

Kapitel VIII.

Antimon.

1. Geschichtliches und Verbreitung.

Der Ursprung des deutschen Namens ist noch nicht einwandfrei aufgeklärt, wahrscheinlich stammt er aus dem Arabischen.

Weniger glaubhaft ist die folgende Ableitung: Zur Erzeugung von Brechweinstein (Antimonyl-Kalium-Tartrat) ließ man im Mittelalter Wein längere Zeit in Bechern aus Antimon stehen; da die Mönche mit dem so veränderten Wein Unfug trieben, erließ König Franz II. einen gegen die Mönche (Anti monachon) gerichteten Befehl, welcher die Verwendung des Metalles zu diesem Zweck untersagte.

Der Name wurde erst durch Basilius Valentinus (15. Jahrhundert) dem Metall beigelegt, während man früher darunter Schwefelantimon, das „stibi“ (στίβι) oder „stimmi“ (στίμμι) der alten Griechen verstand. Er ist in alle Kultursprachen übergegangen (engl. antimony oder stibium, ital. und span. antimonio); französisch heißt es antimoine.

Die wichtigste in der Natur vorkommende Antimonverbindung, Schwefelantimon, wird bereits im alten Testament als Schönheitsmittel erwähnt, war auch schon den Chinesen bekannt; später wurde es, allerdings nur äußerlich, als Heilmittel verwendet. Die Alchimisten benutzten das „Stibium“ als Mittel zum Scheiden von Gold und Silber (durch „Guß und Fluß“, s. Bd. I, S. 133). Seit wann das Metall als solches bekannt ist, läßt sich nicht feststellen; schon Dioskorides berichtet, daß man aus Schwefelantimon ein Metall, das er für Blei hält, darstellen könne. Die Alchimisten schrieben ihm königliche Abstammung zu und nannten es „Regulus“, eine Bezeichnung, die heute noch für das hüttenmännisch gewonnene metallische Antimon gilt und später auch auf andere sich im Tiegel unter einer Schlackendecke ansammelnde Metalle übertragen wurde.

Die wichtigsten Antimonerzvorkommen befinden sich in China (Provinz Hunan), das heute über 70% der Weltproduktion bestreitet. Der Rest der Produktion verteilt sich auf Algerien (Djebel Hamimat, Sidi Rhgeiß) mit fast 6%, Kanada mit seinem aufstrebenden Antimonerzbergbau zu Lake George in Neu-Braunschweig (5,7%), Bolivien (5,6%), die Tschechoslowakei (Zips-Gemerer Erzgebirge mit ca. 5%), Frankreich (Dépts. Puy de Dôme, Cantal, Hte. Loire, Mayenne), dessen einst ergiebige Gruben heute fast erschöpft sind, Sardinien, Ungarn, Spanien, Portugal, Jugoslawien, ferner Australien (Queensland), Burma, Indien, Kleinasien, Mexiko, Südafrika. Deutschland

besitzt zwar einige Antimonerzvorkommen (Gold-Kronach im Fichtelgebirge, Wolfsberg a. Harz, Uentrop und Nuttlar i. Westf., Brück a. d. Ahr und andere), doch sind sie nicht ergiebig genug, um einen Abbau zu lohnen.

2. Produktion.

Genauere Zahlen über die Hüttenproduktion an met. Antimon sind hauptsächlich deshalb schwer zu erhalten, weil die Angaben mancher Länder keinen Unterschied zwischen Antimonmetall (Regulus), dem ebenfalls ein Handelsprodukt bildenden Schwefelantimon (Crudum) und Antimonlegierungen machen. Unter diesem Vorbehalt seien die folgenden, teils von der Schriftleitung der Zeitschrift „Die Metallwirtschaft“ mitgeteilten, teils Angaben des U. S. Geological Survey entstammenden Produktionsziffern (in metrischen Tonnen) genannt, die außerdem zum Teil den eigenen Verbrauch der Länder nicht enthalten.

	1913	1917	1918	1920	1923	1926
China ¹⁾	13 032	28 450	15 597	13 001	14 256	20 028
Bolivien ¹⁾	40	10 288	3 010	484	312	3 260
Mexiko	3 500	2 647	3 279	623	490	2 614
Frankreich	2 290	2 354	1 329	1 130	691	580
Algier ¹⁾	940	4 550	2 218	1 000	500	334
Australien	580	1 195	652	487	421	3
Übrige Länder	1 018	6 488	1 529	1 115	1 363	768
Weltproduktion	21 400	55 972	27 614	17 840	18 033	27 587

Ähnlich verhält es sich mit der Bergwerksproduktion. — In Deutschland bestand vor 1914 nur eine Antimonhütte (Bleihütte Call); diese verarbeitete ausländische, in erster Linie sardinische Antimonerze auf Regulus und Oxyd. Während des Krieges stellten auch die Bleihütte Braubach und die Zinnwerke Wilhelmsburg Antimon her, doch wurden die Betriebe nach Beendigung des Krieges wieder eingestellt, so daß heute Regulus nur noch als Nebenprodukt von der Bleiraffination nach dem Harrisverfahren (S. 129) gewonnen wird. In Europa spielt heute England als Produzent wohl die bedeutendste Rolle (The Cookson Lead and Antimony Co., Ltd., Newcastle; The St. Helens Smelting Co.; Hallet & Sons, London). Hartblei, das ist eine antimonhaltige Bleilegierung, bildete dagegen von jeher ein ständiges Nebenprodukt aller Blei raffinierenden Hüttenwerke.

3. Ausgangsmaterialien.

Das weitaus wichtigste eigentliche Antimonmineral, das für die hüttenmännische Gewinnung fast ausschließlich in Betracht kommt, ist der

Antimonglanz (Antimonit, Stibnit, Grauspießglanz), Sb_2S_3 , mit theoretisch 71,77% Sb, 28,23% S; kristallisiert rhombisch in charakteristischen

¹⁾ Exportziffern.

spieß- und nadelförmigen Kristallen. Farbe schwarz, metallglänzend. Dichte 4,5 bis 4,6; Härte 2 der Mohsschen Skala.

Daneben kommen noch einige Verwitterungsprodukte vor, so der

Weißspießglanz (Antimonblüte), Sb_2O_3 , mit theoretisch 83,4% Sb. Meist rhombisch kristallisierend (Valentinit), daneben auch eine tesserale Modifikation (Senarmontit). Farbe (Valentinit) gelblichweiß bis grau. Dichte 5,6 bis 5,8. Härte 2 bis 3.

Antimonocker, $x\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Sb}_2(\text{CO}_3)_3$, und gediegen Antimon; selten und nur als Begleiter anderer Mineralien vorkommend.

Antimon ist ferner ein häufiger und meist nicht gerne gesehener Begleiter anderer Erze, in denen es teils als Antimonid direkt mit dem betreffenden Schwermetall verbunden, teils als Sulfid für sich oder in isomorpher Mischung oder chemischer Bindung mit anderen Sulfiden vorkommt (Fahlerze, Sulfosalze). Bei deren Verhüttung sammelt es sich in gewissen Zwischenprodukten (Speisen, Flugstäube, Abstriche, Elektrolyschlämme usw.) an, welche dann selber als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Metalles oder seiner Legierungen dienen können, soweit die Kosten den Wert des Endproduktes nicht überschreiten. Antimonglanz kommt ferner häufig in Begleitung von Gold vor, und umgekehrt; man spricht dann von einer „antimonigen Goldquarzformation“, wenn der Wert des Goldes überwiegt, und von einer „quarzigigen Antimonerzformation“, wenn er zurücktritt. Außer Quarz tritt auch, wenn auch seltener, Kalkstein als Gangart auf.

Begleitmineralien sind Pyrit, Arsenkies, seltener Kupferkies, Bournonit, Bleiglanz, Zinkblende, Zinnober und andere.

Die zur Verhüttung kommenden Erze sind meist verhältnismäßig reich; solche mit über 50% Sb im Haufwerk sind keine Seltenheit. Einer Aufbereitung bieten sie im allgemeinen keine besonderen Schwierigkeiten, wohl aber kann die Verarbeitung der feinkörnigen Aufbereitungsprodukte Kopferbrechen verursachen.

4. Die für die Gewinnung wichtigsten Eigenschaften des Antimons und seiner Verbindungen.

a) Metallisches Antimon.

Von den verschiedenen Modifikationen (graues, explosives und gelbes Antimon) interessiert uns hier nur die graue metallische Form, da sie allein Gegenstand der Gewinnung ist.

Farbe silberweiß, schwach bläulich, und zwar um so stärker, je unreiner. Sehr sprödes Metall, das sich pulverisieren läßt. Kristallisiert hexagonal. Bruch grob kristallin.

Schmelzp. 630° . Siedep. (Ruff und Bergdahl) 1330° . Härte 3,3 (nach Mohs). Spez. Gewicht 6,67. Leitfähigkeit für elektrischen Strom bei 0° 3,8% von der des Ag; für Wärme $\lambda = \text{ca. } 0,042$ (15°). Spez. Wärme (20 bis 100°) 0,0504. Schmelzwärme (630°) zu 38,9 und 24,3 cal/g bestimmt.

Beim langsamen erschütterungsfreien Erstarren des geschmolzenen reinen Metalls unter einer dichten Schlackendecke bilden sich an der Oberfläche farnkrautartige Kristallgebilde, der sog. Stern (*Regulus antimonii stellatus*), der im Handel als Zeichen von Reinheit gilt; beim Gießen des *Regulus* muß daher auf dessen Entstehung besonders geachtet werden.

Legierungen. Antimon legiert sich sehr leicht mit den meisten Metallen, fast stets unter starker Erniedrigung des Schmelzpunktes und Erhöhung der Härte des Zusatzmetalles bis zur Bildung sehr spröder Verbindungen. Bekannt sind solche mit fast allen Metallen mit Ausnahme von Blei, Wismut, Zinn (und Arsen). Die Löslichkeit im flüssigen Zustande ist stets vollkommen, die im festen meist gering. Näheres über die Legierungen mit Silber s. Bd. I, S. 67, mit Kupfer Bd. I, S. 299, mit Wismut s. S. 5, mit Nickel s. S. 515, mit Blei s. S. 35, mit Zinn s. S. 177, mit Zink s. S. 272.

