

welche die Gänge umschließen, heißen in Deutschland „Greisen“ oder „Zwitzer“ und sind stets noch zinnhaltig. Begleitminerale: in erster Linie Wolframit und Molybdänglanz, daneben Pyrit, Arsenikalkies ( $\text{FeAs}_2$ ), Kupferkies, Scheelit, Wismutglanz, ged. Wismut und andere. Die Zinnerzseifen bilden zur Zeit noch die wichtigsten Lagerstätten der Welt und besitzen daher größere Bedeutung als die primären und meist bedeutend ärmeren (unter 1% Sn) Vorkommen; sie bestehen aus Schottern und Sanden, häufig von vielen Metern Mächtigkeit, als Ergebnis der Tätigkeit heutiger und früherer Flußläufe, sowie aus Schuttanhäufungen am Ausgehenden von Zinnerzgängen. Ihr Zinngehalt kann bis zu 20% steigen, ist jedoch im Durchschnitt bedeutend niedriger, da die Gehalte naturgemäß alle Übergangswerte zwischen den Höchstwerten und Null zeigen. Wegen des meist leichten Abbaues (in steigendem Maße durch Bagger) und den geringeren darauf ruhenden Kosten kann sogar die untere Grenze der Abbauwürdigkeit bei den Seifen niedriger liegen (bis 0,05% Sn herab) als bei den primären Erzen (bis ca. 0,5% Sn). In Gesellschaft des Seifenzinnes findet man häufig andere schwere und unangreifbare Mineralien, so vor allem Wolframit, Magnetit und Titaneisen.

Neben den eigentlichen Zinnerzen spielen noch gewisse Zwischen- und Abfallprodukte eine Rolle für die Gewinnung von Zinn und Zinnprodukten, vor allem die Weißblechabfälle, d. h. verzinneter Eisenschrott, mit dessen Verarbeitung sich eine blühende Industrie beschäftigt. Während des Krieges war ferner die Gewinnung des Zinnes aus Kirchenglocken und anderen Bronzen, Weißmetallen usw. von größter Bedeutung. Ferner seien gewisse Zwischenprodukte von der Verarbeitung zinnhaltiger Erze anderer Metalle erwähnt, in denen sich das Sn ansammelt; so zinnhaltige Steine und vor allem der Zinnabstrich (s. S. 127) von der Werkbleiraffination sowie das vom Harris-Verfahren stammende Na-Stannat (s. S. 149). Daß alle bei der Verarbeitung von Zinn und Zinnlegierungen fallenden Aschen und sonstigen Abfallprodukte wieder auf das weiße Metall bzw. dessen Legierungen verarbeitet werden, versteht sich von selbst.

## 4. Die für die Gewinnung wichtigsten Eigenschaften des Zinnes und seiner Verbindungen.

### a) Metallisches Zinn.

Spez. Gewicht: 7,3 ( $13^\circ$ ).

Schmelzp.:  $231,8^\circ$ .

Bei hohen Temperaturen ist met. Zinn ganz besonders dünnflüssig und besitzt daher die Eigenschaft, wie Wasser durch die engsten Spalten zu fließen.

Siedep.:  $2270^\circ$ , beginnt bereits bei  $1200^\circ$  unter Entwicklung weißer  $\text{SnO}_2$ -Nebel zu verdampfen.

Spez. Wärme: 0,0496 (0 bis  $21^\circ$ ), die des flüssigen Zinnes (250 bis  $350^\circ$ ) 0,0637; latente Schmelzwärme: 14 cal/g.

Kristallisiert tetragonal. Farbe weiß.

Das „graue“ Zinn ist eine allotrope Modifikation des gewöhnlichen weißen Zinnes; Umwandlungspunkt  $20^\circ$ ; indessen erfolgt Umwandlung bei dieser Temperatur äußerst träge, kann durch vorübergehende Anwendung sehr tiefer Temperaturen stark beschleunigt werden („Zinnpest“). Sprödes, leicht zu Pulver zerfallendes graues Produkt vom spez. Gew. 5,3.

Beim Erhitzen an der Luft auf  $200^\circ$  wird Zinn so spröde, daß es sich pulverisieren läßt („Körnerzinn“); indessen beruht die Annahme, es handle sich hierbei um eine besondere Modifikation, auf einem Irrtum. Charakteristisch ist ferner das beim Biegen auftretende knirschende Geräusch („Zinn-schrei“).

