die technische Gewinnung des Metalls nur in Betracht: der Wismutglanz Bi₂S₃, auch Bismutin genannt, hauptsächlich in Gemeinschaft mit gediegenem Wismut, neben obigen Fundorten vor allem in Bolivia, und der Wismutocker Bi₂O₃.

Der Vollständigkeit halber seien noch einige seltenere und für die Gewinnung des Metalls nicht in Betracht kommende Erze aufgeführt: Tellurwismut (Tetradymit) Bi₂Te₃; Selen wismutglanz Bi₂Se₃; Kupferwismutglanz Cu₂Bi₂S₄; Bleibismutit Pb₂Bi₂S₅; Wismutkupferblende (Wittichenit) Cu₆Bi₂S₆; Bismutit 3 (BiO)₂CO₃ + 2 Bi(OH)₃ · 3 H₂O; Kieselwismut Bi₄ (SiO₄)₃ und Pucherit BiVO₄.

Wismut findet sich häufig in geringen Mengen in Fahlerzen; Blei-, Kupfer-, Nickel- und Kobalterze sind, wie oben bereits gesagt, meist wismuthaltig; es sammelt sich das Wismut bei deren Verhüttung in einigen Produkten wie Bleiglätte, Bleistein, Kobalt und anderen Speisen an, die dann für die technische Gewinnung des Wismuts von Bedeutung sind (siehe auch die betreffen-

den Metalle).

Gewinnung: Früher hat man das Wismut aus den Erzen, die es gediegen enthielten, einzig und allein durch einen Seigerprozeß gewonnen. Ein dazu verwendeter Seigerofen ist in Fig. 9, S. 150 abgebildet. Dieses unvorteilhafte Verfahren ist indes mehr und mehr durch Schmelzprozesse verdrängt worden. Auf den sächsischen Blaufarbenwerken röstet man jetzt die Arsenverbindungen des Kobalts und Nickels enthaltenden Wismuterze in Flammöfen. Dabei werden Schwefel und ein Teil des Arsens durch Oxydation entfernt. Das Röstgut schmilzt man hierauf in den zur Smaltebereitung dienenden Glashäfen unter Zusatz von Kohle, Eisen und Verschlackungsmittel (Soda, Quarz, Flußspat, Schlacken früherer Operationen) nieder. Die Kohle dient als Reduktionsmittel, das Eisen zur Aufnahme vorhandenen Schwefels. Wismut wird metallisch abgeschieden, Kobalt, Nickel und Eisen bilden mit Arsen eine sich über dem Wismut ansammelnde Speise; das taube Gestein geht in die Schlacke. Die geschmolzene Masse wird sodann in gußeiserne Kessel

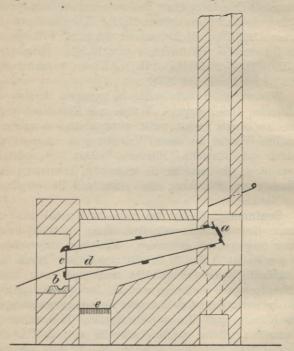


Fig. 9. Wismut-Seigerofen.

a=Beschickungsöffnung, b=Abflußöffnung, c=beweglicher Deckel, d=Rost, auf welchem das Erz ruht, e=Feuerungsrost.

abgelassen und das wegen seiner niedrigen Schmelztemperatur länger flüssig bleibende Rohwismut unten abgestochen. Liegen schwefelwismuthaltige Erze (bolivianische Erze) zur Verhüttung vor, so führt man das Schwefelwismut zunächst durch Rösten in Flammöfen unter fleißigem Umrühren in Oxyd über, das man dann auf der schwach geneigten Herdsohle eines Flammofens mit Kohle, Kalk, Soda und Flußspat reduzierend niederschmilzt. Man gewinnt dabei neben den Schlacken ein Rohwismut (Wismut, Blei, Kupfer, Antimon usw.) und einen wismuthaltigen Kupferstein (bis 8% Wismut), welch letztere beiden Produkte in Eisenformen abgelassen werden, in denen die Sonderung nach ihrem spezifischen Gewicht eintritt. Der Stein kehrt in den Prozeß zurück; die letzten Anteile an Wismut lassen sich aus demselben nur auf nassem Wege gewinnen.

Die Niederschlagsarbeit mittels Eisens, die zwar in kürzerer Zeit ein kupferärmeres Wismut und einen wismutärmeren Kupferstein liefert, hat man wieder verlassen, da der Herd durch das leichtflüssige Eisensulfid zu rasch zerstört wird.

Oxydische Erze werden in Tiegeln oder Flammöfen reduzierend verschmolzen.

Die beim Abtreiben wismuthaltigen Bleies erhaltene wismuthaltige Glätte, die sog. grüne Glätte, mit 5 bis 20% Wismut wird gewöhnlich auf nassem Wege verarbeitet. Die fein gemahlene Glätte wird in Steinguttöpfen unter öfterem Umrühren und schwachem Erwärmen mehrere Stunden mit roher, verdünnter Salzsäure behandelt. Das gesamte Wismutoxyd und ein Teil des Bleioxyds gehen in Lösung, während der größte Teil des Bleies als Chlorblei und anwesendes Silber als Chlorsilber im Rückstand verbleiben. Wenn die Lösung sich gesetzt hat, füllt man die klare Lauge in große Holzbottiche um und scheidet durch Verdünnen mit Wasser

alles Wismut als basisches Chlorid ab. Um es vollständig von anhaftendem Bleichlorid zu trennen, löst man es in Salzsäure und wiederholt das Ausfällen mit Wasser. Nach dem Trocknen verschmilzt man das basische Salz mit Holzkohle, unter Zusatz von Kalk und Soda in eisernen Tiegeln im Windofen auf Metall. Die blei- und silberreichen Rückstände werden auf Werkblei verarbeitet (siehe auch Blei, Bd. II).

Wismuthaltige Zinnerze werden in ähnlicher Weise auf Wismut verarbeitet (siehe auch Zinn).

Raffination des Rohwismuts: Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Rohwismut enthält noch Schwefel, Antimon, Arsen, Blei, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, auch Silber und Gold und muß daher raffiniert werden. Zu diesem Zwecke schmilzt man es auf der schwach geneigten Eisensohle eines Seigerofens mit schwachem Holzkohlenfeuer ein; reines Wismut fließt in eiserne Formen ab, die fremden Metalle bleiben als Gekrätz auf dem Herd zurück. Das Arsen wird beim Ausschmelzen bis auf geringe Spuren, welche mit dem Wismut legiert bleiben, verflüchtigt. Soll das Wismut für medizinische Zwecke auch von diesen letzten Anteilen an Arsen befreit werden, so schmilzt man es mit Salpeter, der das Arsen oxydiert, zusammen. Antimon läßt sich durch Polen mit grünem Holze oder durch Schmelzen mit Soda und Schwefel entfernen.

Die weit teuereren nassen Raffinationsverfahren sind nur zur Gewinnung von chemisch reinem Wismut (für die Pharmazie) in Gebrauch und werden in der Technik nicht geübt.

Seit einigen Jahren wird ein Teil des Wismuts durch Elektrolyse in wässeriger Lösung gereinigt.

Eigenschaften und Verwendung: Das Wismut, von rötlichweißer Farbe, großblätterigem Gefüge, zeigt starken Metallglanz und ziemlich große Sprödigkeit (es kann gepulvert werden). Bei vorsichtigem Hämmern ist das reine Metall indes etwas dehnbar. Sein spezifisches Gewicht liegt zwischen 9,74 und 9,93, sein Schmelzpunkt bei 260°. Geschmolzenes Wismut dehnt sich beim Erstarren stark aus. Es siedet zwischen 1090 und 14500. Bei höherer Temperatur verdampft es und läßt sich unter Luftabschluß oder im Wasserstoffstrom destillieren. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Metall nicht an der Luft, beim Schmelzen sowie unter Wasser läuft es infolge von Oxyd- bzw. Karbonatbildung bunt an. Bei Weißglühhitze verbrennt es mit bläulicher Flamme zu gelbem Oxyd. Wismut ist löslich in heißer, konzentrierter Salz- und Schwefelsäure, sowie in Königswasser und Salpetersäure in der Kälte. Aus seinen Lösungen ist es durch Blei, Kupfer, Eisen und Zink fällbar.

Der Wismutgehalt des Handelswismuts schwankt zwischen 99,3 und 99,7%; Verunreinigungen sind: Schwefel, Arsen, Kupfer, Blei, Silber und Eisen.

Im Handel besonders bevorzugt ist das von den sächsischen Blaufarbenwerken hergestellte Wismut, Marke "Saxonia", dessen Zusammensetzung nachstehend gegeben sei:

Wismut .			99,646 %,
Kupfer .			0,062 %,
Blei			0,050 %,
Arsen			
Antimon.			Spur,
Eisen			0,007 %,
Schwefel			0,043 %,
Tellur			-
Silber			0,131 %.

Wegen seines niedrigen Schmelzpunktes wird das Metall vielfach zur Herstellung leichtflüssiger Legierungen für Sicherheitsverschlüsse bei Dampfkesseln, zu Schnellloten, Klischees für Holzschnitte usf. verwendet. Derartige Metallkompositionen sind:

Newtons Metall: 8 Teile Wismut, 5 Teile Blei, 3 Teile Zinn (Sm. P. 94,5 °).

Roses Metall: 2 Teile Wismut, 1 Teil Blei, 1 Teil Zinn (Sm. P. 93,75°).

Metall nach Lichtenberg: 5 Teile Wismut, 3 Teile Blei, 2 Teile Zinn (Sm. P. 91,6%).

Woodsches Metall: 4 Teile Wismut, 2 Teile Blei, 1 Teil Zinn, 1 Teil Kadmium (Sm. P. 60,5%).

Durch einen Zusatz von Quecksilber wird der Schmelzpunkt einer derartigen Metallmischung noch wesentlich herabgedrückt; solche Legierungen dienen dann zum Abklatschen oder Klischieren von Holzschnitten, Druckformen und Stereotypplatten; sie eignen sich für diesen Zweck nichtnur wegen ihrer leichten Schmelzbarkeit, sondern auch deswegen, weil sie sich beim Erstarren stark ausdehnen und daher die feinsten Vertiefungen scharf ausfüllen.

Große Verwendung finden auch einige Salze des Wismuts, so das basische Nitrat (Bismutum subnitricum, Magisterium bismuti) als geschätztes Heilmittel und zur Darstellung von Schminke (Blanc de Fard), das Oxyd zur Gewinnung von Porzellanlüsterfarben und als Zusatz zu optischen Gläsern.

Germanium.

Germanium wurde 1887 von Clemens Winkler in einem zwei Jahre vorher neu aufgefundenen Silbererz, dem Argyrodit (GeS₂·3 Ag₂S) der Himmelsfürst-Fundgrube bei Frei-

Zinn. 155

berg entdeckt. Außer in diesem Mineral findet es sich in sehr geringer Menge im Euxenit neben Titan und Zirkon, im

Samarskit und im Frankeit.

Zu seiner Darstellung werden die germaniumhaltigen Erze mit Soda und Schwefel geschmolzen, die erkaltete Schmelze mit heißem Wasser ausgezogen, und nach dem Zersetzen der wässerigen Lösung mit wenig Schwefelsäure in dem mit Salzsäure schwach angesäuerten Filtrat das Germanium als Sulfid durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Das Sulfid wird nach dem Auswaschen durch Rösten in das Oxyd übergeführt, das man mit Holzkohle oder im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert.

Germanium ist ein stark glänzendes, sehr sprödes Metall von grauweißer Farbe. Es besitzt das spezifische Gewicht 5,49, schmilzt gegen 900° und verdampft erst bei sehr hoher Temperatur. Es ist ohne jede technische Verwendung. 1 g

kostet 150 M.

Zinn.

Geschichte: Das Zinn ist schon sehr lange bekannt. Wahrscheinlich ist "Zinn" gleichbedeutend mit dem alttestamentlichen "bedil", das ins Lateinische mit "stannum" übersetzt wird. Plinius, bei welchem sich auch letzteres Wort findet, verstand aber darunter entschieden nicht Zinn, sondern irgend eine bleihaltige Metallmischung (Werkblei). Geber (8. Jahrh.) kannte das Zinn gut; er erwähnt bereits Legierungen desselben und das sog. "Zinngeschrei", jenes eigentümliche Geräusch, das beim Biegen einer Zinnstange vernehmbar ist.

Schon 2000 v. Chr. fand das Zinn bei den Chinesen die mannigfachste Verwendung. Die Phönizier (1000 v. Chr.) holten es auf dem Seewege von den "Kassiteriden", den Zinninseln, dem heutigen Cornwall. Plinius erwähnt Spanien und Portugal als Fundorte für Zinnerze. Am Anfang des Mittelalters blühte die Zinnindustrie be-

156 Zinn.

sonders in England und bald nach der Erschließung reicher Gruben in Sachsen und Böhmen auch in diesen Ländern. Heute ist die heimische Industrie durch den stetig zunehmenden Import aus Ostasien bereits überholt worden. In den letzten Jahren erlangten auch Chile, Peru, Bolivia und Australien als zinnproduzierende Länder eine gewisse Bedeutung.