Eisen s. Fig. 78: Eine primäre Verbindung, Fe_3Sb_2 , die bei 1014° schmilzt und mit Fe-Sb-Mischkristallen mit ca. 5% Sb ein Eutektikum mit 50,5% Sb

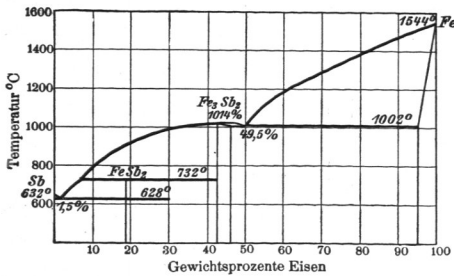


Fig. 78. Erstarrungsschaubild des Systems Antimon-Eisen. — Nach Kurinakow & Konstantinow. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

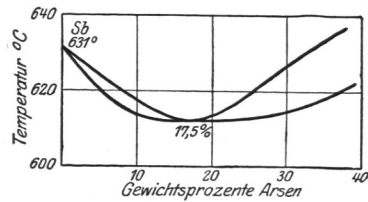


Fig. 79. Erstarrungsschaubild des Systems Antimon-Arsen. — Nach Paravano & de Cesaris. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

(Schmelzpt. 1002°) bildet. Fe_3Sb_2 zerfällt bei 732° in $FeSb_2$ und eine Fe-reichere Legierung; mit reinem Sb bildet es ein Eutektikum mit 98,5% Sb (Schmelzpt. 628°). Im festen Zustande keine Löslichkeit von Fe in Sb.

Arsen (s. Fig. 79): Soweit das System untersucht ist, lückenlose Reihe von Mischkristallen mit einem Minimum des Schmelzpunktes bei ca. 612° und 17,5 (nach neueren Feststellungen 13) % As. (Diese Mischkristalle sind in festem Blei vollkommen unlöslich.)

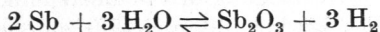
In seinem chemischen Verhalten besitzt das Antimon große Ähnlichkeit mit dem Nichtmetall Arsen und steht daher an der Grenze der Metalle zu den Nichtmetallen. Es bildet drei- und fünfwertige Verbindungen, daneben kommen möglicherweise auch vierwertige vor.

An der Luft bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur lange blank und überzieht sich schließlich mit einer dünnen dichten Oxydhaut, die weitere Oxydation verhindert. Erhitzt findet bei Rotglut rasche Oxydation zu flüchtigem Trioxyd statt, das als dicker Rauch sublimiert und so ständig neue Oberfläche frei gibt. Das Verbrennen fein verteilten Antimons erfolgt spontan

unter Feuererscheinung. Die Verwandtschaft zu O_2 ist größer als die von Pb, dessen Oxyd daher bei Rotglut oxydierend auf Sb wirkt.

Gießt man hoch erhitztes flüssiges Sb auf einen schlechten Wärmeleiter (Papier) aus, so daß es verspritzt, so zeigen die Kügelchen deutlich das Leydenfrostsche Phänomen und bewegen sich lebhaft hin und her.

Mit Wasserdampf erfolgt in der Hitze ebenfalls Oxydation, doch ist die Reaktion

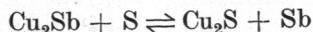


umkehrbar und verläuft daher unvollständig.

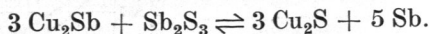
Mit Chlorgas findet schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaftere Vereinigung des Pulvers unter Feuererscheinung zu SbCl_5 (bei Sb-Überschuß daneben SbCl_3) statt.

Im SO_2 -Strom entsteht schon bei mäßigem Erhitzen neben Sb_2O_3 in der Hauptsache rotes Sb_2S_3 ; dieses bildet sich auch im H_2S -Strom über 360° .

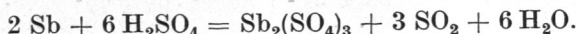
Mit Schwefel zusammengeschmolzen bildet sich nur Sb_2S_3 , eine höhere Schwefelungsstufe auch nicht mit S-Überschuß. Die Verwandtschaft zu S ist geringer als die von Cu, Ni, Fe, Zn, Sn und H_2 ; es besteht daher z. B. die Möglichkeit der Trennung von Cu und Sb durch S bzw. Sb_2S_3 :



und



Löslichkeit: Mit HNO_3 reagiert Sb sehr stark unter Bildung von unlöslichem basischem und löslichem neutralem Antimonnitrat sowie verschiedenen Oxydationsstufen des Sb je nach Temperatur und Konzentration der Säure. Mit konz. H_2SO_4 entsteht beim Erhitzen Antimonsulfat:



Eine Zerlegung verdünnter Säuren unter H_2 -Entwicklung findet infolge des edleren Charakters des Sb gegenüber H_2 nicht statt. Aus angesäuerten Lösungen, die Sb-Ionen enthalten, läßt sich das Metall durch Zn, Fe und Sn als solches ausfällen.

b) Verbindungen mit Sauerstoff.

1. Antimontrioxyd, Sb_2O_3 .

Wichtiges Oxydationsprodukt des Sb und Sb_2S_3 bei niedriger Temperatur und beschränktem Luftzutritt. In der Natur als Weißspießglanz (Valentinit und Senarmontit) vorkommend. Als „Antimonweiß“ oder „Antimonoxyd“ wichtiges Handelsprodukt (ungiftiger Ersatz für Bleiweiß, Ausgangsprodukt für Antimonpräparate, für Emaille usw.).

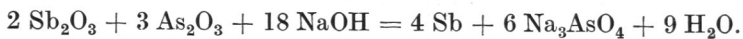
Auch das künstlich erzeugte Oxyd ist dimorph; beim raschen Erhitzen geht die reguläre Modifikation in die rhombische über.

Farbe weiß, wird beim Erhitzen auf 215° schwach citronengelb, mit steigender Temperatur dunkler, bei 360 bis 380° tief braungelb, von da ab wieder heller; beim Abkühlen Farbe wieder weiß.

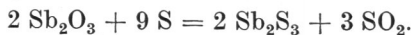
Dichte: 5,6 (rh.) und 5,2 bis 5,3 (reg.). Spez. Wärme (18 bis 100°): 0,0927.

Von großer Wichtigkeit ist die Flüchtigkeit des Sb_2O_3 beim Erhitzen, wodurch es sich von den nichtflüchtigen höheren Oxydationsstufen unterscheidet. Im Vakuum beginnt Sublimation bei 400°. Schmelzp.: 656° (in Abwesenheit von Luft). Beim Erhitzen an der Luft ist es bis ca. 370° beständig, geht dann mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße in Sb_2O_5 bzw. Sb_2O_4 über, das oberhalb 850° (nach anderen Angaben 920°) wieder in Sb_2O_3 und O_2 zerfällt.

Durch Reduktionsmittel, wie H_2 , CO , C und KCN , ist es leicht zu Metall zu reduzieren, desgleichen durch As_2O_3 in Gegenwart von NaOH :



Mit Schwefel reagiert es nach



Löslichkeit: Chemisch verhält sich Sb_2O_3 wie eine schwache Base, starken Basen gegenüber jedoch als schwache Säure, vermag also mit Alkalihydroxyd Salze („Antimonite“) zu bilden. Alle Lösungen seiner Salze werden beim Verdünnen mit Wasser stark hydrolysiert. In verdünnten Mineralsäuren ist Sb_2O_3 , wohl infolge sofort einsetzender Hydrolyse der entstehenden Salze, unlöslich, in konz. HCl löslich (als SbCl_3). Von Wichtigkeit für die Prüfung auf Sb_2O_3 ist dessen leichte Löslichkeit in Weinstensäure zu einem komplexen Antimonyltartrat¹⁾ (im Gegensatz zu den höheren Oxydationsstufen).

Mit Sb_2S_3 entsteht ein amorphes Glas, ein sog. Oxysulfid oder Oxysulfuret von wechselnder Zusammensetzung, welches die Verbindung $5 \text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ (Schmelzp. 522°) und ein bei 489° schmelzendes Eutektikum mit 31% Sb_2O_3 enthält; ob nicht daneben, wenn auch in sehr untergeordnetem Maße, eine zu met. Sb und SO_2 führende Reaktion stattfindet, erscheint nach Beobachtungen beim Seigern von Antimonglanz und beim Verschmelzen von Schwefelerzen im Schachtofen nicht ausgeschlossen.

Silikate des Sb_2O_3 sind nicht bekannt.

2. Antimonpentoxyd, Sb_2O_5 .

Farbe des Pulvers gelblich, wird beim Erhitzen vorübergehend dunkler. Spez. Gew. 5,6; schmilzt nicht, nicht flüchtig. Dissoziation s. oben.

Trotz eingehender Untersuchungen über das Verhalten beim Erhitzen können die sich dabei ergebenden Verhältnisse durchaus noch nicht als geklärt bezeichnet werden. So ist noch nicht einmal sicher, ob es außer dem Tri- und Pentoxyd noch andere Oxydationsstufen (z. B. das Tetroxyd, Sb_2O_4) gibt. Sicher ist jedenfalls, daß Sb_2O_4 bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (320°, nach anderen Beobachtungen 380°) beginnt, unter O_2 -Abspaltung zu dissoziieren; es bildet sich zunächst ein bis 740° beständiges Oxyd von der Zusammensetzung Sb_6O_{13} , das wohl als ein Antimonyl-Antimoniat, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Sb}_2\text{O}_5$, aufzufassen ist.

¹⁾ Das neutrale Antimonyltartrat hat die Formel $(\text{SbO})_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; sein Kalisalz, $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, ist der bekannte Brechweinstein.

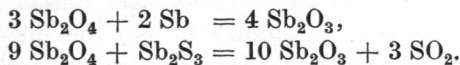
Zwischen 780 und 920° (nach anderen Angaben 850°) ist das Verhältnis Sb:O ziemlich konstant = 1:2, weshalb man auf die Existenz eines selbständigen Tetroxydes, Sb_2O_4 , geschlossen hat. Da dieses aber Salze nicht zu bilden vermag, ist die ursprüngliche Annahme, daß es sich auch dabei um ein Antimonyl-Antimoniat von der Formel $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ handelt, sehr wahrscheinlich. Bei niedrigerer Temperatur hätte man es dann mit einem Gemisch dieser Verbindung mit Sb_2O_5 , bei höherer mit einem solchen mit Sb_2O_3 zu tun. Wenn trotzdem im folgenden von Sb_2O_4 die Rede ist, so geschieht dies stets unter dem Vorbehalt, daß es sich dabei wahrscheinlich um das obenerwähnte Salz handelt. — Da das Pentoxyd bei der Oxydation des Sb oder seiner Verbindungen, d. h. bei den Gewinnungsmethoden des Antimons, offenbar als solches nicht in Erscheinung tritt, wir es also stets nur mit Sb_2O_3 und Sb_2O_4 bzw. deren Gemischen zu tun haben, so interessiert es uns hier weiter nicht.

