

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.

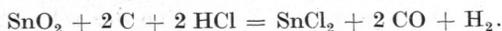
Als Lösungsmittel wählt man (Verfahren von Fink & Mantell — s. auch S. 202) eine Lösung, die 15 % H_2SO_4 und 5 % NaCl enthält²⁾; nach anderen Vorschlägen HCl oder freies Chlor enthaltende Lösungen bzw. dieses allein³⁾, ferner SnCl_4 , Alkalilaugen in Gegenwart eines Oxydationsmittels, Ferrisalzlösungen, 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 Lötzinns 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 brikettiert 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 empfindet 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

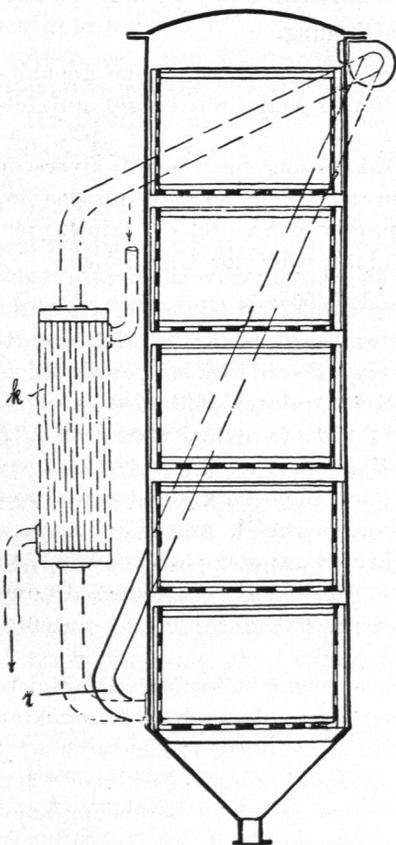


Fig. 77. Kessel zur Weißblechentzinnung nach Goldschmidt. (Ausführungsbeispiel aus Borchers, Zinn, Wismut, Antimon.) *k* Kühler.

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

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 (Guttmanische 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.