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Zinn gegen Luft und Wasser fast gänzlich indifferent; es wird allmählich glanzlos unter Bildung einer sehr festhaftenden

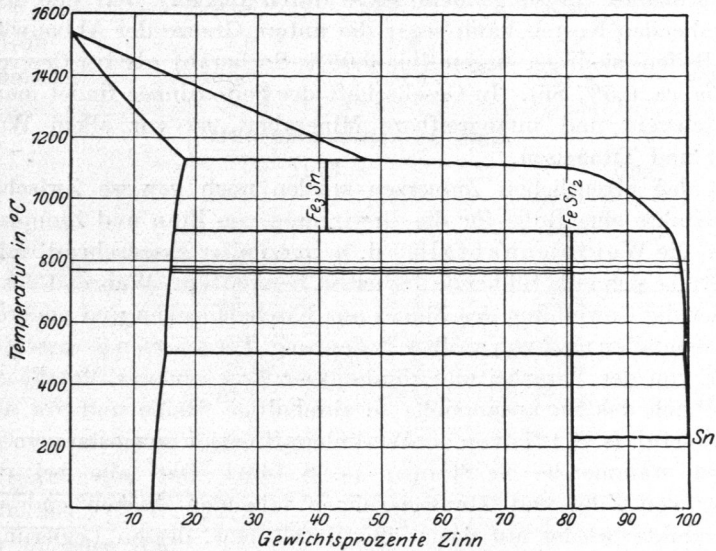


Fig. 67. Erstarrungsschaubild des Systems Zinn-Eisen. — Nach Wever & Reinecken. (Aus Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab., 5. Aufl., Ergänzungsbd.)

Oxydschicht, die weitere Oxydation verhindert. Bei höherer Temperatur erfolgt an der Luft Oxydation zu  $\text{SnO}_2$ , jedoch wegen des durch die Oxydhaut verliehenen Schutzes trotz starken Vereinigungsbestrebens mit  $\text{O}_2$  sehr langsam; erst bei Weißglut verbrennt Zinn mit stark leuchtender Flamme.

Bei Rotglut erfolgt Zersetzung von Wasser unter Bildung von  $\text{SnO}_2$  und  $\text{H}_2$ ; durch  $\text{CO}_2$  wird fein verteiltes Zinn bei Temperaturen unterhalb  $900^\circ$  oxydiert.

Zinn besitzt, vor allem in der Hitze, ein außerordentlich starkes Lösungsvermögen für die meisten anderen Metalle. Von Wichtigkeit sind Legierungen mit:

Blei (s. Fig. 11, S. 35). Spuren von Pb machen Sn etwas weicher, weitere Mengen härter, erhöhen die Dichte und Festigkeit. 1% Pb beeinträchtigt bereits die Farbe des Zinns.

Ein Bleizusatz ist bei Verarbeitung reinen Zinnes, z. B. zu Zinnfolie (Stanniol), häufig zur Erhöhung der Festigkeit üblich, darf jedoch 10% nicht überschreiten, wenn die Waren mit Speisen und Getränken in Berührung kommen sollen (Gefahr der Bleivergiftung!). Die wichtigste Anwendung finden Sn-Pb-Legierungen als Lötmetall (Weichlot).

Eisen (s. Fig. 67). Mischungslücke im flüssigen Zustand zwischen 25 und 52% Fe; Schmelzpunkt der Fe-reichen (schwereren) Komponente 1132°. Fe vermag bis zu ca. 13% Sn, Sn praktisch kein Fe in festem Zustand zu lösen; eine intermetallische Verbindung ( $Fe_3Sn$ ), die bei 890° in  $FeSn_2$  und eisenreiche Mischkristalle zerfällt, sonst Mischkristalle. Fe bewirkt starke und plötzliche Erhöhung des Schmelzpunktes des Sn.

Fe verstärkt die Neigung des Sn, an der Luft zu oxydieren; bei einem Gehalt von 1% Fe wird es brüchig und dunkel. Infolge des starken Vereinigungsbestrebens von Sn mit Fe spielen solche Legierungen als „Härtlinge“ in der Metallurgie des Zinnes eine wichtige und nicht gerade angenehme Rolle.