Da Sb_2O_5 Basen gegenüber als Säure auftritt, so spielen die in Berührung mit solchen in der Hitze entstehenden Salze, die „Antimoniate“, eine ziemlich wichtige Rolle (s. weiter unten).

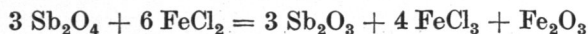
3. Antimontetroxyd, Sb_2O_4 (oder $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$, s. oben).

Farbe des Pulvers weiß, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdend. Neben Sb_2O_3 das wichtigste Oxydationsprodukt des Sb und seiner Verbindungen, entsteht aus diesen nur bei genügendem Sauerstoffgehalt der Gase. Reduktions- und Dissoziationsprodukt des Sb_2O_5 . Zerfällt oberhalb 850° (bzw. 920°) in Sb_2O_3 und O_2 . Nicht schmelzbar, nicht flüchtig (Unterschied von Sb_2O_3 !).

Durch die gewöhnlichen Reduktionsmittel erfolgt Reduktion zu Metall, wahrscheinlich auf dem Umwege über das Trioxyd. Dieses entsteht auch beim Erhitzen mit Sb und mit Sb_2S_3 :



HCl (verdünnt und konzentriert) greift, selbst beim Kochen, nur in geringem Grade an; durch Zusatz eines Reduktionsmittels (z. B. FeCl_2 , FeSO_4) erfolgt Reduktion zu Sb_2O_3 , das in konz. HCl löslich ist:



(s. auch S. 187). Auch in H_2SO_4 kaum löslich. In Weinsteinsäure im Gegensatz zu Sb_2O_3 unlöslich.

c) Verbindungen mit Schwefel.

1. Antimontrisulfid, Sb_2S_3 .

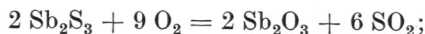
In der Natur als Antimonit (Antimonglanz) vorkommend. Für die Gewinnung des Antimons weitaus wichtigste Verbindung! Als „Antimonium crudum“ oder kurzweg „Crudum“ Handelsprodukt, ebenso wie die rote, als „Kermes“ in der Malerei verwendete, amorphe Modifikation.

Farbe des kristallisierten Produktes schwarz, metallglänzend, des amorphen je nach den Darstellungsbedingungen violett, rot oder braun; geht beim Erhitzen auf 200° in die schwarze Modifikation über. Kristallisiert in rhom-

bischen Prismen. Spez. Gewicht (krist.): 4,65. Schmelzp.: 548°. Siedep. ca. 990°. Spez. Wärme (20 bis 500°): 0,0816, oberhalb des Schmelzp.: 0,263. Schmelzwärme: 17,5 cal/g.

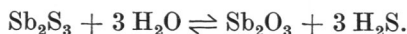
Sb_2S_3 besitzt großes Lösungsvermögen für andere Sulfide (z. B. Cu_2S , HgS , Ag_2S , PbS) unter Herabsetzung des Schmelzpunktes; zum Teil bilden sich auch Verbindungen (sog. Sulfantimonite) mit solchen, z. B. das bei seinem Schmelzp. (569 bis 570°) sich bereits zersetzende $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3 \text{Cu}_2\text{S}$, ferner $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ und $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3 \text{Ag}_2\text{S}$. Auch met. Sb wird weitgehend von geschmolzenem Sb_2S_3 gelöst.

Beim Erhitzen an der Luft entsteht von 336° ab Sb_2O_3 (das bei genügendem Luftzutritt bereits bei 370° beginnt, in Sb_2O_4 überzugehen):

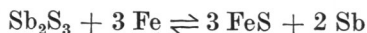


vollständige Entfernung des Schwefels ist so schon bei 400° möglich.

Über das Verhalten gegenüber Sb_2O_3 s. oben (S. 231). Oxydation erfolgt auch durch Wasserdampf in der Hitze:



Infolge der lockeren Bindung des S läßt sich dessen Trennung vom Sb in der Hitze (Rotglut) nicht nur durch met. Fe („Niederschlagsarbeit“), sondern auch durch H_2 und Kohlenwasserstoffe durchführen:

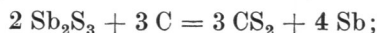


und

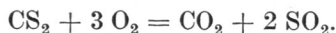


das Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{H}_2$ verschiebt sich mit steigender Temperatur zugunsten des H_2S .

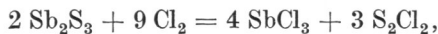
Auch durch C erfolgt Zerlegung, jedoch erst oberhalb des Siedepunktes des Sb (die Zerlegung durch CO ist dagegen nur unvollkommen). Die in Betracht kommende Reaktion erfolgt wohl nach der Gleichung:



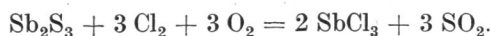
in Anwesenheit von Luft verbrennt anschließend CS_2 nach:



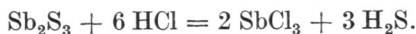
Durch gasförmiges Chlor werden Sb_2S_3 und dessen Verbindungen mit Schwermetallsulfiden bereits in der Kälte und unter starker Wärmeentwicklung zerlegt, z. B.:



bzw. in der Hitze und an der Luft:

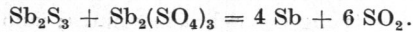


Löslichkeit: In verdünnten Säuren nicht löslich, wohl aber in konz. HCl in der Wärme:



Gute Lösungsmittel sind: $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ -, Alkali- (ausgenommen Ammoniak-) und Schwefelalkalilösungen; Sb wird dabei als Thioantimonit, z. B. Na_3SbS_3 (und Antimonit) gelöst, aus welchem Säuren wieder Sb_2S_3 ausfällen.

Beim Behandeln von Sb_2S_3 mit gasförmigem SO_2 entsteht bei 400 bis 500° $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ in sehr untergeordneter Menge, das bei 500° wieder verschwindet; dagegen erhält man von dieser Temperatur an in stark zunehmendem Maße met. Sb (bei 700° bereits 80%), vielleicht nach der Reaktion:

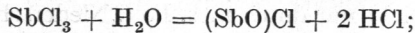


2. Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 , und 3. Antimontetrasulfid, Sb_2S_4 .

Sie spielen beide bei der hüttenmännischen Gewinnung des Antimons keine Rolle. Ob der sog. Goldschwefel, ein dunkel- bis orangerotes Pulver von wechselnder Zusammensetzung, aus einem Gemisch von Sb_2S_5 und Sb_2S_3 oder einem solchen mit Sb_2S_4 (dessen Existenz von mancher Seite überhaupt in Zweifel gezogen wird) besteht, ist noch nicht aufgeklärt.

d) Antimonosalze.

Eine Überführung des Sb in lösliche Salze spielt hüttenmännisch bis jetzt kaum eine Rolle. Die normalen Salze des dreiwertigen Sb werden in Berührung mit Wasser unter Bildung basischer Salze stark hydrolysiert, z. B.:



der dabei stets auftretende einwertige basische Rest (SbO) wird als „Antimonyl“ bezeichnet. Ein Antimonsulfat, $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, ist zwar bekannt, entsteht jedoch nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße bei der Röstung von Sb_2S_3 ; über sein Auftreten bei Einwirkung von SO_2 auf Sb_2S_3 s. oben. Antimontrichlorid, SbCl_3 (Schmelzp. 73°, Siedep. 223°), bildet mit Alkalichloridlösungen komplexe, wasserlösliche Verbindungen; mit H_2O entstehen je nach der zugesetzten Menge verschiedene Oxychloride („Algarotpulver“) der Formel SbOCl und $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, vielleicht auch $\text{Sb}_3\text{O}_4\text{Cl}_5$.

Die Salze des Sb_2O_5 mit Metallbasen sind auch bei den höchsten Temperaturen nicht flüchtig; sie verhindern daher, ebenso wie die höheren Oxydationsstufen des Sb selbst, die Verflüchtigung dieses Metalles bei der Röstung. In Gegenwart von Ni, Co oder Fe führen sie beim reduzierenden Verschmelzen, z. B. von Sb-haltigen Blei- oder Kupfererzen, zur Bildung von Speisen (s. Bd. I, S. 223). Bei der Raffination von Werkblei spielt das entstehende Bleiantimoniat eine wichtige Rolle; es ist gegenüber met. Pb und Sb ein kräftiges Oxydationsmittel (s. S. 118). Auch das Natriumantimoniat ist ein wichtiges Nebenprodukt moderner Bleiraffination.

5. Die Gewinnungsmethoden.

Infolge des meist hohen Metallgehaltes der Antimonerze und des unedlen Charakters des Antimons, der eine Ausfällung aus Lösungen als Metall höchstens durch den elektrischen Strom gestattet, ist dessen Gewinnung auf trockenem Wege allein von praktischer Bedeutung; wenigstens ist es bis jetzt noch nicht gelungen, ein brauchbares, wirtschaftlich arbeitendes nasses Verfahren auszuarbeiten.

Da als Handelsprodukte nicht nur das gewöhnlich „Regulus“ genannte Antimonmetall, sondern auch noch das ausgeseigerte, mehr oder weniger reine, als „Crudum“ bezeichnete Schwefelantimon sowie reinstes Antimontrioxyd („Handelsoxyd“, „Antimonweiß“) in Betracht kommen, so gliedert sich eine Beschreibung der Gewinnungsmethoden zunächst nach diesen 3 Endprodukten.

Für die Entscheidung der Frage, ob Crudum, Handelsoxyd oder Regulus herzustellen ist, sind in erster Linie die Marktverhältnisse maßgebend. Ist ein Markt für Crudum vorhanden, so wird es im allgemeinen billiger sein, die reichsten zur Verfügung stehenden Erze (die allein hierfür geeignet sind) auf Crudum zu verarbeiten bzw. dieses daraus gewonnene Produkt als solches zu verkaufen, als es weiter auf Regulus zu verhütten. Ähnlich liegen die Verhältnisse in bezug auf Handelsoxyd, zu dessen Gewinnung alle für die verflüchtigende Röstung geeigneten Erze in Betracht kommen, deren Gehalt an Pb und As niedrig ist (s. weiter unten S. 258).

Weitaus das wichtigste Ausgangsmaterial ist der Antimonglanz, Sb_2S_3 , der zur Gewinnung des Metalles sowie der beiden handelsfähigen Verbindungen geeignet ist, während seine in der Natur vorkommenden oxydischen Verwitterungsprodukte und das neuerdings eine gewisse Rolle spielende Alkali-antimoniat vom Harris-Prozeß (s. S. 129) zweckmäßig nur auf Metall verhüttet werden. Deren Verarbeitung fügt sich zwanglos in den Verhüttungsgang des Schwefelantimons ein und braucht daher nicht besonders behandelt zu werden.