Erze: Für die Gewinnung des Zinns kommt nur der Zinnstein (Cassiterit) SnO, mit 76,8% Zinn in Betracht. Er findet sich als Bergzinn in kristallinischen Gesteinen (Granit, Porphyr) in Form von Gängen, Lagern, Stöcken, meist von Arsenkiesen, Pyriten, Zinkblenden, Molybdänglanz, Wolframit und anderen Erzen begleitet, und so stark verunreinigt. Bedeutend reiner, auf sekundärer Lagerstätte in den sog. Zinnseifen (Waschzinn) findet er sich häufig vergesellschaftet mit anderen spezifisch schwereren Mineralien, wie Wolframit, Titaneisen, Columbit, Spinell, Granat usf.; führt auch bisweilen Gold. Als Hauptfundorte für Bergzinn sind zu nennen das sächsisch-böhmische Erzgebirge, Cornwall und Devonshire. Von den Zinnseifen ist von größerer Bedeutung das Vorkommen als Zinnsand (Barilla) auf den malaiischen Halbinseln Malappa und Singapore, den ostindischen Inseln Sumatra, Bangka und Billiton, in Neu-Südwales und Queensland (Australien).

Erwähnt sei noch das Vorkommen des Zinns als Zinnkies $\text{Cu}_4\text{SnS}_4 + (\text{FeZn})_2\text{SnS}_4$ mit 24 - 31% Zinn und 24 - 30% Kupfer, besonders in Cornwall und Peru.

Gediegenes Zinn ist in Körnern mit Gold in Sibirien und Guayana und im Wismutspat von Mexiko, sowie in einigen Meteoriten in geringen Mengen gefunden worden. Gewinnung: Die Gewinnung des Zinns aus seinen Erzen geschieht nur auf trockenem Wege; sie beruht auf einem reduzierenden Schmelzen, wobei erdige Bestandteile und oxydische Verunreinigungen verschlackt werden. Dieser an und für sich einfache Prozeß wird jedoch durch folgende Umstände wesentlich erschwert: Das Zinnoxyd verlangt zu seiner Reduktion eine sehr hohe Temperatur, wodurch auch die Reduktion fremder Oxyde zu Metallen bedingt ist, welch letztere sich dann mit dem Zinn legieren, dieses verunreinigen und unbrauchbar machen. Andererseits ist das metallische Zinn selbst wiederum bei jenen hohen Temperaturen sehr leicht oxydierbar und geht endlich auch infolge seiner sauren wie basischen Natur gern in die Schlacke.

Ehe man zur eigentlichen Verhüttung schreitet, werden die Erze Aufbereitungsarbeiten unterworfen, die sowohl den Zweck haben, fremde, schädliche Metalle und die Gangart zu entfernen, als auch eine Anreicherung des Zinns in den oft zinnarmen Erzen zu erzielen. So enthält manches Bergzinn vor der Aufbereitung oft nur 2% (sächsische Erze sogar nur 0,5%) und nach derselben bis 66% Metall.

Das unter Umständen mit Braunkohlen auf sog. Zwitterherden mürbe gebrannte Erz wird gepocht und gewaschen. So mechanisch aufbereitet, unterwirft man dasselbe in Flammöfen verschiedener Konstruktion (Öfen mit feststehendem Herd, mit rotierendem Herd usw.) einer Röstung, um Arsen, Antimon und Schwefel zum größten Teil zu verflüchtigen. Enthält das Erz Arsenkies, so macht man noch einen Zuschlag von Kohle, um gebildete arsen- bzw. antimonsaure Salze des Eisens zu zerlegen. Die Röstung ist beendet, wenn keine weißen Dämpfe von arseniger Säure mehr in die an die Öfen sich an-

158 Zinn.

schließenden Kondensationskammern entweichen. Nach einer zweiten Waschung (Entfernung von Sulfaten usw.) werden Kupfer (Eisen) und Wismut durch Behandeln mit roher Salzsäure in Holzbottichen und abermaliges Verwaschen und Schlämmen entfernt. Waren die Erze stark kupferhaltig, so werden die beim Verwaschen erhaltenen Laugen auf Zementkupfer verarbeitet. Zur Beseitigung des Wolframs, welches das Zinn brüchig machen würde, werden die Erze noch mit kohlensaurem Alkali oder Glaubersalz im Flammofen verschmolzen und das entstandene Natriumwolframat ausgelaugt.

Der so gewonnene "Erzschlich" mit etwa 60% Zinn wird nun in Schacht-(Spur-) oder Flammöfen auf Metall reduzierend-solvierend verschmolzen. Schachtöfen sind meist in England und Australien gebräuchlich, und es ist die Arbeitsweise bei einem derartigen Ofen ungefähr folgende:

1600—1800 kg Zinnschlich werden mit 25—50% Schlacken früherer Operationen, 6—7% Zinngekrätz und 5½—6 cbm Holzkohlen für je 100 kg erschmolzenes Zinn unter Anwendung von Gebläseluft im Spurofen (siehe Fig. 10, S. 159) zusammengeschmolzen. Das Zinn sammelt sich mit der Schlacke im Vorherd an und fließt von da in den Stechherd, während die Schlacke seitlich in einen Wassersumpf geleitet wird. Dortselbst wird sie abgelöscht und von neuem auf Zinn verschmolzen, welch letzteres sich durch größere Reinheit auszeichnet (sog. Schlackenzinn). Die Schachtöfen liefern im allgemeinen ein reineres Produkt; doch ist der Betrieb von ziemlichen Verlusten an Zinn, das verschlackt wird, begleitet. Obige Mengenverhältnisse liefern an einem Arbeitstage etwa 750 kg Metall.

Häufiger angewendet wird der Flammofenbetrieb (Sachsen, Böhmen und Indien). Derselbe gestattet eine größere Produktion und ein höheres Ausbringen. Letzteres hat darin seinen Grund, daß weniger Zinn durch

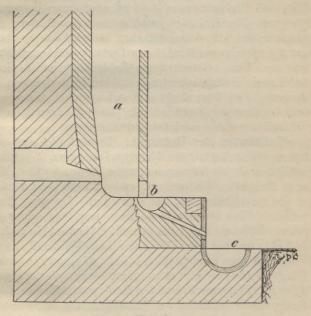


Fig. 10.
Zinnschachtofen.
a=Schacht, b=Vortiegel, c=Stechherd.

das Gebläse oxydiert wird und die höhere Temperatur im Ofen ein vollständigeres Absetzen der der Schlacke beigemengten Zinnteile zuläßt. Dieser Betrieb gibt aber beim Verschmelzen unreiner Erze ein weniger reines 160 Zinn.

Metall, da hier eine Entfernung flüchtiger Bestandteile durch Gebläseluft nicht stattfindet. Die Arbeitsweise ist hier etwa folgende: 1000 kg Zinnschlich (66%) werden mit 250 kg Steinkohle (Anthrazitklein) und etwas Kalk und Flußspat etwa 6—8 Stunden unter langsamer Steigerung der Hitze bei geschlossenen Arbeitstüren eingeschmolzen. Ist dies geschehen, so wird das Schmelzgut tüchtig durchgerührt, hierauf wieder stärker gefeuert und nach dem Aufstreuen von Kohlenklein und Absitzen der Massen die Schlacke durch das sog. Schlackenloch abgezogen. Das Zinn sticht man schließlich in einen seitlich angebrachten Stechherd ab. Auch die hier fallenden Schlacken werden nochmals verschmolzen.

Raffination des Rohzinns: Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Rohzinn (Steinzinn, Werkzinn) enthält noch als Verunreinigungen Arsen, Kupfer, Wismut, Molybdän, Wolfram usf. und muß raffiniert werden.

In Deutschlaud geschieht dies durch das sog. "Pauschen". Das geschmolzene Zinn tropft aus einer gewissen Höhe auf eine geneigte, mit glühenden Holzkohlen bedeckte und mit Lehm überzogene Eisenplatte (Pauschherd). Reines Zinn fließt dabei ab, während die strengflüssigen Metalle mit etwas Zinn legiert als "Seigerdörner"(Zinnpausche) auf dem Herde zurückbleiben. Diese Seigerdörner schließen noch flüssiges Zinn ein, von welchem sie durch Klopfen mit einem Hammer befreit werden. Die eigentlichen Rückstände gehen in den Erzschmelzprozeß. Das Pauschen wird so oft wiederholt, bis das Metall die gewünschte Reinheit erlangt hat. Das schließlich resultierende reine, flüssige Zinn läßt man so weit erkalten, bis seine Oberfläche blank erscheint, um es vor späterem Rotbruch zu schützen, und gießt es dann in Stangen oder Blöcke.

In England raffiniert man in der Weise, daß man das rohe Zinn zunächst in einem Flammofen seigert und hierauf das Seigerzinn im Läuterkessel unter beständigem Erhitzen mit grünen Holzstangen polt. Die Verunreinigungen gehen dabei als "Poldreck" an die Oberfläche oder sinken zu Boden. Durch Abschöpfen gewinnt man das reine Zinn, das dann ebenfalls in Formen (Blöcke) gegossen wird. Der Poldreck, auch Krätze genannt, wandert in die Erzschmelzöfen.

Ein im Handel vorkommendes Körnerzinn erhält man dadurch, daß man Blockzinn bis zum beginnenden Brüchigwerden erhitzt und von hohen Türmen auf Steinplatten fallen läßt.

Das nach dem deutschen oder englischen Verfahren gewonnene Zinn enthält 98,6—99,9% Metall und es ist beim Blockzinn das reinste stets in der obersten Schicht zu finden.

Nachstehend seien fünf Analysen von Handelszinn aufgeführt:

	Sächsisch. Stangen- zinn	Schlag- genwalder Feinzinn	Bangka- Zinn	Englisch I.	nes Zinn
Zinn Eisen Blei Kupfer . Arsen	99,93 0,06 — Spur	99,59 Spur — 0,406 Spur	99,96 0,019 0,014 0,006	99,97 Spur — 0,24 —	98,64 Spur 0,20 1,16

Erwähnt sei noch die Zinngewinnung aus Weißblechabfällen (mit 4—8% of Zinn), die sich namentlich in Deutschland (Essen) zu einer nicht unbedeutenden Industrie ent-

162 Zinn.

wickelt hat. Die Weißblechschnitzel werden in eisernen Körben als Anoden in saurem oder alkalischem Bade der Elektrolyse unterworfen. Das Zinn geht dabei zunächst in Lösung und wird als Schwamm an der Kathode abgeschieden; oder man schlägt es als abhebbaren Überzug auf Kupferplatten, die als negative Elektrode dienen, nieder.

Eigenschaften und Verwendung: Das Zinn ist ein fast silberweißes, stark glänzendes, wenig festes Metall. Es nimmt leicht kristallinisches Gefüge an, knirscht dann beim Biegen (Zinngeschrei) und zeigt beim Anätzen einer glatten Fläche mit chlorhaltiger Salzsäure oder Zinnchlorid eisblumenähnliche Figuren (Moiré métallique, moiriertes Zinn). Eigentümlich ist der Geruch, der sich bemerkbar macht, wenn man Zinn zwischen den Fingern reibt oder überhaupt mit tierischen Teilen in Berührung bringt. Sein spezifisches Gewicht schwankt zwischen 7,2 und 7,3. Es schmilzt bei 2300 und siedet gegen 1700°. Bei niederer Temperatur bildet es eine sog. graue Modifikation. Zinn ist ziemlich weich; es ist weicher als Gold, aber härter als Blei. Vom Fingernagel wird es noch geritzt, läßt sich aber nur schwer feilen, da es die Feile verschmiert. Da es sehr geschmeidig ist, kann es zu dünnen Folien (Stanniol) ausgewalzt und bei 100° zu dünnem Draht von geringer Festigkeit ausgezogen werden. Bei 200 o wird es so spröde, daß es sich pulvern läßt. Zinn ist leicht gießbar. Gegen Luft und Feuchtigkeit, ebenso gegen schwach alkalische und saure Flüssigkeiten ist es sehr widerstandsfähig. Schmilzt man es dagegen an der Luft, so überzieht es sich mit einer grauen Haut (Zinngekrätz), die aus Zinn, Zinnoxyd besteht und nach und nach in gelblichweißes Oxyd, "Zinnasche", übergeht. Bei höherer Temperatur verbrennt das Zinn unter Aussendung eines weißen Lichtes zu Oxyd $(\mathrm{SnO_2})$. Durch Königswasser, heiße konzentrierte Salzsäure und konzentrierte Schwefelsäure wird es leicht gelöst, ebenso beim Kochen mit Alkalien. Die gewöhnlichen Verunreinigungen des Handelszinns sind Arsen, Antimon, Blei, Kupfer, Wismut und Eisen; sie beeinflussen neben Glanz und Farbe vor allem die Festigkeit. Eisen macht das Metall hart und spröde, Blei und Kupfer erhöhen seine Festigkeit. Wismut, Arsen, Antimon wirken ungünstig auf seine Geschmeidigkeit, wie Arsen, Antimon und Eisen Farbe und Glanz nachteilig beeinflussen.