Kupfer (s. Fig. 122 in Bd. I, S. 300). Zwei Verbindungen ( $Cu_3Sn$  und  $Cu_4Sn$ ), die untereinander und mit den Ausgangsmetallen eine Reihe von Mischkristallen bilden. Beeinflussung der Härte wie durch Pb. Zinn mit 1,5% Cu ist fest und hart. Farbe bis 70% Cu unverändert weiß. Cu-Sn-Legierungen sind als „Bronzen“ wegen ihrer Härte und Festigkeit bereits seit den ältesten Zeiten bekannt; durch geringe Zusätze anderer Metalle (Zn, Pb, Sb usw.) sowie durch entsprechende Wärmebehandlung kann man ihre Eigenschaften in bestimmten Richtungen beeinflussen.

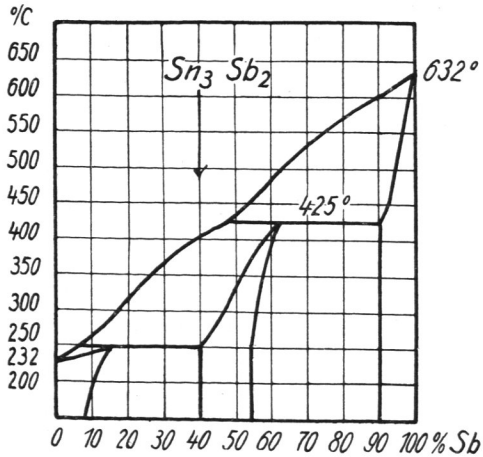


Fig. 68. Erstarrungsschaubild des Systems Zinn-Antimon. — Nach Bronjewski & Sliowski, Comptes rendues 1928.

Antimon (s. Fig. 68). Vollkommene Mischbarkeit in flüssigem Zustande. Mehrere Mischkristalle, eine sich sekundär ausscheidende Verbindung ( $Sn_3Sb_2$ ), kein Eutektikum. Festes Sn löst bis 8% Sb, dieses bis 10% Sn.

Sb macht Zinn hart und spröde. Die Legierungen bilden mit geringen Zusätzen anderer Metalle, vor allem Cu (daneben auch Pb), die als Lagermetalle technisch wertvollen „Weißmetalle“, ferner „Britanniametall“ (für Tischgeräte) und andere.

Wismut (Fig. 3, S. 5). Vollkommene Löslichkeit in flüssigem Zustande; ein bei 136,5° erstarrendes Eutektikum mit 42% Sn. Festes Sn vermag bis zu 6% Bi zu lösen.

Bi macht das Sn hart und spröde. Die Legierungen besitzen keine technische Bedeutung (wohl aber nach Zusatz von Pb und Cd als solche mit besonders niedrigem Schmelzpunkt).

Zink: Vollkommene Löslichkeit in flüssigem Zustand, keine Verbindung; Eutektikum mit 91% Sn, Schmelzpt. 198°. Die Legierungen sind von hellerer Farbe und spröde.

Von anderen Metallen bilden Nickel und Kobalt wahrscheinlich Verbindungen und bewirken eine starke Erhöhung des Schmelzpunktes, desgleichen Mangan, Molybdän und Wolfram. In Quecksilber ist Sn nur sehr wenig löslich (bei 15° 0,61%).

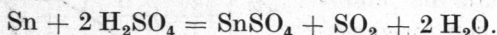
Mit Schwefel erfolgt direkte Vereinigung zu SnS; die Affinität zu S liegt wahrscheinlich zwischen der des Fe und des Zn.

Zu Arsen besitzt Sn eine starke Affinität und tritt daher auch als Speisebildner auf; es bildet 2 Verbindungen: Sn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> und SnAs.

