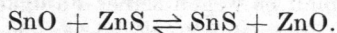


3. Zinn-Schwefel-Verbindungen.

3a. **Zinnsulfür**, SnS (Stannosulfid). Farbe bleigrau, metallglänzend. Schmelzp. 880° , wird bei weiterer Temperatursteigerung auf 1000 bis 1100° wieder zähe und dann fest und schmilzt zum zweitenmal bei 1120° . Siedep. 1127° ; 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**, 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 H_2S -Strom erhält man ein Gemenge von SnS und SnS_2 , beim Überleiten von SO_2 entsteht neben S SnSO_4 und SnO_2 (vielleicht aus der Zersetzung von SnSO_4 entstanden).

Von Interesse sind noch die „Sulfostannate“ vom Typus $\text{Me}^{\text{II}}\text{SnS}_3$; mit Na_2S 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 SnS_2 Doppelsulfide: (Ca, Ba, Sr) $\text{S} \cdot \text{SnS}_2$, (Fe, Zn, Cu₂) $\text{S} \cdot \text{SnS}_2$, 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% SnO_2) durch Aufbereitung zu erzielen¹⁾, 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;

¹⁾ Analysenbeispiele von Aufbereitungsprodukten bolivianischer Zinnerze s. S. 185:

er setzt, soweit es sich um Oxyde handelt, deren vorhergehende Überführung in lösliche Verbindungen voraus.

Leider umgeben die wenigen existierenden Zinnhütten ihre Verfahren mit einem derart geheimnisvollen Schleier, daß der Außenstehende bzw. der Nichtangestellte auf die recht spärliche Literatur angewiesen ist und häufig nicht festzustellen vermag, ob ein dort erwähntes Verfahren jemals zur Ausführung gelangte bzw. nicht schon längst wieder verworfen ist. Verfasser erblickt daher seine Aufgabe darin, in erster Linie die allgemein bekannten Gesichtspunkte auf Grund der chemischen Grundlagen herauszuarbeiten, ohne sich auf Einzelheiten einzulassen, welche der Fachmann ja weit besser kennt und der junge Ingenieur, welcher in eine Zinnhütte eintritt, rasch kennen und beherrschen lernt, wenn er die dazu führenden Gründe erkennen und richtig beurteilen kann.

I. DIE TROCKENEN METHODEN.

Sie werden, wie erwähnt, prinzipiell auf die durch naßmechanische und magnetische Aufbereitung gewonnenen Zinnkonzentrate angewandt und bestehen in einer Reduktion des Zinnsteines zu Metall und dessen anschließender Raffination. Hierbei entstehen jedoch gewisse Schwierigkeiten, welche die anscheinend so einfache Metallurgie des Zinnes zu einem der schwierigsten Probleme für die Hüttenleute machen. Sie beruhen einmal auf dem wechselnden Charakter von SnO_2 und dessen primärem Reduktionsprodukt, SnO , von denen das eine mit Basen, das andere mit Säuren Schlacken zu bilden vermag; ferner, und hierin unterscheidet sich das Zinn ganz prinzipiell von den bisher behandelten Metallen, ist der Umstand von ausschlaggebender Wichtigkeit, daß dieses Metall, wie wir ja auch schon anlässlich der Rolle, die es bei der Raffination des Bleies spielt, erfahren haben, eine außerordentlich hohe Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, die höher ist als die fast sämtlicher in Betracht kommenden Verunreinigungen. Dies äußert sich einmal in der hohen Bildungswärme des SnO_2 (918 Cal/kg), welche eine hohe Reduktionstemperatur und damit eine stark reduzierende Wirkung des Reduktionsapparates bedingt, und ferner darin, daß die Trennung von den gleichzeitig reduzierten Verunreinigungen durch das gebräuchlichste und billigste Raffinationsverfahren der selektiven Oxydation hier nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße angewendet werden kann. Man ist daher gezwungen, zu teureren und umständlichen Raffinationsverfahren zu greifen, die, wenigstens soweit es sich um die Darstellung des reinen Metalles handelt, abgesehen von der Elektrolyse, nur in beschränktem Maße zum Ziele führen. Hinzu kommt ferner als erschwerend die Tatsache, daß es derart reine Erze gibt, und zwar sind dies gerade diejenigen, welche die Hauptmenge des erzeugten Zinnes liefern, welche einer besonderen Raffination nicht bedürfen und außerdem aus Gegenden stammen (Malaiischer Archipel, China), wo Arbeitslöhne keine Rolle spielen; gegen diese sind daher die mit solchen Raffinationskosten belasteten Erze anderer Herkunft nur unter besonders günstigen Umständen konkurrenzfähig. Denn bei dem hohen Preis, den man schon für solche unreinen Erze zahlen muß, bleibt nur ein verhältnismäßig geringer Spielraum

oder, um den kaufmännischen Ausdruck zu gebrauchen, eine niedrige Marge zur Deckung der Herstellungskosten¹⁾.

Eine Folge der Unmöglichkeit, reines Handelszinn aus unreinem Rohzinn ohne Anwendung der kostspieligen elektrolytischen Raffination herzustellen, die zudem erst in den letzten Jahren, vor allem während des Krieges, in Deutschland ihre wirtschaftliche Durchbildung erfahren hat, ist das Bestreben, die unreinen Erze bereits vor der Reduktion möglichst weitgehend von ihren Verunreinigungen zu befreien. (Hierzu ist man, wenigstens soweit es sich um Entfernung der Gangart handelt, auch durch den Umstand gezwungen, daß bei der Reduktion stets reiche Schlacken fallen, deren Menge daher möglichst niedrig zu halten ist.) Abgesehen von der Vervollkommnung der Aufbereitungsmethoden hat sich daher das Verfahren der chemischen Vorbehandlung solcher Erze herausgebildet, welches also überall dort in Betracht kommt, wo unreine Erze der Reduktion zugeführt werden sollen; auch wo man es vorzieht, das gewonnene Rohmetall elektrolytisch zu raffinieren, ist es prinzipiell richtig, diese Vorbehandlung durchzuführen und der elektrolytischen Raffination ein möglichst reines Metall zuzuleiten, da die Kosten, vor allem für die Laugenreinigung und die Verarbeitung der Elektrolytschlämme, mit zunehmendem Gehalt an Verunreinigungen ganz unverhältnismäßig steigen²⁾. Andererseits wird man dort stets das auf trockenem Wege erzeugte Metall, soweit es nicht aus von Natur sehr reinen Erzen stammt, einer elektrolytischen Raffination unterwerfen, wo es sich um Herstellung der reinsten Handelsmarken handelt, die ja auch einen gewissen Überpreis erzielen; denn es ist bis heute auch bei weitgehendster Vorbehandlung (innerhalb wirtschaftlicher Grenzen) nicht möglich, aus unreinen Erzen ein Zinn zu erzeugen, welches mit Banka- oder Elektrolytzinn konkurrieren kann.

Die hüttenmännische Vorbehandlung der Zinnerze erfolgt grundsätzlich auf nassem Wege bzw. besteht in einer Kombination trockener und nasser Verfahren. Da sie indessen der Zinnengewinnung auf trockenem Wege vorangeht, so muß sie auch im Zusammenhang mit dieser behandelt werden, d. h. eine reinliche Scheidung trockener und nasser Verfahren ist in diesem Falle nicht möglich. Vielmehr müssen wir die Bezeichnung „nasse Verfahren“ hier, abgesehen von der elektrolytischen Raffination, auf solche beschränken, bei welchen das Zinn in Lösung gebracht und daraus als solches oder in einer handelsüblichen Verbindung gewonnen wird.

Infolge des hohen Vereinigungsbestrebens von Sn mit S hat es natürlich nicht an Vorschlägen gefehlt, eine Konzentration des Zinnes und dessen Trennung

¹⁾ Man kann es unter solchen Umständen vollkommen verstehen, wenn die europäischen Zinnhütten ihre Verfahren und deren Einzelheiten, für welche sie viel Lehrgeld bezahlt haben und welche sie allein konkurrenzfähig machen, geheimhalten, wie auch die so häufig den deutschen Hütten zum Vorwurf gemachte Geheimniskrämerei im Vergleich zu amerikanischen Werken oft (nicht immer!) durch die infolge Materialknappheit bedeutend verschärfte Konkurrenz gerechtfertigt ist!

²⁾ Dieselben Verhältnisse haben wir ja bereits bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers kennengelernt, welcher prinzipiell nur weitgehend vorraffinierte Anoden zugeführt werden.

von Metallen mit geringerer Affinität zum S durch ein Steinschmelzen analog dem bei der Kupfergewinnung angewendeten zu erreichen; doch haben solche zu einem wirtschaftlichen Erfolg bis jetzt nicht geführt, wohl in erster Linie wegen der Schwierigkeit, das erzeugte SnS bzw. Sulfostannat ohne große Verluste abzurösten.

Wir unterscheiden nach dem Gesagten folgende Abschnitte:

- A. Die vorbereitenden Arbeiten.
- B. Die Reduktionsarbeit.
- C. Die Verarbeitung des Rohzinns auf Handelszinn.

A. Die vorbereitenden Arbeiten.

Wie aus dem vorhergehenden Abschnitt zu ersehen ist, sind den vorbereitenden Arbeiten nur diejenigen Aufbereitungsprodukte zu unterwerfen, welche nicht derart zusammengesetzt sind, daß es möglich ist, daraus lediglich durch Behandlung auf trockenem Wege ein handelsübliches Produkt herzustellen.

Um ein Bild von der Verschiedenartigkeit und Menge der Verunreinigungen zu geben, mögen hier einige Analysenbeispiele bolivianischer Aufbereitungsprodukte folgen.

	Sn %	Sb %	Cu %	Pb %	Bi %	As %	Zn %	Ag g/t
1.	31,52	1,14	0,26	0,27	0,042	0,20	0,58	296,4
2.	44,39	2,93	0,10	2,19	0,014	0,13	0,74	44,4
3.	26,59	2,98	0,42	2,38	0,068	0,65	0,21	4880,9
4.	26,85	2,65	0,15	1,23	0,153	0,53	0,16	536,4
5.	27,90	0,06	0,52	0,08	0,013	0,46	Sp.	37,2
6.	34,59	0,41	0,06	0,49	—	0,20	0,34	253,6
7.	61,84	0,09	0,16	2,98	Sp.	0,11	0,11	273,6
8.	52,66	0,12	0,13	16,14	Sp.	0,14	Sp.	626,8
9.	50,38	0,12	0,18	8,28	Sp.	0,11	0,14	374,0
10.	58,51	0,20	0,29	4,52	Sp.	0,09	0,10	319,2

Die übrigen Bestandteile sind FeO, CaO, SiO₂, WO₃ und S.

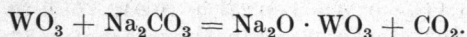
Manche der im folgenden beschriebenen Behandlungsmethoden werden im Wechsel mit Aufbereitungsverfahren angewendet. Während das Aufbereitungsprodukt von Zinnerzseifen als Verunreinigung in der Hauptsache noch Wolframit, Magnetit, Titaneisen, Ferrotitanat usw. enthält, welche bis zu einem gewissen Grade durch anschließende Magnetseparation des sehr fein gemahlten Erzes ausgeschieden werden können, ist das Konzentrat vom Verwaschen primärer Lagerstätten häufig außerdem noch durch viel Pyrit, Arsenikalkies und Kupferkies verunreinigt. Vor der Trennung der magnetischen Bestandteile erfolgt daher zweckmäßig hier eine Röstung, durch welche Schwefel und Arsen in der Hauptsache verflüchtigt, Eisen und Kupfer zum Teil in lösliche (Sulfat-), jedenfalls aber in oxydische und daher spezifisch leichtere Form übergeführt werden, so daß sie durch ein anschließendes Auswaschen oder nochmalige naßmechanische Aufbereitung zum großen Teil entfernt werden können¹⁾.

¹⁾ Die Verluste der nassen Aufbereitung sind sehr hoch; sie schwanken zwischen 10 und 50 % und betragen gewöhnlich 20 bis 30 % des vorgelaufenen Zinns.

Die wichtigsten Verunreinigungen der so gewonnenen Zinnkonzentrate, welche bei der nachfolgenden Reduktion störend wirken, zu Verlusten oder zur Erzeugung eines unreinen Metalles führen, sind also neben WFe, Zn, Pb, Cu, Sb, As, S; unter ihnen ist As, das mit Sn eine Speise bildet und das Metall unverkäuflich macht, besonders unangenehm. Die Entfernung dieser Verunreinigungen erfolgt, abgesehen von der des W, durch oxydierende oder (häufiger) chlorierende Röstung, wodurch sie entweder verflüchtigt oder in lösliche Form übergeführt werden.

1. Die Entfernung des Wolframs.

Soweit dieses Element in Form des magnetischen Wolframits, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, vorliegt, läßt es sich einfach und billig durch Magnetseparation abscheiden. Diese ist jedoch auf Scheelit, CaWO_4 , nicht anwendbar und man ist dann gezwungen, zu einem wesentlich kostspieligeren Verfahren zu greifen. Es beruht auf der Tatsache, daß WO_3 bei niedriger Temperatur eine stärkere Säure ist als SnO_2 und sich schon bei Temperaturen, die unter dem Schmelzpunkt des Endproduktes liegen, mit einer starken Base, z. B. Soda, verbindet; es gelingt daher, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Erz und Soda (Gewichtsverhältnis ca. 1 WO_3 : 1 Soda) auf mäßige Temperatur praktisch die gesamte W-Menge in wasserlösliches Alkaliwolframat überzuführen, während SnO_2 unverändert bleibt:



Die praktische Ausführung erfolgt in der Weise, daß man das Erz (auch WO_3 -haltige Schlacken u. dgl., in denen diese Verbindung frei oder an schwächere Basen gebunden vorliegt, lassen sich so behandeln) zum Zweck guter Mischung zusammen mit der berechneten Sodamenge fein mahlt und das Gemisch schwach, d. h. nur bis zum Sintern, erhitzt. Ein Schmelzen muß unter allen Umständen vermieden werden, da sonst infolge Bildung von ebenfalls löslichem Na-Stannat die Trennung nur unvollkommen wird; um die Temperatur genau innehalten zu können, ist die Verwendung eines Handfortschauflers (s. Bd. I, S. 191) angebracht. Das Röstgut wird gemahlen und mit Wasser ausgelaugt, W aus der Lösung durch Kalkstein als unlösliches CaWO_4 gefällt, gleichzeitig die Soda regeneriert:



2. Die Entfernung der übrigen Verunreinigungen.

Durch oxydierende Röstung bei 600 bis 700° gelingt es, S, As und Sb¹⁾ in flüchtige Verbindungen (SO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3) überzuführen, Cu, Pb und Zn in solche, welche sich in verdünnten Säuren leicht lösen, während zur Entfernung von Fe und Bi (das bei höherer Temperatur zum Teil verdampft) konz. HCl als Lösungsmittel erforderlich ist. Setzt man bei der Röstung

¹⁾ Bei Anwesenheit von As und Sb kann entweder zur Reduktion von Arseniaten und Antimoniaten nach der Röstung noch etwas Koks eingerührt werden oder (Vorschlag der Zinnwerke Wilhelmsburg) man verhindert deren Bildung, indem man von Anfang an Kohle od. dgl. zumischt.

pyrithaltiger Erze etwas Kochsalz zu (chlorierende Röstung, s. Bd. I, S. 359), so gelingt es, die Überführung in wasserlösliche Verbindungen zum Teil schon während dieses Prozesses zu erzielen und so beim anschließenden Laugen an Säure zu sparen, einen Teil der Verunreinigungen (As, Sb, Bi, Pb, Cu) als Chloride zu verflüchtigen (BiCl_3 siedet bei 447° , PbCl_2 bei ca. 900° , CuCl und CuCl_2 beginnen bei 340 bzw. 400° zu sublimieren; Zn bleibt als ZnO oder wasserlösliches ZnSO_4 , Fe als Fe_2O_3 , Sn als SnO_2 zurück).

Indessen müßte die chlorierende Röstung, wollte man alle Verunreinigungen verflüchtigen oder in wasserlösliche Form überführen, bei verhältnismäßig hoher Temperatur stattfinden; zudem besteht die Gefahr einer Bildung von flüchtigen Sn-Chloriden und der Verflüchtigung von SnS , d. h. von Zinnverlusten. Auch erfordert hoher S-Gehalt unverhältnismäßig hohen Aufwand an Chlorierungsmittel (s. Bd. I, S. 361). Bei einem 5% übersteigenden Gehalt an S empfiehlt es sich daher, dessen überschießende Menge vorher oxydierend abzurösten, und zwar, soweit SnS vorliegt, mit der bei dessen Anwesenheit gebotenen Vorsicht (niedrige Temperatur, gute Kondensation).

Ferner ist Verflüchtigung von Cu und Bi nur dann wirtschaftlich, wenn deren Menge so gering ist, daß ihre Gewinnung nicht in Betracht kommt. Bei höheren Gehalten an diesen Metallen ist es daher zweckmäßig, nur oxydierend zu rösten und die Entfernung der Hauptmenge an Verunreinigungen mit einem entsprechend größeren Aufwand an Lösungsmitteln durchzuführen.

Nach einem neuerdings patentierten und im Großbetrieb bereits durchgeführten Verfahren der Zinnwerke Wilhelmsburg gelingt es, auch das Sb dadurch in lösliche Form überzuführen, daß man während der Laugung ein Reduktionsmittel zusetzt (es eignen sich dazu Salze der niedrigen Oxydationsstufen solcher Metalle, die mehrere Wertigkeiten besitzen, also z. B. FeSO_4 oder FeCl_2 ; ihre Wirkung besteht in der Überführung des unlöslichen Sb_2O_4 in lösliches Sb_2O_3). Da hierbei gleichzeitig auch Cu, Bi, As, Pb und Fe (zum Teil) in Lösung übergeführt werden sollen, so kann nach dem Patentanspruch auf oxydierende und chlorierende Röstung dann vollständig verzichtet werden, wenn größere Mengen Fe als Sulfid oder Arsenid fehlen (und Sn wohl auch nicht als SnS vorliegt).

Als Röstöfen benutzt man bei Anwesenheit von SnS zweckmäßig Handfortschaufler (s. Bd. I, S. 191¹⁾), während sonst jedem ein Totrösten auf 2% S, unter 2% As gestattenden mechanischen Ofen wegen der geringeren Kosten der Vorzug zu geben ist.

Beispiel: In Tostedt wurden vor dem Kriege bolivianische Zinnerze mit 55 bis 61% Sn, 7 bis 8% Fe, 1 bis 4% S, 0 bis 3% Pb, 0 bis 2% Cu, 0 bis 3% Sb, 0 bis 2% As in dreitägigen Fortschauflern mit drei getrennten Feuerungen abgeröstet; jeder Herd maß $3,20 \times 2,20$ m. Die Oxydationsluft wurde unter dem untersten Herd vorgewärmt. NaCl-Zusatz: 10%, Kohlenverbrauch ca. 18% des Einsatzes. Röstdauer je Herd ca. 8 Std., bei oxydierender Röstung länger.

¹⁾ Mit 1 bis 3 Herden von $2,0$ bis $4,5 \times 1,5$ bis $3,5$ m; Einsatz: 500 bis 1000 kg; Röstdauer: 6 bis 8 Std., bei hohem As-Gehalt und anschließender Reduktion bis zu 24 Std.; Kohleverbrauch: 10 bis 20%.

Vor der Laugung muß das zusammengebackene Röstgut von der chlorierenden Röstung in einer Kugelmühle zerkleinert werden, während dies bei oxydierend geröstetem Material nicht erforderlich ist. Sie erfolgt im ersteren Falle mit heißem Wasser, im letzteren mit sauren Endlaugen oder verdünnter Säure; bei hohem Bi-Gehalt wird mit konz. roher HCl nachgelaugt. Auch die Entfernung von Fe gelingt nur durch konz. HCl und nur dann vollständig, wenn sein Gehalt 2% nicht übersteigt.

Als Laugegefäße für Sickerlaugung (s. Bd. I, S. 30) verwendet man Holzbottiche mit doppeltem Siebboden, der mit Filtertüchern belegt ist (Fassungsvermögen Tostedt 2,4 bis 3 t Röstgut); neuerdings kommen innen gummierte und mit säurefestem Material ausgekleidete zur Laugung unter Druck (3 at) eingerichtete rotierende Eisentrommeln in Anwendung (Wilhelmsburg; Durchsatz 5 t/12 Std. Laugedauer: 3 bis 4 Std. je Charge. Fig. 69).

Die wäßrigen Laugen werden meist mit gelöschtem Kalk in einem Rührwerk neutralisiert und von schädlichen Metallsalzen befreit und gehen dann in die „wilde Flut“, d. h. sie werden abgestoßen. Größere Mengen Bi werden vorher durch Verdünnen mit viel Wasser als Oxychlorid (BiOCl) ausgefällt, dieses abfiltriert, durch nochmaliges Lösen und Fällen von mitgerissenen Fe-Salzen befreit und verkauft; die Ausfällung des Cu kann durch Ca(OH)_2 erfolgen oder durch Eisenschrott. Bei richtiger Führung des Betriebes enthalten die Niederschläge höchstens spurenweise Zinn.