Auf Grund seiner verschiedenen guten Eigenschaften findet das Metall die mannigfachste Verwendung; so zu Geschirren für den Haushalt, zur Herstellung der verschiedentlichsten Apparate für die chemische Industrie, wie Kühlapparate, Destillierhelme usw. Zur Herstellung von Zinngußwaren wird es mit Blei legiert, welches Härte und Gießbarkeit des Metalls erhöht, aber seine Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse verringert; es dürfen daher in Deutschland Zinn-Bleilegierungen zur Lötung und Verzinnung oder Herstellung von Gegenständen, die mit Speisen und Getränken in Berührung kommen, wegen der Gesundheitsgefährlichkeit des Bleis nicht mehr als 10% von letzterem enthalten.

In Form von Folie dient es zum Belegen von Spiegeln, zum Ausfüttern von Büchsen, Kisten, zum Einwickeln usw. Um Gegenstände gegen Atmosphärilien widerstandsfähiger zu machen, verzinnt man dieselben (verzinntes Kupfer und Eisen [Weißblech]). Von seinen Legierungen seien genannt:

1. Die Bronzen; in der Hauptsache Legierungen von Kupfer und Zinn (siehe Kupfer, Bd. II, S. 79).

- 2. Britanniametall (siehe Antimon, S. 144).
- 3. Schnelllote: Legierungen von Blei und Zinn. Eine Legierung, bestehend aus 50% Blei und 50% Zinn, schmilzt bei 200%.
- 4. Weißmetalle: Legierungen von Zinn, Antimon, Kupfer usf. (siehe Antimon, S. 145).
- 5. Unechtes Blattsilber: Dasselbe besteht aus elf Teilen Zinn und einem Teil Zink.
 - 6. Klischiermetall (siehe Kadmium, S. 63).

Von den Verbindungen des Zinns werden benützt: das Präpariersalz (Na $_2$ SnO $_3$ + 3H $_2$ O) und das Pinksalz (SnCl $_4$ + 2NH $_4$ Cl) als Beizmittel in der Färberei, das Sulfid als Mussivgold zum Bronzieren, das Oxyd zur Herstellung von Glasuren usf.

Produktion und Preis: Die Produktion an metallischem Zinn im Jahre 1901 in den einzelnen Ländern ist aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

Malakka 50724	mt.
Bangka 15218	77
Bolivia 8941	
Billiton 4457	
England 2647	
Australien 3398	"
Deutschland 1463	"
Böhmen 48	
Welt 88516	mt

Die Preise des Zinns sind großen Schwankungen unterworfen.

1902 kosteten 1000 kg

englisches Zinn . . . M. 2437.—, deutsches Zinn (Sachsen) . . 2339.—, Malakka-Zinn (in London) , . 2428.—

Register.

Anatas 83.

Andesin 36, 39.

Abraumsalze, Staßfurter 39, 41. Alaun 64, 75. Alaunerde 64. Alaunschiefer 66. Alaunstein 66. Albit 36. Alcool 136. Alkohol 136. Allgemeines 9. Allonge 54. Alpaka 116. Alumen 64. Aluminat 65. Aluminium 64. Eigenschaften 73. Geschichte 64. Gewinnung 66. Statistisches 76. Verwendung 73. Vorkommen 65. Aluminiumacetat 75. - bronze 75. - legierungen 69. - messing 75. - ofen 70. - oxyd 65, 79, - sulfat 75. Aluminothermie 77. Aluminothermisches Verfahren 77. Amalgam 38. Amalgamationsverfahren 15. Amblygonit 33. Ampere 16.

- stunde 16.

Abfälle 26.

Anhydrit 44. Anode 16. Antimon 136. Eigenschaften 143. Erze 137. Geschichtliches 136. Gewinnung 138. Statistisches 146. Verwendung 143. Antimonblende 137. blüte 137. - chlorid 146. - erzproduktion 146. - gediegen 138. - glanz 137. - glanzseigerofen 139. - glas 145. Antimonid 10. Antimonit 137. Antimonium 136. - crudum 137, 139. Antimonnickel 104, 137. - nickelglanz 137. - ocker 137. - oxyd 146. pulver 145. Antimonsäure 143. Antimonsaures Antimonoxyd 143. Antimonschwarz 145. silber 137. - stern 142. - zinnober 145. Apatit 44. Aquamarin 40. Aragonit 44.

Arsen 130. Eigenschaften 133. Geschichtliches 130. Gewinnung 131. Preis 136. Produktion 136. Verwendung 133. Vorkommen 131. Arsen, gediegen 131. rotes 135. Arsenglas 132. - glyzerin 134. Arsenid 10. Arsenige Säure 132. Darstellung 132. Eigenschaften 133. Preis 136. Produktion 136. Verwendung 133. Arsenik, weißer 132. Arsenikalkies 131. Arsenikblüte 131. Arsenikkies 131. Arsenikon 130. Arsennickel 104, 131. Arsennickelglanz 104. Arsensäure 134. Arsenspiegel 134. Asbest 41. platinierter 124. Asbolan 99. Ashburymetal 145. Auerlicht 84. Auflösendes Schmelzen 14 Auflöseverfahren 15.

Argentan 115.

Argyrodit 154.

Argent Ruolz 117.

Auge 21. Aurichalcit 49. Auripigment 131. Auslaugen 11.

Barilla 156. Barvtcölestin 47. Barvtkalzit 47. Baryum 46. - amalgam 47. - sulfat 46, 47. - superoxyd 47. Bauxit 66. Bedil 155. Belgische Zinkdestillationsmethode 53, 55. Bergerz 10. - zinn 156. Bervll 39. - erde 39. Beryllium 39. Beschickung 11. Bisilikate 28. Bismutin 148. Bismutit 149. Bismutum subnitricum 154. Bittersalz 40. Blanc de fard 154. Blanc fix 47. Blattsilber, unechtes 164. Blei 78. - antimonglanz 137. bismutit 149. — glanz 10. - natrium 37. Blockzinn 161. Bodenzink 57. Bologneser Leuchtsteine 46. Brauneisenstein 10. Braunit 95. Braunspat 44. - stein 95. steinkönig 95. Brechweinstein 146. Breithauptit 104. Brennen 11. 12. Brewsterit 45, 47. Britanniametall 144, 164. Brommagnesium 41. Bronze 163. Brookit 83.

Cadmia 48. - fornacum 48, 61, Carnallit 39, 41. Carnotit 85. Cäsium 33, 35. Cassiterit 156. Cerit 81. Cerium 81. Cervanit 137. Charge 11. Chilisalpeter 35. Chinasilber 116. Chloanthit 104. Chlorid 10. Chlorierendes Rösten 12, Chlorierendes Schmelzen 14. Chlorkalk 45. - magnesium 41. Chrom 78, 87. Darstellung 88. Eigenschaften 88. Erze 88. Geschichtliches 87. Statistisches 88. Verwendung 88. Chromate 89. Chromeisenstein 88. - glimmer 88. — granat 88. Chromochlorit 88. Chromsalze 89. Chrysoberyll 40. Cobaltum 131. Cölestin 45. Columbit 87. Columbium 86. Cowper-Apparat 26. Crookesit 80. Cupromangan 97. Cuproscheelit 91. Cymophan 40.

Dechenit 85.
Dehnbarkeit 31.
Descloizit 85.
Destillationsprozesse 12
14.
Diaspor 65.
Didym 81.
Dolomit 41, 44.
Druckfestigkeit 31.
Dublieren 132.

Edler Galmei 49. Effekt 17. Eggonit 61. Eigengewicht 30. Eisen 78. - antimonglanz 137. - galvanisiertes 59. — glanz 10. hochofen 22, 23. - im Aluminium 74. - nickel 112. nickelkies 104. - schwarz 145. Eisstein 36. Ekaaluminium 79. Elektromagnetische Erzaufbereitung 11. Elektrometallurgische Hüttenprozesse 12, 15. Elektromotorische Kraft 16. Elektroplate 116. Endprodukt 26, 27. Erbium 81. Erdkobalt 99. Erdmetalle, seltene 81. Erz 9. - schlich 158. Essigsaures Aluminium 75. Euklas 40. Euxenit 81, 87.

Fahlerz 10, 137. Fällungsverfahren 15. Fein 27. Feldspat 39, 65. Ferberit 91. Fergusonit 87. Ferrochrom 88. - mangan 97. - molybdän 90. nickel 112. - titan 78, 83. - vanadin 86. - wolfram 92. Flammofen 19, 23. Fliegenstein 133. 12, Flüchtigkeit 30. Flugstaub 29. - kammern 29. Fluorid 10. Flußspat 44, 45. Formöffnung 22. Frankeit 155.

Franklinit 49.
Frisch 28.
— herd 19.

Gadolinit 40, 81. Gahnit 50. Gallium 79. Galmei, edler 49. - roter 49. - weißer 49. Galvanisiertes Eisen 59. Gangart 10. Gar 27. Garnierit 105. Garstein 108. Gasfang 25. Gattieren 11. Gebläse 26. - flammofen 25. - schachtofen 21. Gebrannter Kalk 45. Gediegen 9. Gefäßofen 25. Gekrätz 57. Gelbes Schwefelarsen 130, Gelbglas 135. Gelöschter Kalk 45. Germanium 154. Gersdorffit 104. Geschmeidigkeit 31. Gestein, taubes 10. Gestell 21. Gicht 11, 21. - gas 25. - schwamm 50. Giftfang 132. - mehl 132. Gips 44. Glanzkobalt 99, 131. Grauspießglanz 136, 137. Greenockit 61. Grüne Glätte 151. Gußnickel 112.

Haarkies 104. Haltiges 10. Hämmerbarkeit 31. Handelsaluminium-Analysen 74.

Handelswismut 153.

— zink-Analysen 59.

— zinn-Analysen 161.

Handscheidung 11.

Harmoton 47. Hartblei 138, 144. Härte 30. Hartmanganerz 47. - zink 57. Haufen 18. Hausmannit 95. Herd 21. - flammofen 23. - ofen 18, 19. Héroultofen 70. Hochofen 21. Hübnerit 91. Hüttenabfälle 27. - fabrikate 27. - kunde 9. - produkte 26. Hüttenprozesse, elektrometallurgische 12, 15. Hüttenprozesse, nasse 12, Hüttenprozesse, trockene Hüttenrauch 29, 131. - werke 9. Hyazinth 83. Hydrargyllit 65.

Indisches Feuer 134. Indium 80. — haltiges Zink 80. Iridium 127.

Jaune brillante 63. Johannit 94.

Kadmium 61.

Eigenschaften 62. Geschichtliches 61. Gewinnung 61. Statistisches 63. Verwendung 62. Vorkommen 61. Kadmiumgelb 63. - sulfat 63. - sulfid 63. Kainit 39. Kaliglimmer 39. Kalium 38. Kalkstein 44. - spat 44. Kalzinieren 12. Kalzium 44.

Kalziumphosphate 45. Kapazität 17. Karbide 45. Kathode 16. Kernmauerwerk 37 Kieselgalmei 49. - wismut 149. - zinkerz 149. Klaviersaiten 83. Klischiermetall 164. Kobalt 78, 98. Darstellung 100. Eigenschaften 101. Erze 99. Geschichte 98. Preis 101. Produktion 101. Verwendung 101. Kobalt, gediegen 99. Kobaltblüte 99. - glanz 99. Kobaltin 99. Kobaltkönig 98. - manganerz 99. - ultramarin 102. - vitriol 99. - violett 102. Kobold 98. Kochsalz 10. Kohlendes Schmelzen 14. Kohlenoxydkalium 39. - nickel 113. Kohlenstoffmetalle 45. Kol 136. Konzentrationsstein 106. Körnerzinn 161. Korubin 79. Korund 65. Kowalty 98. Krätze 161. Kreide 44. Krokoit 88. Kryolith 36, 66. Künstlicher Realgar 135. Kupfer 78. - im Aluminium 74. Kupferantimonglanz 137. - nickel 103, 104. - stein 108. - vitriol 10. - wismutglanz 149.

Labradorit 36. Lanthan 81. Laurit 129. Leche 27. Legieren 32. Leichtmetall 30. Lepidolith 33, 34. Letternmetall 144. Leukophan 40. Leuzit 39. Liebigit 94. Lithium 33. Lupi spuma 90.

Magisterium bismuti 154. Magnalium 44, 75. Magnesia 43. - nigra 95. Magnesit 41. Magnesium 40. Darstellung 41. Eigenschaften 43. Geschichtliches 40. Statistisches 41. Verwendung 43. Vorkommen 41. Magnesiumoxyd 43. Mangan 78, 95. Darstellung 96. Eigenschaften 96. Erze 95. Geschichtliches 95. Statistisches 98. Verwendung 96. Manganbronze 97. Manganes 95. Manganesium 95. Manganit 95. Mangankies 96. Manganokalzit 44. Manganschwamm 97. - spat 95. - stahl 97. - superoxyd 95. - titan 78. Markasit 147. Marmor 44. Meerschaum 41. Melinophan 40. Menaccanit 83. Menachine 82. Mendozakohle 85. Messing 47, 59. - blüte 49. Métal argentin 145. Metall nach Lichtenberg Metallurgie 9.