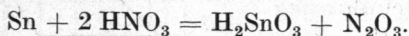
Löslichkeit. Verdünnte anorganische und organische Säuren greifen Sn nur wenig oder fast gar nicht an (Verwendung als Überzugsmetall für Gegenstände aus leicht angreifbaren Metallen); doch wird die Löslichkeit durch Zusatz von Cl<sub>2</sub>-Ionen erhöht. Stärkere Salzsäure bildet unter Entwicklung von H<sub>2</sub> Chlorür:



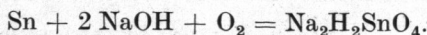
langsamer wirkt konz. Schwefelsäure:



Salpetersäure reagiert lebhaft unter Bildung wasserunlöslicher Metazinn- säure<sup>1)</sup>:

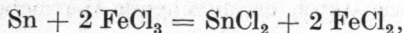


In Ätzalkalilösungen erfolgt in Anwesenheit von Sauerstoff oder Oxydationsmitteln (z. B. Salpeter) Lösung zu den entsprechenden (neutralen oder) sauren Salzen der Orthozinnsäure, H<sub>4</sub>SnO<sub>4</sub>, z. B.:



Nach einem Patent von E. G. Hickey wirkt ein Zusatz von NH<sub>4</sub>OH-Lösung beschleunigend auf die Reaktion.

Auch in Cupri- und Ferrisalzlösungen löst sich Sn, z. B. nach der Gleichung



desgleichen in solchen von SnCl<sub>4</sub> sowie in der Schmelze seiner Salze.

Mit Chlor findet schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung Vereinigung zu SnCl<sub>4</sub> statt<sup>2)</sup>.

### b) Die wichtigsten Verbindungen des Zinnes.

Das Zinn tritt in zwei- und vierwertiger Form auf, und zwar sind die Verbindungen des vierwertigen Sn („Stannverbindungen“) wesentlich stabiler

<sup>1)</sup> Durch Abspaltung von Wasser entsteht aus der Orthozinnsäure, Sn  $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , die Metazinn- säure, Sn  $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ .

<sup>2)</sup> Weitere Angaben über das Verhalten von Zinn gegenüber Reagenzien s. Metallwirtschaft 7 (28), S. 316.

als die des zweiwertigen („Stannoverbindungen“), die daher auch leicht in Gegenwart von Oxydationsmitteln in jene übergehen und so als starke Reduktionsmittel wirken.

### 1. Verbindungen mit Sauerstoff.

1a. **Zinnoxid**,  $\text{SnO}_2$  (Stannioxyd, Zinndioxyd, Zinnsäureanhydrid). Als Zinnstein, Kassiterit, praktisch das einzige Ausgangsmaterial für die Zinnengewinnung aus Erzen. Amorph oder (Kassiterit) tetragonal, daneben kommen auch, je nach der Art der Darstellung, rhombische und hexagonale Modifikationen vor.

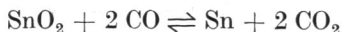
Farbe des künstlich erzeugten Oxydes weiß bis strohgelb, des natürlichen schwarz (Ursache unbekannt); weißes  $\text{SnO}_2$  wird beim Erhitzen vorübergehend braun.

Schmelzp.  $1127^\circ$ <sup>1)</sup>. Siedep. unbekannt, jedenfalls höher als der des  $\text{ZnO}$ ; im elektrischen Lichtbogen verdampft es mit sehr großem Volumen anscheinend unverändert.

Spez. Gewicht: 6,95.

Reduktion. Aus den Untersuchungen von Fraenkel und Snipischski, Loo und Kern, Fink und Mantell u. a. ergibt sich folgendes:

Mit Kohlenoxyd beginnt die Reduktion nach der Gleichung

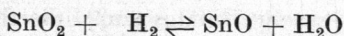


bei etwa  $600^\circ$ , wird aber erst bei etwa  $900^\circ$  lebhaft; d. h.  $\text{SnO}_2$  gehört zu den durch CO schwer reduzierbaren Oxyden, es wird sogar langsamer als FeO reduziert.

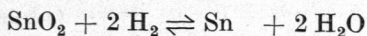
Die Reduktion erfolgt offenbar auf dem Umweg über SnO, da bei Anwesenheit von  $\text{SiO}_2$  und einer zur vollständigen Reduktion zu Sn ungenügenden Menge an Reduktionsmittel ein SnO-Silikat entsteht. Die Reaktion ist stark endotherm, erfordert also große Wärmemenge. Auch durch festen Kohlenstoff kann Reduktion herbeigeführt werden, indessen wohl nur an den Berührungspunkten, so daß sie technisch wahrscheinlich keine Rolle spielt, solange ein Schmelzen der Beschickung nicht eintritt. Bei Verwendung von Kohle als Reduktionsmittel ist also offenbar auch hier CO das eigentliche reduzierende Agens. Der Beginn der Reduktion mit Holzkohle wurde bei  $770^\circ$ , mit bituminöser Kohle bei  $600^\circ$ , mit graphitischem Koks und Petrolkoks bei  $800^\circ$  festgestellt.