Enthalten die Erze so viel Silber, daß sich dessen Gewinnung lohnt, so wird eine besondere Laugung des chlorierend gerösteten AgCl-haltigen Produktes mit Natriumthiosulfat eingeschoben (s. Bd. I., S. 126ff.), wobei auch Au und Cu in Lösung gehen.

Zur Entfernung von Pb wird (Metallochem. Werke Rodleben) Behandeln mit einer salzsauren konz. Kochsalzlösung empfohlen, welche neuerdings auch beim Laugen von Bleierzen Verwendung findet (s. S. 158). Sn wird dadurch nicht gelöst.

B. Die Reduktionsarbeit.

Sie bezweckt die möglichst restlose Überführung des in dem Konzentrat (mit möglichst nicht unter 60% Sn) enthaltenen Zinnes in metallische, flüssige Form unter gleichzeitiger Abscheidung der die Gangart bildenden übrigen Bestandteile in Gestalt einer möglichst zinnfreien Schlacke. Ogleich die Reduktion von SnO_2 , dem in diesem Zusammenhang allein in Betracht kommenden Ausgangsmaterial, an und für sich keine Schwierigkeiten bietet, so treten bei der praktischen Durchführung manche Umstände auf, welche die Lösung des Problems der Zinnengewinnung auf trockenem Wege zu einer der schwierigsten Aufgaben des Metallhüttenmannes machen.

So wird vor allem die Erzeugung einer metallarmen Schlacke dadurch stark erschwert, daß SnO_2 durch Basen, sein primäres Reduktionsprodukt (SnO) dagegen durch Säuren verschlackt wird; hinzu kommt die Bildung von Silikostannaten (s. oben S. 180), welche infolge ihrer Zähflüssigkeit die Trennung von Metall und Schlacke erschweren. Eine direkte Reduktion von Stannosilikat, d. h. dem bei Reduktion von SnO_2 in Gegenwart

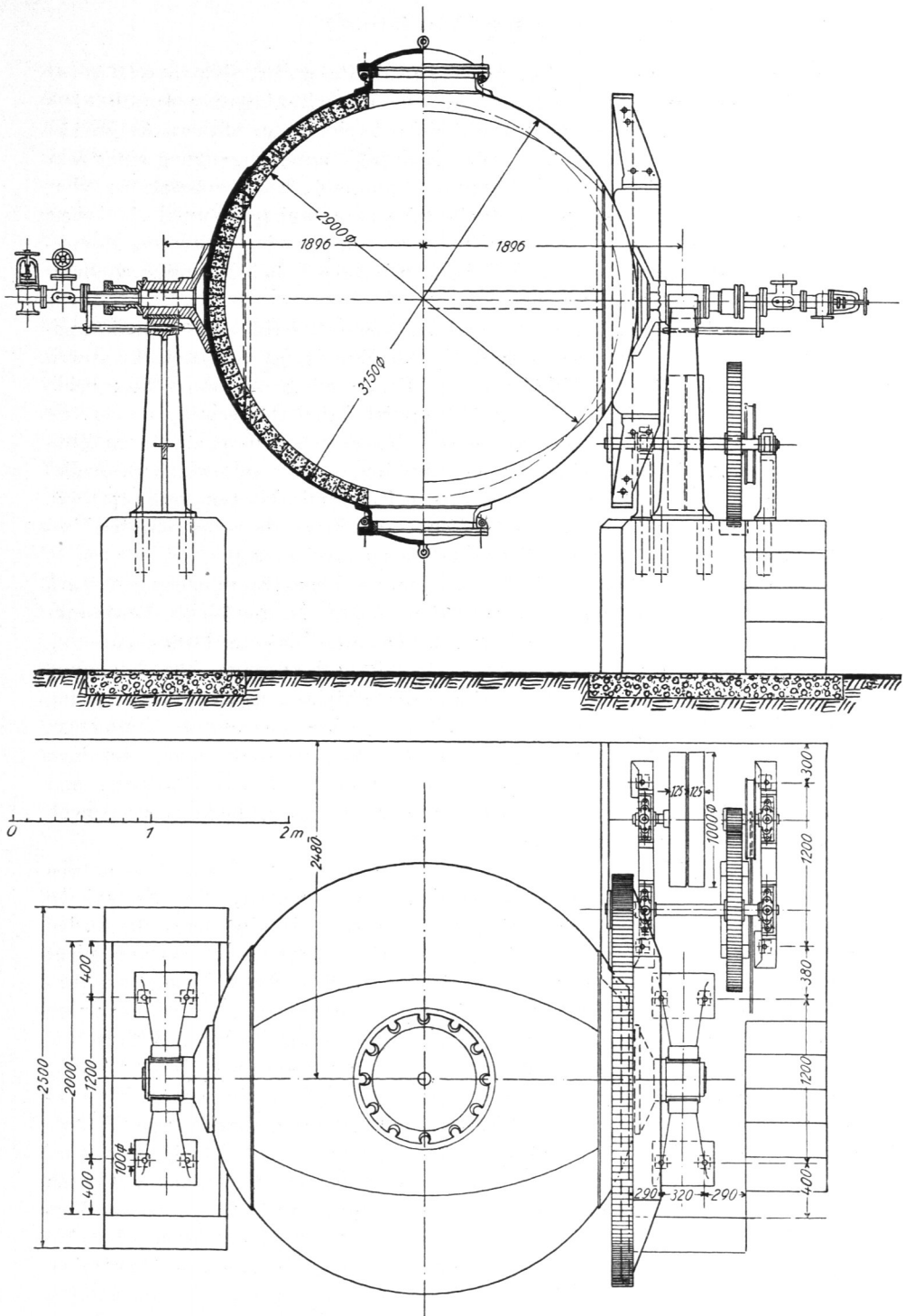


Fig. 69. Kugelkocher für die Laugung von Zinnerzen unter Druck. (Erb. Gebr. Sachsenberg A.-G., Roßlau a. Elbe.) — Inhalt: 12750 l, Betriebsdruck: 8 at. Maßstab 1 : 50.

von freier SiO_2 zunächst entstehenden Produkt, durch CO (oder C) erfolgt offenbar nicht, sondern es muß Zerlegung durch eine stärkere Base (z. B. CaO) oder ein Metall mit größerer Affinität zu O_2 (z. B. Fe) vorausgehen. Man kann also unter Erzeugung einer sehr kalkreichen Schlacke oder in Gegenwart von met. Eisen schmelzen; oder, was meistens der Fall ist, beide Arbeitsweisen kombinieren, zumal die Arbeit mit Fe allein kaum zu einer armen Schlacke führt, andererseits eine Reduktion des in den Erzen vorhandenen Fe sich bei der hohen Reduktionstemperatur des SnO_2 nicht vermeiden läßt.

Das Schmelzen einer kalkreichen Schlacke erfordert eine sehr hohe Temperatur bzw. hohen Brennstoffaufwand. Die Erzeugung von met. Fe durch Reduktion bedingt eine Erhöhung der Menge an Reduktionskohle; beide Verfahren sind daher nicht billig. Ferner ist jeder Überschuß an met. Fe insofern schädlich, als dieses Metall sich begierig mit dem erzeugten Zinn vereinigt unter Bildung einer harten, spröden, schwer schmelzbaren Legierung, der sog. Härtlinge, deren Verarbeitung mit Kosten verknüpft ist. Unangenehm ist daher ein hoher Fe-Gehalt des Erzes, da es dann unter Umständen unmöglich ist, daraus reines Zinn zu erschmelzen.

Ein weiterer Umstand, welcher ein direktes hohes Zinnausbringen stark erschwert oder wenigstens unwirtschaftlich macht, ist die leichte Verdampfbarkeit des Zinns bei über 1200° bzw. die Tatsache, daß die Dampfspannung des Sn mit der Temperatur unverhältnismäßig rasch ansteigt. Die Erzeugung sehr armer Schlacken hat daher eine starke Steigerung der Verdampfung von Sn zur Folge, je geringer die diesen Temperaturen ausgesetzte Zinnmenge, um so niedriger der Verdampfungsverlust. Der hohe Dampfdruck der einzelnen reduzierten Zinnkügelchen erschwert ferner deren Zusammenfließen und bedingt, daß in den Schlacken leicht außer durch Verschlackung auch noch mechanische Verluste entstehen.

Will man also die Verluste niedrig halten und außerdem ein reines Metall gewinnen, so ist man gezwungen, die Arbeit in zwei oder mehrere Abschnitte zu zerlegen: In eine Erzarbeit, bei welcher weniger Wert auf Erzielung einer armen Schlacke als darauf gelegt wird, eine möglichst große Menge des Zinnes in einer durch Fe nicht verunreinigten Form und bei möglichst niedriger Temperatur zu gewinnen; und in eine oder mehrere Schlackenarbeiten, welcher die bei der Erzarbeit erzeugten reichen Schlacken unterworfen werden, um ein absetzbares Produkt zu erzielen; hierbei ist oft das gleichzeitig gewonnene Metall (auch „Schlackenzinn“ genannt) durch Fe so stark verunreinigt, daß es ganz oder zum Teil als Härtlinge in die Erzarbeit zurückwandern muß, wobei sein Fe-Gehalt wieder Verwendung findet. Um die durch diese Schlackenarbeit entstehenden Kosten und ferner die unvermeidlich hohen Verdampfungsverluste sowie die Verschlackungsverluste möglichst niedrig zu gestalten, muß natürlich schon bei der Erzarbeit darauf gesehen werden, daß die Menge der erzeugten Schlacken und deren Zinninhalt so gering ausfällt, als dies ohne die sonst leitenden Gesichtspunkte aus den Augen zu lassen, erreichbar ist; so läßt sich z. B. ein verhältnismäßig niedriger Zinngehalt der Schlacke schon beim Erzschnmelzen

dadurch auch ohne übermäßige Mengensteigerung erzielen, daß man das zur Reduktion von Stannosilikat erforderliche Fe als Metall, z. B. in Gestalt von Härtlingen, in einer Menge zusetzt, welche nahe an die zulässige Grenze heranreicht, bei welcher Wiederausscheidung erfolgt.

Die erzeugten Endschlacken sollen leicht schmelzig, jedoch zur Erzielung einer guten Trennung nicht allzu schwer (spez. Gewicht höchstens 3,6) sein. Sie sind im allgemeinen um so reicher, je höher der FeO-Gehalt, und um so ärmer, je höher der CaO-Gehalt ist; hoher SiO₂-Gehalt verhindert die Reduktion von FeO und erhöht bei gleichzeitig niedrigem CaO-Gehalt die Aufnahmefähigkeit für Sn, setzt das Ausbringen herab. Untere Grenze des CaO-Gehaltes: 14%. Ausschlaggebend für die Zusammensetzung ist die Forderung einer geringen Menge, d. h. schon bei der Erzarbeit Berücksichtigung der Zusammensetzung der Gangart, so daß also mit einem Minimum an Zuschlägen gearbeitet wird; ist das Erz sehr Fe-reich, so wird man auch mit einer Fe-reichen, aber SiO₂-armen Schlacke (z. B. mit 31 bis 32% SiO₂, 17 bis 22% CaO, 52 bis 46% FeO) arbeiten; aus dem gleichen Grunde empfiehlt sich bei saurer Gangart eine Schlacke mit z. B. 50% SiO₂, 25% CaO, 25% FeO. Am zweckmäßigsten ist für die Endschlacke der Typus des Sesquisilikates; deshalb wählt man für die Erzarbeit wegen der durch Fe-Reduktion bei der Schlackenarbeit erfolgenden Zunahme des SiO₂-Gehaltes besser den Typ des Singulosilikates.

Zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten wird man ferner alle zinnreichen und vor allem solche Produkte, welche das Zinn als Metall enthalten, also mechanisch verunreinigte Schlacken und alle Arten von Metallabfällen, ferner Flugstaub, Seigerdörner, Krätzen, Poldreck vom Raffinieren usw. prinzipiell der Erzarbeit zuführen.

Das Gesamtausbringen an Zinn aus Erz mit 60 bis 72% Sn, je bis 6% FeO und SiO₂, erreicht 96 bis 98%, bei Verwendung großer Flammöfen 98%.

Ein leitender Gesichtspunkt von grundlegender Bedeutung ist ferner der, daß man nur Erzsorten, welche ein Zinn gleichen Reinheitsgrades liefern, miteinander gattieren soll, um nicht das aus einem reineren Erz gewonnene Metall durch ein weniger reines zu verunreinigen; denn die Werterhöhung des einen steht in keinem Verhältnis zu der Wertverminderung des anderen, weil der Preis für die reineren Handelsorten ungleich viel höher ist als der für die geringeren.

Als Reduktionsapparat kommt zunächst in erster Linie der für die Reduktionsarbeit geeignetste Ofen, der Schachtofen, in Betracht und dieser wird auch heute noch, zum Teil in äußerst primitiver Ausführung, in den Betrieben des fernen Ostens, also in dem wichtigsten Produktionszentrum, fast allgemein benutzt. Indessen hat er gewisse Nachteile, welche zur Folge haben, daß man in modernen Werken dem Flammofen mehr und mehr den Vorzug gibt, und zwar auch dann, wenn es sich um Verarbeitung sehr reiner Erze oder von Schlacken handelt. Hierher gehört in erster Linie die bereits oben näher erläuterte Schwierigkeit, aus unreinem Rohzinn erstklassiges Handelszinn zu erzeugen; infolge der stark reduzierenden Wirkung des Schachtofens ist das in diesem hergestellte Zinn *ceteris paribus* stets unreiner als das im Flamm-

ofen erzeugte. Will man diese Reduktionswirkung vermindern, so muß man den Schacht entsprechend niedriger halten, d. h. mit heißerer Gicht arbeiten, was wieder zu erhöhtem Metallverlust durch Verdampfung führt. Dieser wird aber in einem Schachtofen noch dadurch stark und ungünstig beeinflusst, daß durch den eingeblasenen Wind eine ständige Erneuerung der Dampfphase bewirkt wird, ferner dadurch, daß die gesamte erzeugte Gasmenge, deren Volum und damit Geschwindigkeit bei der vor den Düsen herrschenden Temperatur stark erhöht ist, gezwungen ist, die Beschickung zu passieren. Hinzu kommt, daß die zur Verarbeitung kommenden Aufbereitungsprodukte in stark zerkleinertem Zustande angeliefert werden und daher für den Schachtofen noch einer Vorbehandlung durch Brikettieren oder Sintern unterworfen werden müssen; ferner, daß zur Vermeidung einer Verunreinigung des Rohzinneres bzw. einer Bildung von Stein für den Schachtofen nur sehr reine Koks verwendet werden können, besser noch die sehr teuren Holzkohlen; für den Flammofen kommen dagegen auch minderwertige und schwefelhaltige Brennstoffe ohne Gefahr einer Verunreinigung in Betracht, zumal wenn man durch eine Schlackendecke eine direkte Berührung des erzeugten Metalles mit den Feuerungsgasen verhindert. Schließlich bietet noch der Flammofen die Möglichkeit, nach Abscheidung und Entfernung der Hauptmenge des Zinneres eine Reduktion von Eisen zu erzielen und so in einer Hitze eine verhältnismäßig arme Schlacke zu erzeugen. Außerdem besitzt der Flammofen den Vorteil einer raschen Beschickungsänderung und einer leichten Zugänglichkeit des Ofeninnern.

Daß die den Reduktionsofen verlassenden Gase einer gründlichen Reinigung durch eine gute Kondensationseinrichtung bedürfen, ist nach dem Gesagten und mit Rücksicht auf den hohen Wert des Zinneres selbstverständlich. Da die Stäube häufig stark pyrophor sind, d. h. sich an der Luft leicht entzünden, so ist die Verwendung elektrischer Gasreinigungsanlagen der von Sackfiltern vorzuziehen.

Außer den genannten Ofentypen kommt noch der elektrische Ofen in Betracht. Er bietet, wenigstens in der sich an den Flammofentyp anlehnenen Bauart, neben dessen Vorzügen auch noch den einer besseren Ausnutzung der Wärme, da diese nicht von außen dem Bade zugeführt sondern in ihm selbst erzeugt wird, sowie einer Verminderung der Gasmenge auf ein Minimum, Möglichkeit der Einhaltung einer streng neutralen oder reduzierenden Atmosphäre und Verkürzung der Arbeitszeit, da die Ofentemperatur fast beliebig gesteigert werden kann. Indessen ist seine Verwendung im Großbetrieb, soweit Verf. bekannt, bis heute noch nirgends durchgeführt, wohl wegen der schlechten Wärmeregulierbarkeit nach unten und der hohen Stromkosten in den zinnerzeugenden Ländern.

1. Die Erzarbeit im Schachtofen.

Sie erfordert sehr reinen, vor allem schwefelarmen Brennstoff (am besten Holzkohle) und möglichst reine, nicht zu feinkörnige Erze und ist heute in der Hauptsache noch auf die Verarbeitung der Zinnseifen Niederländisch-Indiens, der Malayenstaaten und Chinas beschränkt. Da in diesen Gegenden

der Betrieb sich noch zum großen Teil in den Händen von Eingeborenen befindet, so sind die angewendeten Öfen meist noch außerordentlich primitiv; zu ihnen gehören die alten

Chinesischen Zugöfen. Sie sind aus Ton gestampft, durch Holzpfähle zusammengehalten und arbeiten mit natürlichem Zug, d. h. sie besitzen noch nicht einmal Gebläse. Als Brennstoff und Reduktionsmittel dient Holzkohle, von der ungeheure Mengen (100% der Beschickung) verbraucht werden. Fassungsvermögen, Höhe und Leistung sehr gering (ca. 700 kg Zinn in 24 Std.); Schlacke sehr reich (bis zu 30% Sn).

Wegen der niedrigen so erreichbaren Temperatur und der großen Reinheit der Ausgangsmaterialien ist auch das erzeugte Produkt von besonderer Reinheit, doch wird dieser Vorteil durch die außerordentliche Unwirtschaftlichkeit des Betriebes mehr als ausgeglichen, die nur in einem Lande denkbar ist, in dem menschliche Arbeit so gut wie nichts kostet und Holz genügend zur Verfügung steht.

Die Chinesischen Gebläseöfen zeigen eine gewisse Vervollkommnung gegenüber den eben genannten, da sie mit einem, wenn auch sehr primitiven Gebläse (Blasebälge, chines. Kastengebläse) versehen sind. Die Folge ist die Möglichkeit, sie etwas höher zu bauen und so den Brennstoff besser auszunutzen.

Sie sind rechteckig oder rund, ca. 1,50 m hoch, Durchmesser ca. 0,45 m. Leistung: 360 bis 420 kg Zinn in 24 Std.; Verbrauch an Holzkohle: 42 bis 52% des Erzgewichtes. Direktes Ausbringen: ca. 65% bei einem Sn-Gehalt des Vorlaufs von ca. 69%. Infolge der schwachen Wirkung des angewandten Gebläses sind die Verdampfungsverluste verhältnismäßig gering (6%); das erzeugte Zinn ist ebenfalls sehr rein.

Bei Verwendung von Zentrifugal- und Kapselgebläsen, welche durch drei Düsen Wind einblasen, wie sie später in Niederländisch-Indien eingeführt wurden, stellte sich heraus, daß zwar der Durchsatz stieg, doch war das Produkt auch weniger rein. Hierher gehört der

Vlaanderen-Ofen (s. Fig. 70).

Niedriger, gemauerter Schacht (*A*) von quadratischem Querschnitt mit drei schräg nach unten gerichteten Düsen (*E*) und Spurofenzustellung. Höhe über Düsenebene 1,30 m, Querschnitt i. L. $0,74 \times 0,74$ m. Die nach dem offenen Stich hin stark abfallende Sohle des Tiegels (*B*) ist aus Ton gestampft. Durchsatz: ca. 6 t Erz in 24 Std.; Verbrauch an Holzkohle: 50% des Erzes. Ausbringen: ca. 85% des vorgelaufenen Sn. Die geschmolzenen Massen fließen dauernd in den Spurtiegel (*C*), aus dem das Zinn von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wird.