Metallurgische Öfen 17. Meteoreisen 104. Millerit 104. Milligrammäquivalent 16. Minargent 116. Mißpickel 131. Moiré métallique 162. Moiriertes Zinn 162. Möller 11. Molybdän 78, 89. Eigenschaften 90. Erze 89. Geschichte 89. Gewinnung 90. Preis 90. Molybdaena 89. Molybdänbleispat 89. - glanz 89. - nickel 90. - ocker 89. Monazit 82, 84. Mossinözisches Erz 48. Mottramit 85. Muschelkalk 44.

Mussivgold 164.

Nasse Hüttenprozesse 12, 15. Natrium 35. Darstellung 36. Eigenschaften 38. Geschichte 35. Statistisches 38. Verwendung 38. Vorkommen 35. Natriumaluminat 75. - amalgam 37, 38. - chlorid 35. - cyanid 38. - karbonat 36. - nitrat 35. - sulfat 36. superoxyd 38. - wolframat 93. Natron 35. Neapelgelb 146. Neodym 81. Neter 35. Neusilber 115, 116. Newtons Metall 154. Nickel 78, 103. Eigenschaften 114. Erze 104.

Geschichte 103. Gewinnung 105.

Preis 117. Produktion 117. Verwendung 114. Nickel, gediegen 104. Nickelantimonglanz 104. blüte 104. - bronze 117. Nickelin 104. Nickelkies 104. - legierungen 115. münzen 117. ocker 104. Nickelplattierte Metallwaren 115, 117. Nickelspeise 109. - stahl 115. - stein 105. - tetrakarbonyl 113. vitriol 105. Niederschlagendes Schmelzen 14. Nikker 103. Niob 78, 86. Nitrum 35. Normalmetermaßstab 124.

Ochroiterde 81. Öfen, metallurgische 17. Ofenbruch 48, 50. Ohm 16. Ohmsches Gesetz 16. Olivin 41. Operment 27, 135. Orangit 84. Orthit 81, 84. Orthoklas 36, 65. Osmiridium 127, 129. Osmium 127, 128. - lampe 128. — tetraoxyd 128. Oxyd 10. Oxydierendes Rösten 12, Oxydierendes Schmelzen 14.

Numeit 105.

Packfong 104, 115. Palladium 124. Paterait 89. Pauschen 160. Pauschherd 160. Pechblende 94. Pelopium 86.

Permanentweiß 47. Perowskit 83. Perusilber 116. Pesok 119. Petalit 33. Pferdekraft 17. Phenakit 40. Phosphorit 44. Physikalische Eigenschaften der Metalle 29. Pimelit 105: Pinksalz 164. Plast 119. Plata 118. Plate-pewter 145. Platin 118. Eigenschaften 123. Erze 119. Geschichtliches 118. Gewinnung 119. Preis 119. Produktion 119. Verwendung 123. Platin, gediegen 119. Platina 118. Platinerz 127, 129. Platinierter Asbest 124. Platiniridium 127. - legierungen 124. - metalle 124. - -, Preise der 130. - moor 123. - münzen 124. Platinoid 116. Platinsalze 124. - seifen 119. - schwamm 123. Poldreck 161. Pollux 33. Pompholyx 48. Post 11. Potassium 38. Poussière 55. Präpariersalz 164. Praseodym 81. Präzipitierendes Schmelzen 14. Psilomelan 47, 95. Psittacinit 85. Pucherit 85, 149. Pyrochlor 84, 87, Pyrolusit 95.

Pyrostilbit 137.

Raffiniert 27. Rauhgemäuer 17. Rauschgelb 135. Realgar 27, 131. - künstlicher 135. Reduzierendes Rösten 12, 13. Reduzierendes Schmelzen Regulus antimonii stellatus 148. Rhodium 125. - gold 125. - zink 126. Rinmannsgrün 102. Roh 27. - antimon-Raffination 141. - eisennickel 112. - gemäuer 17. - nickel 111. - platin 120. - speise 109. - stein 106. - wismut-Raffination 152. - zink-Raffination 56. - zinn-Raffination 160. Roscoelit 85. Roses Metall 154. Rösten 11. Röstprozesse 12. Röststadel 18. Rotbleierz 88. Roter Galmei 49. Rotes Arsen 135. Schwefelarsen 130, 135 Rotgiltigerz 10, 137. Rotglas 135. Rotkupfererz 10. - nickelkies 104. spießglanzerz 137. - zinkerz 49. Rubidium 33, 34. - jodid 35. Rubin 65.

Samarium 81. Samarskit 81, 84. Saphir 65. Schachtflammofen 23. Schachtöfen 19.

schwefel 135.

Ruthenium 129.

Rutil 82, 85.

Schamotte 17. Scheelbleispat 91. Scheelit 91. Scheelsches Grün 134. Scheidemünzen 117. Scherbenkobalt 131. Schlacken 27. - trift 23. - zinn 158. Schlämmen 11. Schlesische Destillationsmethode 53. Schlich 10. Schmelzbarkeit 30. Schmelzelektrolyse 15. - prozesse 12, 13. Schnelllote 164. Schorlamit 83. Schriftgießermetall 144. Schrot 134. Schwarzkupfer 27. Schwefelantimon 145. - kies 10. - saurer Kalk 45. Schweinfurter Grün 134. Schweißbarkeit 32. Schwermetall 30. Schwerspat 10, 46. Seifen 10. Seiger 28. dörner 160. - herd 19. Seigern 14. Selenschlamm 80. - wismutglanz 149. Seltene Erdmetalle 81. Senarmontit 137. Serpentin 41, 88. Sesquisilikate 28. Siebsetzen 11. Silber aus Lehm 65. Silberantimonglanz 137. Silikatschlacken 27, 28. Silizium im Aluminium 74. Singulosilikate 28. Skandium 81. Smalte 102. Smaltin 99. Smaragd 40, 88. Smirgel 65. Smithsonit 49. Sodalith 36. Solvierendes Schmelzen 14. Spannung 16. Speckstein 41.

Speisen 27, 105. Speiskobalt 99, 131. Spelter 48. Sperrylith 119. Spezifisches Gewicht 30. Sphalerit 49. Spiauter 48. Spiegeleisen 27, 97. Spießglanzasche 140. Spinell 41. Spinelle 65. Spodumen 33. Sprödglaserz 137. Spur 21, 22. - ofen 21, 22. - tiegel 21, 22. Stadel 18, 19. Stanniol 162. Stannum 155. Staßfurter Abraumsalze 39, 41. Stechherd 23. Stein 27, 105. - salz 35. - zinn 160. Stich 21. Stibium 136. Stiblith 137. Stibnit 137. Stolzit 91. Stromeffekt 17. - stärke 16. Strontianit 45. Strontium 45. Stufferz 10. 12, Sublimationsprozesse 14. Sublimierkessel für arsenige Säure 133. Subsilikate 28. Sulfat 10. Sulfid 10. Sulfurierendes Schmelzen 14.

Sylvin 39, 80.

Talk 41.

Tantal 78, 86.

Tantalit 87.

Taubes Gestein 10.

Täuschendes Erz 98.

Tellurwismut 149.

Terbium 81.

Tetradymit 149.

Sumpfofen 22, 23.

Thallium 80. Thénards Blau 102. Thermit 79. Thorit 82, 84. Thorium 82, 84. Tiegelofen 21, 22. Titan 82. - eisen 83. Titanit 83. Titanoxvd 82. - stahl 83. Tombak 59. Tonerde 65. Tremolith 41. Triphylin 33. Trisilikate 28. Trockene Hüttenprozesse Tungstein 90, 91. - metall 91.

Überosmiumsäure 129.
Ultramarin 76.
Unechtes Blattsilber 164.
Unhaltiges 10.
Uran 79, 94.
Eigenschaften 94.
Erze 94.
Geschichte 94.
Gewinnung 94.
Preis 94.
Verwendung 94.
Uranglimmer 94.
— ocker 94.

oxyd 94.pecherz 85, 94.salze 95.

- vitriol 94.

Valentinit 137.
Vanadin 78, 85.
Vanadinit 85.
Verbranntes Zink 57.
Vernickelung, galv. 117.
Verwaschen 11.
Viola calaminaria 50.
Volborthit 85.
Volt 16.
Vorherd 23.

Wasserstoff 60. Watt 17.

Weißblechabfälle - Entzinnung 161. Weißer Arsenik 132. - Galmei 49. Weißes Silber aus Lehm Weißfeuer 135. Weißkupfer 104. - metalle 145, 164, nickelkies 104. Werkzinn 160. Widerstand 16. Willemit 49. Winderhitzer 26. Windformen 26. Wismut 147. Eigenschaften 152. Erze 148. Geschichte 147. Gewinnung 149. Preis 147. Produktion 147. Verwendung 152. Wismut, gediegen 148. Wismutbronze 117. - glanz 148. - kupferblende 149. - ocker 148. - oxyd 154. - saigerofen 150. Witherit 47. Wittichenit 149. Wolfram 79, 90. Eigenschaften 92. Erze 91. Geschichte 90. Gewinnung 92. Statistisches 93. Verwendung 92. Wolfram, technisches 93. Wolframbleierz 91. - bronze 93. eisenlegierungen 92. Wolframit 90, 91. Wolframocker 91. - salze 93. - stahl 93. Wolfrumb 90. Wolfsschaum 90. Wollastonit 44. Wollschweiß 39. Woodsches Metall 63, 154.

Würfelnickel 111.

Ytterbium 81. Yttererde 81. Yttrium 81. Yttrotantalit 86, 87. Yttrotitanit 83.

Zerreißfestigkeit 31.
Zinc 48.
Zink 47.
Eigenschaften 57.
Erze 49.
Geschichte 47.
Gewinnung 50.
—, elektrolytische 56.
Preis 60.
Produktion 60.
Verwendung 57.
Zink, gediegen 49.
— indiumhaltiges 80.

Zinkblech 59.

Zinkblende 10, 49. - blüte 49. - chlorid 60. - grau 55. Zinkit 49. Zinklegierungen 59. - muffel 54. - rauch 62. - schaum 50. - spat 10, 49. - spinell 50. - staub 55, 60. - vitriol 50, 60. — weiß 60. Zinn 78, 155. Eigenschaften 162. Erze 156. Geschichte 155. Gewinnung 157. Preis 164.

Produktion 164.

Verwendung 162. Zinn, gediegen 156. Zinnasche 162. - gekrätz 162. - geschrei 155, 162. - kies 156. - pausche 160. - sand 156. - schachtofen 159. - schlich 158. - seifen 156. - stein 87, 156. Zirkon 82, 83. - erde 83. - karbid 83. Zugflammofen 25. Zugschachtofen 20. Zuschläge 11. Zustellung 22. Zwischenprodukte 26, 27.

Kleine Chemische Bibliothek aus d. Sammlg. Göschen. Jedes Bändchen in Leinwand gebunden 80 Pfennige.

Geschichte der Chemie von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart. I: Von den ältesten Zeiten bis zur Verbrennungstheorie von Lavoisier. Nr. 264.

II: Von Lavoisier bis zur Gegenwart. Nr. 265.

Allgemeine und physikalische Chemie von Dr. Max Rudolphi, Professor an der Technischen Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Figuren. Nr. 71. Stereochemie von Dr. E. Wedekind, Professor an der Universität Tübingen. Mit 34 Abbildungen. Nr. 201.

Anorganische Chemie von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 37.

Metalloide (Anorganische Chemie I) von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 211, Metalle (Anorganische Chemie II) von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 212.

Organische Chemie von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 38. Chemie der Kohlenstoffverbindungen von Dr. Hugo Bauer, Assistent

am chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart I. II: Aliphatische Verbindungen. 2 Teile. Nr. 191, 192. — III: Karbocyklische Verbindungen. Nr. 193.

- IV: Heterocyklische Verbindungen. Nr. 194. Analytische Chemie von Dr. Johannes Hoppe. 1: Theorie und Gang der Analyse. Nr. 247.

- II: Reaktion der Metalloide und Metalle. Nr. 248.

Maßanalyse von Dr. Otto Röhm in Stuttgart. Nr. 221. Technisch-Chemische Analyse von Dr. G. Lunge, Professor an der Eidgenöss. Polytechn. Schule in Zürich. Mit 16 Abbildungen. Nr. 195. Elektrochemie von Dr. Heinrich Danneel, I. Teil: Theoretische Elektrochemie u. ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Mit 18Fig. Nr.252.

Physiologische Chemie von Dr. med. A. Legahn in Berlin I: Assimilation. Mit 2 Tafeln. Nr. 240.

- II: Dissimilation. Mit einer Tafel. Nr. 241.

Das agrikulturchemische Kontrollwesen von Dr. Paul Krische in Göttingen. Nr. 304.

Allgemeine chemische Technologie von Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. Nr. 113.

Anorganische chemische Industrie v. Dr. Gust, Rauter i. Charlottenburg I: Die Leblancsodaindustrie und ihre Nebenzweige, Mit 12 Taf, Nr. 205. II: Salinenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie und Verwandtes.

Mit 6 Tafeln. Nr. 206.

- III: Anorganische chemische Präparate. Mit 6 Tafeln, Nr. 207. Die Teerfarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden von Dr. Hans Bucherer, Professor an der Kgl. Techn. Hochschule Dresden. Nr. 214.

Die Industrie der Silikate, der künstlichen Bausteine und des Mörtels von Dr. Gustav Rauter I: Glas- und keramische Industrie.

Mit 12 Tafeln. Nr. 233.