Mit Wasserstoff beginnt Reduktion bereits, wenn auch sehr schwach, bei  $250^\circ$ , wobei ebenfalls zunächst SnO entsteht; met. Sn erhält man erst bei Überschreitung der Zersetzungstemperatur des SnO (Beginn:  $385^\circ$ , lebhaft bei  $510$  bis  $530^\circ$ ). Optimum der Reduktionswirkung bei  $750^\circ$ . Auch hierbei wird FeO rascher als  $\text{SnO}_2$  reduziert. Der erzeugte Wasserdampf muß abgeführt werden, da sonst eine Umkehrung der Reaktionen

<sup>1)</sup> Wird durch andere Oxyde stark herabgedrückt: ein Gemisch von 94,35 %  $\text{SnO}_2$  und 5,65 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  schmilzt bei  $932^\circ$ , ein solches von 99,01 %  $\text{SnO}_2$  mit 0,99 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bei  $863^\circ$ .



und

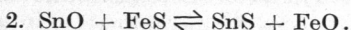
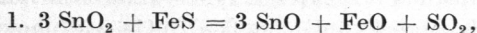


eintritt bzw. die Reduktion unvollständig verläuft.

Bei Verwendung von Leuchtgas wurde Beginn der Reduktion bei 500° ermittelt; sie verläuft rasch bei 780°.

Mit Aluminium erfolgt nach Einleiten der Reaktion durch Erhitzen mit der Gebläseflamme unter starker Wärmeentwicklung Reduktion, mit anderen Metallen, wie Fe, Pb, Cu und Bi, nicht.

Mit Sulfiden anderer Metalle erhält man beim Erhitzen SnO, das mit einem Überschuß des Sulfides unter Umständen unter Bildung von SnS reagiert; z. B.:



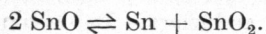
Andere Reaktionen. Durch Schwefelwasserstoff bzw. ein Gemisch von H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub> wird SnO<sub>2</sub> kaum angegriffen. Auch mit Chlor reagiert es so gut wie gar nicht, weshalb der Überführung in das Chlorid eine Reduktion vorausgehen muß.

Charakteristisch ist der saure Charakter des SnO<sub>2</sub> im Gegensatz zu SnO, weshalb es durch Säuren nicht oder kaum angegriffen wird; auch mit SiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildet es keine Verbindungen, läßt sich daher als solches auch nicht verschlacken. Aber auch in Alkalilaugen löst es sich kaum; dagegen ergeben sich beim Zusammenschmelzen mit starken Basen, z. B. Na<sub>2</sub>O und CaO, Stannate (Na<sub>2</sub>O · SnO<sub>2</sub>, CaO · SnO<sub>2</sub>), von denen die der Alkalien in Wasser löslich sind; solche Stannate vermögen offenbar mit den Silikaten der betreffenden Basen Eutektika von recht niedrigem Schmelzpunkt zu bilden. So schmilzt z. B. ein Gemisch von SnO<sub>2</sub> mit SiO<sub>2</sub> und CaO zu einem opaken Glas (einem „Silikostannat“) von der Zusammensetzung nCaO · mSiO<sub>2</sub> · SnO<sub>2</sub>; doch ist es mit Rücksicht auf den gegenüber SiO<sub>2</sub> schwach sauren Charakter des SnO<sub>2</sub> nicht ausgeschlossen, daß es sich hier um eine Lösung von SnO<sub>2</sub> in Ca-Silikat handelt. Analoge Verbindungen entstehen mit FeO.

Chloride vermag SnO<sub>2</sub> auch in der Hitze und in Gegenwart von O<sub>2</sub> nicht oder nur sehr träge zu zerlegen und unterscheidet sich hierin von SiO<sub>2</sub>.