Charakteristisch für die Verarbeitungsmethoden der Antimonerze ist die große Flüchtigkeit des sich bei jeder Gelegenheit bildenden Antimontrioxyds, auf die ständig Rücksicht genommen werden muß. Es ist daher von besonderer Wichtigkeit, daß die sämtlichen austretenden Ofengase durch gute Niederschlagseinrichtungen für die darin suspendierten Stäube geführt werden.

Leider ist es ganz besonders schwer, über die Gewinnungsverfahren der verschiedenen Handelsprodukte Näheres zu erfahren oder gar zuverlässige Betriebszahlen zu erhalten, da alle Einzelheiten streng geheimgehalten werden.

A. DIE HERSTELLUNG VON ANTIMONMETALL (REGULUS).

Zur Verarbeitung von Schwefelantimon auf Metall kommen unter Berücksichtigung der Eigenschaften des Antimons und seiner Verbindungen zunächst 2 Wege in Betracht: Das Röstreduktionsverfahren, d. h. die Überführung des Sb_2S_3 in ein Oxyd mit anschließender Reduktion, und das Niederschlagsverfahren, d. h. die Behandlung mit einem Metall (Eisen), das größeres Vereinigungsbestreben zu Schwefel besitzt als Antimon. Neuerdings werden arme Schwefelerze außerdem durch direktes Verschmelzen im Schachtofen auf Rohmetall verarbeitet: Direkte Schachtofenarbeit; welche Reaktionen hier zum Ziele führen, ist noch nicht aufgeklärt.

Da je nach den innegehaltenen Arbeitsbedingungen bei der Röstung in der Hauptsache flüchtiges Sb_2O_3 oder nichtflüchtiges Sb_2O_4 entsteht, im einen Falle also Trennung des Röstproduktes von der Gangart und den nichtflüchtigen Verunreinigungen erfolgt, im anderen nicht, so sind beide Röstmethoden getrennt zu behandeln.

Da ferner in den meisten Fällen noch eine besondere Raffination des gewonnenen Rohmetalles erforderlich ist, so ergibt sich folgende Unterteilung dieses Abschnittes:

I. Die Herstellung von Rohantimon.

a) Das Röstreduktionsverfahren.

1. Die Röstarbeit.

a) Die verflüchtigende Röstung.

β) Die nicht verflüchtigende Röstung.

2. Die Reduktionsarbeit.

b) Das Niederschlagsverfahren.

c) Die direkte Schachtofenarbeit.

II. Die Raffination von Rohantimon.

Da eine Raffination von Rohantimon nur in beschränktem Maße bzw. unter Aufwendung erheblicher Kosten, die Entfernung von Pb (und Edelmetallen) überhaupt nicht möglich ist, so ist das erzeugte Metall um so reiner bzw. billiger, je weniger Verunreinigungen das Ausgangsmaterial enthält.

Für die Röstreduktionsarbeit mit verflüchtigender Röstung ist charakteristisch die Trennung von Metall und Gangart vor der Reduktion. Da diese mit einem Schmelzprozeß verbunden ist, so erkennt man, daß das Verfahren in erster Linie für arme Erze (mit 7 bis 40% Sb) in Betracht kommt. Es hat ferner den Vorzug, daß die nicht flüchtigen Bestandteile des Erzes, wertvolle Metalle und Verunreinigungen, in den Rückständen verbleiben; es ist also fast nur auf diesem Wege möglich, solche Metalle, insbesondere die Edelmetalle, durch Weiterverarbeitung der Rückstände zu gewinnen, deren Entfernung aus dem Rohantimon ausgeschlossen ist [die elektrolytische Raffination von Antimon, die dafür in Betracht käme, ist anscheinend bis jetzt noch nicht gelungen¹⁾]; das Kupfer kann zwar durch einen Raffinationsprozeß abgeschieden werden, jedoch ist das Verfahren kostspielig und mit Verlusten verknüpft und liefert ein unreines Produkt, dessen Weiterverarbeitung wiederum erhebliche Unkosten verursacht, während das Kupfer bequemer und billiger aus den Röstrückständen gewonnen werden kann. Andere Verunreinigungen, wie As und Pb, werden zwar ganz oder zum Teil verflüchtigt, indessen kann man durch fraktionierte Niederschlagung der Oxyde wenigstens einen Teil des Sb_2O_3 in sehr reiner Form gewinnen, das entweder direkt verkauft wird oder ein sehr reines Metall liefert. Arme und unreine Schwefelerze mit bis 40% Sb sowie solche, die Edelmetalle enthalten, werden daher am zweckmäßigsten dem Röstreduktionsverfahren mit verflüchtigender Röstung unterworfen.

¹⁾ Nach erfolgter Drucklegung höre ich, daß die Norddeutsche Affinerie A.-G., Hamburg, ein solches Verfahren besitzt.

Bei der nichtverflüchtigenden Röstung muß das Röstgut zusammen mit der Gangart verschmolzen werden; es ist daher um so billiger, je weniger Gangart vorhanden, je reicher also das Erz ist, je weniger Verunreinigungen und Edelmetalle es enthält. Andererseits sind solche reichen Erze für die verflüchtigende Röstung wegen ihrer Leichtschmelzbarkeit wenig geeignet; dasselbe gilt von den meist sehr feinkörnigen reichen Aufbereitungsprodukten. Zu berücksichtigen ist auch, daß die bei der Reduktion fallende Schlacke stets reich ist, ihre Verarbeitungskosten also mit ihrer Menge zunehmen. Reiche Erze, insbesondere Aufbereitungsprodukte mit über 40% Sb, wird man daher am besten dem Röstreduktionsverfahren mit nichtverflüchtigender Röstung unterwerfen.

Für die Niederschlagsarbeit gilt in noch weitergehendem Maße, daß das Ausgangsmaterial reich sein soll, da es nur dann einigermaßen wirtschaftlich arbeitet, wenn es auf ein sehr hochwertiges Material angewendet wird. Das Schwefelantimon wird daher vorher, falls es nicht schon rein genug ist, durch Ausseigern als Crudum von der Gangart weitgehend getrennt und diese mit ihrem restlichen Antimongehalt der Röstreduktionsarbeit zugeführt. Die Verarbeitung des Crudum erfolgt nur dann auf Metall, wenn ein genügender Markt dafür nicht vorhanden ist. Nur die reichsten Schwefelerze mit über 50% Sb und Crudum kann man daher der Niederschlagsarbeit zuführen. Die Edelmetalle gehen bei diesem Verfahren gleichfalls verloren.

Für arme, reine und edelmetallfreie Schwefelerze scheint neuerdings die direkte Verarbeitung im Schachtofen das Gegebene zu sein.

Arme Oxyderze mit 25 bis 40% Sb werden im Schachtofen, reichere oxydische Materialien im Flammofen reduziert.

I. Die Herstellung von Rohantimon.

a) Das Röstreduktionsverfahren.

1. Die Röstarbeit.

α) Die verflüchtigende Röstung.

Sie bezweckt, um es kurz zu wiederholen, die Trennung des Sb von der Gangart durch Überführung in flüchtiges Sb_2O_3 . Die Bedingungen, unter welchen dieses entsteht, sind: niedrige Temperatur und beschränkter Luftzutritt während der Röstung; und zwar muß, um vollständige Oxydation zu Trioxyd, nicht aber zu einer höheren, nichtflüchtigen Oxydationsstufe (dem Tetroxyd) zu erreichen, sowie um vollständige Oxydation und Bildung von (ebenfalls flüchtigem) Oxysulfid zu vermeiden, die Luft in möglichst genau regelbarer Menge zugeführt werden. Im übrigen gilt auch hier die für die oxydierende Röstung in anderen Kapiteln aufgestellte Regel, daß ein Schmelzen der Beschickung zu vermeiden ist, da sonst leicht unveränderte Sulfide durch geschmolzene Produkte eingehüllt und so der Oxydation entzogen werden; ein Schmelzen von Sb_2S_3 wirkt auch deshalb ungünstig, weil es bei den hier meist angewendeten Röstschachtofen zu einer Verunreinigung der armen Rückstände und so zu Antimonverlusten führt. Das Verfahren ist daher für die reichsten Erze,

bei welchen dieser Übelstand auch bei vorsichtigstem Arbeiten nicht vermieden werden kann, weniger geeignet, und man muß sich durch Gattieren mit armen Erzen oder vorhergehendes Ausseigern von Crudum helfen.

Die Temperatur ist aus diesen Gründen um so niedriger zu halten, je reicher das Erz ist und soll je nach dessen Sb-Gehalt zwischen 400 und 850° liegen.

Auch der erforderliche Zerkleinerungsgrad steht in Zusammenhang mit dem Sb-Gehalt; da bei dieser Art der Röstung das erzeugte Oxyd flüchtig ist, ständig abtransportiert wird und so von selbst stets eine neue Oberfläche entsteht, so ist die Erzeugung einer solchen in großem Ausmaße durch Zerkleinerung nicht erforderlich; vielmehr genügt es, das Erz so weit aufzuschließen, daß kein Sulfidteilchen vollständig von Gangart eingeschlossen ist. Dies kann natürlich bei armen Erzen eher vorkommen als bei reichen. Es genügt also, solche auf Faustgröße zu brechen, während ärmere Erze zweckmäßig bis herab zu Nußgröße zerkleinert werden. Manche Erze werden übrigens in der Hitze so porös, daß sie auch bei niedrigem Sb-Gehalt nicht weiter zu zerkleinern sind als reiche.

Die Weiteroxydation von Sb_2O_3 zu Sb_2O_4 im Gasstrom spielt zwar für den Abtransport des leichten Oxydes keine Rolle, wohl aber für dessen Verwendung als Handelsoxyd; und da es ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist, wenigstens einen Teil der erzeugten Oxyde ohne Weiterverarbeitung verkaufen zu können, so empfiehlt es sich, stets in einer Atmosphäre zu arbeiten, die nur Oxydation zu Sb_2O_3 , nicht aber zu Sb_2O_4 gestattet.¹⁾

Die für die Verarbeitung von Stückerz geeignetsten Öfen sind die Röstschachtöfen, welche daher zu diesem Zwecke wohl ausschließlich angewendet werden (zur Erzeugung von Handelsoxyd findet man daneben, wenn auch bedeutend seltener, Muffelöfen). Alle Öfen, bei welchen intensive Berührung zwischen Gut und Oxydationsluft, sei es durch Krählen oder durch Hindurchsaugen oder -blasen der Luft erreicht wird und die außerdem eine weitgehende Zerkleinerung erfordern, sind ungeeignet.