Moderne Schachtöfen, wie sie da und dort in wissenschaftlich und wirtschaftlich durchgearbeiteten Betrieben stehen, ähneln den Bleischachtöfen. Der Schacht ist manchmal sehr niedrig (ca. 3 m Beschickungssäule), da man bei guter Kondensation den Nachteil einer starken Verdampfung gegenüber dem einer übermäßigen Reduktion von Fe lieber in Kauf nimmt, häufig nach unten stark zusammengezogen. Querschnitt meist gering (ca. 1 m Durchmesser bzw. $0,90 \times 2,00$ m in der Düsenebene), da die zur Verfügung stehende Erzmenge im allgemeinen ebenfalls gering ist. Um die Verdampfungsverluste und die Temperatur an der Gicht möglichst niedrig zu halten, ist die Windpressung und -menge begrenzt. Wegen der Gefahr der Bildung von (schwer schmelzbaren) Härtlingen besitzen die Öfen nur selten Tiegelofen-, meist Spurofenzustellung. Um die Tiegelsohle möglichst heiß zu halten und ein

Erstarren von Härtlingen innerhalb des Ofens zu vermeiden, liegen die Düsen sehr tief und zweckmäßig der geneigten Sohle parallel. Um ferner das Metall rasch aus dem Ofen zu entfernen und so nach Möglichkeit vor der oxydierenden Wirkung des Geblasewindes zu bewahren, läßt man die Schmelzprodukte

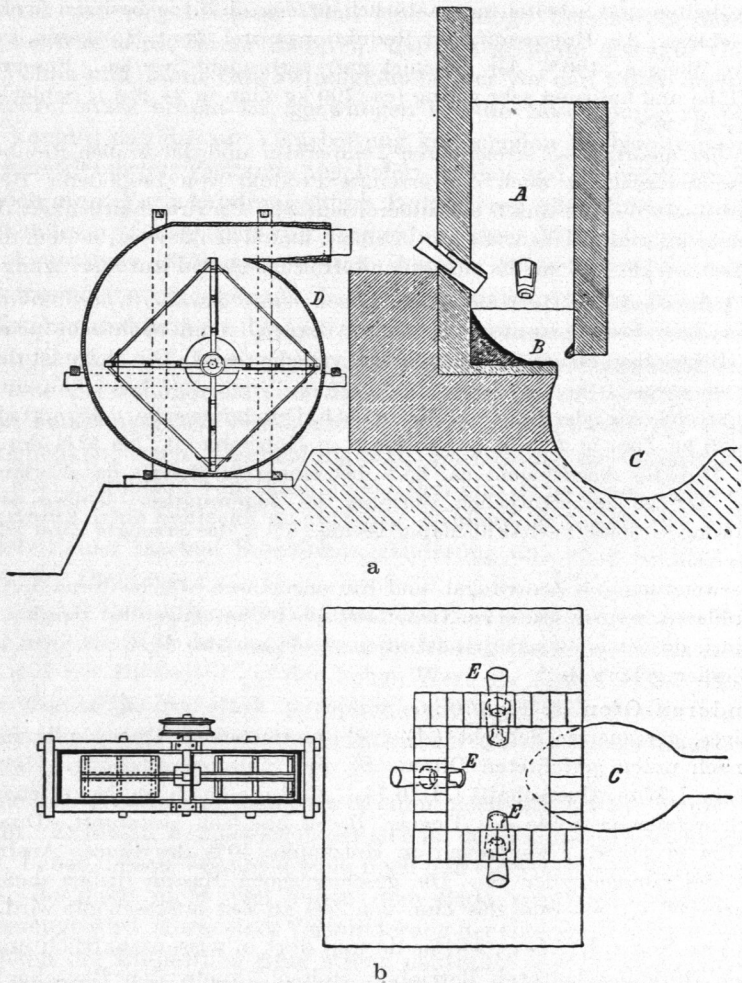


Fig. 70. Vlaanderen-Ofen zum reduzierenden Verschmelzen von Zinnerzen. Nach Schnabel. (Aus Ullmann, Enzykl. d. Techn. Chemie, 1. Aufl., Bd. XII.)

ständig über die stark geneigte (26°) Sohle in den Vorherd laufen (Fig. 71 a, b, Tafel VI, und Fig. 72).

Art der Beschickung und Betrieb ähneln, abgesehen von den durch die verschiedene Zustellung bedingten Abweichungen, ebenfalls stark denen des Bleischachtofens. Zur Erhöhung der Reduktionswirkung und Erzielung einer armen Schlacke wird die Charge (einschließlich Koks) zweckmäßig kleinstückig aufgegeben.

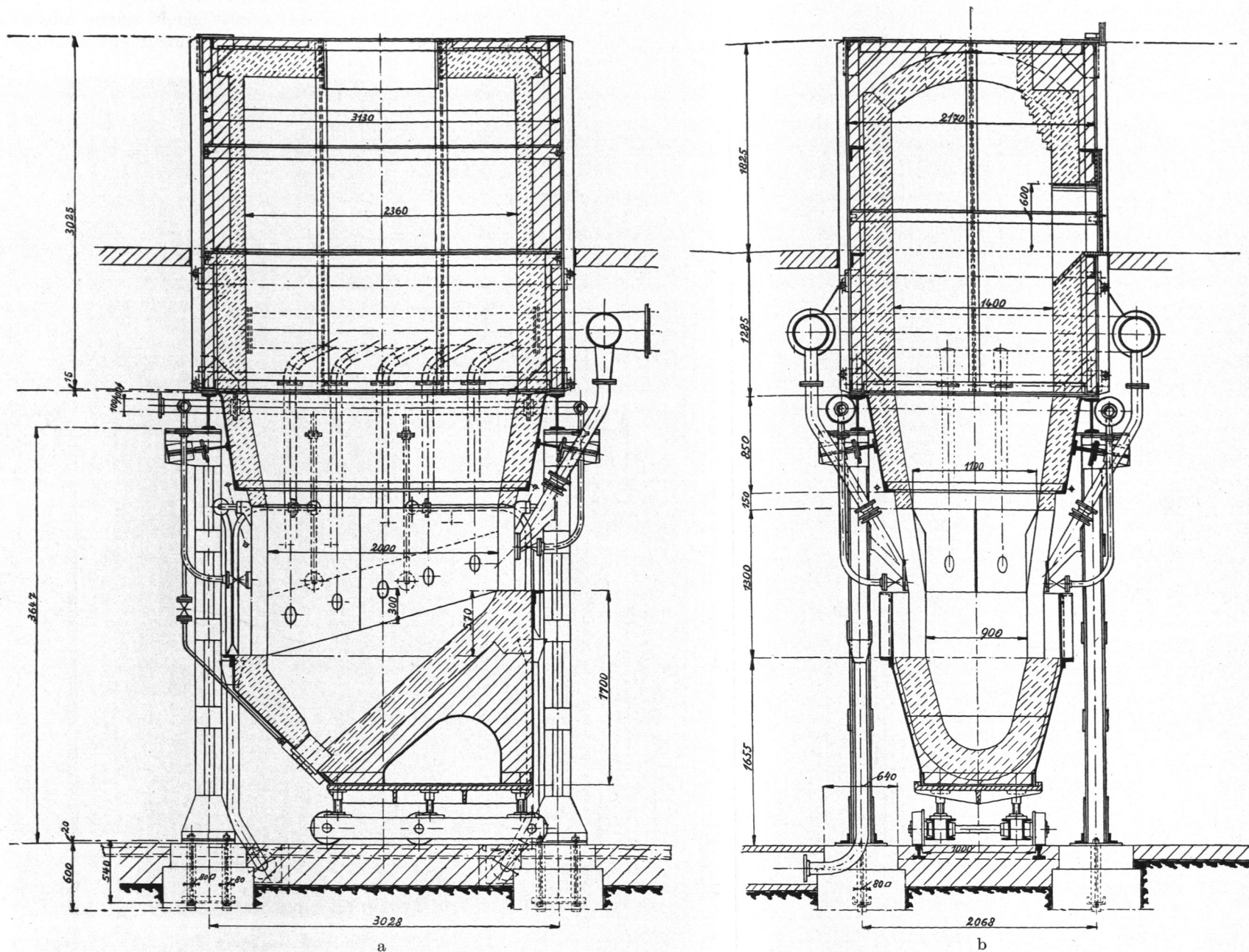


Fig. 71a, b. Moderner Wassermantelofen zum reduzierenden Verschmelzen von Zinnerzen (Erb.: Maschinenbauanstalt Humboldt, Kalk-Köln). Maße in mm. — Fahrbarer Ofentiegel mit stark geneigter Sohle, mittels 4 Schraubenwinden in der Höhe einstellbar. Wassermantel 0,90 x 2,00 m mit schräg angeordneten Düsen. Durchsatz: 10 bis 15 t Zinnerz.

Bei Berechnung der Beschickung ist der Hauptwert darauf zu legen, eine möglichst geringe Menge einer solchen Schlacke zu erzielen, die bei niedriger Temperatur dünnflüssig ist. Daneben soll ihr Zinngehalt natürlich niedrig

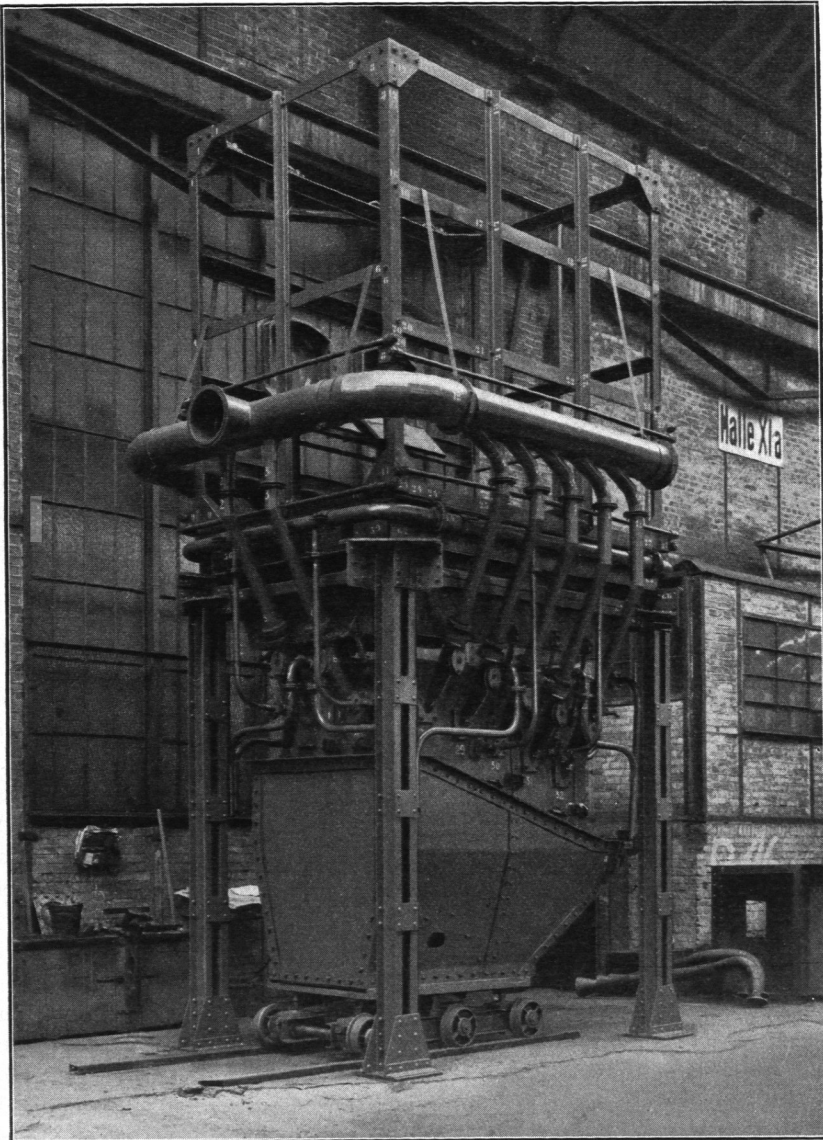


Fig. 72. Ansicht der Eisenteile des Wassermantelofens Fig. 71, Werkstattaufnahme.

sein; indessen spielt er bei der Erzarbeit eine geringere Rolle als die Erzielung eines eisenarmen Metalles. Am günstigsten ist unter diesem Gesichtspunkt eine Schlacke, die unter Verwendung eines Minimums an Zuschlägen sich dem

Typ des Singulosilikates weitgehend nähert; dabei ist berücksichtigt, daß bei der anschließenden Schlackenarbeit (s. unten) nach dem Niederschlagsverfahren eine gewisse Zunahme des SiO_2 -Gehaltes erfolgt. Als Zuschläge dienen eigene reiche Schlacke (25 bis 50%), Kalkstein und Härtlinge, deren Fe-Inhalt vollkommen von der Schlacke aufgenommen werden soll.

Bei Spurofenzustellung gelangen die gesamten erschmolzenen Produkte in einen ausgemauerten Vorherd; die Schlacke läuft ständig über, das Zinn, welches beim Austritt aus dem Ofen nur dunkelrot sein darf, wird von Zeit zu Zeit in einen kleinen Eisenkessel abgestochen, aus dem man es von Hand ausschöpft. Oder man verwendet leicht auswechselbare Gußeisenkessel mit Lehmauskleidung, in denen das Zinn sich ansammelt, um schließlich nach Herausheben der erstarrten Schlackendecke an einem Haken ausgeschöpft zu werden.

Ein neuerdings H. Alexander patentiertes und an die Am. Smelting & Refg. Co. übertragenes, in erster Linie für die Verarbeitung unreiner bolivianischer Erze bestimmtes Verfahren besteht in einer fraktionierten Reduktion der Metalloxyde. Durch Verwendung einer für vollständige Reduktion ungenügenden Koks menge ist es möglich, den Schachtofenprozeß so zu leiten, daß zunächst zugleich mit wenig Sn nur diejenigen Begleitmetalle reduziert werden, die sich leichter als Sn vom Sauerstoff trennen. Man gewinnt ein geringes Quantum eines sehr unreinen Produktes, das in die elektrolytische Raffination wandert. Der Rest bzw. die Hauptmenge des Sn wird als SnO verschlackt und kann durch Verschmelzen der hierbei gewonnenen Schlacke in einem zweiten Prozeß mit Kalkstein auf ein sehr reines, verkaufsfähiges Zinn verschmolzen werden.

2. Die Erzarbeit im Flammofen.

Der Flammofen ist der in modernen Zinnhütten gebräuchliche Typ, seit Beginn des 18. Jahrhunderts in Cornwall eingeführt. Über die Vorzüge des Flammofenschmelzens gegenüber dem im Schachtofen s. oben S. 191/92.

Die Flammöfen besitzen rechteckige oder elliptische Gestalt mit Feuerung und Fuchs an je einer Schmalseite. Größe je nach den zur Verfügung stehenden Erzmengen sehr verschieden ($2,50$ bis $9,15 \times 1,40$ bis $4,20$ m Herdfläche), das Fassungsvermögen schwankt zwischen $1,5$ und 15 t (z. B. Tostedt: Herdabmessungen $4,60$ bis $6,40 \times 3,20$ bis $4,20$ m, Einsatz ohne Zuschläge $1,6$ bis $3,0$ t); neuerdings hört man (Penpoll-Hütte zu Bootle, England) von Öfen mit über 35 t Fassungsvermögen.

Herd aus eingebranntem Quarzsand oder aus Schamottesteinen; auch Magnesit hat sich gut bewährt. Wegen der außerordentlich großen Dünflüssigkeit geschmolzenen Zinnes ist Vorsorge zu treffen, daß es sich nicht unterhalb der gemauerten Sohle ansammelt und diese schließlich hochdrückt. Da es nie vollständig gelingt, ein Durchsickern zu vermeiden¹⁾, sorgt man für ungehinderten Abfluß, indem man die unterste, flach (also nicht als umgedrehtes Gewölbe) gemauerte Steinschicht auf einem engen Eisenrost verlegt; unter diesem befindet sich ein Wasserbehälter oder ein Keller wie bei

¹⁾ Die bei anderen Öfen aus diesem Grunde verwendeten Eisenplatten bzw. Blechkästen werden ja von Sn angegriffen.

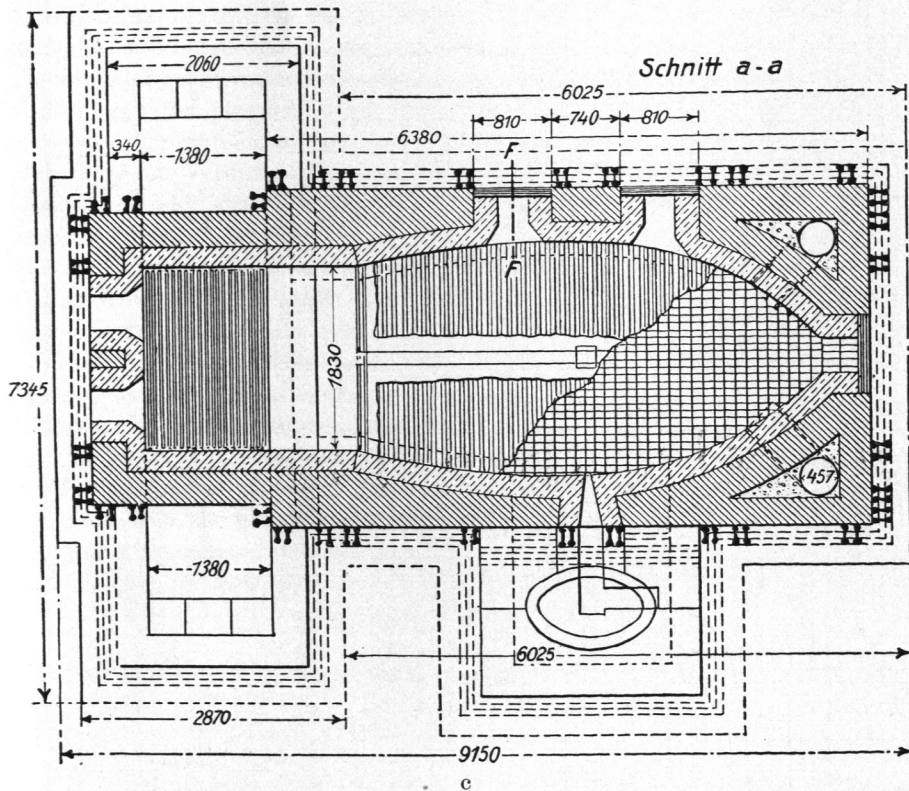
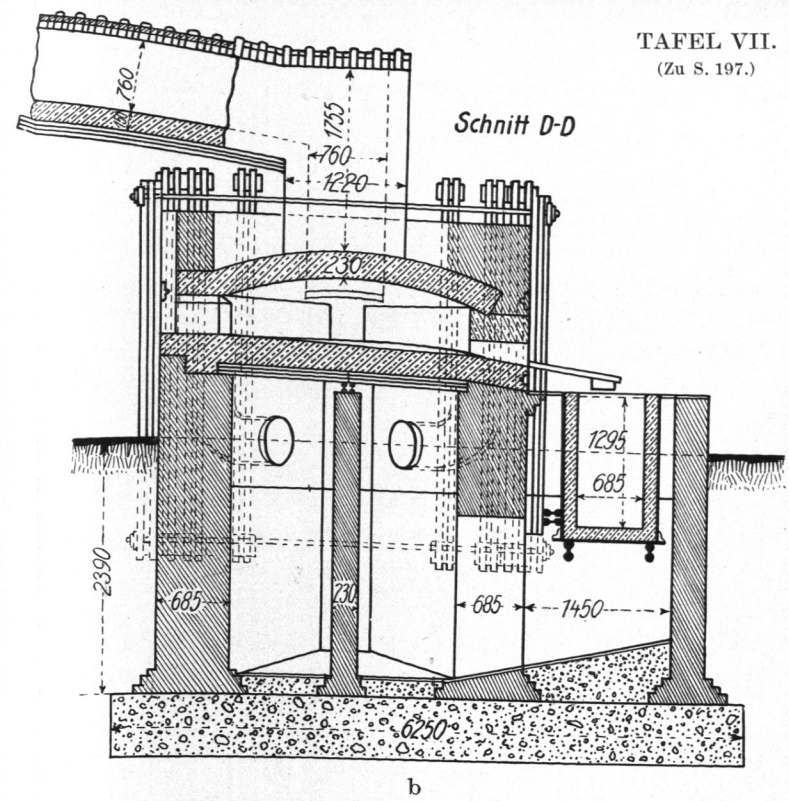
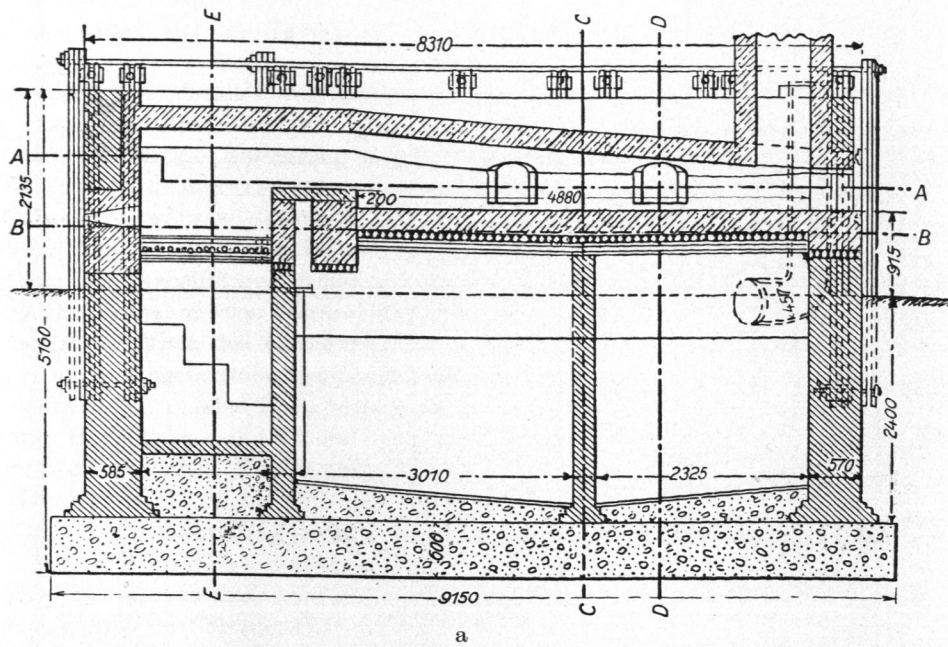


Fig. 73a—c. Flammofen zum reduzierenden Verschmelzen von Zinnerzen (Pulo Brani, Malaien-Staaten). — Nach Louis, Met. of Tin. Maße in mm. Durchsatz in 24 Stunden: 12,7 t Zinnerz. Der Keller ist ständig 2,45 m hoch mit Wasser gefüllt, die weiten 18"-Rohre dienen für die Abführung des Wasserdampfes. Größte Breite des Herdes 2974 mm, Herdfläche 11,660 qm.

dem in Fig. 73, Tafel VII, dargestellten Ofen, oder eine zweite, schräge Sohle, welche das durchgesickerte Metall in einen von außen leicht zugänglichen Behälter leitet, aus dem es von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wird. Diese Einrichtungen haben außerdem den Vorteil, daß die Ansammlung großer Mengen des wertvollen Metalles im Herdmauerwerk, die sonst hohe Zinsverluste zur Folge hat, vermieden wird. Herdsohle nach dem Stichloch hin geneigt, so daß vollständige Entleerung möglich ist.

Seitenwände und Gewölbe müssen aus einem hochfeuerfesten Schamottestein bestehen, während das sonst meist für Gewölbe verwendete saure Material bei Sodazusatz zur Beschickung nicht zu gebrauchen ist. Anzahl und Anordnung der Arbeitstüren sollen ein bequemes Umrühren des Ofeninhaltes sowie die Vornahme von Herdreparaturen gestatten. Beschickungsöffnungen meist in der Mitte des Gewölbes.

Um eine genügend hohe Temperatur (1200 bis 1300°) zu erzielen, verwendet man meist Plan- oder Treppenrostfeuerung mit Unterwind (Verhältnis Rost- : Herdfläche = 1 : 6) und eine gute langflammige Steinkohle; doch kann natürlich auch Kohlenstaub, Öl oder Gas gebrannt werden. Brennstoffverbrauch: 45 bis 55% der Gesamtbeschickung; bei Verwendung von Gas mit Luftvorwärmung gelingt es, den Kohleverbrauch wesentlich herabzudrücken (31 bis 37%), desgleichen die Schmelzdauer; doch leidet das Mauerwerk dann stärker und erfordert viele Reparaturen. Je nach der Art der Heizung und des Brennstoffes beträgt die Schmelzdauer 6 bis 12 Std.

Als Zuschläge gibt man außer wenig eigener Schlacke (zur Erleichterung der CaO-Aufnahme und um die das Zinn vor Verdampfung schützende Schlackenschicht zu erhöhen ohne deshalb die Menge an Endschlacke zu vergrößern) Kalkstein oder gebrannten Kalk, als Eisenzuschlag nach Möglichkeit Zwischenprodukte von der eigenen Arbeit (Härtlinge, geröstete Seigerdörner). Um ein rasches Einschmelzen bzw. schnelle Bildung einer Schlackendecke zu erreichen bevor Verdampfung von Sn einsetzt, wird häufig noch Flußspat zugeschlagen oder man bedeckt die eingetragene Beschickung mit einigen Schaufeln Soda.

Die Zusammenstellung der Beschickung hat, abgesehen von einer Niedrighaltung der erzeugten neuen Schlackenmenge, unter dem Gesichtspunkt zu erfolgen, daß die Schlacke zwar dünnflüssig sein soll, jedoch nicht in dem Maße, daß die Reduktionskohle an die Badoberfläche steigt und hier verbrennt, noch daß das schwere SnO₂ zu Boden sinkt und sich hier der Reduktion entzieht. Die Zusammensetzung der Schlacke soll auch hier ungefähr einem Singulosilikat entsprechen.

Als Reduktionsmittel verwendet man Anthrazitgrus oder die allerdings teure Holzkohle; die Menge richtet sich nach dem Sn-Gehalt der Beschickung und ist so zu bemessen, daß eine Reduktion überschüssigen Eisens sicher vermieden wird. Sie beträgt z. B. bei einem Sn-Gehalt der Beschickung von

50 bis	55 %	12 %
55	„ 60 %	15 %
60	„ 62 %	17,5 %
62	„ 67 %	20 % usw.

Nach einer anderen Angabe rechnet man zweckmäßig mit 65 bis 75% der zur CO-Bildung aus C und SnO₂ theoretisch erforderlichen Menge.

Der Betrieb. Alle Beschickungsbestandteile müssen fein gemahlen und vor Eintrag gut gemischt werden (in kleinen Betrieben von Hand, in größeren maschinell, z. B. durch eine Mischschnecke); man erreicht so rasche Schlackenbildung und damit Vermeidung jeden Zeitverlustes beim Einschmelzen; denn das direkte Zinnausbringen ist um so besser, je weniger Zeit für die Verschlackung von SnO zur Verfügung steht, die Verdampfungsverluste sind um so geringer, je kürzere Zeit die Beschickung im Ofen weilt. Um Verstäuben beim Eintragen zu vermeiden, wird die Beschickung schon während des Mischens gleichmäßig schwach angefeuchtet; auch empfiehlt es sich, während des Eintragens den Schieber zu schließen oder wenigstens stark zu drosseln. Aus demselben Grunde erfolgt das Einsetzen in manchen Betrieben durch die seitlichen Arbeitstüren. Durch das oben erwähnte Aufgeben von Soda nach Eintrag, die sofort zu schmelzen beginnt, wird gleichzeitig eine Verstäubung des eingesetzten, oberflächlich getrockneten Gutes vermieden.

Die Beschickung wird nun gleichmäßig über den ganzen Herd verteilt; darauf schließt man die Arbeitstüren möglichst dicht und steigert mit reduzierender oder neutraler Flamme die Ofentemperatur so weit, daß das Einschmelzen rasch erfolgt. Denn es ist immer besser und wirtschaftlicher, die Chargendauer weitgehend abzukürzen, als die Beschickung bei niedriger Temperatur unverhältnismäßig viel länger im Ofen zu lassen. Abgesehen von den bereits erwähnten geringeren Verlusten durch Verschlackung erreicht man dadurch, auch wenn die Temperatur den Schmelzpunkt der Schlacke ziemlich weitgehend übersteigt, keine Erhöhung der gesamten Verdampfungsverluste; und außerdem bedeutet die so erzielte bessere Ausnutzung des Ofens und der Arbeitskräfte bekanntlich eine Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Betriebes.

Nach dem Einschmelzen wird einige Male mit einer eisernen Kratze rasch durch das Bad und über die Herdsohle gefahren, und zwar, um ein Abkühlen des Ofeninhaltes zu vermeiden, am besten durch die am Fuchsende gelegene Arbeitstür; man erreicht auf diese Weise ein Loslösen etwa der Sohle noch anhaftender Beschickungsbestandteile, welche so eher zur Reaktion gebracht werden, und außerdem eine bessere Vereinigung und damit Absetzung ausgeschiedener Metallkörner. Um eine starke Aufnahme von Fe durch Schlacke und Zinn zu vermeiden, dürfen eiserne Gezähe natürlich nie lange im Bade bleiben. Wenn das Bad auch nach dem Rühren keine Gasentwicklung mehr zeigt, ist die Charge fertig und soll sofort abgestochen werden. Man läßt Schlacke und Zinn zusammen durch den Stich in einen ausgemauerten Vorherd oder in einen mit Überlauf versehenen Eisenkessel, der gut mit Lehm ausgeschmiert und angewärmt ist, laufen; die Schlacke fließt in ein Bett oder in Schlackentöpfe über oder wird granuliert, während das Zinn und sich etwa ansammelnde Härtlinge zurückbleiben. Bei Verwendung eines Vorherdes sticht man schließlich das Zinn in einen die Gesamtmenge aufnehmenden Stechkessel ab, aus dem es in Formen geschöpft wird; im anderen Falle hebt man die sich auf dem als Vorherd dienenden Kessel über dem Zinn gebildete Kruste von Schlacke bzw. einem Gemisch von Schlacke, Krätzen und Härt-

lingen mittels eines S-förmig gekrümmten Hakens ab, der vorher in die noch flüssige Masse gesteckt wurde, und schöpft dann das Metall aus. Der so gewonnene Kuchen (die „Topfschlacke“) ist stets durch mechanisch festgehaltenes Zinn verunreinigt; er wird nicht mit der übrigen Schlacke vereinigt, sondern wandert meist in die eigene Arbeit zurück.

In manchen Betrieben, vor allem dort, wo ein unreines Erz verarbeitet wird, wird in zwei Abschnitten reduziert. Man mischt zunächst nur einen Teil der Reduktionskohle unter die Beschickung und rührt schon durch, bevor die Gesamtmenge des Einsatzes eingeschmolzen ist, sticht darauf sofort ab, ohne Schlacke auslaufen zu lassen; man erhält so die Hauptmenge der Zinnproduktion in praktisch eisenfreiem Zustande. Nachdem die Stichöffnung wieder durch einen Tonpfropfen geschlossen ist, wird erst vollständig und bei erhöhter Temperatur eingeschmolzen, darauf der Rest der Reduktionskohle eingerührt und, nachdem die Schlacke wieder dünnflüssig geworden ist, der gesamte restliche Inhalt in der oben geschilderten Weise abgestochen. Das hierbei gewonnene Zinn ist wesentlich eisenreicher als der Vorlauf. Man kann auf diese Weise, ohne deshalb Gefahr zu laufen, das gesamte Zinn zu verunreinigen, mit einem Überschuß an Reduktionskohle und damit an reduziertem Eisen arbeiten und erhält so bereits weitgehend entzinnete Schlacken.

Nach Entleeren des Ofens ist der Herd sauber auszukratzen, so daß keinerlei Rückstände darin bleiben, welche zu Verdampfungsverlusten und zu unangenehmen Ansätzen führen, und sofort, so lange die Sohle noch heiß ist, von neuem zu beschicken. Die folgende Charge muß daher rechtzeitig vorbereitet und angefahren werden.

Die Produkte des Erzsammelns sind Rohzinn und Schlacke. Härtinge sollten bei dieser Arbeit nicht oder nur in sehr untergeordneter Menge fallen; ihre Verarbeitung wird weiter unten beschrieben. Außerdem fallen nicht unerhebliche Mengen an Flugstaub.

Das Rohzinn wird stets noch einer Nachbehandlung unterworfen, auch wenn eine eigentliche Raffination nicht erforderlich ist; s. Abschnitt C, S. 205.

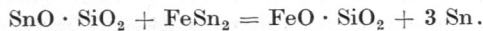
Die erzeugte Schlacke ist stets reich, und zwar ist im allgemeinen die im Schachtofen erzeugte reicher als die vom Flammofen. Ihr Gehalt an verschlacktem Zinn ist natürlich außerordentlich verschieden (10 bis 25%). Außer Silikaten enthält sie häufig noch Titanate und Wolframate, über deren Rolle indessen nichts weiter bekannt ist. Beispiel einer guten Erzschlacke vom Schachtofen: 33% SiO_2 , 28% FeO , 28% CaO . Ihre Menge beträgt ca. 25% des Erzgewichtes.

Die am meisten durch mechanisch festgehaltenes Metall verunreinigte Schlacke, also vor allem die „Topfschlacke“, wird am besten bei der Erzarbeit als Retourgut zusammen mit dem aus dem Vorherd ausgebrochenen Material wieder zugesetzt; man kann sie auch durch Mahlen und Absieben oder Aufbereitung von der Hauptmenge ihrer metallischen Beimengungen befreien, damit diese nicht unnötig der Verdampfungsgefahr ausgesetzt werden, das abgeseibte Zinn mit dem übrigen vereinigen; die Schlacke selbst wandert dann zusammen mit der übrigen in die Schlackenarbeit.

3. Die Schlackenarbeit.

Ihre Hauptaufgabe ist es, die Schlacken von der Erzarbeit auf eine möglichst arme, absetzbare Schlacke zu verarbeiten, wobei auf Reinheit des erzeugten Metalles weniger geachtet wird. Da das verschlackte Zinn in der Hauptsache als Stannosilikat vorliegt (bei genügender Menge an Reduktionsmittel beim Erzschnmelzen wird praktisch alles SnO_2 wenigstens bis zum SnO reduziert), das durch C oder CO nicht weiter reduziert werden kann, so handelt es sich also entweder darum, das Stannosilikat durch CaO zu zerlegen unter gleichzeitiger Reduktion des verdrängten SnO durch CO (bzw. C) oder um eine direkte Reduktion durch met. Eisen, das natürlich auch durch Reduktion von Fe-O-Verbindungen während des Prozesses erzeugt werden oder in Gestalt von Härtlingen zugeführt werden kann.

Für die Reaktion zwischen FeSn_2 (in den Härtlingen) und $\text{SnO} \cdot \text{SiO}_2$ ist z. B. wohl folgende Gleichung anzunehmen:



Erfolgt Reduktion des Fe aus der Schlacke selbst, so wird diese infolge Freiwerdens von SiO_2 saurer, weshalb es zweckmäßig ist, bei der Erzarbeit nicht an die obere Grenze des SiO_2 -Gehaltes zu gehen, d. h. man zieht hier, wie bereits oben gesagt, eine Singulosilikatschlacke einer Bisilikatschlacke vor.

Im ersteren Falle spricht man von der „Schlackenreduktionsarbeit“, im anderen von der „Niederschlagsarbeit“ in allerdings nicht ganz korrekter Analogie zur Bleiniederschlagsarbeit (s. S. 115). Da indessen zur Verdrängung von SnO durch CaO und zur Erschmelzung der sich dabei ergebenden kalkreichen Schlacke sehr hohe Temperaturen erforderlich sind, bei denen unter dem Einfluß des gleichzeitig im Überschuß vorhandenen Reduktionsmittels in der Schlacke stets vorhandenes FeO reduziert wird, so gibt es im Grunde genommen keine reine „Reduktionsarbeit“, sondern stets eine Kombination dieser mit der „Niederschlagsarbeit“. Hinzu kommt noch der Umstand, daß durch einen Überschuß an CaO nach Verdrängung des SnO aus der Bindung mit SiO_2 auch FeO-Silikate zerlegt werden, so daß auch infolge dieser Reaktion FeO frei und der Reduktion durch CO bzw. C zugänglich gemacht wird. Wegen der mit der erforderlichen hohen Temperatur verbundenen starken Verdampfung von Zinn ist auch aus diesem Grunde die im allgemeinen zinnärmere Flammofenschlacke wirtschaftlich günstiger. Jedenfalls ist der Schlackenarbeit möglichst nur solches Material zuzuführen, welches auf andere Weise nicht zugute gemacht werden kann; es erklärt sich so auch, weshalb man es vermeidet, metallisches, der Schlacke mechanisch anhaftendes Zinn in dieser zu belassen.

Bei der reinen Niederschlagsarbeit entstehen im allgemeinen infolge des hohen Eisengehaltes der erzeugten Endschlacke leichter schmelzige Schlacken, die sich jedoch infolge ihres hohen spez. Gewichtes schwieriger vom Metall trennen lassen als die leichten, kalkreichen Schlacken der Reduktionsarbeit. Auch erzielt man nur mit einem verhältnismäßig hohen Eisenüberschuß reine, arme Schlacken, weshalb das Endprodukt hier stets ein sehr eisenreicher Härtling ist. Diese Arbeit läßt sich im Schacht- und im Flammofen

ausführen, während für die Reduktionsarbeit bzw. die kombinierte Arbeit wegen des hohen Schmelzpunktes der Schlacken der Schachtofen mit seiner besseren Wärmeausnutzung geeigneter erscheint; außerdem kann im Schachtofen durch entsprechende Erhöhung der Beschickungssäule, die hier zur Erzielung starker Reduktionswirkung ja gerade erwünscht ist, einer übermäßigen Verdampfung vorgebeugt werden. Die hierbei erzeugte Endschlacke enthält 18 bis 30% CaO, 32 bis 36% SiO₂, Rest FeO usw. (s. auch oben S. 191). — Um Zinsverluste zu vermeiden, ist es zweckmäßiger, öfters kurze Kampagnen auszuführen, als den gesamten Schlackenentfall einmal im Jahre zu verarbeiten.

Bei Ausführung der Niederschlagsarbeit im Flammofen wird die Schlacke zum Zwecke einer besseren Mischung mit dem die Reduktion von Fe bewirkenden Reduktionsmittel und/oder den Härtlingen am besten vorher gemahlen. Die Arbeit selbst unterscheidet sich kaum von der oben beschriebenen Erzarbeit, doch sind die Chargen kleiner, die Schmelzdauer ist länger, die Temperatur höher. Reduktionskohle 8 bis 20%, Kalkzusatz 2 bis 4%, Brennstoffaufwand 40 bis 50%. Bei Ausführung im Schachtofen kann man auch met. Eisen z. B. in Form von verzinnnten Blechabfällen und anderem zinnhaltigem Eisenschrott zuschlagen.

Für die Ausführung der kombinierten Reduktions- und Niederschlagsarbeit im Schachtofen mögen die Verhältnisse, wie sie bis Ausbruch des Krieges bei der Firma Robertson & Bense in Tostedt herrschten, als Beispiel dienen:

Der benutzte runde Ofen war nach oben stark erweitert und besaß keine Wasserkühlung, da er meist nur kurz (14 Tage) in Betrieb war und in der Zwischenzeit erforderliche Reparaturen ausgeführt werden konnten, andererseits so an Brennstoff gespart wurde. Höhe über den Düsen: 5 m; Durchmesser: 0,70 m. Düsenzahl 8, von diesen war stets nur die Hälfte in Tätigkeit, während die übrigen mit Rücksicht auf die sehr kalkreiche und daher vor den Düsen leicht erstarrende Schlacke als Reserve dienten.

Beschickung kleinstückig, Kalkzuschlag (40 bis) 70% des Schlackengewichtes; Kokssatz sehr hoch (wird mit 27% der Schlacke angegeben).

Die erzeugte Schlacke enthielt noch 0,8 bis 0,85% Sn und konnte abgesetzt werden. Es fiel kein Zinn, sondern ein Metall (Härtling) mit 40% Sn, 60% Fe, das bei der Erzarbeit im Flammofen zugesetzt wurde.

Bei der gemischten Arbeit der Zinnwerke Wilhelmsburg und der Fa. Williams, Harway & Co., Liverpool, werden die Schlacken unter Zusatz von Reduktionskohle und etwas Kalk im Flammofen auf Schlacke mit 1,7 bis 2,0% Sn und Härtlinge mit 30 bis 40% Sn verschmolzen; deren Menge beträgt ca. 10% des Vorlaufens.

Ein interessantes Verfahren ist¹⁾ bei der „Berzelius“-Metallhütten-G. m. b. H. zu Duisburg-Wanheim in Betrieb (auf Grund eines Mühlingshaus und Witter patentierten Verfahrens ausgearbeitet). Es arbeitet ähnlich wie der Papesche bzw. Gelsenkirchener Zinkoxydprozeß (s. S. 452) unter Verwendung eines sogenannten Schlitzofens, d. h. eines sehr niedrigen Schachtofens, dessen Boden ein wassergekühlter Rost bildet. Die Schlacken werden gemahlen und mit

¹⁾ Nach einer persönlichen Mitteilung dieser Firma.

Feinkoks und so viel Kalkmehl (als Bindemittel und zum Zerlegen der Eisensilikate) vermischt, daß beim Verarbeiten im Ofen unter Koksuzusatz reichlich met. Fe abgeschieden wird. Das Sn wird zum Teil verflüchtigt und als SnO_2 in einem Sackfilter aufgefangen, zum Teil bleibt es, mit Fe legiert, in Gestalt feiner Kügelchen in der sonst armen (0,7 bis 0,8 % Sn) Schlacke und muß von ihr auf elektromagnetischem Wege getrennt werden.

Im fernen Osten werden die Schlacken der Eingeborenenarbeit infolge der primitiven Ofenkonstruktion, die nur ganz geringe Eisenreduktion zuläßt und nicht gestattet, mit kalkreichen Schlacken zu arbeiten, so lange repetiert, bis sie absetzbar sind, was manchmal erst nach dem 7. oder 8. Mal der Fall ist; dafür ist aber das jedesmal gewonnene Metall verhältnismäßig rein.

Die schon häufig vorgeschlagene Verwendung eines elektrischen Ofens zur Schlackenbehandlung ist natürlich technisch ohne weiteres möglich und liefert infolge der Möglichkeit, die Temperatur fast beliebig zu steigern, sehr arme Schlacken mit bis herab zu weniger als 0,4 % Sn. Auch dürften die Metallverluste nicht übermäßig hoch sein, da ja die erzeugte Gasmenge ganz unbedeutend ist. Indessen scheinen hier noch mehr als beim Erzschnmelzen die Stromkosten eine allgemeine Einführung zu verhindern. Der Stromverbrauch wird zu 1,1 kWstd. je kg Einsatz angegeben.

Auf Grund der Möglichkeit, die Reduktion des SnO_2 bereits unterhalb des Schmelzpunktes der Gangart, also bei wesentlich niedrigerer Temperatur und mit geringerem Brennstoffaufwand als sonst erforderlich, auszuführen, wird neuerdings vorgeschlagen, die Hauptmenge des Sn unter Vermeidung eines Schmelzprozesses zu gewinnen. Es soll so vor allem gelingen, arme Waschprodukte von der Aufbereitung von Zinnerzen zu verarbeiten.

Hierher gehört der „direct production-Prozeß“ von Loo & Kern: Erhitzen eines Gemisches von Erz mit 65 bis 75 % der zur Reduktion des SnO_2 unter Erzeugung von CO theoretisch erforderlichen Kohlenmenge im Trommelofen bei 850 bis 950°. Ferner das Verfahren von Fink & Mantell: Behandeln des Erzes mit Wasserstoff bzw. Generatorgas bei 750°.

Die nach diesen Verfahren erzeugten Zinnkügelchen müssen durch eine mechanische Vorrichtung (Bewegung des Trommelofens, Rühren im Flammofen) zur Vereinigung gebracht werden. Es soll so gelingen, ca. 80 % des Sn-Inhaltes des Vorlaufs als flüssiges eisenfreies Metall zu gewinnen, wenn der Fe-Gehalt des Erzes 14 % nicht übersteigt. Der zurückbleibende Rest muß allerdings noch durch anschließendes Schmelzen oder durch einen Aufbereitungs- oder Laugeprozeß herausgeholt werden.

Die Verarbeitung der Härtlinge (engl. hard heads).

Sie bestehen, wie bereits mehrfach erwähnt, aus einer, häufig As-haltigen, Zinn-Eisen-Legierung von sehr wechselnder Zusammensetzung¹⁾. Ihre Verarbeitung erfolgt meist auf Grund des Umstandes, daß Fe eine größere Affinität zu O_2 besitzt als Sn, d. h. ihr Eiseninhalt dient als Reduktionsmittel

¹⁾ Analysen von Härtlingen:

	Sn	Fe	As	S	W	Cu %
von Altenberg 1.	30,50	61,50	1,45	n. b.	0,90	—
von Altenberg 2.	80,89	17,16	—	n. b.	—	0,99
von Cornwall 1.	31,40	58,30	7,10	2,90	n. b.	n. b.
von Cornwall 2.	25,20	64,00	6,00	4,10	n. b.	n. b.

für Zinn. Und zwar findet diese Reduktion nicht nur aus Stannosilikat, also bei Entzinnung von Schlacke, statt, sondern auch aus SnO_2 ; d. h. man kann die Reduktionswirkung der zugesetzten Kohle noch unterstützen durch einen Zusatz von Härtlingen, was gleichzeitig mit dem Vorteil verbunden ist, daß infolge der Oxydation von Fe das an dieses gebundene Sn frei wird.

Die Härtlinge werden also nicht nur beim Schlackenschmelzen nach der Niederschlagsarbeit, sondern in erster Linie beim Erzschnmelzen zugesetzt; jedoch ist dabei die Vorsicht zu gebrauchen, daß die zugesetzte Menge nur so groß sein darf, daß alles Fe bestimmt in die Schlacke geht. Auf diese Weise ist es möglich, den gesamten Entfall an Härtlingen restlos und auf die billigste Weise zu verarbeiten.

Enthalten die Härtlinge As, so ist dieses vor ihrer Verwendung zu entfernen; es geschieht durch abwechselnd oxydierendes und reduzierendes Rösten des gemahlten Produktes in einem Fortschaufler bei niedriger Temperatur; das Röstgut kann, da sein Fe-Inhalt oxydiert ist, nur noch als Eisenzuschlag bei der Niederschlagsarbeit der Schlackenentzinnung verwendet werden.

Neuerdings soll es auch gelungen sein, Härtlinge im Konvertor zu verblasen. Fe bildet mit zugesetztem SiO_2 eine Schlacke, Sn wird verdampft und oxydiert bzw. als Oxyd mitgerissen und kann als sehr reines SnO_2 in Sackfiltern aufgefangen werden.

Die Verarbeitung zinnhaltiger Blei- und Kupfererze.

Bei der Verarbeitung von Bleierzen, welche Zinn enthalten, geht zwar die Hauptmenge dieses Metalles in das Blei, ein nicht unbeträchtlicher Teil wird aber verschlackt und geht so verloren, während infolge der Affinität des Sn zu S und As (die zu S liegt ungefähr zwischen der des Fe und Zn, die zu As ist geringer als die des Cu und Fe) bei Stein- oder Speisefall auch diese Zwischenprodukte Sn aufnehmen; da außerdem, wie wir gesehen haben, erhebliche Verdampfungsverluste nicht zu vermeiden sind, so ist die prozentuale Menge des vom Blei aufgenommenen Zinnes im allgemeinen nicht sehr groß und außerdem starken Schwankungen unterworfen (über die Verteilung des Sn auf die Produkte der Schachtofenarbeit bei Verarbeitung von Zinnabstrich s. S. 145).

Über das Verhalten des Zinnes bei der Raffination des Bleies sowie über die Verarbeitung der dabei fallenden zinnhaltigen Zwischenprodukte geben die betreffenden Abschnitte im Kapitel „Blei“ genügend Auskunft, weshalb auf diese verwiesen sei.

Bei der Verarbeitung von zinnhaltigen Kupfererzen, die zunächst ohne Rücksicht auf ihren Zinninhalt behandelt werden, findet ebenfalls eine Verteilung des Zinnes auf die Schmelzprodukte, also in der Hauptsache auf Schlacke und Stein, statt. Sind die Zinngehalte hoch genug, so daß sich eine besondere Berücksichtigung verlohnt, so muß die Schlacke in einer normalen Schlackenarbeit entzinn werden; enthält sie auch noch Blei, so gewinnt man hierbei eine unreine Blei-Zinn-Legierung, die noch durch Seigern von Fe getrennt werden muß.

Die Entzinnung des Steines kann auf Grund der verschiedenen Affinität von Cu und Sn zu S erfolgen. Wendet man z. B., wie auf der Hütte zu Howell, New South Wales, ein Röstschmelzen nach dem Röstreduktionsverfahren an (s. Bd. I, S. 285), so gelingt es, das Sn weitgehend in die Schlacke zu treiben unter gleichzeitiger starker Anreicherung des Cu-Gehaltes des Steines, der dann nur noch ca. 1% Sn enthält. Die zinnreiche Schlacke wird durch Verschmelzen mit geröstetem Erz entkupfert und dann ebenfalls der Schlackenentzinnungsarbeit zugeführt. Vielleicht ist es auch möglich, den Stein durch Bessemern von seinem Zinngehalt zu befreien.

Die Zinnverluste.

a) Durch Verdampfung.

Verluste entstehen sowohl durch Verdampfen von SnS, das einen verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt (1230°) besitzt, als auch durch Verdampfen von met. Sn, dessen Siedepunkt zwar sehr hoch liegt, dessen Dampfspannung aber schon bei 1200° recht erheblich ist. Eine Verdampfung von SnO_2 erfolgt bei den in Betracht kommenden Ofentemperaturen nicht.

SnS kommt zwar in der Natur selten vor, entsteht aber leicht beim gleichzeitigen Verschmelzen von zinn- und schwefelhaltigem Material; bildet nur unter besonders ungünstigen Umständen einen Stein und findet sich meist in den Härtlingen gelöst und im Flugstaub. Man zerlegt es durch Abröstung, die naturgemäß äußerst vorsichtig und am besten von Hand vorzunehmen ist.

Metallisches Zinn verdampft beim Erhitzen und die Dämpfe gehen in oxydierender und CO_2 -Atmosphäre in voluminöses „hoch disperses“ SnO_2 über, welches sehr leicht durch die Ofengase mitgerissen und abtransportiert wird. Verdampfung daher durch hohe Temperatur und starke Luftbewegung begünstigt, dagegen durch stark reduzierende Atmosphäre (wohl infolge höheren spezifischen Gewichtes der Metaldämpfe, die sich daher leichter kondensieren lassen) herabgesetzt. Trotzdem sind im Schachtofen, wenigstens bei niedriger Beschickungssäule, die Verluste höher (8 bis 9%) als im Flammofen (4 bis 7%), da die Reduktion in sehr tiefen Schichten erfolgt, wo infolge der hohen Temperatur die Gasgeschwindigkeit am größten ist und die Metalltröpfchen in statu nascendi die größte Oberfläche besitzen.

Da SnO_2 -haltige Dämpfe zu denjenigen gehören, welche sich von allen hier in Betracht kommenden am schwersten niederschlagen lassen und die so verlorengehenden Werte unter Umständen außerordentlich hoch sind, so spielt die Frage der Flugstaubkondensation in den Zinnhütten eine ausschlaggebende Rolle. Wegen der häufig stark pyrophoren Eigenschaft der hier auftretenden Stäube (Gehalt an äußerst fein verteiltem met. Sn, SnS usw.) neigen sie stark zur Selbstentzündung, weshalb prinzipiell hier elektrische Gasreinigung den Sackfiltern vorzuziehen ist, wenn es nicht gelingt, vor Eintritt in die Kondensanlage vollständige Verbrennung herbeizuführen. Jedenfalls läßt sich ein Verdampfungsverlust heute ganz oder beinahe ganz vermeiden.

Für Tostedt wird ein direkter Verdampfungsverlust von 2,27 % des Roherzgewichtes angegeben, was bei einem Sn-Gehalt der Erze von 55 % einem Verlust von 4 % des vorgelaufenen Zinnes entsprach.

b) Durch Verschlackung.

Hier kommt nur der Zinngehalt der abgesetzten Schlacke in Betracht, der bis zu 4 % betragen kann. Natürlich ist die Entscheidung der Frage, bei welchem Zinngehalt eine Schlacke abgesetzt werden muß bzw. es sich noch lohnt, sie nochmals zu repetieren, eine reine Rechnungssache, wobei auch die Verarbeitungskosten der Härtlinge ins Gewicht fallen. Mit je weniger Zuschlägen an inertem Material man auskommt, d. h. je geringer die erzeugte Schlackenmenge ist, um so geringer ist — abgesehen von dem Zinngehalt der Endschlacke — der Verlust (Tostedt bei 0,85 % Sn in der Schlacke, 1 % des Vorlaufens). Gerade die Methoden der Erzeugung einer armen Schlacke sind mit von grundlegender Bedeutung für die Rentabilität eines Betriebes und bilden ein von der Betriebsleitung oft ängstlich behütetes Geheimnis. Im allgemeinen rechnet man heute mit einem Sn-Gehalt der abgesetzten Schlacke von 1 bis 2 %.

c) Durch Verzettelung.

Sie lassen sich durch geeignete Vorsichtsmaßregeln sehr niedrig halten. Besonders die reichen Erze und Zwischenprodukte müssen vor jeder Verstäubung ängstlich bewahrt werden. Prinzipiell erfolgt Anlieferung reicher Erze in Säcken, und es empfiehlt sich, sie in diesen bis zum Momente der Verarbeitung zu belassen, die entleerten Säcke nach dem Trocknen sorgfältig zu klopfen, alle Zerkleinerungsapparate mit Vorrichtungen für Staubabsaugung und -gewinnung (Sackfilter!) zu versehen. Auch das bereits erwähnte Anfeuchten der Erze vor dem Mischen und der Beschickung vor Eintrag in den Flammofen ist von großer Wichtigkeit. Ferner hier, wie in jedem Betrieb, doch wegen des hohen Wertes in erhöhtem Maße, richtige Disposition der Anlage, des Arbeitsganges (Vermeidung unnötiger Transporte und Stapel) und Erziehung der Meister und Arbeiter zur Sauberkeit.

Als Gesamtverlust kann man in modern eingerichteten Hütten mit Flammofenbetrieb für ein Erz mit 60 bis 70 % Sn 2 bis 4 % rechnen.

C) Die Verarbeitung des Rohzinnes auf Handelszinn.

Welche Qualität an Handelszinn man auf trockenem Wege erhalten kann, hängt in erster Linie von dem Reinheitsgrad des Roherzes ab, da es bis heute weder durch die sorgfältigste Vorbehandlung noch durch die gewissenhafteste Reinigung des Rohmetalles auf trockenem Wege möglich ist, alle Verunreinigungen so weit zu entfernen, daß ein Zinn von der Qualität des Bankazinns (mit bis zu 99,96 % Sn) oder des dieser besten Sorte einigermaßen gleichwertigen Elektrolytzinnes gewonnen wird. Aus diesem Grunde ist man schon gezwungen, wie bereits oben erwähnt, die verschiedenen zur Verfügung stehenden Erzsorten nach ihren Verunreinigungen zu sortieren und zu gattieren und jedes so erzeugte Los für sich zu verarbeiten. Eine weitere Sor-

tierung und Gattierung erfolgt dann wieder auf Grund der ermittelten Gehalte an Verunreinigungen mit den einzelnen Rohzinnproduktionen, die, wenn sie vom Flammofen stammen, chargenweise, wenn vom Schachtofen stammend, tagweise getrennt gestapelt werden.

Während für das aus den reinsten Erzsorten des fernen Ostens hergestellte Rohzinn ein Umschmelzen, gegebenenfalls unter gleichzeitigem schwachem Polen zur rascheren Entfernung mechanischer Verunreinigungen, genügt, ist man gezwungen, das aus anderen Erzen stammende Metall mit bis zu 3% Verunreinigungen (Fe, Cu, Bi, Pb, As, Sb, S) einer Nachbehandlung zu unterziehen, welche gestattet, wenigstens einen Teil der noch darin vorhandenen Verunreinigungen zu entfernen. Diese Nachbehandlung besteht im Seigern und im Polen. Während also ein Seigern manchmal unterbleiben kann, findet Polen fast stets statt, und zwar muß auch das geseigerte Zinn anschließend noch diesem Prozeß unterworfen werden.

I. Seigern (engl. liquating, sweating).

Man versteht darunter die Trennung von Metallen und Legierungen nach dem verschiedenen Schmelzpunkt; es geschieht durch Überführung entweder der leichter schmelzenden Komponente in Schmelzfluß, während die andere fest bleibt, oder der schwerer schmelzbaren in feste Form, während die andere noch flüssig ist („Seigern mit steigender“ oder „mit fallender Temperatur“).

Die Verfahren dienen in erster Linie zur Abscheidung von Fe (zusammen mit anderen Verunreinigungen, wie Cu) und können auch zur teilweisen Trennung vom Pb angewendet werden, jedoch nur, wenn dieses die einzige Verunreinigung bildet. Auch die Entfernung von As kann hierher gerechnet werden. Eine besonders wichtige Rolle spielen sie bei Herstellung von handelsfähigen Legierungen bzw. der dazu verwendeten Ausgangslegierungen aus den bei Verarbeitung zinnhaltiger Abfälle metallischer oder oxydischer Natur fallenden Metallen, so z. B. bei Herstellung von „Mischzinn“ (s. weiter unten).

a) Die Entfernung von Eisen.

Sie beruht auf der Tatsache, daß Sn bei der Temperatur seines Schmelzpunktes praktisch kein Fe zu lösen vermag, und wird erleichtert durch das rapide Anwachsen des Schmelzpunktes bei Zusatz der geringsten Fe-Menge zum Sn (s. Fig. 67, S. 176). Erhitzt man daher Fe-haltiges Zinn vorsichtig knapp über den Schmelzpunkt des Sn (232°), so findet Trennung in flüssiges, praktisch Fe-freies Zinn und in eine feste Fe-Sn-Legierung mit theoretisch 13% Sn statt, die jedoch praktisch infolge anhaftender Schmelze wesentlich Sn-reicher ist. Zusammen mit Fe wird so auch noch ein Teil des Cu, As und Sb abgeschieden; Voraussetzung für die Cu-Abscheidung ist ein hoher Fe-Gehalt und ein solcher an Cu von über 1%.

Ausführung heute fast ausschließlich in Seigeröfen, das sind kleine Flammöfen mit einem oder meist mehreren geneigten Herden.

In Tostedt bestand der Herd aus zwei Abteilungen, von denen die kältere, nach dem Fuchsende zu gelegene, mit Eisenplatten belegt, die heißere (der „Trockenherd“) aus feuerfestem Material hergestellt war. Die Rohzinnbarren werden

auf den Eisenplatten aufgestapelt und zunächst bei einer knapp über dem Schmelzpunkt des Sn liegenden Temperatur langsam geseigert; das zunächst ablaufende reinste Zinn fließt ständig in einen außerhalb des Ofens stehenden kleinen Kessel ab. Darauf werden die Rückstände, die sog. Seigerdörner, auf den Trockenherd geschoben, wo bei höherer Temperatur ein „Trocknen“, d. h. ein Abseigern des mechanisch anhaftenden Zinns erfolgt, natürlich unter Gewinnung eines unreineren Produktes, das durch getrennte Rinnen abgezogen wird. Währenddessen werden die Platten mit einer neuen Charge beschickt.

Andere Seigeröfen besitzen drei schwach geneigte, parallele, getrennte Herde mit gemeinsamer Feuerung, welche infolge ihrer verschiedenen Entfernung von dieser verschiedene Temperatur zeigen. Je nach dem Reinheitsgrad wird das Rohzinn nur durch die kälteste oder durch 2 oder alle 3 Abteilungen geschickt. Durchsatz bei je $1,5 \times 0,5$ m Herdfläche bis zu $4 \frac{t}{24}$ Std., Kohleverbrauch 25 bis 30 %.

Seigern auf dem „Pauschherd“ (geneigte Gußeisenplatte mit Bett aus glühenden Holzkohlen) und auf von unten geheizten, stufenförmig angeordneten Platten mit von oben nach unten abnehmender Temperatur findet heute wohl nur noch in stark veralteten Betrieben statt.

Außer an Fe findet auf diese Weise auch noch eine geringe Anreicherung der Seigerdörner an As, Sb und Cu statt, während sich Pb gleichmäßig auf beide Endprodukte verteilt. Die Seigerdörner (engl. dross), welche ja nichts anderes als zinnreiche, mit allen möglichen Verunreinigungen beladene Härtlinge sind, werden zur Entfernung eines Teiles der Verunreinigungen gemahlen und oxydierend geröstet, hierauf der Erzcharge zugesetzt; oder man verschmilzt sie für sich im Flammofen zusammen mit oxydischem Material und Schlacke; das hierbei gewonnene harte, meist antimonreiche Zinn kann zur Herstellung von Legierungen dienen.

Erwähnt sei hier auch eine an manchen Orten übliche Methode der Entfernung von Arsen, soweit sie nicht durch die vorhergehende chlorierende Röstung des Erzes gelungen ist: Man tränkt einen As-reichen Posten Rohzinn bei der Schlackenarbeit im Stechkessel ein, wobei eine Vereinigung von As mit Fe der Härtlinge, zu dem es eine größere Verwandtschaft besitzt als zu Sn, erfolgt; auf dieselbe Weise soll es möglich sein, geringe Mengen Sb zu entfernen; bei höheren Sb-Gehalten wird das Verfahren wegen der geringen Aufnahmefähigkeit der Härtlinge (10 %) unwirtschaftlich.

b) Die Entfernung von Blei.

Sie beruht auf der Tatsache, daß Pb und Sn ein Eutektikum mit (s. Fig. 11, S. 35) 64% Sn bilden und daß beim langsamen Erhitzen einer zinnreicheren Legierung bei 181° nur das Eutektikum schmilzt, während in der Theorie reines Zinn zurückbleibt. Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens liegt die Grenze des Mindestgehaltes bei 80% Sn, und die Trennung von Zinn und Eutektikum erfolgt nicht auf einmal, sondern es ergeben sich mit zunehmender Erhitzung verschiedene Fraktionen mit steigendem Zinngehalt, die alle wieder für sich gesondert geseigert werden müssen. Ist die Temperatur allmählich auf den Schmelzpunkt des Zinnes gestiegen, so erhält man ein verkaufsfähiges Zinn mit 99% Sn als letztes Schmelzprodukt. Auch das Eutektikum mit praktisch 20% Pb ist verkäuflich, die an anderen

Verunreinigungen stark angereicherten Seigerdörner werden wie die von der des Eisens (s. oben) behandelt.

Ausführung in Seigeröfen mit schräger Sohle, von denen manchmal zwei zur besseren Zusammenhaltung der Wärme mit den Längsseiten aneinander gebaut sind. Auch hier findet eine ständige Kontrolle der Feuerungstemperatur sowie des Schmelzpunktes der Legierungen statt.

II. Polen (engl. boiling, poling).

Unter Polen versteht man in erster Linie ein mechanisches Aufwirbeln des flüssigen Metallbades, hervorgerufen durch eingeführtes feuchtes Holz, dessen verdampfbare Bestandteile stürmisch entweichen, oder auch durch Einleiten von Wasserdampf. Durch die so erzielte Bewegung der flüssigen Massen findet ein Zusammenballen und Hochreißen mechanischer Verunreinigungen von geringerem spez. Gewicht an die Oberfläche, also eine rein mechanische Reinigung, statt. Außerdem hat die verstärkte Berührung des Metallbades mit Luft, unter Umständen auch mit aus der Zersetzung von Wasserdampf stammendem Sauerstoff, eine starke Oxydationswirkung zur Folge, so daß dabei Metalle, deren Vereinigungsbestreben mit Sauerstoff größer ist als das des Zinns (z. B. Fe) oder ihm wenigstens nahesteht (Sb, As, Pb), natürlich gleichzeitig mit viel Sn, oxydiert und die Oxyde an die Oberfläche transportiert werden. Man erhält so ein als „Poldreck“ bezeichnetes oxydisches Produkt, welches mit Lochkellen abgehoben (manchmal anschließend geseigert) und der Erz- oder Schlackenarbeit wieder zugesetzt wird.

Bei reineren Sorten genügt oft ein Polen und Schlickern ohne Seigern, das dann häufig im Stechkessel des Schacht- oder Flammofens vor dem Auskellen erfolgt; meistens benutzt man aber einen Eisenkessel mit besonderer Feuerung; von ca. 7 bis 10 t Inhalt, der zur Verhinderung von Metallverlusten durch Verspritzen und Zerstäuben mit einer Blechhaube versehen ist (s. Fig. 76, S. 212). Temperatur möglichst niedrig (300 bis 400°), um unnötige Zinnoxidation zu vermeiden. Dauer: $\frac{1}{2}$ bis 5 Std. Menge an Poldreck bis zu 5% des Vorlaufens.

Dieselbe, jedoch schwächere Wirkung wie durch Polen erreicht man durch den sog. Tossing-Prozeß¹⁾. Bei ihm wird das in einem Kessel eingeschmolzene Zinn dauernd mit Löffeln ausgeschöpft und aus einiger Höhe in dünnem Strahl wieder zurückgegossen.

Nach Beendigung des Polens, das man an der rein weißen Oberfläche des geschlickerten Metallbades erkennt, läßt man den Kesselinhalt noch einige Zeit ruhig stehen. Man erreicht dadurch, daß ihm die Möglichkeit gegeben wird, etwa noch vorhandenes Fe und Cu am Grunde als Fe-Cu-Sn-Legierung abzusetzen. Der letzte Rest des Kesselinhaltes wandert daher stets in den Seigerprozeß zurück.

Das fertig raffinierte Zinn wird nach Entfernung des Poldrecks nahe seinem Schmelzpunkt (um nachträgliche Oxydation zu vermeiden und glatte Ober-

¹⁾ Vom engl. to toss, werfen, schütteln.

fläche der fertigen Barren zu erzielen) rasch in gußeiserne Formen geschöpft und mittels eines dünnen Holzbrettchens (wie Weichblei) oberflächlich gesäubert.

Über die Qualitätsvorschriften für handelsübliches Zinn s. S. 223.

Die Verarbeitung von zinnhaltigen Abfallprodukten auf trockenem Wege.

Hierher gehören außer den weiter unten behandelten Weißblechabfällen, die heute bei den Schmelzprozessen höchstens noch als eisenhaltiger Zuschlag verwendet werden, alle bei der Verarbeitung von Zinn und Zinnlegierungen fallenden Abfallprodukte („Zinnrückstände“); sie enthalten neben Zinn im allgemeinen noch zum Teil sehr erhebliche Mengen an anderen Metallen, in erster Linie Pb, Sb, Zn und Cu, sei es in metallischer oder in oxydischer Form. Über die für den Handel mit derartigem Material in Deutschland geltenden Usancen gibt Anhang VII Aufschluß. Ihre Verarbeitung findet meist nicht in den eigentlichen Zinnhütten statt, sondern ist Privileg besonderer „Legierungshütten“, welche die daraus gewonnenen Roh- oder Ausgangslegierungen direkt auf handelsübliche Produkte (Weißmetall, Bronzen und Rotgußlegierungen, Letternmetall, Lötmetall, Britanniametall usw.) weiterverarbeiten. Da die theoretischen Grundlagen über das Verhalten der hier in Betracht kommenden Produkte, Zusammensetzung und Schmelzpunkte ternärer, quaternärer usw. Eutektika, intermetallischer Verbindungen, Einfluß geringer Mengen an Verunreinigungen u. a. m. noch sehr mangelhaft aufgeklärt sind und die in den Betrieben mit viel Mühe und Kosten gesammelten praktischen Erfahrungen ganz mit Recht meist streng geheim gehalten werden; da ferner die hier in Betracht kommenden Methoden einigermaßen aus dem Rahmen dieses Buches herausfallen und in ihrer Mannigfaltigkeit Gegenstand eines besonderen Werkes bilden könnten, so erscheint es zweckmäßig, sich auf einige wenige Andeutungen zu beschränken.

1. Metallische Abfälle, Drehspäne u. dgl., soweit nicht infolge hohen Cu-Gehaltes schwer schmelzbar, kann man in einem heizbaren Kessel (s. Fig. 76) umschmelzen bzw. zur Vermeidung unnötiger Oxydation in ein Metallbad eintränken. Das gewonnene Metall wird, falls es nicht als solches oder nach dem Auflegieren direkt ein verkaufsfähiges Produkt bildet, nach denselben Prinzipien wie die aus oxydischem Material gewonnene Rohlegierung (s. unten) weiterverarbeitet; die erzeugten, auf der Oberfläche schwimmenden Krätzen, d. i. ein mechanisches Gemenge von Metall und Oxyd, kann man einem Mahlprozeß unterwerfen, durch welchen die darin enthaltenen Metallkörner breit gedrückt, zusammengesinterte Oxyde und Schlacken in Pulverform übergeführt werden, so daß durch anschließendes Absieben eine, wenigstens oberflächliche Trennung beider Komponenten erfolgt. Die Metallkörner wandern in das Bad zurück, die Oxyde werden wie Aschen behandelt (s. unten).

Die Menge der erzeugten Krätzen hängt natürlich in erster Linie von der physikalischen Beschaffenheit bzw. Größe der Oberfläche des Gutes, ferner von der Arbeitsweise und der Ofenkonstruktion, der angewendeten Temperatur usw. ab, d. h. davon, ob beim Verschmelzen mehr oder weniger Gelegenheit zur Oxydation gegeben ist. Daneben spielt die Anwesenheit gewisser Verunreinigungen eine große

Rolle; so wird Krätzbildung in erster Linie durch Fe und Zn begünstigt, während die sonst so verrufenen Metalle Pb, Sb und Bi keinen Einfluß darauf besitzen.

Außer im Kessel kann das Umschmelzen auch im Schacht- oder Flammofen erfolgen, doch kommen diese Apparate nur für größere Mengen, der Schachtofen außerdem nur für grobstückiges Material in Betracht, der Flammofen in erster Linie für (schwer schmelzbare) Bronze- und Rotgußabfälle. Beide Ofenarten besitzen den Vorteil, daß Krätzbildung weitgehend vermieden und etwa in dem Ausgangsmaterial bereits vorhandene Oxyde reduziert werden; im Flammofen muß man zu diesem Zwecke eine geringe Menge Reduktionskohle beimengen.

Reine Metallabfälle, welche direkt wieder auf Fertiglegierung verschmolzen werden sollen, müssen natürlich vor jeglicher Verunreinigung mit Abfällen anderer Zusammensetzung ängstlich bewahrt bleiben, worauf schon in den Werkstätten, Drehereien usw. sorgfältig zu achten ist.

Hierher gehört auch die während des Krieges in einigen deutschen Hüttenwerken angewandte Methode der Verarbeitung von Sammelbronze, insbesondere der ca. 19% Sn enthaltenden Glockenbronze, die jedoch heute weniger aktuell ist. Das grob zerkleinerte Ausgangsmaterial wurde in einem kleinen Schachtofen eingeschmolzen und in Bessemerbirnen verblasen; die dabei durch Oxydation des Sn und Verbrennung von zugesetztem Koks¹⁾ entwickelte Wärmemenge bewirkte rasche Verdampfung von Zinn, das anschließend oxydierte. Das durch den Gasstrom mitgerissene und in Sackfiltern aufgefangene Oxyd (Sn-Inhalt ca. 70% des Vorlaufs) wurde zu Rohzinn reduziert, welches nach dem Entbleien durch Seigerung ein Produkt mit 99% Sn ergab; das im Konverter zurückbleibende Kupfer mit noch einigen Prozent Sn wanderte in die Kupferelektrolyse. Aus dem dabei abgeschiedenen zinnhaltigen Schlamm gewann man ein unreines Rohzinn, das, mit Oxydzinn legiert, in der elektrolytischen Zinnraffinationsanlage ein sehr reines hochwertiges Elektrolytzinn lieferte²⁾.

2. Oxydische Abfälle und Rückstände bestehen in der Hauptsache aus sog. Zinnaschen, Metallaschen der verschiedensten Herkunft und Zusammensetzung, daneben kommen auch zinnhaltige Schlacken vor.

Aschen werden heute fast allgemein im Flammofen unter Zusatz von Kokskläre (15 bis 20%) reduziert; schon hierbei hat man die Möglichkeit, eine Legierung zu erzielen, deren Zusammensetzung dem Verhältnis der im Ausgangsmaterial enthaltenen Metalle entspricht. Oder man kann z. B. aus zinnarmen Bleiaschen durch fraktionierte Reduktion unter Anwendung sehr niedriger Temperatur ein fast reines Weichblei erzeugen; bei anschließender Steigerung der Temperatur gewinnt man dann eine, die Hauptmenge des Sn enthaltende Schlacke, die am besten zusammen mit anderen ähnlich zusammengesetzten Schlacken im Schachtofen (s. Fig. 74) verschmolzen wird. Als Flußmittel zur Beschleunigung der Reaktionen und Verminderung von Verdampfungsverlusten im Flammofen dienen am besten Flußspat (5%) und Kalk (10 bis 15%), während Soda und andere ebenfalls angewandte Alkalien wegen Zerstörung des Mauerwerks weniger geeignet sind.

¹⁾ der außerdem die Aufgabe hatte, eine Oxydation von Cu und Bildung von Cuprostannat zu verhindern.

²⁾ Auch eine elektrolytische Methode der direkten Bronzeverarbeitung wurde ausgearbeitet.

Die Reduktionsarbeit im Flammofen hat große Ähnlichkeit mit der Zinnerarbeit. Heizung am besten zur Erreichung einer guten Temperaturregelung durch Gas. Während der Arbeit wird auch hier öfters die Beschickung durchgekrählt, dazwischen hinein etwas frisches Reduktionsmittel aufgeworfen. Zur bequemen Entfernung der Krätzen und um sie von anhaftendem Metall möglichst zu befreien, wird zum Schluß (manchmal erst nach Abstechen des Metalles) die Temperatur so weit gesteigert, daß sie flüssig in Sandbetten oder Töpfe abgestochen werden können. Natürlich ist auch bei diesen Arbeiten, ebenso wie bei denen im Schachtofen, eine gute Reinigung der Abgase von grundlegender Bedeutung. Direktes Metallausbringen: 70 bis 90%.

Die Weiterbehandlung der Rohlegierung richtet sich nach deren Zusammensetzung und nach Menge und Art der Verunreinigungen. Am üblichsten ist auch hier eine Aufspaltung der Legierung durch Seigern in ein leichtschmelziges Eutektikum und ein wesentlich anders zusammengesetztes Produkt von höherem Schmelzpunkt, welches selbst wieder Ausgangsmaterial für die Herstellung anderer Legierungen ist. Ist Zn vorhanden, so erreicht man dessen Oxydation (allerdings zugleich mit der eines Teiles des Sn) durch länger andauerndes Erhitzen in einem Flammofen bei 800 bis 900° unter stän-

digem Umrühren, bis die blaue Zinkflamme verschwunden ist. Fe und Cu lassen sich, ähnlich wie das Cu bei der Werkbleiraffination, durch langsames Abkühlen des Bades als Kruste abscheiden, die entweder abgezogen wird oder man sticht das flüssige, darunter befindliche Bad ab. Die Entfernung geringer Mengen von Zn, Fe und Cu kann auch durch Polen (im Kessel) mit Wasser (nach Savelsberg, s. S. 135) erfolgen, während Preßluft wegen zu starker Oxydation von Sb und Sn weniger geeignet ist. Die letzten Reste von Cu lassen sich durch Einführen von Stangenschwefel bei 430 bis 470° entfernen, allerdings geht auch hierbei stets ein Teil des Sn in die erzeugten Schlicker.

Hierher gehört auch die Gewinnung von Mischzinn, dem Ausgangsmaterial der Lötzinnherstellung, aus kupferhaltigen Sn-Sb-Pb-Legierungen.

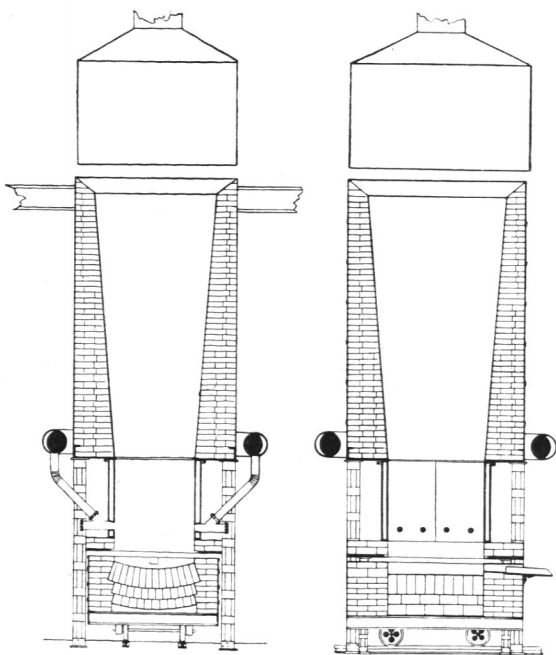


Fig. 74. Schachtofen mit ausfahrbarem Herd für die Verarbeitung von Zinnaschen (schematische Skizze). (Aus Thews, Ofenzeichnungen.)

Man versteht darunter das beim allmählichen Abkühlen einer solchen Legierung auf nahe an 182° schließlich

flüssig zurückbleibende Eutektikum mit 54,5 bis 55% Sn, 3,4 bis 3,6% Sb, 0,2% Cu, Rest Pb, dessen Schmelzpunkt ungefähr dieser Temperatur entspricht. Dabei scheidet sich eine fast das gesamte Cu und Sb enthaltende Kruste aus. Auch diese kann nach Ausschöpfen oder Abstechen des Mischzinnnes durch langsam ansteigende Erwärmung in Fraktionen verschiedener Zusammensetzung mit steigendem Cu- und Sb-, sinkendem Pb-Gehalt geschieden werden. Endprodukt: „Glanzmetall“ mit 20 bis 40% Cu und höchstens 3% Pb. Die Ausführung dieser Prozesse erfolgt ebenfalls fast stets in einem Flammofen (s. Fig. 75), seltener im Kessel. Je nachdem, ob mit steigender oder fallender Temperatur geseigert wird, besitzt der Flammofen einen flachen oder tiefen Herd. Als Vorherd, in den die geschmolzenen Produkte abgestochen werden, dient ein Kessel mit besonderer Heizung, welcher gestattet, in derselben Hitze weitere Arbeiten (Polen, Seigern, Legieren) anzuschließen und so evtl. direkt ein Fertigprodukt zu erzeugen. Genaue Innenhal-

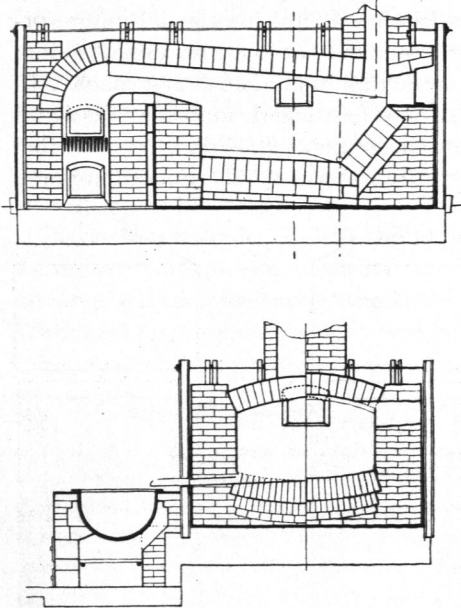


Fig. 75. Mischzinnofen (schematische Skizze). (Aus Thews, Ofenzeichnungen.)

haltung einer Temperatur von 183 bis 184° ist Vorbedingung für den Erfolg. Der Zinngehalt des Ausgangsmaterials soll 45% möglichst nicht unterschreiten.

Wie man sieht, entstehen bei diesen Arbeiten unzählige metallische und oxydische Zwischenprodukte, deren ständige genaue Kontrolle durch Aus-

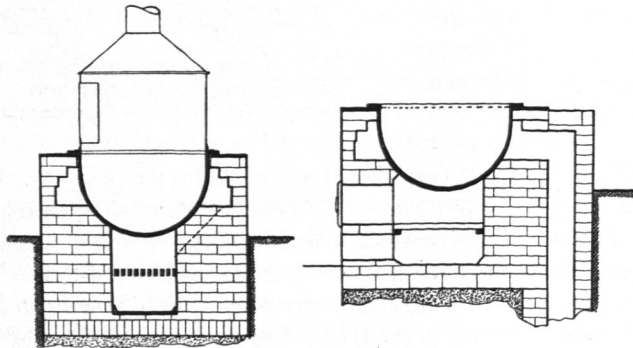


Fig. 76. Weißmetallkessel (schematische Skizze). (Aus Thews, Ofenzeichnungen.)

Wie man sieht, entstehen bei diesen Arbeiten unzählige metallische und oxydische Zwischenprodukte, deren ständige genaue Kontrolle durch Aus-

führung von Analysen erforderlich, deren strenge Getrennthaltung erstes Erfordernis ist. Dasselbe gilt natürlich auch von den häufig recht kleinen Posten angelieferter Ausgangsmaterialien. Eine der schwierigsten aber auch dankbarsten Aufgaben des Betriebsleiters ist es, diese sämtlichen Produkte richtig zu gattieren, so daß Legierungen von gewünschter Zusammensetzung entstehen, und doch dafür zu sorgen, daß Anhäufungen einzelner Posten und damit unnötige Zinsverluste vermieden werden. Auch die Erzeugung der handelsüblichen Legierungen durch Zusammenschmelzen von Ausgangslegierungen untereinander bzw. mit reinen Metallen ist nicht immer leicht, da hier die Toleranzen, d. h. die zulässigen Abweichungen von den vorgeschriebenen Zusammensetzungen, häufig nur Zehntelprozente betragen¹⁾. Es findet meist in kleinen, zum Schutze der Arbeiter mit Haube versehenen Schmelzkesseln (s. Fig. 76) statt und erfordert ebenfalls eine genaue Temperaturkontrolle, um unnötige Oxydation zu vermeiden.

II. DIE NASSEN METHODEN.

Infolge der praktisch vollkommenen Unangreifbarkeit von SnO_2 durch chemische Lösungsmittel kommt eine direkte Behandlung von Zinnerzen durch solche nicht in Betracht. Eine Laugung von SnO enthaltenden Zinnschlacken mit konzentrierten Säuren wurde zwar schon ausgeführt, indessen ohne wirtschaftlichen Erfolg. Ob den zahlreichen Vorschlägen, welche eine Laugung des durch Reduktion erzeugten SnO bzw. met. Sn vorsehen, ein besserer Erfolg beschieden sein wird, ist heute noch nicht abzusehen. Die Reduktion erfolgt dabei aus naheliegenden Gründen zweckmäßig unterhalb des Schmelzpunktes der Gangart, oberhalb der des Zinns.

Die diesbezüglichen Verfahren unterscheiden sich im wesentlichen durch das vorgeschlagene Lösungsmittel. Für die Reduktion des vorher gegebenenfalls durch Rösten von S und As befreiten Erzes kommt in erster Linie ein Drehtrommelofen in Betracht, welcher eine gute Berührung des Gutes mit dem Reduktionsmittel (Kohle bzw. CO , H_2 , Generator-, Wassergas usw.), kontinuierlichen Betrieb und eine gute Vereinigung der erzeugten Zinnkügelchen gestattet. Bei Verwendung von Wasserstoff kann die Temperatur sehr niedrig (750°) gehalten werden, sonst ist eine solche von 850 bis 950° erforderlich.

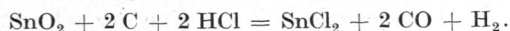
Als Lösungsmittel wählt man (Verfahren von Fink & Mantell — s. auch S. 202) eine Lösung, die 15 % H_2SO_4 und 5 % NaCl enthält²⁾; nach anderen Vorschlägen HCl oder freies Chlor enthaltende Lösungen bzw. dieses allein³⁾, ferner SnCl_4 , Alkalilaugen in Gegenwart eines Oxydationsmittels, Ferrisalzlösungen, z. B. von FeCl_3 , schließlich Lösungen, die Zinn- und Ferrosalze (SnCl_2 , FeCl_2) und eine Säure (HCl) enthalten (Verfahren von Guggenheim Bros.).

¹⁾ Von handelsüblichen Legierungen ist bis jetzt in Deutschland nur das Lötzinne genormt; s. Normenblatt DIN. 1707, Anhang VIII.

²⁾ Anwesenheit von Cl -Ionen erhöht die Lösungsfähigkeit der H_2SO_4 .

³⁾ Die Behandlung mit Chlor kann auf reiche Erze und Konzentrate wegen der hohen Reaktionswärme höchstens unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen angewendet werden, da sonst Verdampfung der Chloride erfolgt.

Nach dem Sulman-Picard-Prozeß erfolgt Behandeln des Zinnerzes mit gasförmiger Salzsäure in Gegenwart eines Reduktionsmittels:



Das erzeugte SnCl_2 destilliert ab und wird in einer Vorlage bei 100° aufgefangen. Schädlich ist Wasserdampf, da er SnCl_2 unter teilweiser Rückbildung von SnO_2 zersetzt.

Bei Ausführung der Versuche wurde ein 10% Sn enthaltendes Erz mit 20% seines Gewichtes an Kohle gemischt, unter Zusatz von Teer und Pech brikkettiert und in einer schräg liegenden gußeisernen Retorte bei 610 bis 700° mit trockenem HCl-Gas behandelt. Die in den Rückständen verbleibenden Chloride anderer Metalle wurden nach Abdestillieren des SnCl_2 durch Einleiten von Wasserdampf zersetzt unter Wiedergewinnung eines Teiles der HCl:



Die Ausfällung des gelösten Zinns kann durch H_2S (als Sulfid), met. Zink oder — aus schwefelsaurer Lösung — elektrolytisch erfolgen (Stromdichte z. B. 108 Amp./qm, Spannung 0,3 V. Stromausbeute 85%, Energiebedarf 159 kWstd. je t Zinn).

Sollte sich das eine oder andere dieser durch Patente geschützten Verfahren in der Praxis bewähren, so wäre dadurch vor allem die Möglichkeit gegeben, die zinnarmen, schlammigen Abgänge von der nassen Aufbereitung zu verarbeiten und dadurch die zum Teil heute noch recht erheblichen Aufbereitungsverluste herabzudrücken.

Während die Vorschläge zur Gewinnung von Zinn aus Erzen und anderen SnO_2 -haltigen Produkten durch Anwendung von Lösungsmitteln bis heute praktische Bedeutung noch nicht erlangt haben, ist es gelungen, Weißblechabfälle, welche ja das Sn als Metall enthalten, auf diesem Wege mit wirtschaftlichem Erfolg zu entzinnen (s. weiter unten). Daß es möglich ist, durch elektrolytische Raffination von Rohzinn ein den besten auf trockenem Wege hergestellten Marken ebenbürtiges Elektrolytzinn zu gewinnen, wurde bereits früher mehrfach erwähnt.

Die elektrolytische Raffination des Zinns.

(Von Dr. H. Wohlwill.)

Das elektrochemische Verhalten des Zinns ist nicht in gleicher Weise durch seine Stellung in der Reihe der Potentialsprünge eindeutig zu kennzeichnen, wie dasjenige der meisten anderen Metalle. Nach Messungen von Neumann kann man allerdings den Potentialsprung $\text{Sn} \left/ \frac{n}{1} \right. \text{SnCl}_2 = -0,192$ Volt setzen. Indessen ist dieser Wert nicht ohne weiteres zu vergleichen mit den in der Tabelle Bd. I, S. 375 wiedergegebenen Zahlen, da infolge Hydrolyse des SnCl_2 die Konzentration der Sn^{++} -Ionen in dieser Lösung sicher wesentlich unter der normalen liegt und man genaue Angaben über ihre Konzentration nicht machen kann. Sicher ist nur, daß das Sn als weniger edel anzusehen ist als Wasserstoff, da sich das Metall in Salzsäure unter H_2 -Entwicklung auflöst. Fest steht ferner, daß das Zinn in sauren Lösungen dem Blei sehr

nahe steht, sofern es sich um Lösungen handelt, in denen Blei in nennenswertem Grade löslich ist. Von dem Blei, das fast immer in Begleitung des Zinns vorkommt, ist daher das Zinn nur in solchen Lösungen zu trennen, in denen das Blei schwerlösliche Salze bildet (Sulfate oder Sulfide). Auch die Stellung zu einem anderen häufig in Begleitung des Zinns auftretenden Metall, dem Antimon, ist nicht eindeutig zu bezeichnen. Die Angaben über das Potential des Antimons gegen seine $\frac{1}{1}$ -normalen Lösungen weichen weit voneinander ab. Der Potentialsprung $\text{Sb}/(\text{SbCl}_3)$ wird von Neumann zu +0,09 Volt, von Foerster mit +0,47 Volt angegeben. Die Differenz erklärt sich offenbar aus dem undefinierbaren Zustand einer solchen Lösung von SbCl_3 . Sicher ist aber wiederum, daß das Zinn weniger edel ist als Antimon, da man letzteres mit Zinn aus seinen Lösungen ausscheiden kann.

Verwickelter noch werden die Verhältnisse in alkalischen oder insbesondere Sulfosalzlösungen, die vielfach als Elektrolyt für die Raffination von Zinn in Vorschlag gebracht und auch in der Praxis angewandt wurden. Ein Verfahren z. B., das im folgenden zu beschreiben sein wird, bedient sich einer Na_2S -Lösung als Elektrolyt. In einem solchen Elektrolyten z. B. läßt sich auch Sb-haltiges Zinn technisch gut raffinieren, d. h. man erhält ein reines Zinn mit guter Stromausbeute. Andererseits beruht ein bekanntes elektroanalytisches Verfahren der Trennung von Sb und Sn auf der Tatsache, daß aus einer Sulfosalzlösung der beiden Metalle sich das Antimon quantitativ abscheiden läßt, ohne daß wägbare Mengen von Sn mitgefällt werden. Der Unterschied in dem Verhalten ist nur aus der verschiedenen Natur des Kathodenmaterials zu erklären. Bei der Elektroanalyse bedient man sich des Platins als Kathode, bei der Zinnraffination dagegen hat man es mit Sn-Kathoden zu tun. Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß der Wasserstoff zu seiner Abscheidung je nach der Natur des Kathodenmaterials ganz verschiedene Spannungen erfordert. Die mehrfach angegebenen Potentialwerte beziehen sich auf eine Normalwasserstoffelektrode, d. h. eine platinisierte Platinelektrode, an der der Wasserstoff aus einer in bezug auf seine Ionen normalen Lösung entwickelt wird. Das Potential einer solchen Elektrode ist = 0 gesetzt. Um Wasserstoff an Elektroden aus einem anderen Material aus der gleichen Lösung abzuscheiden, ist immer eine gewisse Überspannung zu überwinden, die z. B. für Zinn 0,53 Volt beträgt. Der Vorgang der elektroanalytischen Trennung ist also so zu erklären, daß aus der gemischten Sb- und Sn-Sulfosalzlösung zunächst nur Antimon als das edlere Metall gefällt wird. Ist die Lösung antimonfrei, so wird Wasserstoff entwickelt, dessen Entladungsspannung am Platin soviel positiver (edler) als diejenige des Zinns ist, daß es zu einer Mitfällung von Zinn nicht kommt. Der gleiche Vorgang spielt sich ab, wenn man statt des Platins Eisen als Kathode wählt. An Eisenkathoden, an denen die Wasserstoffüberspannung nur gering ist, läßt sich gleichfalls aus gemischten Zinn- und Antimonlösungen das Antimon weitgehend ohne Mitfällung von Zinn abscheiden. Auf diese Erscheinung hat man ein gelegentlich auch praktisch angewandtes Verfahren aufgebaut.

Bei der Zinnraffination bleibt das Antimon als das edlere Metall bei Wahl geeigneter Arbeitsbedingungen praktisch ungelöst an der Anode zurück. Man

erhält also antimonfreie Zinnlösungen, aus denen sich das Zinn mit guter Stromausbeute gewinnen läßt, weil die hohe Überspannung des Wasserstoffs an den Zinnkathoden seine gleichzeitige Abscheidung erschwert bzw. verhindert. Diese Verhältnisse sind zum Verständnis des im folgenden zunächst zu beschreibenden technischen Verfahrens von so wesentlicher Bedeutung, daß sie etwas ausführlicher behandelt werden mußten. In bezug auf die zahlenmäßigen Feststellungen der Potentialwerte des Zinns und Antimons in ihren Sulfosalzlösungen sei auf die Originalarbeiten von Fischer¹⁾ und Neumann²⁾ verwiesen.

I. Die elektrolytische Raffination aus Alkalisulfidlösungen.

Das Verfahren, dessen theoretische Grundlagen im vorhergehenden dargelegt wurden, ist in mehrfachen Modifikationen aus einer Reihe von Patenten seit über 30 Jahren bekannt.

Claus und Sutton erhielten 1895 ein englisches Patent auf ein Verfahren zur Raffination von Weißblechabfällen oder Zinnlegerungen in Alkalisulfidlösungen. Die Erfinder benutzten beispielsweise eine Lösung von 1 Tl. Natriumsulfostannat und 2 Tln. Wasser (spez. Gew. 1,07), in der sie bei 90° und einer Stromdichte von ca. 110 Amp./qm elektrolysierten. (B. Neumann bezweckte mit seinem ihm im Jahre 1905 patentierten Verfahren eine Verbesserung mit dem Zusatz von etwas freiem Alkali. O. Steiner andererseits schlug 1907 vor, dem Elektrolyten 1% seines Gewichts an Schwefel zuzusetzen.)

Das Verfahren ist frühzeitig durch seinen Erfinder Claus in die Praxis eingeführt, und zwar zunächst im Jahre 1902 in Form einer aus 4 mit 1000 Ampère betriebenen Bädern bestehenden Versuchsanlage für die Firma A. Strauß & Co, in Birkenhead (England). Auf Grund günstiger Versuchsergebnisse wurde 1905 von der gleichen Firma eine Anlage, aus 100 mit 1500 Amp. zu betreibenden Bädern bestehend, gebaut. Zu erheblichen Produktionen ist aber auch diese Anlage kaum gekommen. Es steht dahin, ob nur das beschränkte Bedürfnis für die elektrolytische Raffination von Zinn oder auch technische Schwierigkeiten der Entwicklung im Wege standen. Tatsache ist, daß auch dort, wo andere Verfahren der elektrolytischen Zinnraffination, z. B. aus saurer Lösung, in kleinem Maßstab ausgeübt wurden, eine Veranlassung zum Ausbau der Anlagen nicht vorlag. Erst der Krieg mit dem in allen Ländern gesteigerten Bedarf an Zinn und dem Mangel an Zufuhr lenkte das Interesse erneut auf das erwähnte Verfahren. In Hamburg bei der Norddeutschen Affinerie, in Wien beim Arsenal und in Budapest bei Manfred Weiß entstanden größere Anlagen, in denen zum Teil die aus der Aufarbeitung der Glockenbronzen stammenden Schlämme auf Rohzinn verschmolzen und letzteres elektrolysiert wurde, zum Teil auch sonstige Legierungen (z. B. Orgelpfeifenzinn) nach dem beschriebenen Verfahren raffiniert wurden. Es handelte sich also um in der Regel recht komplexes Ausgangsmaterial, dessen

¹⁾ Z. f. anorg. Ch. **42**, 363 (1904).

²⁾ Z. f. Elektroch. **27**, 256 (1921); Z. phys. Ch. **14**, 229 (1894).

Zusammensetzung in weiten Grenzen schwankte. Ohne Schwierigkeit gestattet das Verfahren, Legierungen mit mindestens 80% Zinngehalt zu raffinieren. Bei geringeren Zinngehalten bis hinunter zu 70%, insbesondere aber bei erheblichen Sb-Gehalten über 5 oder 6% wird die Raffination unvollkommen, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln (Verringerung der Stromdichte) getroffen werden.

Die Arbeitsbedingungen, wie sie annähernd auch heute noch bei mehreren Anlagen bestehen, sind etwa folgende:

Als Bäder werden eiserne Wannen benutzt, an deren Boden eine eiserne Heizschlange zur indirekten Erwärmung der Lauge mit Dampf montiert ist. Die Rohzinnanoden werden aus Tiegeln in geschlossene Formen gegossen. Kathoden: Sorgfältigst verzinnte Eisenbleche. Absolut dichte Verzinnung ist wesentliche Voraussetzung für gute Arbeit, da freiliegendes Eisen sofortige Wasserstoffentwicklung und Ausbeuteverluste hervorruft.

Der Elektrolyt besteht aus einer Lösung von 10% Na_2S , die auf 90° erwärmt wird. Zwecks Verhütung von übermäßigen Verdampfungsverlusten müssen die Bäder abgedeckt werden. Laugenbewegung, etwa durch Rührung oder Zirkulation, ist weder erforderlich noch wünschenswert, da jede Aufwirbelung von Anodenschlamm, der im übrigen ziemlich fest auf der Anode haftet, zu einer Verunreinigung der Kathode und Wasserstoffentwicklung führt und deshalb peinlichst zu vermeiden ist. Zusatz von Ätznatron oder Schwefel — wie von anderer Seite vorgeschrieben — ist absolut entbehrlich. Man kann auch (im Gegensatz zu Behauptungen von anderer Seite) die Elektrolyse in Betrieb nehmen, ohne daß am Anfang bereits Zinn im Elektrolyten gelöst ist. Sobald durch die Elektrolyse kleine Mengen von Zinn in Lösung gegangen sind, geht die Abscheidung störungsfrei vor sich. Im Laufe der Arbeit stellt sich von selbst eine Art von Gleichgewichtszustand her bei einem Zinngehalt von etwa 8 bis 10 g im Liter.

Die Stromdichte beträgt etwa 50 Amp./qm. Höhere Stromdichte empfiehlt sich selbst bei etwas reinerem Ausgangsmaterial nicht. Andererseits können mit dieser Stromdichte Anoden mit nur 80% Zinn und weniger auf ein Kathodenzinn mit 99,8% Zinn raffiniert werden.

Unter den bezeichneten Bedingungen beträgt die Badspannung anfänglich nur etwa 0,1 Volt. Mit zunehmender Schlammbedeckung der Anoden steigt die Spannung allmählich auf 0,18 Volt. Über 0,2 Volt steigt sie nur dann, wenn aus irgendeinem Grunde an der Kathode Wasserstoff auftritt. Dieser Zustand tritt manchmal plötzlich ein infolge einer, sei es mechanischen oder chemischen, Verunreinigung der Kathoden. Die Grenze von 0,2 Volt ist also in der Regel nur ein Kennzeichen dafür, daß an der Kathode eine Störung vorliegt. Anodische Vorgänge, die gleichfalls spannungssteigernd wirken können, beeinflussen die kathodischen Vorgänge nur indirekt. So kann bei zunehmender Schlammbedeckung Antimon mitgelöst werden. Dieses wird dann sogleich auch kathodisch niedergeschlagen und sofortige Wasserstoffentwicklung verursachen. Ist aber die Anode antimonfrei, so wird eine Spannungssteigerung unschädlich oder weniger schädlich sein. Maßgebend für den Verlauf der Arbeit ist also, wie bei jedem elektrolytischen Vorgang, die Ein-

zelspannung der Kathode resp. Anode und nicht die Gesamtspannung. Unter den dargelegten Verhältnissen liegen die Stromausbeuten bei etwa 95%. Wenn auch die Annahme, daß das Zinn in seiner Sulfosalzlösung ebenso wie in NaOH-Lösung primär zweiwertig in Lösung geht und nur durch einen sekundären elektrochemischen Oxydationsvorgang zu Stannat oxydiert wird, wissenschaftlich begründet ist, so hat die Praxis doch mit der Lösung in Form vierwertiger Sn^{4+} -Ionen zu rechnen. Das elektrochemische Äquivalent beträgt daher 1,11 g je Amp.-Std. Bei einer durchschnittlichen Spannung von 0,15 Volt pro Bad und einer Stromausbeute von 95% beträgt also der Kraftverbrauch gleichstromseitig ca. 145 kWstd. je Tonne Zinn. In der Praxis liegt er bei 180 bis 190 kWstd. pro Tonne Zinn. Der Kraftverbrauch ist also gering und nicht ausschlaggebend für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Die relativ gute Ausbeute des eigentlichen Elektrolyseprozesses wird jedoch beeinträchtigt durch gewisse unvermeidliche Verluste bei der Weiterverarbeitung der Produkte. Zunächst hat man bei unreinem Ausgangsmaterial mit relativ hohem Resteentfall zu rechnen. Etwa 25% des Anodengewichts müssen als Reste wieder eingeschmolzen werden. Dabei ist die Bildung gewisser Mengen Krätzen nicht zu vermeiden.

Die fertigen Kathoden werden durch Eintauchen in ein flüssiges Zinnbad abgeschmolzen. Die hierbei in Form von Krätzen eintretenden Schmelzverluste betragen nicht mehr als 2 bis 3%, die in Form eines 99%igen Zinns gewonnen werden.

Etwa $2\frac{1}{2}$ % des Zinninhalts der Anode gehen in den Anodenschlamm ein, der bei etwa 80%igen Anoden etwa 10% Zinn enthält, daneben den gesamten Blei- und Antimoninhalt der Anoden. Er ist schwefelhaltig, röstet aber beim Liegen an der Luft von selbst ab.

Der abgeröstete Schlamm wird am besten reduzierend verschmolzen, die erzielte Blei-Antimon-Legierung kann in verschiedener Weise getrennt werden, u. a. nach dem bekannten Harris-Verfahren (s. S. 129).

Die Elektrolyse des Zinns aus seiner Sulfosalzlösung ist heute wohl das einzige noch in Anwendung stehende Verfahren. Trotzdem muß in Kürze auch auf die nicht ohne praktischen Erfolg gebliebenen zahllosen Versuche zur elektrolytischen Raffination des Zinns aus seinen sauren Lösungen eingegangen werden.

II. Die elektrolytische Raffination aus sauren Lösungen.

Die Schwierigkeit der Lösung dieses Problems, das man natürlich lange, bevor an die Elektrolyse aus Sulfosalzlösung gedacht wurde, eingehend bearbeitet hat, lag darin, daß aus den leichtlöslichen Chloriden und Sulfaten des zweiwertigen Zinns das Metall nur in Form loser Kristalle gewonnen werden konnte. Trotz dieses großen Mangels ist in kleinem Maßstab schon vor Jahrzehnten Rohzinn sowohl in schwefelsaurer als in salzsaurer Lösung elektrolysiert worden. Stand doch dem Nachteil der ungünstigen Abscheidungsform der große Vorteil gegenüber, daß das elektrochemische Äquivalent des Zinns in diesen Lösungen doppelt so groß war wie in den Lösungen des vier-

wertigen Zinns, daß ferner erheblich größere Stromdichten anwendbar waren und daß die Lösungen keiner Erwärmung bedurften. Allerdings konnte in diesen Lösungen nur ein ziemlich reines Rohzinn mit mindestens 95% Zinn raffiniert werden, da insbesondere bei Verwendung von Sulfatlösungen sonst sehr bald störende Deckschichten auf der Anode auftraten, die zu Bleisuperoxydbildung und Unterbrechung des Löseprozesses führten. Als in den Vereinigten Staaten während des Krieges erneutes und verstärktes Interesse für einen elektrolytischen Raffinationsprozeß auftrat, wandte man sich erneut den sauren Lösungen zu.

Aus dem Bettsschen Bleielektrolyseverfahren hatte man die Erkenntnis gewonnen, daß es einzelne Säuren, wie z. B. Kieselflußsäure (H_2SiF_6) und Borflußsäure (HF_4) gibt, aus deren Salzlösungen die Metalle weniger grobkristallinisch ausfallen als aus anderen Lösungen und daß die Wachstumsform elektrolytischer Niederschläge weitgehend beeinflußt werden kann durch Zusatz gewisser Kolloide. Es lag daher nahe, auch die Raffination des Zinns in kieselflußsaurer Lösung zu versuchen. Doch zeigte sich, daß die Wirkung der Gelatine in diesen Lösungen nicht die gleiche war wie in Bleilösungen. Es wurde daher eine große Zahl von anderen Zusätzen untersucht. Auf Grund dieser Untersuchungen, an denen eine ganze Reihe von amerikanischen Fachleuten beteiligt war, wie namentlich Kern, Stack, Mathers, Linville u. a., gelangte man zu einem Verfahren, das von der American Smelting and Refg. Co. in Perth Amboy in den Betrieb eingeführt und entwickelt wurde.

Die Anlagen wurden 1916 mit einer Kapazität von 250 sh./ts in Betrieb genommen und später auf eine Leistungsfähigkeit von 1500 sh./ts monatlich vergrößert.

Als Ausgangsmaterial diente Rohzinn mit 94 bis 98% Sn, 0,5 bis 1,3% Pb, 0,3 bis 0,6% Cu, 0,5 bis 3,5% Bi, 0,02 bis 0,35% As, 0,1 bis 0,25% Sb, 150 bis 270 g/t Ag, 0,34 bis 0,68 g/t Au.

Anfänglich wurde mit einem Elektrolyt gearbeitet, dessen Zusammensetzung folgende war: 20% Kieselflußsäure, 60 g/Liter Sn. Um das Blei auszuschleiden, wurde laufend etwas Schwefelsäure zugesetzt (0,1%). Als Kolloidzusätze wurden Leim und Kresol verwandt.

1917 ging man zu einem wesentlich schwefelsaureren Elektrolyten über, bestehend aus:

8% H_2SO_4 , 5% H_2SiF_6 , 3% Sn. Kolloidzusätze wie vorher. Dieser Elektrolyt hatte im Gegensatz zu dem erstgenannten den Vorzug, daß ausgebleite Apparaturen benutzt werden konnten. Später ersetzte man die Kieselflußsäure durch Kresol-Phenolsulfonsäure (4%).

Es wurde bei einer Temperatur von ca. 35° gearbeitet, die sich durch die Stromwärme von selbst einstellte. Badspannung etwa 0,3 Volt. Stromausbeute ca. 85%.

Der Verbrauch an Kolloid betrug pro t Sn etwa 0,5 kg Leim und 4 kg Kresol. Gelegentliche Ansätze von Kristallen an den Rändern konnten durch Zusatz von etwas Ameisensäure (0,3%) beseitigt werden. Anodischen Span-

nungssteigerungen wurde durch geringen Zusatz von Chlorid entgegengearbeitet (Cl'-Gehalt unter 0,3%).

Später wurde noch ein anderer Elektrolyt benutzt, bestehend aus:

13,7% H_2SO_4 , 21,2% Glaubersalz, 15 g/Liter Kolloidzusatz, 0,2% Aloin.

Die vielfachen Änderungen in der Zusammensetzung des Elektrolyten lassen darauf schließen, daß keiner im Großbetrieb so ganz befriedigend arbeitete. Heute ist das Verfahren wegen Unwirtschaftlichkeit wieder aufgegeben.

Auch bei dieser Elektrolyse entfallen natürlich komplexe Schlämme, etwa 5 bis 6 kg auf die Tonne Zinn.

Die Schlämme enthielten beispielsweise:

20% Pb, 5% Cu, 3% As, 5% Sb, 30% Sn, 20% Bi, 4 kg/t Ag, 3 bis 4 g/t Au.

Die Verarbeitung erfolgte entweder durch Verschmelzen im Schachtofen mit NaOH oder Soda unter Verschlackung des Zinns, Antimons und Arsens; das resultierende wismutreiche Blei wurde in Omaha nach dem Bettungsverfahren raffiniert. Oder die Schlämme wurden zu Metall reduziert, das Metall elektrolytisch in einer Diaphragmenzelle in 18%iger Salzsäure gelöst. Dabei lösten sich etwa 35% des Kupfers, 45% des Antimons, 90% des Zinns und 90% des Wismuts. Letzteres wurde mit Zinn ausgefällt, das Zinn mit Kalk. Das Verfahren lieferte ein Elektrolytzinn mit etwa 99,9% Zinngehalt.

Unter welchen Umständen sich die Anwendung der elektrolytischen Zinnraffination lohnt, hängt in erster Linie von dem Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials und von dem für Elektrolytzinn erzielbaren Aufpreis ab. Es wird natürlich niemand einfallen, Bankazinn zu elektrolysieren, während es Werke gibt, die anscheinend vorteilhaft das aus bolivianischen Erzen gewonnene Produkt auf diesem Wege raffinieren. In den Vereinigten Staaten soll allerdings heute keine Zinnelektrolyse mehr bestehen.

Die Entzinnung von Weißblechabfällen.

Da einer der wichtigsten Verwendungszwecke des Zinnes die Verzinnung von Eisenblech, vor allem zur Erzeugung von Konservendbüchsen, bildet, für welche bis heute ein vollwertiger Ersatz nicht existiert, so bedeutet die Wiedergewinnung des wertvollen Metalles aus den Abfällen dieser Industrie ein besonders für solche Länder wichtiges Problem, welche, wie Deutschland und die Vereinigten Staaten, auf den Bezug von Zinn aus dem Ausland mehr oder weniger angewiesen sind. Die Verfahren bezwecken die Trennung des Sn vom Fe der Unterlage unter Gewinnung des Sn als Metall oder in technisch verwertbarer Verbindung und des Fe als zinnfreier Schrott, der im Siemens-Martin-Ofen auf Flußeisen verschmolzen werden oder zu anderen Zwecken, z. B. zum Ausfällen von Kupfer aus seinen Lösungen, Verwendung finden kann.

Von den vielen Vorschlägen, die seit den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts gemacht worden sind, hat zunächst lediglich die elektrolytische Methode wirtschaftliche Bedeutung erlangt, bis sie durch das Verfahren der

trocknen Chlorentzinnung verdrängt wurde, welches heute wohl ausschließlich angewendet wird. Die in Betracht kommenden Patente befinden sich vorwiegend im Besitz der Th. Goldschmidt-A.-G., Essen/Ruhr (Erfinder: Dr. J. Weber). Nähere Einzelheiten werden geheim gehalten und es mag daher genügen, sich hier auf die Angaben der Patentschriften (DRP. 176456, 176457 und 188018) zu beschränken.

Die trockne Chlorentzinnung.

Das von der genannten Firma in Essen und ihren amerikanischen Tochtergesellschaften in größtem Maßstabe ausgeführte Verfahren beruht auf folgenden Tatsachen:

Wenn man verzinnte Blechabfälle bei Einhaltung niedriger Temperatur mit absolut wasserfreiem Chlorgas in Berührung bringt, so wird nur das Sn, nicht aber das Fe chloriert. Die Vereinigung von Sn und Cl₂ erfolgt sehr energisch und unter starker Wärmeentwicklung nach der Gleichung



Bei Anwesenheit von H₂O und bei erhöhter Temperatur wird auch das Fe angegriffen. Das erzielte Produkt, Zinntetrachlorid, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und siedet bei 114° (s. S. 181); durch H₂O wird es, ebenfalls unter Wärmeentwicklung, hydrolysiert. Met. Sn reduziert es zu SnCl₂, welches unter dem Einfluß von weiteren Cl₂-Mengen wieder in SnCl₄ übergeht. Es ist Handelsware und dient in erster Linie zum Beschweren von Seide, ferner als Lösungsmittel für Phosphor, Schwefel, Arsen, Jod usw.

So einfach der Prozeß vom rein chemischen Standpunkt aus erscheint, so große Schwierigkeiten haben sich anfangs bei seiner praktischen Durchführung ergeben, und es ist vor allem das Verdienst der Goldschmidt-Patente, diese beseitigt zu haben.

Da die Weißblechabfälle ein sehr sperriges, voluminöses Material bilden, so ist man gezwungen, sie vor der Verarbeitung mechanisch zu kompakten Paketen vom Raumgewicht bis zu 2,0 zusammenzupressen; hierdurch wird naturgemäß eine gleichmäßige Berührung mit dem Chlorgas stark erschwert; außerdem entstehen leicht an der zunächst mit dem Gas in Berührung kommenden Oberfläche der Pakete örtliche Überhitzungen mit ihren schädlichen Folgen, und schließlich können Chlorverluste auftreten, wenn es nicht gelingt, zum Schluß die eingedrungenen überschüssigen Gasmengen wieder restlos zu entfernen.

Diese Schwierigkeiten werden nach dem heute üblichen Verfahren dadurch überwunden, daß man unter (wechselndem) Druck arbeitet, für gute Zirkulation der Gase unter gleichzeitiger Abkühlung sorgt und schließlich mit Luft nachspült. Durch das Einführen des Chlorgases unter Druck in die die Pakete aufnehmenden Behälter, welche natürlich vollkommen geschlossen sein müssen, bewirkt man dessen Eindringen bis in die innersten und engsten Hohlräume der Weißblechpakete; unterstützt wird dieser Vorgang noch durch ein gelegentliches Herabsetzen des Druckes, wobei das im Innern entstehende Luft-Chlorgemisch nach außen gelangt und durch frisches Chlor ersetzt, die

Luft also restlos verdrängt werden kann. Ferner wirkt die Überführung des ein großes Volumen einnehmenden gasförmigen Chlors in flüssiges SnCl_4 günstig, da hierdurch eine Saugwirkung ausgeübt wird. Dadurch, daß man für gute Zirkulation des Gases innerhalb des Behälters sorgt, erreicht man ferner eine gleichmäßige Verteilung der entstehenden Reaktionswärme durch die gesamte Masse und vor allem auch eine bessere Wärmeabgabe durch die

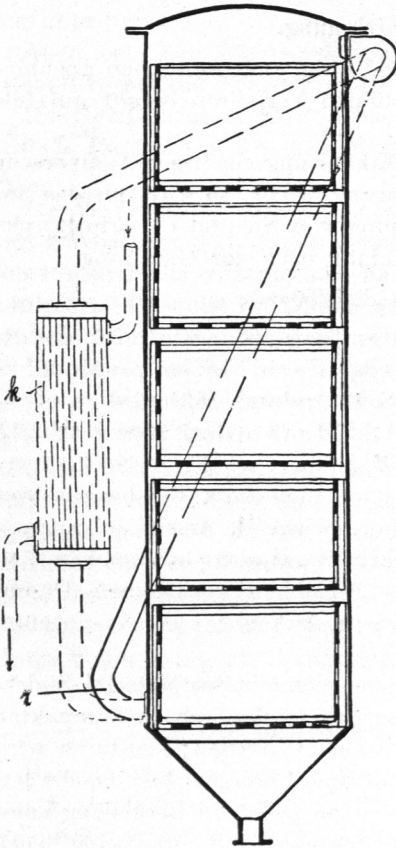


Fig. 77. Kessel zur Weißblechentzinnung nach Goldschmidt. (Ausführungsbeispiel aus Borchers, Zinn, Wismut, Antimon.) *k* Kühler.

strahlenden Außenwände an die Außenluft. Unterstützt kann die Wärmeableitung noch dadurch werden, daß man die Behälter von außen mit Wasser berieselt oder, besser, indem man die Gase in ständigem Kreisprozeß durch eine außerhalb befindliche Kühleinrichtung saugt bzw. drückt. Eine weitere Beschleunigung der Abkühlung und damit eine Beschleunigung des Prozesses selbst erreicht man dadurch, daß man das entstehende, sich unten flüssig ansammelnde Tetrachlorid ständig hochpumpt und zur Berieselung der Beschickung verwendet. Wenn zum Schluß nach Beendigung der Reaktion das zinnhaltige Endprodukt entfernt worden ist, saugt man die noch darin befindlichen Gase in einen frisch beschickten Behälter und läßt in das so erzeugte Vakuum Frischluft eintreten, welche eine gründliche Ausspülung der nunmehr aus reinem Eisenschrott bestehenden Pakete besorgt.

Bei der praktischen Ausführung werden die durch Kochen in Sodaauslösung von Speiseresten und anderen Verunreinigungen befreiten und getrockneten Weißblechabfälle maschinell zu sehr festen Paketen von 50 bis 65 kg Gewicht ($40 \times 60 \times 8$ bis 14 cm; die Größe richtet sich nach der Verwendungsmöglichkeit im Martinofen) zusammengestampft und in eiserne Körbe gepackt, welche man in große, schmiedeeiserne Zylinder (Fig. 77) von bis zu 70 t Fassungsvermögen einsetzt. Diese werden zunächst evakuiert und dann mit Chlorgas unter allmählich steigendem Druck ($\frac{3}{4}$ bis 2 at) beschickt. Menge und Druck des Gases sind so zu regeln, daß die günstigste Temperatur von 50 bis 90° nicht überschritten wird. Sobald die Reaktion (nach etwa 12 Std.) beendet ist, was an einem Konstantwerden des Druckes (da Absorption von Cl_2 nicht mehr erfolgt) erkannt wird, leitet man

Luft also restlos verdrängt werden kann. Ferner wirkt die Überführung des ein großes Volumen einnehmenden gasförmigen Chlors in flüssiges SnCl_4 günstig, da hierdurch eine Saugwirkung ausgeübt wird. Dadurch, daß man für gute Zirkulation des Gases innerhalb des Behälters sorgt, erreicht man ferner eine gleichmäßige Verteilung der entstehenden Reaktionswärme durch die gesamte Masse und vor allem auch eine bessere Wärmeabgabe durch die

den Gasüberschuß in den nächsten Zylinder, läßt das flüssige SnCl_4 ablaufen, evakuiert und spült mit Luft gut durch. Darauf wird der Behälter entleert; die Eisenbündel müssen, um ein Rosten zu vermeiden, mit Wasser und Alkalilauge gut ausgewaschen werden.

Während nach diesem Verfahren die Plötzlichkeit der Reaktion und damit die Wärmeerzeugung dadurch herabgemindert wird, daß eine gewisse Verdünnung des eingeleiteten Chlorgases durch die in den Hohlräumen zurückgehaltene Luft eintritt, kann man dasselbe in weiter gehendem Maße durch Verwendung eines Chlor-Luft-Gemisches erreichen. Dabei kommt es vor allem auf eine gute Mischung beider Gase an; man erzielt sie nach einem Vorschlag der Chem. Fabrik v. d. Linde durch Anbringen eines besonderen Mischraumes vor dem liegenden Reaktionsgefäß, der mit lufterfüllten Verteilungskörpern (Guttmannsche Hohlkugeln) besetzt ist. Beim Eintritt des Chlorgases findet lebhaft Diffusion der ein sehr verschiedenes Molekulargewicht besitzenden Gase statt. Das Gemisch verteilt sich darauf gleichmäßig auf den Inhalt des Reaktionsraumes. Infolge des hier entstehenden Vakuums wird die erforderliche Menge an trockner Frischluft automatisch durch den hydraulischen Schwefelsäureverschluß des Vorraumes zugeführt.

Die **elektrolytische Entzinnung** ist, wie bereits erwähnt, durch das wesentlich billiger arbeitende Chlorentzinnungsverfahren verdrängt worden, und zwar gerade auch in den Betrieben der auf jenem Gebiet früher führenden Fa. Th. Goldschmidt, Essen (Ruhr).

Das früher allein mit wirtschaftlichem Erfolg arbeitende Verfahren dieser Art bestand im Prinzip darin, daß man die Weißblechabfälle als Anoden in Natronlauge als Elektrolyt elektrolysierte, das gelöste Zinn kathodisch zur Abscheidung brachte. Die das Ausgangsmaterial bildenden Abfälle wurden in Körbe von ca. 50 kg Inhalt gepackt. Als Kathoden dienten verzinnete Eisenbleche sowie die eisernen Bäder selbst. Der Elektrolyt enthielt zu Beginn höchstens 9 % NaOH (= 7,7 % Na_2O) und mußte infolge Bildung von Na_2CO_3 häufig regeneriert bzw. kaustiziert werden. Badtemperatur: 70°, Spannung: 1,5 V.

Man gewann einen locker an den Kathoden haftenden Niederschlag eines 2 bis 3 % Pb enthaltenden Zinnes, das abgekratzt und nach dem Trocknen umgeschmolzen wurde.

Verfahren, die mit saurem Elektrolyten arbeiten, haben sich in der Praxis nie bewährt.

Die Handelssorten des Zinns.

Die Qualitätsvorschriften für den Zinnmarkt sind je nach dem Lande, in dem das Metall gehandelt wird, verschieden. Abgesehen von Markenzinn, wie „Banka“, „Straits“ u. a., dessen Sn-Gehalt sehr konstant und dessen Qualität allgemein bekannt ist, erfolgt die Bezeichnung in Deutschland heute nach dem Gehalt an Sn; man unterscheidet nach dem DIN-Normenblatt 1704 folgende Sorten:

Benennung	Kurzzeichen	Sn %		Zulässige Beimengungen in % ¹⁾		
			zulässige Abweichung	Fe	Zn	Al
Zinn 99,75	Sn 99,75	99,75	—0,05	0,015	0	0
Zinn 99,50	Sn 99,50	99,50	—0,1	0,015	0	0
Zinn 99	Sn 99	99,00	—0,1	0,025	0	0
Zinn 98	Sn 98	98,00	—0,2	0,025	0	0

¹⁾ Für die anderen Beimengungen, wie Pb, Cu, Sb u. a., wurde keine Vorschrift aufgenommen.

Die Bezeichnung, z. B. „Sn 99 DIN 1704“, ist einzugießen oder aufzuschlagen. Lieferart in Blöcken, Barren oder Platten nach Gewicht.

Spez. Gewicht: 7,28 bis 7,33 kg/dm³.

Die nach Marken gehandelten ausländischen Zinnsorten sind in diesen Normen nicht enthalten.

An der Londoner Börse versteht man unter „Standard Tin“ ein solches mit mindestens 99,75% Sn und „von guter handelsüblicher Qualität“, die durch eine Biegeprobe festgestellt wird:

Man schneidet von dem Block ein keilförmiges Stück von 12 bis 15 cm Länge, 2,5 cm Breite, 6 bis 10 mm Dicke ab, kerbt es in der Mitte ein und biegt es zusammen; die Beurteilung der Qualität erfolgt nach dem Aussehen der eingekerbten Stelle nach dem Wiederausstrecken. Sie darf keine Risse zeigen und die Oberfläche muß sehr feinkörnig sein.

Geringere Sorten werden als „Ordinary Tin“ gehandelt.

Zusammenstellung von Analysen handelsüblicher Sorten.

(Nach The Metal Industry Handbook).

	Ag+Au	Pb	Sb	Cu	Bi	As	S	Fe	Zn	Sn (Diff.)
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Standard-Zinn:										
A.	—	0,0025	0,0031	0,0004	0,0004	—	0,0002	0,0016	—	99,9918
B.	—	0,0371	0,0210	0,0014	0,0048	0,0113	0,0015	0,0170	—	99,9059
C.	0,0003	0,038	0,040	0,012	0,003	0,050	0,0003	0,002	Sp.	99,8544
D.	0,0005	0,0601	0,0233	0,0360	0,0026	0,0500	0,0060	0,0110	—	99,8105
E.	—	0,0110	0,0067	0,0016	0,0019	0,0020	0,0039	0,2055	—	99,7674
Ordinary Tin:										
X.	0,0135	0,714	0,020	0,016	0,056	—	0,0012	0,0048	0,0135	99,1745
Y.	0,0036	0,1570	0,0740	0,2740	0,3300	0,0100	0,0038	0,0053	—	99,1423
Z.	0,0100	0,1540	0,1100	0,0473	0,0700	0,0300	0,0039	0,0380	0,0028	99,1083

Der Einfluß der Verunreinigungen auf Aussehen und Eigenschaften des Zinns ist sehr verschieden. Cu und Fe haben in geringen Mengen keinen Einfluß auf die Biegeprobe, während der von Pb, As und S sehr groß ist. Spuren von Pb und Cu machen das Metall weich, größere Mengen davon und geringe Spuren anderer Metalle erhöhen die Härte. Zusatz von Pb, Sb, Cu und Fe bewirken eine Erhöhung der Dichte, Spuren von Bi und As setzen sie herab, während geringe Mengen von S und Zn auf die Dichte keinen Einfluß ausüben. Die Neigung, beim Erhitzen an der Luft zu oxydieren, wird durch Fe am meisten verstärkt, in der Wirkung am nächsten kommt ihm das Zn.

Auch nach dem Aussehen läßt sich die Qualität des Zinns beurteilen. Während die reinsten Sorten beim Erstarren eine vollkommen glatte, spiegelnde, lunkerfreie Oberfläche zeigen, erscheint sie bei Anwesenheit von Verunreinigungen mehr oder weniger matt und eingesunken; insbesondere wird

ihr Aussehen durch Sb strahlig, durch Pb würfelig; Zn erzeugt matt weiße, schuppige, Fe schwammige, As rauhe bis kristalline Oberfläche.

Handelsüblich sind Barren von rechteckigem Umriß und einem Gewicht von 3 bis 45 kg, Streifen (meist in stehende Formen gegossen) von 1,4 bis 2,3 kg und Blöcke (zum Auswalzen auf Blech) im Gewicht von 160 bis 180 kg.

6. Literatur über Zinngewinnung.

Allgemeines.

W. Borchers, Zinn, Wismut, Antimon. Halle 1924, W. Knapp.

P. Müller in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie. Berlin u. Wien 1923, Urban & Schwarzenberg.

H. Louis, Metallurgy of Tin. New York 1911, McGraw-Hill Book Co.

Verarbeitung von Metallaschen usw.

R. Thews, Moderne Verhüttung von Altmetallen und Rückständen. Berlin, Dr. Joachim Stern Verlag.