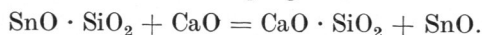
1b. **Zinnoxidul**, SnO (Stannooxyd). Dunkel- bis schwarzgraues, im kristallinen Zustand blaues, metallglänzendes Pulver; kommt in der Natur nicht vor. Amorph oder regulär kristallisierend.

An der Luft erhitzt verbrennt es wie Zunder zu SnO<sub>2</sub> (Beginn: 240°). Zerfällt bei weiterem Erhitzen auf 510 bis 530° (Beginn: 385°) im inerten oder reduzierenden Gasstrom in ein Gemisch von Sn und SnO<sub>2</sub> von wechselnder Zusammensetzung:

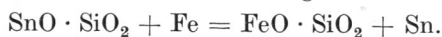


Besitzt im Gegensatz zu SnO<sub>2</sub> schwach basischen Charakter und daher die Fähigkeit, sich in Säuren zu lösen und auch in der Hitze mit solchen (SiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Salze zu bilden, z. B. SnO · SiO<sub>2</sub>, SnO · WO<sub>3</sub>; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reagiert schon bei 375° unter Bildung eines hellgelben Produktes.

Die Bindung an  $\text{SiO}_2$  ist sehr stark, so daß, wenigstens bei Temperaturen bis zu  $1600^\circ$ , eine Reduktion des Silikates durch CO oder C nicht möglich ist; dagegen gelingt es,  $\text{SnO}$  durch stärkere Basen, z. B. durch  $\text{CaO}$ , zu verdrängen und so der Reduktion zugänglich zu machen:



Auch eine Reduktion durch met. Fe ist möglich:



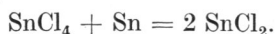
Trotzdem  $\text{SnO}$  als solches weder in der Natur vorkommt noch in der Ofenhitze existenzfähig ist, spielt es wegen seiner Fähigkeit, als Schlackenbildner aufzutreten, bei der Gewinnung des Zinnes auf trockenem Wege eine wichtige Rolle. Die hierbei gebildeten Schlacken enthalten das Zinn wahrscheinlich als ein Gemisch von Stannosilikaten und Silikostannaten.

In wäßrigen Säuren ist es auch in gebundener Form löslich; so kann man  $\text{SnO}$ -Silikat durch Behandeln mit 36- bis 46proz. heißer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzen unter Bildung von Zinnsulfat und  $\text{SiO}_2$ ; auch durch heiße  $\text{NaHSO}_4$ -Lösung erfolgt rasche Zersetzung.

## 2. Zinn-Chlor-Verbindungen.

2a. **Zinn(tetra)chlorid**,  $\text{SnCl}_4$ . Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 2,28. Schmelzp.  $-33^\circ$ , Siedep.  $114^\circ$ . Entsteht bei der Einwirkung von trockenem, gasförmigem Chlor auf met. Zinn (und  $\text{SnCl}_2$ ).

Mit Wasser verbindet es sich unter starker Wärmeentwicklung zu zum Teil stark hydrolysierten Hydraten (Trihydrat,  $\text{SnCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , Pentahydrat,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) und unter Bildung von Metazinnsäure,  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ . Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod und met. Zinn, mit dem es  $\text{SnCl}_2$  bildet:



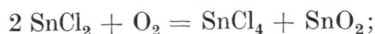
Beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrom gibt es kaum Spuren von Chlor ab, dagegen ist Zersetzung durch plattinierten Asbest deutlich nachweisbar.

2b. **Zinnchlorür**,  $\text{SnCl}_2$  (Zinndichlorid). Weißes Salz; Schmelzp.  $241^\circ$  Siedep.  $603^\circ$ . Bildet mit Wasser ein Hydrat,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (als „Zinnsalz“ bekanntes Reduktionsmittel).

An der Luft und im Sauerstoffstrom erhitzt erfolgt Oxydation unter Abgabe von  $\text{Cl}_2$ :



bzw., bei ungenügender Sauerstoffmenge, Bildung von  $\text{SnCl}_4$ :



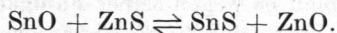
ähnlich wirkt Wasserdampf.