Als Brennstoff verwendet man ein möglichst reines Produkt, das, wenigstens soweit es sich darum handelt, auch die Möglichkeit einer Gewinnung von Handelsoxyd zu haben, keinen Ruß liefert; es kommt also in erster Linie Holzkohle, die zweckmäßig vorher gewaschen wird, in Betracht, oder ein ascheärmer Koks, da jede Vermehrung der Rückstände eine Erhöhung des Antimonverlustes bedeutet.

Neuerdings ist es mit guter Aussicht auf Erfolg auch gelungen, Feinerz im Drehtrommelofen verflüchtigend zu rösten. Als Brennstoff dient in diesem Falle Generatorgas (s. M. u. E. 19, 1922, S. 380).

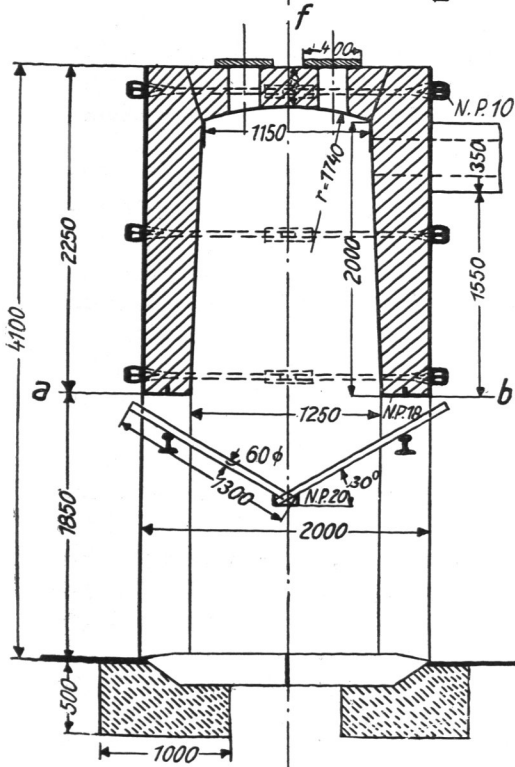
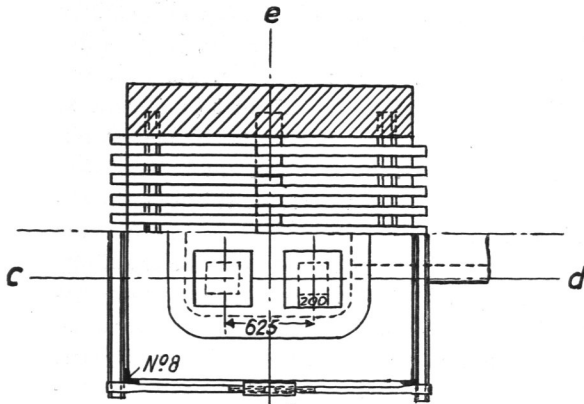
Der Herrenschmidt-Prozeß.

Er stellt entschieden das beste der hierher gehörigen Verfahren dar; allerdings ist er auf Feinerz nicht anwendbar, solches muß daher, kann oder will man die nichtverflüchtigende Röstung nicht anwenden, vorher brikettiert werden.

¹⁾ Die richtige Gaszusammensetzung steht noch keineswegs fest und muß empirisch ermittelt werden.

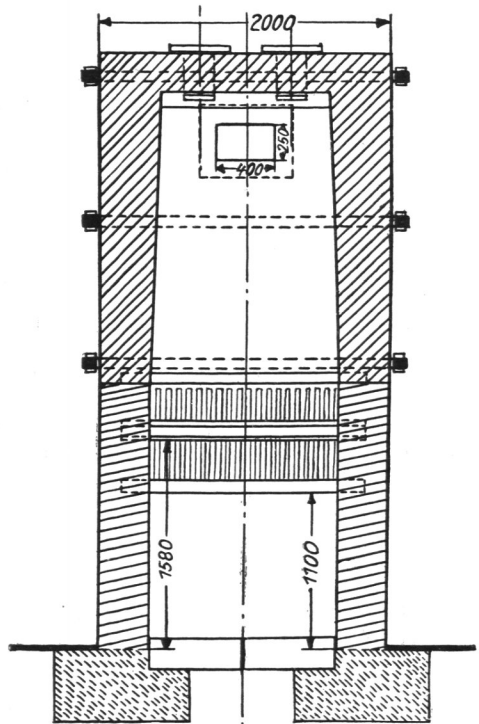
Fig. 80 c.

Schnitt a-b



Schnitt c-d

Fig. 80 a.



Schnitt e-f

Fig. 80 b.

Fig. 80 a—c. Röstschachtofen für verflüchtigende Röstung.
Nach Herrenschmidt. Maße in mm.

Das ursprünglich von Herrenschmidt ausgearbeitete, von Chatillon verbesserte Verfahren verwendet einfache Röstschachtöfen (franz. cubilot), von denen manchmal zwei aneinander gebaut sind. Der Schacht (s. Fig. 80a bis 80c) besitzt quadratischen Querschnitt von 1,50 bis 3,50 m Seitenlänge im Lichten; die Maße richten sich nach dem Sb-Gehalt der Erze, je niedriger dieser, um so größer kann der Querschnitt sein. Höhe: 3 bis 4 m. Den unteren Abschluß bildet ungefähr in Brusthöhe ein doppelter Schrägrost (Treppenrost oder, besser, aus Vierkanteisen von ca. 6×6 cm Querschnitt bestehend, die mit der Horizontalen einen Winkel von ca. 30° bilden; am besten wäre ein Planrost, doch würde diese Form die Entfernung der Rückstände erschweren). Die Ecken des Schachtes sind zur Vermeidung und leichten Entfernung von Ansätzen abgerundet; aus demselben Grunde sind die Seitenwände nach unten und außen schwach geneigt (ca. 4 bis 5°). Die Regelung der Luftzufuhr erfolgt durch einen dicht hinter dem Ofen in den Fuchs eingebauten, am besten aus einer Schamotteplatte bestehenden Schieber; ein solcher mit Wasserkühlung ist nicht empfehlenswert, da infolge der plötzlichen Abkühlung an seiner Oberfläche Ansätze und so Verstopfungen entstehen.

Als Baumaterial hat sich bei der meist sauren Gangart ein Silika- oder Dinasstein gut bewährt; doch dürfte infolge der geringen thermischen und chemischen Beanspruchung auch ein gewöhnlicher Schamottestein geeignet sein.

Die aus Stückerz oder Briketts und höchstens 10% Feinerz bestehende Beschickung wird zugleich mit den ungefähr auf gleiche Stückgröße zerschlagenen Koks durch 4 Öffnungen im Gewölbe periodisch (ungefähr in Abständen von 2 Std.) aufgegeben, so daß die Beschickungssäule im Ofen stets dieselbe Höhe von 1,0 bis 1,5 m beibehält. Durchsatz in 24 Std.: 4,5 bis 10 t Erz.

Durch einen am Ende der Niederschlagsanlage angebrachten verbleiten Exhaustor wird die erforderliche Luft durch das auf dem Rost befindliche Schlackenbett hindurch angesaugt. Die erzeugten Oxyde entweichen durch den seitlich unter dem Gewölbe angebrachten Fuchs. Um eine Kondensation innerhalb der oberen Beschickungsschicht zu vermeiden, wird mit heißer Gicht gearbeitet.

Der Kokssatz wird sehr verschieden angegeben, da er vom Schwefel- und Antimongehalt des Erzes und davon abhängig ist, ob man Regulusoxyd allein oder daneben auch Handelsoxyd erzeugen will, eine nachträgliche Oxydation von Sb_2O_3 also möglichst zu vermeiden sucht.

Nach Wang, Antimony, benötigt man für ein Erz mit 10 bis 15% Sb 4 bis 5% Koks, für ein solches mit 18 bis 20% Sb 5 bis 6%; nach persönlichen Erfahrungen des Verfassers benötigt man bei Erzeugung von Handelsoxyd für ein Erz mit 30 bis 36% Sb und über 10% S 12,5 bis 13,5% Koks. Besser, aber teurer ist Holzkohle, die jedoch vorher gewaschen werden muß.

Die Temperaturregelung erfolgt teils durch Änderung des Kokssatzes, teils durch Änderung der zugeführten Luftmenge vermittelt des Schiebers; doch ist gleichzeitig darauf zu achten, daß die Oxydation nicht zu stark oder zu schwach (Bildung von dunklem Oxysulfuret, reiche Rückstände) erfolgt.

Ist die Temperatur zwar richtig, die Oxydation aber zu stark, so muß der Schieber gedrosselt oder die Beschickungssäule erhöht werden; sinkt dann die Temperatur, so ist der Koksatz zu erhöhen. Bei zu hoher Temperatur, aber richtiger Oxydation ist Koks abzuziehen; wird infolgedessen die Oxydation zu stark, so muß der Schieber gleichfalls gedrosselt oder die Beschickungssäule erhöht werden usw. Es ist nicht immer leicht, die richtigen Verhältnisse zu treffen.

Der Zug am Fuchs soll 3 bis 4 mm betragen und gerade groß genug sein, um ein Austreten von Rauch am Rost beim Öffnen der Beschickungsöffnungen zu vermeiden.

Die ausgebrannten Rückstände werden mittels schwerer Stangen zwischen den auseinandergeschobenen Roststäben entfernt und sauber von etwa ausgeseigertem Crudum getrennt. Diese Arbeiten erfordern viel Sorgfalt und Übung, da von ihrer gewissenhaften Ausführung die in den Rückständen verbleibende Sb-Menge in erster Linie abhängt. Noch rauchende Rückstände sind stets reich und müssen wieder aufgegeben werden. Wird andererseits zu wenig Material herausgeholt bzw. bleiben die ausgebrannten Rückstände zu lange im Ofen, so sinkt der Durchsatz, die Arbeit wird zu teuer. Gleichzeitig mit dem Entschlacken des Rostes erfolgt eine Auflockerung der Beschickung, etwa gebildete Klumpen werden zerschlagen und entfernt. Sofort nach dem Ziehen, das ungefähr alle 2 Std. stattfindet, füllt man neue Beschickung nach. Unter dem Rost befindet sich ein Wasserbassin zum Ablöschen heißer Rückstände; auch wirkt der aufsteigende Wasserdampf durch Kühlung der Roststäbe günstig. Doch ist ein Zuviel wegen Bildung von Oxyd-sulfid zu vermeiden.

