

welche die Gänge umschließen, heißen in Deutschland „Greisen“ oder „Zwitter“ und sind stets noch zinnhaltig. Begleitminerale: in erster Linie Wolframit und Molybdänglanz, daneben Pyrit, Arsenikalkies (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. verzinnter 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°).

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° , beginnt bereits bei 1200° unter Entwicklung weißer SnO_2 -Nebel zu verdampfen.

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

Kristallisiert tetragonal. Farbe weiß.

Das „graue“ Zinn ist eine allotrope Modifikation des gewöhnlichen weißen Zinnes; Umwandlungspunkt 20° ; 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° 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

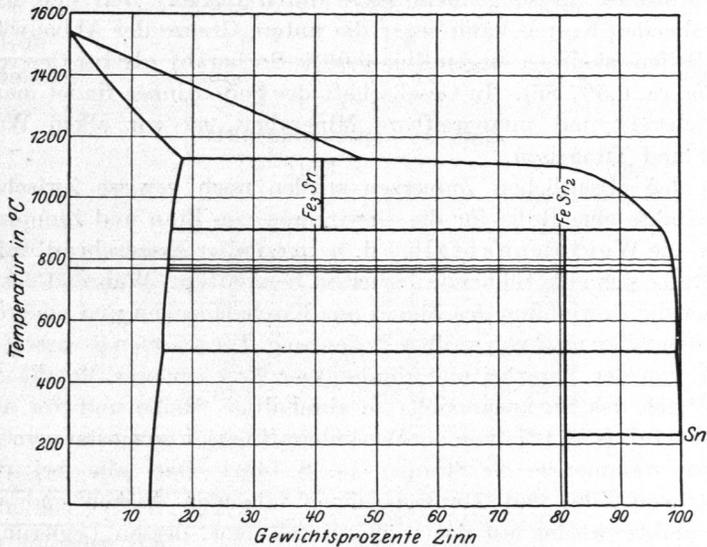


Fig. 67. Erstarrungsschaubild des Systems Zinn-Eisen. — Nach Wever & Reinecken. (Aus Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab., 5. Aufl., Ergänzungsbd.)

Oxydschicht, die weitere Oxydation verhindert. Bei höherer Temperatur erfolgt an der Luft Oxydation zu SnO_2 , jedoch wegen des durch die Oxydhaut verliehenen Schutzes trotz starken Vereinigungsbestrebens mit O_2 sehr langsam; erst bei Weißglut verbrennt Zinn mit stark leuchtender Flamme.

Bei Rotglut erfolgt Zersetzung von Wasser unter Bildung von SnO_2 und H_2 ; durch CO_2 wird fein verteiltes Zinn bei Temperaturen unterhalb 900° 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.

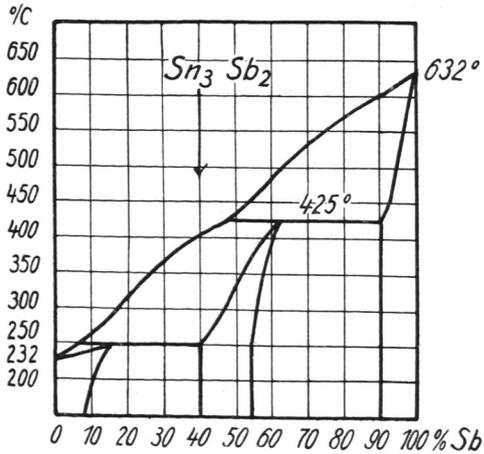


Fig. 68. Erstarrungsschaubild des Systems Zinn-Antimon. — Nach Bronjewski & Sliwowski, Comptes rendues 1928.

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: Sn₃As₂ und SnAs.

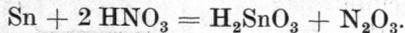
Löslichkeit. Verdünnte anorganische und organische Säuren greifen Sn nur wenig oder fast gar nicht an (Verwendung als Überzugsmetall für Gegenstände aus leicht angreifbaren Metallen); doch wird die Löslichkeit durch Zusatz von Cl₂-Ionen erhöht. Stärkere Salzsäure bildet unter Entwicklung von H₂ Chlorür:



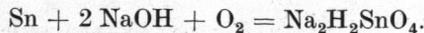
langsamer wirkt konz. Schwefelsäure:



Salpetersäure reagiert lebhaft unter Bildung wasserunlöslicher Metazinn- säure¹⁾:

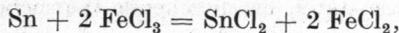


In Ätzalkalilösungen erfolgt in Anwesenheit von Sauerstoff oder Oxydationsmitteln (z. B. Salpeter) Lösung zu den entsprechenden (neutralen oder) sauren Salzen der Orthozinnsäure, H₄SnO₄, z. B.:



Nach einem Patent von E. G. Hickey wirkt ein Zusatz von NH₄OH-Lösung beschleunigend auf die Reaktion.

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



desgleichen in solchen von SnCl₄ sowie in der Schmelze seiner Salze.

Mit Chlor findet schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung Vereinigung zu SnCl₄ statt²⁾.

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

¹⁾ 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 $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$.

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