Entsteht durch Einwirkung von HCl auf met. Sn (oder  $\text{SnO}$ ) oder bei Behandeln von  $\text{SnO}_2$  mit trockenem HCl-Gas in reduzierender Atmosphäre. In wenig Wasser leicht und klar löslich; die Lösung wird beim Verdünnen unter Abscheidung von Oxychlorid,  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ , trübe, das sich auch beim Stehen an der Luft bildet und durch viel HCl wieder gelöst wird.

### 3. Zinn-Schwefel-Verbindungen.

3a. **Zinnsulfür**,  $\text{SnS}$  (Stannosulfid). Farbe bleigrau, metallglänzend. Schmelzp.  $880^\circ$ , wird bei weiterer Temperatursteigerung auf  $1000$  bis  $1100^\circ$  wieder zähe und dann fest und schmilzt zum zweitenmal bei  $1120^\circ$ . Siedep.  $1127^\circ$ ; eine Zersetzung findet dabei nicht statt.

Entsteht durch Vereinigung von met. Sn mit S bzw. durch Umsetzung von SnO und Sn mit S-Verbindungen solcher Metalle, welche bei der angewendeten Temperatur geringere Affinität zum S besitzen, z. B. ZnS:



Mit Sulfiden solcher Metalle, deren Oxyde stärkere Basen sind als SnO, entstehen Doppelsulfide, in denen jedoch Sn vierwertig auftritt („Sulfostannate“).

3b. **Zinnsulfid**,  $\text{SnS}_2$  (Stannisulfid, Musivgold). Gelbe Blättchen oder Schuppen, die beim Erhitzen unverändert sublimieren; gleichzeitig geht die Farbe vorübergehend in dunkel-, schließlich schwarzrot über. Beim Erhitzen im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom erhält man ein Gemenge von SnS und  $\text{SnS}_2$ , beim Überleiten von  $\text{SO}_2$  entsteht neben S  $\text{SnSO}_4$  und  $\text{SnO}_2$  (vielleicht aus der Zersetzung von  $\text{SnSO}_4$  entstanden).

Von Interesse sind noch die „Sulfostannate“ vom Typus  $\text{Me}^{\text{II}}\text{SnS}_3$ ; mit  $\text{Na}_2\text{S}$  entsteht z. B. das wasserlösliche Natriumsulfostannat,  $2\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{SnS}_2$ , aus dem elektrolytisch met. Zinn abgeschieden werden kann unter Bildung von Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ); auch mit Erdalkali- und Schwermetallsulfiden zusammengesmolzen bildet  $\text{SnS}_2$  Doppelsulfide: (Ca, Ba, Sr)  $\text{S} \cdot \text{SnS}_2$ , (Fe, Zn, Cu<sub>2</sub>)  $\text{S} \cdot \text{SnS}_2$ , zu denen ja auch das natürlich vorkommende Zinnsulfid, der Zinnkies, gehört (s. oben S. 174).

Die Zinn-Schwefel-Verbindungen lassen sich wie andere Sulfide abrösten unter Bildung von Zinnoxid und schwefliger Säure; Näheres über Beginn der Röstung, Bildung von Sulfat usw. ist nicht bekannt. Jedenfalls spielt dieses keine Rolle.

## 5. Die Gewinnungsmethoden.

Wie wir gehört haben, sind die Zinnerze, auch die Seifen, durchweg sehr arm; indessen ist es wegen des hohen spez. Gewichtes des Zinnsteines mit verhältnismäßig einfachen Mitteln möglich, sehr hohe Konzentrationen (60 bis über 90%  $\text{SnO}_2$ ) durch Aufbereitung zu erzielen<sup>1)</sup>, so daß für die Verarbeitung von Erzen der trockene Weg prinzipiell zur Anwendung kommt. Zu demselben Schlusse führt die fast völlige Unangreifbarkeit des Kassiterits gegenüber verdünnten Säuren und Alkaliläugen.

Den nassen Weg wird man daher nur dort anwenden, wo der trockene aus irgend einem Grunde nicht eingeschlagen werden kann, so z. B. vor allem bei Verarbeitung von Erzen, bei denen eine Aufbereitung nicht zum Ziele führt;

<sup>1)</sup> Analysenbeispiele von Aufbereitungsprodukten bolivianischer Zinnerze s. S. 185: