

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 dargestellt 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 verzinnzte 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-