II: Die Industrie der künstlichen Bausteine und des Mörtels. Mit 12 Tafeln. Nr. 234.

Das Wasser und seine Verwendung in Industrie und Gewerbe von Dipl.-Ing. Dr. Ernst Leher. Mit 15 Abbildungen. Nr. 261.

Metallurgie von Dr. Aug. Geitz. 2 Teile. Mit 21 Fig. Nr. 313 u. 314. Brauereiwesen I: Mälzerei von Dr. Paul Dreverhoff, Direktor der Brauer- und Mälzerschule in Grimma. Mit 16 Abbild. Nr. 303,

ammlung Göschen Beinwandband 80

6. 7. Göfchen'fche Verlagshandlung, Leipzig.

- pach, Professor an der forstafademie Eberswalde, Abteilungsdirigent bei der hauptstation des forstlichen Derfuchswesens. Nr. 106.
- Fremdwort, Das, im Deutschen pon Dr. Rudolf Kleinpaul in Leipzig. nr. 55.
- Eremdmörterbud, Dentidjes, von Dr. Rudolf Kleinpaul in Leipzig. nr. 273.
- Gardinenfabrikation. Tertil = 3n= dustrie II: Weberei, Wirferei, Pofamentiererei, Spigen= und Gardinen= fabrifation und Silgfabrifation von prof. Mag Gürtler, Direftor der Königl. Technischen Zentralftelle für Tertil-Industrie gu Berlin. Mit 27 Siguren. Nr. 185.
- Geodafie von Dr. C. Reinhert, Drofeffor an der Technischen hochschule Bannoper, Mit 66 Abbild. Nr. 102.
- Geographie, Aftronomische, von Dr. Siegm. Gunther, Professor a. d. Technischen hochschule in Munchen. Mit 52 Abbildungen. Nr. 92.
- Phufifdje, von Dr. Siegm. Gunther, Professor an der Königl. Technischen hodicule in München. Abbilbungen. Nr. 26.
- f. auch: Candestunde. Canderfunde.
- Geologie v. Professor Dr. Eberh. Fraas in Stuttgart. Mit 16 Abbild. und 4 Tafeln mit über 50 Siguren. Ir. 13.
- Geometrie, Analytische, der Chene v. Professor Dr. M. Simon in Straßburg. Mit 57 Figuren. Nr. 65.
- -Aufgabenfammlung juranalytischen Geometrie der Gbene von O. Th. Bürflen, Professor am Kal. Realgymnasium in Schwäb.= Gmund. Mit 32 Siguren. Ilr. 256.
- Analytische, des gaumes von Prof. Dr. M. Simon in Strafburg. Mit 28 Abbilbungen. Ir. 89.

- Forfiwiffenschaft von Dr. Ad. Schwap= Geometrie, Darftellende, v. Dr. Rob. haußner, Prof. an der Universität Jena. I. Mit 110 Siguren. Nr. 142.
 - Chene, von G. Mahler, Professor am Gymnasium in Ulm. Mit 111 zweifarb. Sig. Mr. 41.
 - Projektive, in fnnthet. Behandlung von Dr. Karl Doehlemann, Prof. an der Universität München. Mit 91 Siguren. Mr. 72.
 - Geldichte, Badifdie, von Dr. Karl Brunner, Prof. am Gymnafium in Pforzheim und Privatdozent der Geichichte an der Techn. Hochschule in Karlsrube. Nr. 230.
 - Banerifdie, von Dr. hans Odel in Augsburg. Nr. 160.
 - bes Bmantinifden Reidjes von Dr. K. Roth in Kempten. Nr. 190.
 - Deutsche, im Mittelalter (bis 1500) von Dr. S. Kurze, Oberl. am Kal. Luisenanmn. in Berlin. Ir. 33.
 - -im Beitalter der Beformation u. der Religionskriege von Dr. S. Kurze, Oberlehrer am Kgl. Luisengymnasium in Berlin. Ur. 34,
 - siebe auch: Quellenkunde.
 - Frangofildie, von Dr. R. Sternfeld. Prof. a. d. Univers. Berlin. Nr. 85.
 - Griedifdie, von Dr. Beinrich Swoboda, Drofessor an der deutschen Universität Drag. Nr. 49.
 - des 19. Jahrhunderts v. Osfar Jäger, o. Honorarprofessor an der Univers. Bonn. 1. Bochn.: 1800-1852. Mr. 216.
 - 2. Bochn .: 1853 bis Ende d. Jahrh. Mr. 217.
 - Israels bis auf die griech. Zeit von Lic. Dr. J. Benginger. Mr. 281.
 - **Lothringens**, von Dr. derm. Derichsweiser, Geh. Regierungsrat in Straßburg. Nr. 6.
 - des alten Morgenlandes pon Dr. Fr. Hommel, Prof. a. d. Univers. München. M. 6 Bild. u. 1 Kart. Nr. 43.

Sammlung Göschen Zeinwandband

6. 7. Göschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

Geldichte, Ofterreichifde, I: Don Gleichftrommaldine, Die, von C. der Urzeit bis 1439 von Prof. Dr. Franz von Krones, neubearbeitet von Dr. Karl Uhlirz, Prof. an der Univ. Gra3. Ilr. 104.

II: Don 1526 bis gur Gegenwart von hofrat Dr. Frang von Krones, Prof. an der Univ. Graz. Nr. 105.

Mömische, pon Realapmnafial=Dir. Dr. Jul. Koch in Grunewald, Nr. 19.

Buffifde, v. Dr. Wilh. Reeb, Oberl. am Oftergymnafium in Maing. Ir. 4. Badgfifdje, von Professor Otto

Kaemmel, Reftor des Nifolaignm= nasiums zu Leipzig. Nr. 100. Bdimeigerifdje, von Dr. K. Dand-

lifer, Prof. a. d. Univ. Jürich. Ir. 188. Grammatik, Deutsche, und furge

Buanifdre, von Dr. Guftav Dierds. Mr. 266.

ber Chemie fiehe: Chemie.

ber Malerei fiehe: Malerei.

der Mathematik f.: Mathematik.

ber Mufik fiehe: Mufit.

- ber Pabagogik fiehe: Pabagogit.

- ber Phufik fiehe: Dhufit.

des deutschen Romans f.: Roman. - ber beutschen Sprache siehe:

Grammatit, Deutsche. deutschen Unterrichts-

melene fiebe: Unterrichtswefen. Weldichtewillenfdraft, Ginleitung in die, von Dr. Ernft Bernheim, Professor an der Universität Greifs=

malo. Hr. 270.

Gefundheitelchre. Der menichliche Körper, sein Bau und seine Tätig= feiten, von E. Rebmann, Oberichul= rat in Karlsruhe. Mit Gesund= heitslehre von Dr. med. f. Seiler. Mit 47 Abb. u. 1 Taf. Ir. 18.

Gemerbewesen von Werner Sombart, Sandelskorrespondeng, Dentide, Professor an d. Universität Breslau. i. II. Nr. 203. 204.

Gewichtswesen. Maß-, Mung- und Gemichtswesen von Dr. Aug. Blind, Drof. an der handelsschule in Köln. Mr. 283.

Kingbrunner, Ingenieur und Dozent für Eleftrotechnif an der Municipal School of Technology in Manchester. Mit 78 Siguren. Nr. 257.

Gletscherkunde von Dr. frit Machacet in Wien. Mit 5 Abbild. im Tert und 11 Tafeln. Nr. 154.

Gottfried von Strafburg. Hartmann von Aue, Wolfram von Efchenbach u. Gottfried von Straßburg. Auswahl aus dem höf. Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch pon Dr. K. Marold, Prof. am Kgl. Friedrichskollegium zu Königsberg i. Dr. Mr. 22.

Geschichte der deutschen Sprache von Schulrat Professor Dr. O. Enon in Dresden. Mr. 20.

Griedifdie, I: formenlehre von Dr. hans Melger, Professor an der Klosterschule zu Maulbronn. Mr. 117.

- II: Bedeutungslehre und Syntar von Dr. hans Melger, Professor an der Klosterschule zu Maulbronn. nr. 118.

Lateinische. Grundriß der lateis nischen Sprachlehre von Professor Dr. W. Dotich in Magdeburg. Nr. 82.

Mittelhodidentiche. Der Nibelunge Not in Auswahl und mittelhochdeutsche Grammatik mit furgem Wörterbuch von Dr. W. Golther, Drof. a. d. Universität Rostod, Nr. 1.

Ruffifdie, von Dr. Erich Bernefer, Professor an der Universität Drag. Nr. 66.

fiebe auch : Ruffifches Gefprächs buch. - Lesebuch.

von Prof. Th. de Beaux, Officier de l'Instruction Dublique. Nr. 182.

Englische, von E. E. Whitfield, M. A., Oberlehrer an King Coward VII Grammar School in King's Lynn. nr. 237.

Sammlung Göschen Jeinelegantem 80 p

6. 7. Göschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

fifdie, v. Professor Th. de Beaux, Offi= cier de l'Instruction Dublique. Ir. 183. Italienifdie, von Professor Alberto de Beaur, Oberlehrer am Kgl. Inftitut

S. S. Annungiata in Florenz. Nr. 219. - Spanische, von Dr. Alfredo Madal de Mariezcurrena. Nr. 295.

Handelspolitik, Auswärtige, von Dr. Heinr. Sieveting, Prof. an der Universität Marburg. Nr. 245.

Sandelswefen, Das, von Dr. Wilh. Legis, Professor an ber Universität Göttingen. I: Das handelspersonal und der Warenhandel. Ir. 296.

II: Die Effettenborse und die innere Handelspolitif. Ur. 297.

garmonielehre von A. halm. Mit vielen Notenbeilagen. Ir. 120.

Hartmann von Aue, Wolfram von Efdjenbady und Gottfried von Auswahl aus dem Strafburg. höfischen Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Professor am Königlichen Friedrichs= follegium zu Königsbergi. Dr. Ir. 22.

Hauptliteraturen, Die, d. Grients v. Dr. M. Haberlandt, Privatdoz. a. d. Universität Wien. I. II. Nr. 162, 163,

Beldenfage, Die deutschre, von Dr. Otto Luitpold Jiricget, Prof. an der Universität Münfter. Nr. 32. - fiehe auch: Mythologie.

Industrie, Anorganische Chemilottenburg. I: Die Ceblancsodainduftrie und ihre Nebengweige. Mit 12 Tafeln. Nr. 205.

— II: Salinenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie und Verwandtes. Mit 6 Tafeln. Nr. 206.

- III: Anorganische Chemische Präparate. Mit 6 Tafeln. Nr. 207. der Silikate, der künftl. Baufteine und des Mörtele. I: Glas: und feramische Industrie von Dr. Guftav Rauter in Charlottenburg. Mit 12 Tafeln. Nr. 233.

- II: Die Industrie der fünftlichen Bausteine und des Mörtels. Mit

12 Tafeln. Nr. 234.

Handelskorrespondent, Franto- Integralrechnung von Dr. Friedr Junker, Professor am Karlsgymn in Stuttgart. Mit 89 Sig. Nr. 88

Integralredmung. Repetitorium und Aufgabensammlung zur Integral-rechnung von Dr. Friedrich Junter, Professor am Karlsanmnasium in Stuttgart. Mit 50 Siguren. Nr. 147.

Rartenkunde, geschichtlich dargestellt von E. Geleich, Direktor der f. f. Nautischen Schule in Lussinpiccolo und S. Sauter, Professor am Real-anmnasium in Ulm, neu bearbeitet Paul Dinfe, Affiftent non Dr. ber Gefellichaft für Erdfunde in Berlin. Mit 70 Abbildungen. Nr. 30.

Birdienlied. Martin Luther, Thom. Murner, und das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerfungen versehen von Professor G. Berlit, Oberlehrer am Nifolai= gymnasium zu Leipzig. Ir. 7.

Klimalehre von Professor Dr. W. Köppen, Meteorologe der Seewarte hamburg. Mit 7 Tafeln und 2 Siguren. Mr. 114.

Kolonialgeschichte von Dr. Dietrich Schäfer, Professor ber Geschichte an der Universität Berlin. Mr. 156.

Kompolitionslehre. Musifalische Sormenlehre von Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeifpielen. nr. 149, 150.

Körper, der menfdilidje, fein Bau und feine Catigkeiten, von E. Rebmann, Oberschulrat in Karls= ruhe. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seiler. Mit 47 Abbildungen und 1 Tafel. Nr. 18.

ariftallographie von Dr. W. Bruhns, Professor an der Universität Strakburg. Mit 190 Abbild. Nr. 210.

Audrun und Dietrichepen. Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. E. Jiriczef, Professor an der Universität Münfter. Ir. 10.

- siehe auch: Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.

Sammlung Göschen 3ein elegantem 80

6. 7. Göfchen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

Aultur, Die, der Renaissance. Ge- Landeskunde von Skandinavien fittung, Forschung, Dichtung von Dr. Robert S. Arnold, Privatdozent an der Universität Wien. Mr. 189.

Aulturgeschichte, Deutsche, Dr. Reinh. Gunther. Ir. 56.

Rünfte, Die graphischen, von Carl Kampmann, Sachlehrer a. d. f. f. Graphischen Lehr= und Dersuchs= anftalt in Wien. Mit gahlreichen Abbildungen und Beilagen. Ir. 75.

Burgidgrift siehe: Stenographie.

- Länderkunde von Europa von Dr. Frang heiderich, Professor am Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 14 Tertfärtchen und Dia= grammen und einer Karte ber Alpeneinteilung. 11r. 62.
- der außereuropaildien Erdteile von Dr. Frang heiberich, Prof. a. Francisco= Josephinum in Mödling. Mit 11 Tertfärtchen u. Profil. Nr. 63.
- Landeskunde von Baden von Prof. Dr. O. Kienig in Karlsruhe. M. Profil, Abbildungen und 1 Karte. Nr. 199.
- des Königreiche Banern von Dr. W. Gög, Professor an ber Kgl. Techn. hochschule München. Profilen, Abbild. u. 1 Karte. Nr. 176.
- von Britifd-Mordamerika von Drof. Dr. A. Oppel in Bremen. Mit Literatur, Althodideutsche, 13 Abbildungen und 1 Karte. Nr. 284.
- von Elfaß-Lothringen von Drof. Dr. R. Cangenbed in Strafburg i E. Mit 11 Abbildan. u. 1 Karte. Nr. 215.
- der Iberifden Salbinfel von Literaturdenkmaler des 14. u. 15. Dr. Frit Regel, Professor an ber Universität Würzburg. Mit 8 Kärtchen und 8 Abbildung, im Tert und 1 Karte in Sarbendrud. Nr. 235.
- Ofterreid Ungarn von Dr. Alfred Grund, Privatdogent an der Universität Wien. Mit 10 Text= illustration. und 1 Karte. Ir. 244.
- des Königreidis Sadifen v. Dr. 3. Jemmrich, Oberlehrer am Realgymnaf. in Plauen. Mit 12 Abbildungen u. 1 Karte. Nr. 258.

- (Schweden, Norwegen u. Dänemark) von heinr. Kerp, Cehrer am Gymna= fium und Cehrer der Erdfunde am Comenius=Seminar qu Bonn. Mit 11 Abbild. und 1 Karte. Mr. 202.
- des Königreiche Württemberg von Dr. Kurt haffert, Professor der Geographie an der handelshochschule in Köln. Mit 16 Dollbildern und 1 Karte. Nr. 157.
- Landwirtschaftliche Betriebslehre von Ernst Langenbed in Bochum. nr. 227.
- Jeben, Deutsches, im 12. Jahrhundert. Kulturhiftorifche Erläuterungen zum Nibelungenlied und zur Kudrun. Don Professor Dr. Jul. Dieffenbacher in Freiburg i. B. Mit 1 Tafel und 30 Abbildungen. Nr. 93.
- Leffings Emilia Galotti. Mit Einleitung und Anmerkungen von Drof. Dr. W. Dotich. nr. 2.
- Minna v. Barnhelm. Mit Anm. von Dr. Tomaschef. Mr. 5.
- Lidit. Theoretische Physik II. Teil: Licht und Warme. Don Dr. Guft. Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 47 Abbildungen. Nr. 77.
- mit Grammatik, Ubersetzung und Er-läuterungen von Th. Schauffler, Professor am Realgymnasium in Ulm. Nr. 28.
- Jahrhunderts. Ausgewählt und erläutert von Dr. Hermann Jangen, Direktor der Königin Luise-Schule in Königsberg i. Dr. Nr. 181.
- des 16. Jahrhunderts I: Martin Luther, Chom. Murner u. das Kirdenlied des 16. Jahrhunderte. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen verfehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaigymnasium zu Leipzia, Nr. 7.

Sammlung Göschen Jeinelegantem 80 197.

6, 3. Gofchen'fche Verlagshandlung, Leipzig.

hunderte II: Sans Sadie. Ausgemählt und erläutert von Prof. Dr. Jul. Sahr. Nr. 24.

- III: Von Brant bis Rollenhagen: Brant, Dutten, Fifdjart, Towie Cierepos und Label. Ausgewählt und erläutert von Drof. Dr. Julius Sahr. Nr. 36.

Literaturen, Die, des Orients. I. Teil: Die Literaturen Oftafiens und Indiens v. Dr. M. Haberlandt, Drivatdozent an der Universität Wien. Mr. 162.

II. Teil: Die Literaturen der Derfer, Semiten und Türken, von Dr. M. Haberlandt, Privatdozent an ber Universität Wien. Nr. 163.

Literaturgeschichte, Deutsche, von Dr. Mag Koch, Professor an der Universität Breslau. Nr. 31.

- Deutsche, der Alaffikerzeit von Carl Weitbrecht, Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart. nr. 161.
- Deutsche, des 19. Jahrhunderts von Carl Weitbrecht, Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart. I. II. Ir. 134, 135.
- Englische, von Dr. Karl Weiser in Wien. Nr. 69.
- Grundzüge und Hauptinpen der englischen Literaturgeschichte von Dr. Arnold M. M. Schroer, Prof. an der handelshochschule in Köln. 2 Teile. 17r. 286. 287.
- Griedifdie, mit Berüdfichtigung ber Geschichte ber Wiffenschaften von Dr. Alfred Gerde, Professor an der Universität Greifswald. nr. 70.
- Italienische, von Dr. Karl Dogler, Professor a. d. Universität Beidel= berg. Nr. 125.
- Mordische, I. Teil: Die isländische Maschinenelemente, Die. und norwegische Literatur des Mittel= alters von Dr. Wolfgang Golther, Professor an der Universität Rostod. nr. 254.

Literaturdenkmäler des 16. Jahr- Literaturgeldichte. Vortugiefilde. von Dr. Karl von Reinhardstoettner, Professor an der Kgl. Technischen hochschule in München. Nr. 213.

- Römilde, von Dr. hermann Joachim in Hamburg. 11r. 52.
- Ruffifde, von Dr. Georg Dolonsfii in München. Nr. 166.
- Slavifdje, von Dr. Josef Karafet in Wien. 1. Teil: Altere Literatur bis gur Wiedergeburt. Mr. 277.
- 2. Teil: Das 19. Jahrhundert. Mr. 278.
- Spanische, von Dr. Rudolf Beer in Wien. I. II. Nr. 167, 168,
- Dierstellige Tafeln Logarithmen. und Gegentafeln für logarithmisches und trigonometrisches Rechnen in zwei Sarben zusammengestellt von Dr. Hermann Schubert, Professor an der Gelehrtenschule d. Johan= neums in hamburg. Nr. 81.
- Loaik. Psychologie und Logik zur Einführung in die Philosophie von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Siguren. Mr. 14.
- Luther, Martin, Thom. Murner und das Birdenlied des 16. Jahrhunderte. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerfungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nifolaignmnasium zu Leipzig. Mr. 7.
- Magnetismus. Theoretische Phufit III. Teil: Eleftrizität und Magnetismus. Don Dr. Guftav Jäger, Professor an der Universität Wien. mit 33 Abbild. Mr. 78.
- Malerei, Geschichte der, I. II. III. IV. V. von Dr. Rich. Muther, Professor an der Universität Breslau. nr. 107-111.
- gefaßtes Cehrbuch mit Beispielen für das Selbststudium und den praft. Gebrauch von fr. Barth, Oberingenieur in Nürnberg. Mit 86 Sig.

Sammlung Göschen Beinwandband 80 19f.

6. 7. Göschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Maf-, Ming- und Gewichts- Minswefen. Mag-, Mung- und Gewelen von Dr. August Blind, Prof. an der handelsichule in Köln. Ur. 283.
- Mafanalufe von Dr. Otto Röhm in Stuttgart. Mr. 221.
- Mathematik, Geldichte ber, von Dr. A. Sturm, Professor am Oberanmnasium in Seitenstetten. Ir. 226.
- Medianik. Theoret. Physit I. Teil: Mechanif und Afustif. Don Dr. Guftav Jäger, Prof. an der Univ. Wien. Mit 19 Abbild. Mr. 76.
- Meereskunde, Phyfifdie, von Dr. Gerhard Schott, Abteilungsvorsteher an der Deutschen Seewarte in hamburg. Mit 28 Abbild. im Tert und 8 Tafeln. Mr. 112.
- Metalle (Anorganische Chemie 2. Teil) p. Dr. Osfar Schmidt, dipl. Ingenieur, Affistent an der Königl. Baugewertschule in Stuttgart. Mr. 212.
- Metalloide (Anorganische Chemie 1. Teil) von Dr. Osfar Schmidt, bipl. Ingenieur, Affistent an ber Kgl. Baugewertichule in Stuttgart. nr. 211.
- Meteorologie von Dr. W. Trabert, Professor an der Universität Juns= brud. Mit 49 Abbildungen und 7 Tafeln. Nr. 54.
- Mineralogie von Dr. R. Brauns, Professor an der Universität Kiel. Mit 130 Abbildungen. Nr. 29.
- Minnefang und Sprudididitung. Walther v. d. Dogelweide mit Auswahl aus Minnesang und Spruch-Mit Anmerkungen und dichtung. Wörterbuch pon Güntter, Professor an der Oberrealichule und an der Techn. hochichule in Stuttgart. Nr. 23.
- Morphologie, Anatomie u. Phyfiologie der Pflangen. Don Dr. W. Migula, Prof. a. d. Forstafademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 141.

- wichtswesen von Dr. Aug. Blind, Professor an der handelsschule in Köln. Mr. 283.
- Murner, Chomas. Martin Luther, Thomas Murner und das Kirchenlied des 16. Jahrh. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberl. am Nifolaignmn. zu Leipzig. Mr. 7.
- Mufik, Gefdichte ber alten und mittelalterlichen, von Dr. A. Möhler. Mit gahlreichen Abbild. und Musikbeilagen. Ir. 121.
- Mufikalische Formenlehre (Kompositionalchre) v. Stephan Krehl, I. II. Mit vielen Notenbeispielen. nr. 149, 150.
- Mufikgefdichte des 17. und 18. Jahrhunderts von Dr. K. Gruns= In in Stuttgart. Nr. 239.
- des 19. Jahrhunderts von Dr. K. Grunsky in Stuttgart. I. II. Nr. 164, 165.
- Mufiklehre, Allgemeine, v. Stephan Krehl in Leipzig. Nr. 220.
- Muthologie, Deutsche, von Dr. Friedrich Kauffmann, Professor an ber Universität Kiel. Ar. 15.
 - Griediildje und romifdje, von Dr. Berm. Steubing, Professor am Kgl. Gymnasium in Wurzen. Nr. 27. - fiehe auch: helbenfage.
- Mautik. Kurzer Abrif des täglich an Bord von Handelsschiffen angewandten Teils der Schiffahrtsfunde. Don Dr. Frang Schulze, Direftor ber Navigations-Schule zu Lübed. Mit 56 Abbildungen. Nr. 84.
- Mibelunge, Der, Mot in Auswahl und Mittelhochdeutsche Grammatif mit furgem Worterbuch von Dr. W. Golther, Professor an der Universität Rostod. Mr. 1.
- siehe auch: Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.

Je in elegantem Sammlung Göschen Seinwandband

6. 7. Göschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

Mutpflangen von Prof. Dr. J. Behrens, Pharmakognofie. Dorft. d. Großh. landwirtschaftlichen Dersuchsanstalt Augustenberg. Mit 53 Siguren. Mr. 123.

Padagogik im Grundrif von Professor Dr. W. Rein, Direttor bes Dabagogischen Seminars an der Universität Jena. Nr. 12.

Weldichte ber, von Oberlehrer Dr. h. Weimer in Wiesbaben. Mr. 145.

Valaontologie v. Dr. Rud. Hoernes, Drof. an der Universität Graz. Mit 87 Abbildungen. Ir. 95.

Varallelperspektive. Rechtwinklige Physik, Theoretische, I. Teil: Mechaund ichiefwinklige Aronometrie von Professor J. Donderlinn in Breslau. Mit 121 Siguren. Mr. 260.

Derfpektive nebft einem Anhang üb. Schattenkonstruftion und Parallel= perspettive von Architett hans fren= berger, Oberlehrer an der Bauge= wertschule Köln. Mit 88 Abbild. Mr. 57.

Vetrographie von Dr. W. Bruhns, Prof. a. d. Universität Strafburg i. E. mit 15 Abbild. Nr. 173.

Uflange, Die, ihr Bau und ihr Leben von Obersehrer Dr. E. Dennert. Mit 96 Abbildungen. Nr. 44.

Pflanzenbiologie von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Sorftakabemie Eisenach. mit 50 Abbild. Nr. 127.

Pflangen-Morphologie, -Anatomie und -Uhnfiologie von Dr. w. Migula, Professor an der Sorftakademie Eisenach. Mit 50 Abbildungen. Mr. 141.

Uflangenreich, Das. Einteilung des gesamten Pflanzenreichs mit den wichtigften und befannteften Arten von Dr. S. Reinede in Breslau und Dr. W. Migula, Professor an der forstatademie Gifenach. mit 50 Siguren. Nr. 122.

Pflanzenwelt, Die, der Gemaffer von Dr. W. Migula, Prof. an der Sorstafademie Eisenach. Mit 50 Abbildungen. Mr. 158.

Don Apothefer S. Schmitthenner, Affistent am Botan. Inftitut der Technischen hochschule Karlsruhe. Nr. 251.

Philosophie, Ginführung in Die, von Dr. Max Wentscher, Prof. a. d. Universität Königsberg. Nr. 281.

- Psnchologie und Logif zur Einführ. in die Philosophie von Dr. Th. Elfenhans. Mit 13 Sig. Mr. 14.

Photographie. Don Prof. h. Kefler, Sachlehrer an der f. t. Graphischen Lehr= und Dersuchsanstalt in Wien. Mit 4 Tafeln und 52 Abbild. Ur. 94.

nit und Afustit. Don Dr. Gustap Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.

- II. Teil: Licht und Wärme. Don Dr. Gustav Jäger, Professor an der Univ. Wien, Mit 47 Abbild. Nr. 77.

- III. Teil: Eleftrizität und Magnetismus. Don Dr. Guftav Jäger, Prof. an der Universität Wien. Mit 33 Abbild. Nr. 78.

Geschichte der, von A. Kistner, Professor an der Großh. Realschule gu Sinsheim a. E I: Die Phyfit bis Mewton. Mit 13 Sig. Nr. 293.

- II: Die Physik von Newton bis zur Gegenwart. Mit 3 Siguren. Nr. 294. Phylikalifdie Aufgabenfammlung von G. Mahler, Prof. d. Mathem. u. Physik am Gymnasium in Ulm. Mit den Resultaten. Ir. 243.

Phylikalifdie Lormelfammlung von G. Mahler, Prof. am Gym-nasium in Ulm. Nr. 136.

Plaftik, Die, des Abendlandes von Dr. Hans Stegmann, Konservator am German. Nationalmuseum gu Nürnberg. Mit 23 Tafeln. Nr. 116. Poetik, Deutsche, von Dr. K. Borinsti,

Dozent a. d. Univ. München. Mr. 40. Polamentierevei. Tertil-Industrie II: Weberei, Wirferei, Posamentiererei, Spiken= und Gardinenfabrifation und Silgfabrifation von Drofessor Mar Gurtler, Direftor der Königl. Techn. Bentralftelle für Tertil-Ind. 3u Berlin. Mit 27 Sig. nr. 185.

Sammlung Göschen Zeinwandband 8

6. 7. Göfchen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

Pludiologie und Logik zur Einführ. | Sadis, Sans. Ausgewählt und erin die Philosophie, von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Sig. Nr. 14.

Pfudjophnfik, Grundrif ber, von Dr. G. S. Lipps in Leipzig.

3 figuren. Nr. 98.

Pumpen, hydraulifdje und pneumatifdje Anlagen. Ein furger Uberblick von Regierungsbaumeister fal. höheren Maschinenbauschule in Dofen. Mit gahlreichen Abbildungen. nr. 290.

Quellenkunde gur beutiden Ge-Ididite von Dr. Carl Jacob, Prof. a. d. Universität Tübingen. 2 Bande.

Nr. 279. 280.

Redmen, Raufmannifdjes, von Bichard Juft, Oberlehrer an ber Offentlichen handelslehranftalt der Dresdener Kaufmannschaft. I. II. III. nr. 139. 140. 187.

Reditstehre, Allgemeine, von Dr. Th. Sternberg in Charlottenburg. I: Die Methode. Nr. 169.

- II: Das Snitem. Nr. 170.

Reditsidiut, Der internationale gewerbliche, von J. Neuberg, Kaiserl. Regierungsrat, Mitglied des Kaiserl. Datentamts zu Berlin. Nr. 271.

Redelehre, Deutsche, v. hans Probst, Commafialprofessor in Bamberg. Mit einer Tafel. Nr. 61.

Religionegeschichte, Alttestamentlidie, von D. Dr. Mar Löhr, Prof. an der Universität Breslau. Nr. 292. - Indifdie, von Professor Dr. Ed-

mund Hardy. Ur. 83. - fiehe auch Buddha.

Beligionswissenschaft, Abrift der vergleidjenden, von Prof. Dr. Th. Achelis in Bremen. Nr. 208.

Roman. Geschichte d. deutschen Romans pon Dr. hellmuth Mielfe. Nr. 229.

Ruffildy-Deutsches Gefprachebuch von Dr. Erich Bernefer, Professor an der Universität Prag. Nr. 68.

Ruffifdres Lefebudy mit Gloffar von Dr. Erich Bernefer, Professor an der Universität Prag. Ar. 67.

- fiehe auch: Grammatif.

läutert von Prof. Dr. Julius Sahr.

Sangetiere. Das Tierreich I : Sauge= tiere von Oberstudienrat Prof. Dr. Kurt Campert, Dorfteher des Kgl. Naturalienkabinetts in Stuttgart Mit 15 Abbildungen. Mr. 282.

Rudolf Dogdt, Oberlehrer an der Schattenkonstruktionen v. Prof. 3. Donderlinn in Breslau. Mit 114 Sig. nr. 236.

> Samarober u. Samarobertum in der Cierwelt. Erfte Einführung in die tierische Schmarogertunde v. Dr. Frang v. Wagner, a. o. Prof. a. d. Univers. Giegen. Mit 67 Ab= bildungen. Ir. 151.

Sdrule, Die beutfdie, im Auslande, von hans Amrhein in halle a. S. nr. 259.

Schulpravis. Methodit der Dolfsfcule von Dr. R. Senfert, Seminars oberlehrer in Annaberg, Mr. 50.

Simplicius Simpliciffimus pon hans Jatob Christoffel v. Grimmels= hausen. In Auswahl herausgegeb. von Prof. Dr. S. Bobertag, Dozent an der Universität Breslau. Nr. 138.

Sociologie von Prof. Dr. Thomas Achelis in Bremen. Mr. 101.

Spikenfabrikation. Tertil-Induftrie II: Weberei, Wirferei, Posamentiererei, Spigen= und Gardinen= fabritation und Silgfabrifation von Professor Max Gürtler, Direktor der Königl. Technischen Jentralftelle für Tertil=Industrie zu Berlin. Mit 27 Siguren. Mr. 185.

Sprachdenkmaler, Gotifche, mit Grammatik, Uberfetjung und Erläuterungen v. Dr. herm. Jangen, Direktor der Königin Luise-Schule in Königsberg i. Pr. Nr. 79.

Spradmiffenidjaft, Germanifdie. v. Dr. Rich. Loewe in Berlin. Ir. 238. Indogermanifdie, v. Dr. R. Merins ger, Prof. a. d. Univ. Grag. Mit einer Tafel. Nr. 59.

Sammlung Göschen Jeinelegantem Eeinwandband

6. 7. Göfchen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

Spradgwiffenfdgaft, Bomanifdje, Teffament. Die Entstehung des Alten von Dr. Abolf Jauner, Privatbogent an der Universität Wien. I: Laut= Iehre u. Wortlehre I. Nr. 128.

- II : Wortlehre II u. Syntar. Nr. 250. Bemitifdie, von Dr. C. Brodel-

Königsberg. Ur. 291.

Stanteredit, Breußifdies, von Dr. Frit Stier-Somlo, Professor an der Universität Bonn. 2 Teile. Nr. 298

Stammeskunde. Deutschre, von Dr. Rudolf Much, a. o. Professor an d. Universität Wien. Mit 2 Karten

und 2 Tafeln. Nr. 126.

Statik, I. Teil: Die Grundlehren der Statif ftarrer Körper v. W. hauber, diplom. Ing. Mit 82 Fig. Nr. 178. II. Teil: Angewandte Statik. Mit

61 Siguren. Nr. 179.

Stengaraphie nach dem Snitem von S. X. Gabelsberger von Dr. Albert Schramm, Mitglied des Kgl. Stenogr. Instituts Dresden. Ir. 246.

- Cehrbuch der Dereinfachten Deutschen Stenographie (Einig. Snitem Stolze Schren) nebit Schluffel, Lefeftuden u. einem Anhang v. Dr. Amfel, Oberlehrer des Kadettenhauses Oranien= ftein. Ir. 86.
- Stereodiemie von Dr. E. Wedefind, Professor a. d. Universität Tübingen. Mit 34 Abbild. Nr. 201.

Stereometrie von Dr. R. Glafer in Stuttgart. Mit 44 Siguren. Mr. 97.

- Stilkunde von Karl Otto hartmann, Gewerbeschulvorstand in Cahr. Mit 7 Dollbildern und 195 Text-Illus strationen. Ir. 80.
- Tedmologie, Allgemeine demilde, von Dr. Guft. Rauter in Charlottenburg. Nr. 113,
- Teerfarbstoffe, Die, mit besonderer Berüchfichtigung ber innthetischen Methoden von Dr. hans Bucherer, Professor an der Kgl. Techn. Hoch= idule Dresden. Nr. 214.
- Telegraphie, Die elektrische, von Dr. Lud. Rellitab. M. 19 Sig. Nr. 172.

Testaments von Lic. Dr. W. Staert in Jena. nr. 272.

- Die Entstehung des Neuen Testaments von Prof. Lic. Dr. Carl Clemen

in Bonn. Nr. 285.

mann, Professor an der Universität Certil-Induftrie II: Weberei, Wirferei, Dosamentiererei, Spigen= und Gardinenfabrifation und Silgfabrifation von Prof. Mar Gürtler, Dir. ber Königlichen Techn. Bentralftelle für Tertil-Induftrie gu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.

III: Wafderei, Bleicherei, Sarberei und ihre hilfsstoffe von Dr. Wilh. Maffot, Cehrer an der Preug. hoh. Sachschule für Tertilindustrie in Krefeld. Mit 28 Sig. Nr. 186.

Thermodynamik (Technische Warmelehre) von K. Walther und M. Röttinger, Dipl. - Ingenieuren. Mit

54 Sig. Nr. 242.

Cierbiologie I: Entstehung und Weiterbildung der Tierwelt, Begiehungen gur organischen Natur von Dr. Beinrich Simroth, Professor an der Universität Leipzig. 33 Abbildungen. Nr. 131.

II: Beziehungen ber Tiere gur organischen Natur von Dr. Beinrich Simroth, Prof. an der Universität Mit 35 Abbild. Nr. 132. Leipzia.

Ciergeographie von Dr. Arnold Jacobi, Professor der Zoologie an der Kgl. Forstakademie zu Charandt. Mit 2 Karten. Nr. 218.

Cierkunde v. Dr. Frang v. Wagner. Professor an der Universität Gieken. Mit 78 Abbildungen. Ir. 60.

- Cierreid, Das, I: Saugetiere von Oberftudienrat Prof. Dr. Kurt Campert, Dorsteher des Kal. Naturalien= fabinetts in Stuttgart. Mit 15 Abbildungen. Ir. 282.
- Cierruditlehre, Allgemeine und fpegis elle, von Dr. Paul Rippert in Berlin. nr. 228.
- Trigonometrie, Chene und fphärifdie, von Dr. Gerh. heffenberg, Drivatdog, an der Techn. Hochschule in Berlin. Mit 70 Siguren. Nr. 99.

Sammlung Göschen Zeinwandband 80 pf.

6. 7. Göfchen'fche Verlagshandlung, Leipzig.

Unterrichtswesen, Das öffentliche, Walther von der Pogelweide mit Deutschlands i. d. Gegenwart von Dr. Paul Stötner, Onmnafialoberlehrer in Zwidau. Nr. 130.

Geldzichte des deutschen Unterriditemelene von Drof. Dr. fried= rich Seiler, Direftor des Kgl. Gnm= nasiums zu Lucau. I. Teil: Don Anfang an bis zum Ende des 18. nr. 275. Jahrhunderts.

- II. Teil: Dom Beginn des 19. Jahrhunderts bis auf die Gegen=

wart. Nr. 276.

Mraesdrichte der Menschheit v. Dr. Moriz Hoernes, Prof. an der Univ. Wien. Mit 53 Abbild. Nr. 42.

Urheberrecht, Das deutsche, an literarischen, fünstlerischen und gewerblichen Schöpfungen, mit befonberer Berüchfichtigung ber internationalen Derträge von Dr. Guftav Rauter, Patentanwalt in Charlotten= burg. Nr. 263.

Berfidjerungsmathematik von Dr. Alfred Loewn, Prof. an der Univ. freiburg i. B. Ir. 180.

Verficherungswelen, Das, von Dr. iur. Paul Moldenhauer, Dozent der Dersiderungswissenschaft Handelshochschule Köln. Nr. 262.

Wölkerkunde von Dr. Michael haber-Iandt, Privatdozent an der Univers. Mit 56 Abbild. Nr. 73. Wien.

Molkelied. Das dentidie, ausgewählt und erläutert von Professor Dr. Jul. Sahr. Hr. 25.

Wolkswirtschaftslehre v. Dr. Carl Johs. Suchs, Professor an der Unipersität Freiburg i. B. Nr. 133.

Volkswirtschaftspolitik von Dräfident Dr. R. van der Boraht in Ber-Iin. Mr. 177.

Malthavilied, Das, im Dersmaße der Uridrift überfest und erläutert von Prof. Dr. h. Althof, Oberlehrer a. Realanmnafium i. Weimar. Mr. 46.

Auswahl aus Minnesana u. Spruchdichtung. Mit Anmerfungen und einem Wörterbuch von Otto Guntter, Prof. a. d. Oberrealschule und a. d. Techn. Hochsch. in Stuttgart. Nr. 23.

Warenkunde, von Dr. Karl haffad, Professor an der Wiener handels= I. Teil: Unorganische afademie. Waren. Mit 40 Abbildungen. Nr. 222. II. Teil: Organische Waren. Mit

36 Abbildungen. Nr. 223.

Marme. Theoretifche Phyfit II. Teil: Licht und Warme. Don Dr. Guftap Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.

Wärmelehre, Tedjuische, (Thermodnnamik) von K. Walther u. M. Röttinger, Dipl.=Ingenieuren. Mit 54 Figuren. Nr. 242.

Wäldgeret. Tertil = Industrie Wafderei, Bleicherei, Sarberei und ihre hilfsstoffe von Dr. Wilh. Maffot, Cehrer an der Preug. hoh. Sachichule für Tertilinduftrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.

Waller, Das, und feine Derwendung in Industrie und Gewerbe von Dr. Ernft Leber, Dipl .= Ingen. in Saalfeld. Mit 15 Abbildungen. Nr. 261.

Weberei. Tertil-Industrie II: Weberei, Wirferei, Posamentiererei, Spiken= und Gardinenfabritation und Silgfabritation von Professor Mar Gurtler, Direftor ber Königl. Techn. Zentralftelle für Tertil-Induftrie gu Berlin. Mit 27 Sig. Nr.185.

Mirkerei. Tertil-Industrie II: We-Wirferei, Posamentiererei. berei, und Gardinenfabrifation Spiken= und Silgfabrifation von Professor Mar Gürtler, Direktor der Königl. Tedn. Zentralftelle für Tertil-Induftrie zu Berlin. Mit 27 Sig. Mr. 185.

Wolfram von Efdjenbady. Bartmann v. Aue, Wolfram v. Eichen= bach und Gottfried von Strafburg. Auswahl aus dem höf. Epos mit Anmerfungen u. Wörterbuch v. Dr. K. Marold, Prof. a. Kgl. Friedrichs: folleg, 3. Königsberg i. Dr. Mr. 22,

Sammlung Göschen 3e in elegantem 80 Pf.

6. J. Göschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

Wörterbudg nach der neuen deutschen Zeichnen, Geometrisches, von H. Rechtschreibung von Dr. Heinrich Beder, Architekt und Cehrer an der Rlenz. Nr. 200.

Deutsches, von Dr. Serd. Detter, Prof. an d. Universität Prag. Nr. 64. Zeichenschule von Prof. K. Kimmich in Ulm. Mit 17 Taseln in Tons, Farbens und Goldbrud u. 135 Dolls

und Tertbildern. Ir. 39.

Zeidynen, Geometrisches, von s.
Beder, Architelt und Tehrer an der
Baugewerschule in Magdeburg,
neu bearb. v. Prof. J. Donderlinn,
diplom. und staatl. gepr. Ingenieur
in Breslau. Mit 290 Sig. und 23
Taseln m Text. Nr. 58.

Weitere Bande erscheinen in rascher Solge.

ammlung Schubert.

Sammlung mathematischer Lehrbücher.

die, auf wissenschaftlicher Grundlage beruhend, den Bedürfnissen des Praktikers Rechnung tragen und zugleich durch eine leicht faßliche Darstellung des Stoffs auch für den Nichtfachmann verständlich sind.

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung in Leipzig.

Verzeichnis der bis jetzt erschienenen Bände:

von Prof. Dr. Hermann Schubert in Hamburg. M. 280.

2 Elementare Planimetrie von Prof. 13 Differentialgleichungen von Prof. W. Pflieger in Münster i. E. M. 4.80.

metrie von Dr. F. Bohnert in Hamburg. M. 2.—.

4 Elementare Stereometrie von Dr. F. Bohnert in Hamburg. M. 2.40.

torik. Wahrscheinlichkeitsrechnung. Kettenbrüche und dlophantische 25 Gleichungen von Professor Dr. Hermann Schubert in Hamburg. M. 3.60.

6 Algebra mit Einschluß der elemen- 27 taren Zahlentheorie von Dr. Otto Pund in Altona. M. 4.40.

7 Ebene Geometrie der Lage von Prof. Dr. Rud. Böger in Hamburg. M. 5 .-.

8 Analytische Geometrie der Ebene von Professor Dr. Max Simon in Straßburg. M. 6.-.

9 Analytische Geometrie des Raumes I. Teil: Gerade, Ebene, Kugel von Professor Dr. Max Simon in 31 Straßburg. M. 4.—.

10 Differential- und Integralrechnung I. Teil: Differentialrechnung von Prof. Dr.W. Frz. Meyer in Königs- 32 Theorie und Praxis der Reihen berg. M. 9 .-.

11 Differential- und Integralrechnung Dr. W. Franz Meyer in Königsberg. M. 10 .-.

1 Elementare Arithmetik und Algebra 12 Elemente der darstellenden Geometrie von Dr. John Schröder in Hamburg. M. 5 .-.

Dr. L. Schlesinger in Klausen-burg. 2. Auflage. M. 8.—.

3 Ebene und sphärische Trigono- 14 Praxis der Gleichungen von Prof. C. Runge in Hannover. M. 5.20. 19 Wahrscheinlichkeits- und

gleichungs-Rechnung von Dr. Norbert Herz in Wien. M. 8 .-. 5 Niedere Analysis I. Teil: Kombina. 20 Versicherungsmathematik von Dr. W. Grossmann in Wien. M. 5 .- .

Analytische Geometrie des Raumes II. Teil: Die Flächen zweiten Grades von Professor Dr. Max Simon in Straßburg. M. 4.40.

Geometrische Transformationen I. Teil: Die projektiven Transformationen nebst ihren wendungen von Prof. Dr. Karl Doehlemann in München. M.10 .-. 29 Allgemeine Theorie der Raum-

kurven und Flächen I. Teil von Professor Dr. Victor Kommerell in Reutlingen und Professor Dr. Karl Kommerell in Heilbronn. M. 4.80.

Theorie der algebraischen Funktionen und ihrer Integrale von Oberlehrer E. Landfriedt in Straßburg. M. 8.50.

von Prof. Dr. C. Runge in Hannover. M. 7 .- .

II. Teil: Integralrechnung von Prof. 34 Liniengeometrie mit Anwendungen I. Teil von Professor Dr. Konrad Zindler in Innsbruck.

Sammlung Schubert.

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

35 Mehrdimensionale Geometrie I. Teil: 44 Allgemeine Die linearen Räume von Prof. Dr. P. H. Schoute in Groningen. M. 10 .- . 36 Mehrdimens ionale Geometrie II. Teil: Die Polytope von Prof. Dr. P. H.

38 Angewandte Potentialtheorie in elementarer Behandlung I. Tell v. Prof. E. Grimsehl in Hamburg. M. 6 .- .

39 Thermodynamik I. Tell von Prof. 46 Thetafunktionen u. hyperelliptische Dr. W. Voigt, Göttingen. M. 10 .-40 Mathematische Optik von Prof. Dr.

J. Classen in Hamburg. M. 6 .- 48 Thermodynamik II. Tell von Prof. 41 Theorie der Elektrizität und des Magnetismus I, Teil: Elektrostatik und Elektrokinetik von Prof. Dr. . Classen in Hamburg. M. 5.-.

42 Theorie der Elektrizität u. d. Magne- 50 Gewöhnliche Differentialgleichuntismus II. Tell: Magnetismus und Elektromagnetismus von Prof. Dr. J. Classen in Hamburg. M. 7 .- .

43 Theorie der ebenen algebralschen 51 Liniengeometrie mit Anwendungen Kurven höh. Ordnung v. Dr. Heinr. Wieleitner in Speyer. M. 10 .-.

Theorie der Raumkurven und Flächen II. Teil von Professor Dr. Victor Kommerell in Reutlingen u. Professor Dr. Karl Kommerell in Heilbronn. M. 5.80.

Schoute in Groningen. M. 10 .- . 45 Niedere Analysis II. Teil: Funktionen, Potenzreihen, Gleichungen von Professor Dr. Hermann Schubert in Hamburg. M. 3.80.

Funktionen von Oberlehrer E. Landfriedt in Straßburg. M. 4.50.

Dr. W. Voigt, Göttingen. M. 10 .- . 49 Nicht-Euklidische Geometrie v. Dr. H. Liebmann, Leipzig. M. 6.50.

gen beliebiger Ordnung von Dr. J. Horn, Professor an der Bergakademie zu Clausthal. M. 10 .--.

II. Teil von Professor Dr. Konrad Zindler in Innsbruck. M. 8 .- .

In Vorbereitung bzw. projektiert sind:

Ernst Hartwig in Bamberg. Mathematische Geographie von Dr. Ernst Hartwig in Bamberg.

Darstellende Geometrie II. Teil: Anwendungen der darstellenden Geometrie v. Prof. Erich Geyger in Kassel Geschichte der Mathematik von Prof.

Dr. A. von Braunmühl und Prof. Theorie der Flächen dritter Ordnung. Dr. S. Günther in München. Dynamik von Professor Dr. Karl

Heun in Karlsruhe. Technische Mechanik von Prof. Dr. Karl Heun in Karlsruhe.

Geodäsie von Professor Dr. A. Galle Elastizitäts- und Festigkeitslehre im in Potsdam.

Allgemeine Funktionentheorie von Dr. Paul Epstein in Straßburg. Räumliche projektive Geometrie.

Geometrische Transformationen II. Teil von Professor Dr. Karl Doehle-Partielle Differentialgleichungen von mann in München.

Elliptische Funktionen von Dr. Karl Grundlagen der theoretischen Chemie Boehm in Heidelberg.

Elemente der Astronomie von Dr. Allgem. Formen- u. Invariantentheorie. Kinematik von Professor Dr. Karl Heun in Karlsruhe.

> Elektromagnet, Lichttheorie von Prof. Dr. I. Classen in Hamburg.

> Gruppen- u. Substitutionentheorie von Prof. Dr. E. Netto in Gießen.

Mathematische Potentialtheorie v. Prof. Dr. A. Wangerin in Halle.

Elastizitäts- und Festigkeitslehre im Bauwesen von Dr. ing. H. Reißner

Maschinenbau von Dr. Rudolf Wagner in Stettin.

Graphisches Rechnen von Prot. Aug. Adler in Prag.

Professor J. Horn in Clausthal.

von Dr. Franz Wenzel in Wien.

4,00

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung in Leipzig.

Grundriß der Handelsgeographie

von

Dr. Max Eckert

Privatdozent der Erdkunde an der Universität Kiel

2 Bände

I: Allgemeine Wirtschafts- und Verkehrsgeographie

Preis: Broschiert M. 3.80-, geb. in Halbfranz M. 5 .-

II: Spezielle Wirtschafts- und Verkehrsgeographie Preis: Broschiert M. 8.—, geb. in Halbfranz M. 9.20

Dieser Grundriß ist ein Versuch, die Handelsgeographie als ein einheitliches wissenschaftliches System, das die gesamte Wirtschaftsund Verkehrsgeographie umfaßt, darzustellen. Ihr Wesen und ihre Aufgaben bestimmt der Verfasser dahin, daß sie von der Kenntnis der allgemeinen Lage und der orographischen und hydrographischen Voraussetzungen aus die gründliche Einsicht in die Erwerbs- und Verkehrsverhältnisse sowohl eines einzelnen Landschaftsgebietes bzw. eines einzelnen Wirtschaftsreiches, als auch der gesamten Erde, unter steter Berücksichtigung der wichtigsten klimatologischen, geologischen, volkswirtschaftlichen und politischen Faktoren, vermittelt.

Leitsaden der Handelsgeographie

von

Dr. Max Eckert

Preis: In Leinwand geb. M. 3.-

Dieser Leitfaden ist für die Hand des Schülers bestimmt. Er ist im allgemeinen ein Auszug aus dem vorstehenden "Grundriß der Handelsgeographie"; wenn sich aber auch die stoffliche Verteilung im großen und ganzen nach diesem Werk richtet, so sind doch in einzelnen Punkten bedeutende Veränderungen vorgenommen worden. Außerdem wurde das statistische Beiwerk auf ein Minimum beschränkt.

Allgemeine und spezielle Wirtschaftsgeographie

von

Dr. Ernst Friedrich

Privatdozent an der Universität Leipzig

Mit 3 Karten

Preis: Broschiert M. 6.80, geb. in Halbfranz M. 8.20

Dieses Buch sucht in ein **hologäisches Verständnis** der Wirtschaft (Produktion und Verkehr) einzuführen, indem es zeigt, wie jede örtliche Wirtschaft als Teil in dem zusammenhängenden und durch tellurische Faktoren bestimmten Wirtschaftsleben der Erde dasteht. Dabei wird, wie es richtig ist, die Produktion der Länder in den Vordergrund gestellt, der Verkehr an zweiter Stelle behandelt.

Zeichenkunst

Methodische Darstellung des gesamten Zeichenwesens unter Mitwirkung erster Kräfte herausgegeben von

Karl Kimmich

582 Seiten, mit 1091 Text-Illustrationen, sowie 57 Farb- und Lichtdrucktafeln

2 Bände -

Preis: gebunden M. 25 .-

* The second

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297976

