

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 Rohzinn 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 ( $232^{\circ}$ ), 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  $181^\circ$  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-Prozeß<sup>1)</sup>. 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-

<sup>1)</sup> 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 Koks<sup>1)</sup> 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 lieferte<sup>2)</sup>.

**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.

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

<sup>2)</sup> 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.

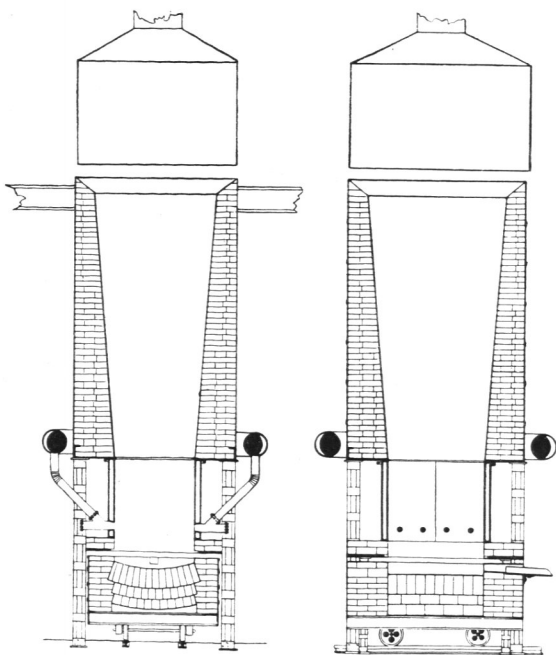


Fig. 74. Schachtofen mit ausfahrbarem Herd für die Verarbeitung von Zinnaschen (schematische Skizze). (Aus Thews, Ofenzeichnungen.)

Man versteht darunter das beim allmählichen Abkühlen einer solchen Legierung auf nahe an  $182^\circ$  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 Innehalt-

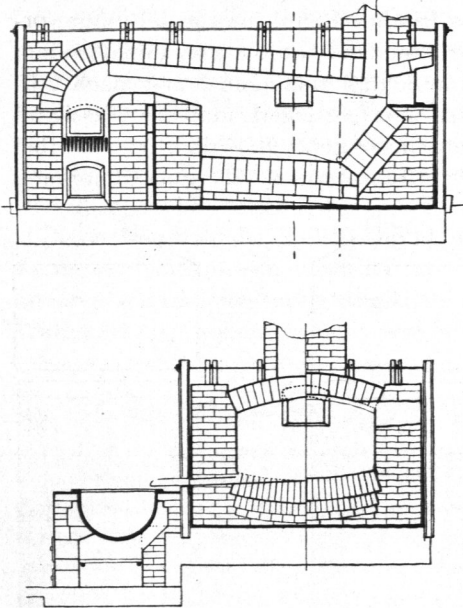


Fig. 75. Mischzinnofen (schematische Skizze). (Aus Thews, Ofenzeichnungen.)

ung einer Temperatur von  $183$  bis  $184^\circ$  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-

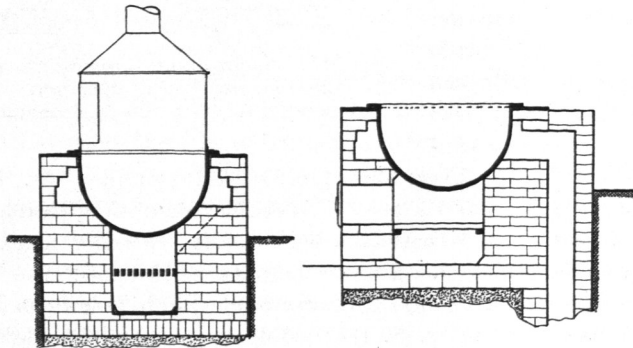


Fig. 76. Weißmetallkessel (schematische Skizze). (Aus Thews, Ofenzeichnungen.)

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 betragen<sup>1)</sup>. 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  $\text{SnO}_2$  durch chemische Lösungsmittel kommt eine direkte Behandlung von Zinnerzen durch solche nicht in Betracht. Eine Laugung von  $\text{SnO}$  enthaltenden Zinnschlacken mit konzentrierten Säuren wurde zwar schon ausgeführt, indessen ohne wirtschaftlichen Erfolg. Ob den zahlreichen Vorschlägen, welche eine Laugung des durch Reduktion erzeugten  $\text{SnO}$  bzw. met.  $\text{Sn}$  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.  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , Generator-, Wassergas usw.), kontinuierlichen Betrieb und eine gute Vereinigung der erzeugten Zinnkügelchen gestattet. Bei Verwendung von Wasserstoff kann die Temperatur sehr niedrig ( $750^\circ$ ) gehalten werden, sonst ist eine solche von  $850$  bis  $950^\circ$  erforderlich.

Als Lösungsmittel wählt man (Verfahren von Fink & Mantell — s. auch S. 202) eine Lösung, die 15 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 5 %  $\text{NaCl}$  enthält<sup>2)</sup>; nach anderen Vorschlägen  $\text{HCl}$  oder freies Chlor enthaltende Lösungen bzw. dieses allein<sup>3)</sup>, ferner  $\text{SnCl}_4$ , Alkalilaugen in Gegenwart eines Oxydationsmittels, Ferrisalzlösungen, z. B. von  $\text{FeCl}_3$ , schließlich Lösungen, die Zinn- und Ferrosalze ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ) und eine Säure ( $\text{HCl}$ ) enthalten (Verfahren von Guggenheim Bros.).

<sup>1)</sup> Von handelsüblichen Legierungen ist bis jetzt in Deutschland nur das Lötzinns genormt; s. Normenblatt DIN. 1707, Anhang VIII.

<sup>2)</sup> Anwesenheit von  $\text{Cl}$ -Ionen erhöht die Lösungsfähigkeit der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

<sup>3)</sup> 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.