Der Sb-Gehalt der Rückstände soll 1 bis 2% betragen, doch ist er oft, vor allem bei unaufmerksamer Bedienung, bedeutend höher. Sie wandern, wenn arm, auf die Halde oder werden, wenn der Au-Gehalt die Weiterverarbeitung lohnt, an Bleihütten verkauft; hier bilden sie ein wegen ihres hohen SiO_2 -Gehaltes („Goldquarz“) nicht immer angenehmes Material, zumal das, das Au aufnehmende Werkblei durch Sb verunreinigt wird. Ein Auslaugen des Au durch Cyanid ist wegen des Sb-Gehaltes nicht möglich.

Die Rückstände enthalten das Sb in Form von Tetroxyd oder als unverändertes bzw. geschmolzen herabgetropftes Sulfid. Außerdem können sie bei Anwesenheit von Schwermetallen deren Antimoniate enthalten, die anscheinend auf dem Umweg über die Sulfate entstehen:



Man hat, nicht ohne Erfolg, versucht, reiche Rückstände mit einem Koksüberschuß in Huntington-Heberlein-Sintertöpfen (s. S. 58) zu verblasen.

Die erzeugten Oxyde werden in besonderen Niederschlagseinrichtungen (s. auch S. 259) aufgefangen; diese arbeiten zweckmäßig trocken, schon um die Kosten für die Verdampfung des Wassers bei der Reduktion zu vermeiden. Man kann Sackfilter oder die elektrische Gasreinigung (s. S. 464ff.) verwenden oder die weiter unten im Abschnitt „Handelsoxyd“ geschilderten Einrichtungen; häufig findet man allerdings noch Einrichtungen, über deren Unzweckmäßigkeit man staunt.

Eine Ausnutzung der Abhitze, wie von Herrenschmidt u. a. vorgeschlagen, z. B. zum Heizen eines Dampfkessels, hat sich bis jetzt nicht als vorteilhaft erwiesen. Das Oxyd setzt sich an den Röhren des Kessels in Gestalt einer sehr harten, schwer ablösbaren Kruste fest, die stark wärmeisolierend wirkt. Auch das Heizen eines Regulusofens hat sich als unzweckmäßig herausgestellt, da es nicht möglich ist, beide Ofenarten mit höchstem Wirkungsgrad zu betreiben, wenn der eine ständig auf den anderen Rücksicht nehmen muß. Will man Handelsoxyd erzeugen, so wird außerdem das Produkt des Röstofens durch die Dämpfe des Regulusofens verunreinigt. Dagegen ist es empfehlenswert, in den Weg der Röstgase eine Muffel zum Desarsenizieren der arsenreichsten Oxyde einzubauen.

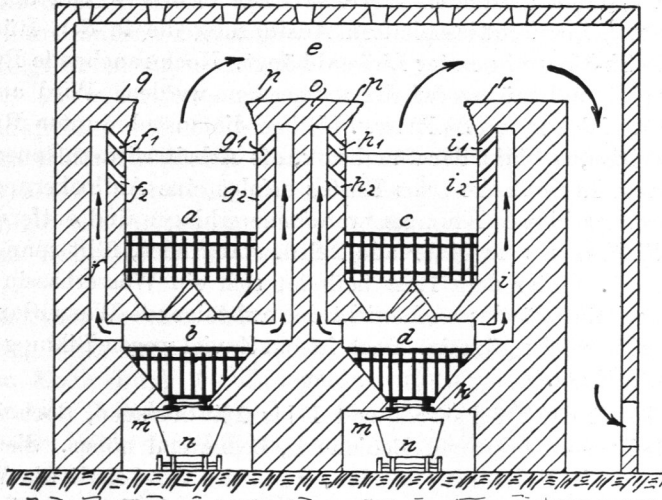


Fig. 81. Doppel-Röstschaufel nach Chatillon. — Nach Wang, Antimony. *a, c* oberer, *b, d* unterer Schacht mit Rost *k* und gelochtem Boden *m*; *o* Trennungswand; *p, q, r* Konsolen für reiche Erze; die aus *b* und *d* austretenden Gase werden zum Teil in *f* und *i* weiter vorgewärmt und gelangen durch die Schlitze *f*₁, *f*₂, *g*₁, *g*₂, *h*₁, *h*₂, *i*₁, *i*₂ nach *a* und *c*, von da durch *e* in den Fuchs; *n* Wagen für den Abtransport der Rückstände. (Aus Ullmann, Enzykl. d. Techn. Chem., 2. Aufl., Bd. I.)

Das in den ersten Abteilungen der Niederschlagsanlage gewonnene Oxyd ist meist bleihaltig und wird zweckmäßig, ebenso wie das am Schluß aufgefangene arsenhaltige, getrennt aufgestapelt. Man kann es für sich auf ein bleihaltiges Antimon, wie es manchmal für Legierungszwecke gebraucht wird, verarbeiten. Das arsenreichste Produkt (mit 1,5% As und darüber) wird am besten und billigsten unter Luftzutritt in einer in den Röstkanal eingebauten Muffel erhitzt, um es so von der Hauptmenge seines As-Inhaltes zu befreien; das in einer besonderen kleinen Kondensationsanlage gewonnene Arsenmehl verkauft man wohl meist an eine Arsenhütte, da die Menge kaum jemals ausreicht, es selbst zu verarbeiten.

Eine Abänderung des in erster Linie für ärmere Erze geeigneten einfachen Ofens zum Zwecke der Verarbeitung reicher Erze, die im vorigen schmelzen würden, ist der

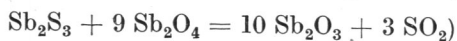
Doppelofen von Chatillon (s. Fig. 81).

Er besteht aus zwei übereinander angeordneten Röstschaufeln, von denen der obere seine Rückstände in den unteren austrägt, wo noch weitere Antimonmengen herausgeholt werden. Die Abgase des unteren Ofens dienen nach weiterer Erwärmung in seitlichen Kanälen gleichzeitig als Oxydationsluft für den oberen. Reiche Erze werden zunächst auf die konsolartig verbreiterten Horizontalflächen der Seitenwände des oberen Ofens gegeben; sobald der Schmelzpunkt des Sb_2S_3 erreicht ist, seigert dieses heraus und tropft herab; auf seinem Wege soll es durch die seitlich zuströmende vorgewärmte Luft oxydiert werden. Nach Beendigung der Seigerung stößt man die Rückstände in den Ofen herab, wo sie zusammen mit direkt aufgegebenem ärmeren Erz in der für den einfachen Ofen oben beschriebenen Weise weiter verarbeitet werden und schließlich in den unteren Ofen gelangen.

Da die den unteren Ofen verlassenden Gase einen Sauerstoffüberschuß enthalten müssen, so erscheint es nicht gut möglich, in diesem auf reines Trioxyd zu arbeiten.

β) Die nichtverflüchtigende Röstung.

Charakteristisch ist die Bildung von nichtflüchtigem Tetroxyd, was zur Folge hat, daß eine Trennung des Röstproduktes von der Gangart nicht erfolgt, und ferner den Nachteil einschließt, daß eine Gewinnung von Handelsoxyd ausgeschlossen ist. Wenn man also die verflüchtigende Röstung mit den Anreicherungsarbeiten der Zinkerzverhüttung (s. S. 323) vergleichen kann, so handelt es sich hier um einen normalen Röstprozeß, ähnlich dem z. B. bei der Gewinnung von Blei aus Bleiglanz angewendeten. Dabei muß ebenfalls weitgehend totgeröstet werden; erschwerend ist die Leichtschmelzbarkeit des Ausgangsmaterials sowie die Gefahr von Verdampfungsverlusten, da ja Bildung des flüchtigen Trioxydes (z. B. durch Einwirkung von Sb_2S_3 auf Sb_2O_4 nach



nie ganz vermieden werden kann. Die Röstanlage ist daher stets an eine gute Flugstaubkondensation anzuschließen. Für die Auswahl des Verfahrens ist zu berücksichtigen, daß es in erster Linie auf Feinerze (feine Aufbereitungskonzentrate) angewendet werden kann; ferner, daß bei der anschließenden Reduktion sämtliche im Röstgut enthaltenen und zusammen mit dem Sb reduzierbaren Metalle in den Regulus eingehen und entweder (Pb, Cu usw.) diesen verunreinigen oder (Edelmetalle) verlorengehen. Außerdem ist es nicht möglich, bei der Reduktionsarbeit auf handelsfähigen Regulus direkt eine arme absetzbare Schlacke zu erzielen; je größer deren Menge, je höher also der Gehalt des Ausgangsmaterials an Gangart, um so höher sind auch die Kosten für die Weiterverarbeitung der fallenden Schlacke und die damit verknüpften Verluste. Man wird daher dieses Verfahren auf möglichst reine, edelmetallarme und reiche Erze (mit mindestens 40% Sb) beschränken.

In China erfolgt ziemlich allgemein die Verarbeitung der reichen Erze in der Weise, daß zunächst Crudum ausgeseigert und, soweit nicht verkauft, nach dieser Methode geröstet und reduziert wird. Die Röstung der Seigerrückstände kann dann auf Sb_2O_3 erfolgen.

Für die Ausführung der Röstung und die dabei zu beachtenden Grundsätze gilt all das in anderen Kapiteln („Blei“, „Zink“, s. S. 49 und 288) über das gleiche Thema Gesagte. Da ein Luftüberschuß nicht vermieden werden muß, Gewinnung von Schwefelsäure bzw. Unschädlichmachung der Rauchgase wegen des geringen Schwefelgehaltes des Erzes im allgemeinen nicht erforderlich ist, so können prinzipiell alle Röstöfen mit offener Feuerung Verwendung finden, welche gestatten, die Temperatur auf ca. 350° zu halten; übersteigt sie diese Grenze wesentlich, so schmilzt die Beschickung ohne genügende Oxydation, Sb_2S_3 (und Sb_2O_3) verdampfen; andererseits bewirkt zu niedrige Temperatur Bildung von Oxysulfid. Bis zu einem gewissen Grade läßt sich das besonders zu Beginn leicht eintretende Zusammenbacken der Charge durch andauerndes Rühren vermeiden. Zum Schluß ist die Temperatur zur Entfernung restlicher Schwefelmengen vorsichtig etwas zu steigern.

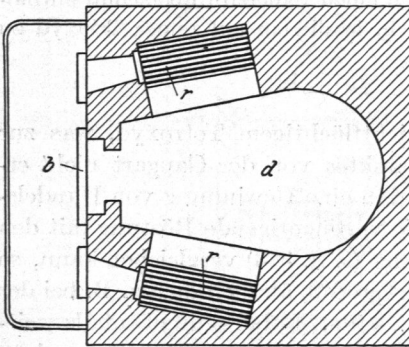


Fig. 82. Rühröfen für nichtverflüchtigende Röstung. — Nach Wang, Antimony. *d* Herd; *b* Arbeitstür; *r, r* Feuerungen. (Aus Ullmann, Enzykl. d. Techn. Chem., 2. Aufl., Bd. I.)

Das Ende der Röstung erkennt man daran, daß das Gut im Ofen eine rötliche, nach dem Abkühlen aschgraue Farbe zeigt und sich beim Rühren weich anfühlt, nicht mehr zusammenballt.

Die genannten Bedingungen werden am besten in von Hand bedienten Fortschauflern sowie in sog. Rühröfen¹⁾ erfüllt, die trotz ihres geringen Durchsatzes und daher teureren Betriebes auch heute noch in China, vielleicht auch in Frankreich, in Betrieb sind. Daneben kommen aber auch Drehtrommelöfen in Betracht, und es ist zweifellos, daß noch andere mechanisch betriebene

Krählöfen verwendbar sind. Ob auch die Sinterröstung erfolgreich ist, erscheint zwar unwahrscheinlich, ist aber nicht vollkommen ausgeschlossen.

Die Rühröfen (engl. rabble furnaces) besitzen einen eiförmigen Herd, zu dessen beiden Seiten sich die Feuerungen befinden (s. Fig. 82).

Auf einem Herd von z. B. 2,44 m Länge, 1,37 m größter Breite werden 228 bis 272 kg Erz in (je nach dem S-Gehalt) 3 bis 12 Std. abgeröstet. Nach dem 2 Std. dauernden Anwärmen bei geschlossener Arbeitstür wird die übrige Zeit unter freiem Zutritt der Luft gerührt. Verdampfte Sb-Menge 4 bis 8%.

Die Fortschaufelöfen unterscheiden sich, auch bezüglich des Betriebes, in nichts von den zum Abrösten von Blei- und Kupfererzen verwendeten (s. z. B. Bd. I, S. 191).

Beispiel: New Brunswick, Canada. Abmessungen des Herdes: $13 \times 2,50$ m. Einsatz jedesmal 300 kg, bleibt 40 Std. im Ofen. Durchsatz in 24 Std.: 3 Chargen = 900 kg; Fassungsvermögen: 1500 kg; Brennstoffverbrauch: 2,7 cbm Holz in 24 Std.; verdampfte Sb-Menge: 7,5%.

¹⁾ Da die häufig angewendete Bezeichnung „Krählföfen“ zu allgemein ist (siehe Bd. I, S. 193), so sei hier dieser Bezeichnung der Vorzug gegeben.

Beide Ofentypen erfordern eine intelligente und gewissenhafte Belegschaft.

Ein Drehtrommelofen stand während des Krieges in Krupanj (Serbien) mit gutem Erfolg in Betrieb (s. Lissner und Eichelter in M. u. E. 19, 1922, S. 381). Als besonderer Vorteil kommt hier, außer dem größeren Durchsatz und kontinuierlichem, billigem Betriebe, der Umstand in Betracht, daß durch die Reibung der Beschickungsteilchen in der Trommel eine ständige Trennung des Oxyds von noch unverändertem Erz erfolgt, das so der Oxydationsluft eine ständig neue Oberfläche bietet.

Der Ofen (s. Fig. 83) bestand aus einem drehbaren, schwach geneigten Mantel aus Eisenblech, innen ausgemauert, am einen Ende an eine stationäre Feuerung angeschlossen. Länge: 12 m (besser 20 bis 24 m), Durchmesser i. L. 0,80 m. Um

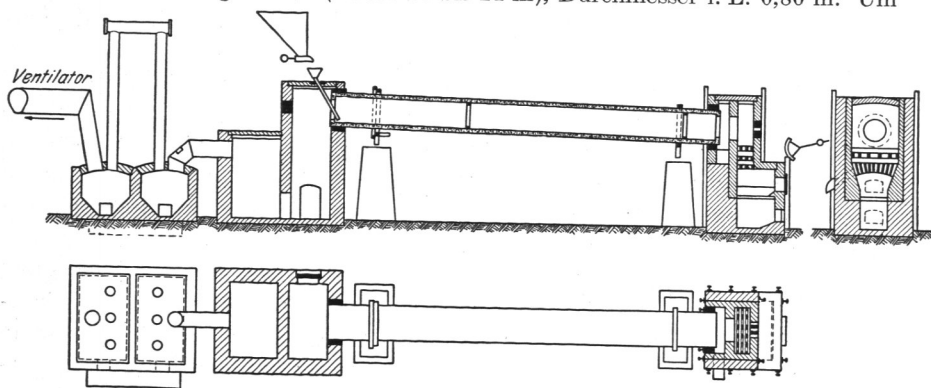


Fig. 83. Drehtrommelofen für nichtverflüchtigende Röstung (Krupanj, Serbien.)
Nach Lissner u. Eichelter.
(Aus Ullmann, Enzyklopädie d. Techn. Chemie, 2. Aufl., Bd. I.)

eine zu rasche Fortbewegung des Gutes zu verhindern, war kurz vor der Feuerung ein Stauring eingebaut.

Das Erz wurde auf die Korngröße groben Grießes zerkleinert unter möglicher Vermeidung der Erzeugung von Unterkorn, da solches leicht zur Bildung von Ansätzen führt. Temperatur am Eintragsende 350° , gegen den Austrag hin (Feuerungsende) 500° . Durchsatz: 2,0 bis 2,5 t/24 Std. Menge des Flugstaubes ca. 10%. Er wurde zusammen mit dem vollkommen durchgerösteten Röstgut reduziert.

2. Die Reduktionsarbeit.

Außer dem auf eine der geschilderten Methoden erzeugten Röstgut und den Röstoxyden, die für den Verkauf als Handelsoxyd zu unrein sind, werden alle außerdem im Betrieb fallenden reichen oxydischen Produkte, in erster Linie also die Flugstäube und nicht absetzbaren Schlacken der eigenen Arbeit, der Reduktion unterworfen. Ferner oxydische Erze und z. B. das Sb-haltige Zwischenprodukt von der Bleiraffination nach Harris. Arsenreiche Materialien müssen vorher, wie oben S. 242 beschrieben, desarseniziert werden.

Da eine Raffination des erzeugten Rohmetalls kostspielig und nur in beschränktem Umfange möglich ist, führt man zur Gewinnung eines reinen Regulus den Reduktionsprozeß so aus, daß möglichst nur Antimon und die noch leichter reduzierbaren Metalle als solche gewonnen, die übrigen in die

Schlacke übergeführt werden. Zu diesem Zweck ist es notwendig, mit einer beschränkten Menge des Reduktionsmittels und bei niedriger Temperatur zu arbeiten; d. h. man sucht eine Schlacke mit möglichst niedrigem Schmelzpunkt zu erzeugen, die ein hohes Verschlackungsvermögen für die Verunreinigungen besitzt. Dies gelingt durch Zuschlag von alkalihaltigen Flußmitteln (Soda, Kochsalz); dadurch erreicht man gleichzeitig, wenigstens bei der Arbeit im Tiegel und im Flammofen, daß die mit dünnflüssiger Schlacke bedeckte Beschickung weitgehend vor Verdampfung bewahrt bleibt, da ja die Reduktion von Sb_2O_4 über das flüchtige Sb_2O_3 erfolgt; außerdem bindet das Alkali etwa noch an Antimon gebundenen S als Na_2S , NaCl bildet mit Schwermetallen flüchtige Chloride. Um Cu und Fe in einem Stein zu binden, schlägt man ferner Schwefelungsmittel zu, Crudum und vor allem Glaubersalz, das bei der Reduktion Na_2S ergibt.

Bei dieser Arbeitsweise ist es zwar möglich, ein verhältnismäßig reines Rohantimon zu gewinnen, indessen nimmt die Schlacke, vor allem infolge der ungenügenden Menge des Reduktionsmittels, recht erhebliche Mengen an Sb auf, so daß ihre Trennung von dem im spezifischen Gewicht nur wenig verschiedenen Stein nicht möglich ist. Außerdem wird der alkalihaltige Stein weitgehend von der Schlacke gelöst.

Für eine solche Arbeit ist der Schachtofen mit seiner, auch bei Erzeugung dünnflüssiger Schlacke relativ hohen Temperatur und starken Reduktionswirkung weniger geeignet als der Tiegel oder Flammofen; das in ihm erzeugte Rohmetall ist daher stets unrein und muß einem Reinigungsprozeß unterworfen werden, während es bei aus reinen Ausgangsmaterialien im (Tiegel oder) Flammofen erzeugtem Metall häufig möglich ist, auf Raffination ganz zu verzichten. Außerdem verlangt er stückiges Material, Oxyde müssen vorher brikettiert werden. Es wird deshalb zweckmäßig in der Weise gearbeitet, daß man alle reichen und feinkörnigen Produkte, also in erster Linie die Oxyde und das Röstgut von reichen Erzen, im (Tiegel oder) Flammofen reduziert und die dabei fallenden Schlacken zusammen mit anderem armen Material, in erster Linie oxydischen Erzen, ferner sehr unreine Ausgangsmaterialien und Zwischenprodukte im Schachtofen auf ein unreines Rohantimon und absetzbare Schlacke verarbeitet. Es gelingt so gleichzeitig, die Raffinationsarbeit auf eine verhältnismäßig geringe Menge an Metall zu beschränken bzw., soweit auch das im (Tiegel oder) Flammofen gewonnene Antimon raffiniert werden muß, sehr zu vereinfachen und zu verbilligen. Der Reduktionsprozeß wird also für die reichen Ausgangsprodukte gewissermaßen, ähnlich wie bei der Zinnarbeit, in 2 Abschnitten ausgeführt und zerfällt in einer im (Tiegel oder) Flammofen ausgeführten, die Hauptmenge des Metalles in reiner Form liefernden Teil, den man als Vorreduktion bezeichnen könnte, und in die, stets ein unreines Antimon ergebende Arbeit im Schachtofen, die man, soweit nicht in der Hauptsache rohe Oxyderze verschmolzen werden, entsprechend dem analogen Zinngewinnungsverfahren, Schlackenarbeit nennen kann.

Bei allen Reduktionsprozessen ist trotz aller Vorsichtsmaßregeln die Verdampfung von Antimon recht bedeutend, und die verwendeten Öfen müssen

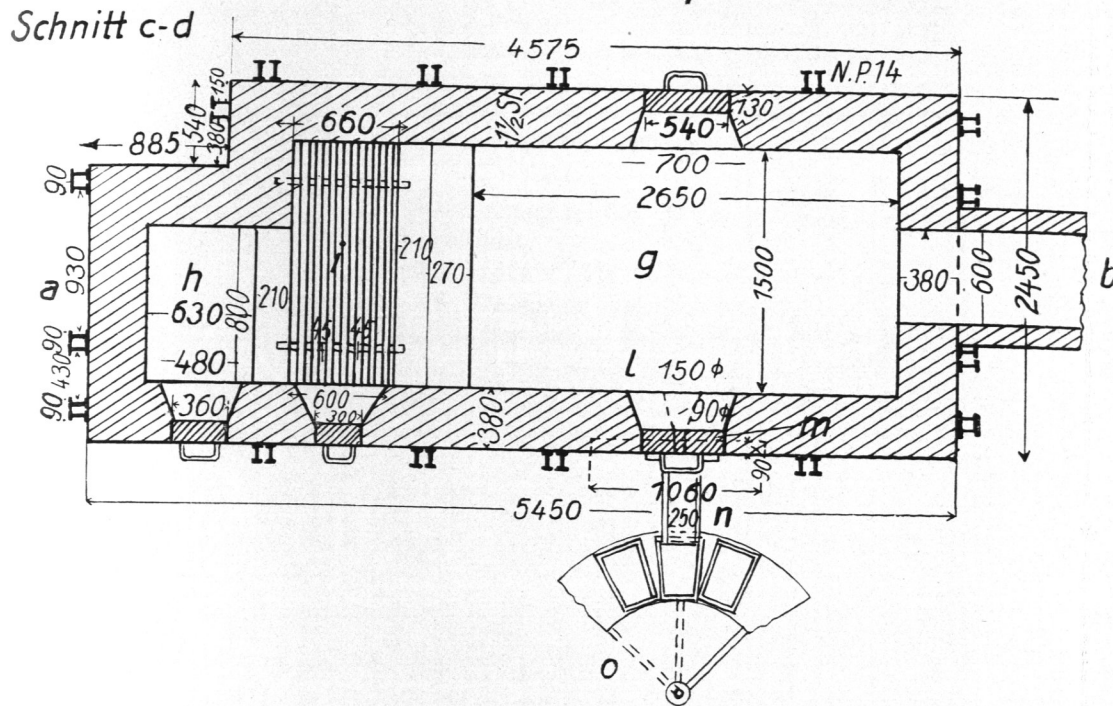
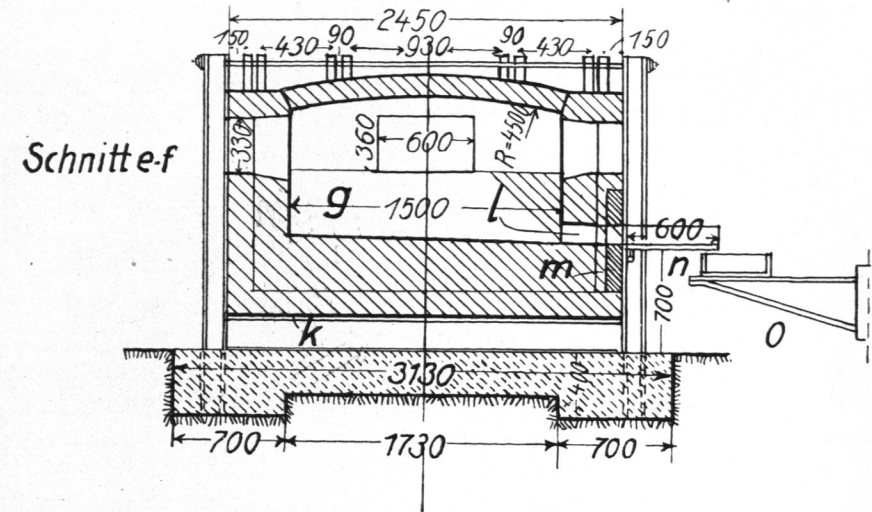
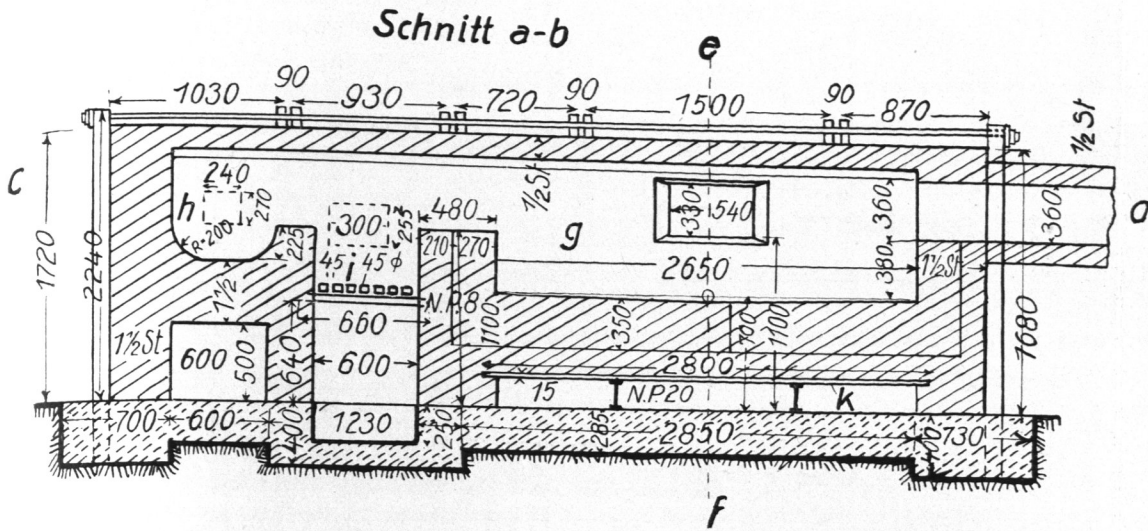


Fig. 84. Reduktionsofen für Antimonoxyd.
g Reduktionsherd; *h* Herd zum Einschmelzen der Sternschlacke;
i Feuerung; *k* eiserne Grundplatte; *l* Stichöffnung, durch die
 Gußeisenplatte *m* gesichert; *n* Auslaufrinne; *o* Gießtisch.
 Maße in mm.

daher mit gutarbeitenden Niederschlagseinrichtungen für den Flugstaub versehen sein. Die hierbei gewonnenen Oxyde sind stets unrein und werden wohl am zweckmäßigsten brikkettiert und im Schachtofen verschmolzen.

Für die „Vorreduktion“ kommt, wie bereits erwähnt, der Tiegel oder der Flammofen in Betracht.

α) Die Arbeit im Tiegel

kann nur in kleinem Umfange ausgeführt werden; sie ist in jeder Beziehung kostspielig, da sie infolge der indirekten Heizung des Gutes hohen Brennstoffaufwand bedingt, außerdem erfordert sie viel Handarbeit, also hohe Lohnkosten, und der Verbrauch an den teuren Tiegeln ist groß. Man sucht daher diese Arbeit nach Möglichkeit zu vermeiden und wendet sie nur dort an, wo kleine Mengen sehr reichen Materials verarbeitet werden müssen, dessen hoher Wert die Belastung durch die Betriebskosten verträgt. Der einzige Vorteil besteht in den geringen Verdampfungsverlusten, da man mit gleichmäßig niedriger Temperatur, ohne örtliche Überhitzungen, mit kleiner Oberfläche und geschlossenem Deckel arbeiten kann.

Die Schamottetiegel werden beispielsweise mit einem Gemisch von 12 kg Oxyd, 10 bis 15 % Holzkohle oder Anthrazit, 7 bis 15 % Kochsalz oder kalz. Soda, evtl. auch Glaubersalz beschickt und zu 4 bis 12 in einen durch eine seitlich angebaute Feuerung geheizten flachen Ofenraum eingesetzt. Schmelzdauer 5 bis 6 Std., Kohleverbrauch 70 bis 80 % des Oxydes. Nach Beendigung der Arbeit nimmt man die Tiegel durch eine verschließbare Öffnung im Gewölbe heraus und gießt nach Abnehmen des Deckels den Regulus in eine mit Talg oder aufgeschlämtem Ton ausgeschmierte gut angewärmte gußeiserne Form.

β) Die Arbeit im Flammofen.

Sie wird prinzipiell auf die Verarbeitung reicher Oxyde und Röstprodukte von relativ großer Reinheit angewendet.

Der Reduktionsofen („Regulusofen“, Fig. 84, Tafel VIII) besitzt einen elliptischen oder rechteckigen, zur Erzeugung einer kleinen Oberfläche stark vertieften Herd mit angebauter Rostfeuerung. Auf deren anderer Seite befindet sich häufig noch ein kleinerer, nur durch die strahlende Wärme geheizter Herd zum Einschmelzen der Sternschlacke (s. unten), der dann Verwendung findet, wenn der erzeugte Regulus so rein ist, daß man von einer Raffination absehen kann.

Abmessungen eines Ofens für 440 kg Gesamteinsatz (nach Liddell):

Länge: 2,44 m; größte Breite: 1,60 m; Breite der Feuerbrücke: 1,00 m; Höhe der Feuerbrücke über Sohle: 0,40 m; Höhe des Gewölbes über Feuerbrücke: 0,30 m.

Der Herd besitzt zweckmäßig eine gußeiserne, zur Abkühlung etwa durchgesickerter Massen hohl gelagerte Grundplatte; auf diese wird zunächst eine Zwischenschicht aus Schamotte aufgebracht, auf welche dann das eigentliche Herdmauerwerk kommt; als Material hierfür verwendet man wegen der gegenüber SiO_2 und starken Basen korrodierenden Eigenschaft der Schlacke am besten einen hoch tonerdehaltigen Stein, also aus bester Schamotte (auch die aus fast reiner Tonerde bestehenden „Dynamidonsteine“ haben sich nach Erfahrung des Verfassers vorzüglich bewährt). Da met. Antimon im geschmolzenen Zustand äußerst dünnflüssig

ist, sucht man die Anzahl der Fugen dadurch nach Möglichkeit zu verringern, daß man sehr große Formsteine verwendet. Die Sohle ist nach der am tiefsten Punkt befindlichen Stichöffnung zu schwach geneigt.

Besondere Sorgfalt ist der die Stichöffnung aufnehmenden „Brust“ zuzuwenden, um hier einen Durchmarsch unter allen Umständen zu vermeiden. Zweckmäßig wird sie, um Ausfressungen zu verhüten, durch eine außen leicht auswechselbar angebrachte, starke Gußeisenplatte geschützt. Vor Einbringen der Beschickung wird die nach außen auf 90 bis 100 mm konisch verengerte Stichöffnung sehr sorgfältig mit einem Gemisch von Ton und Schamotte ausgestampft und in die noch weiche Masse eine scharf zugespitzte, $\frac{1}{2}$ '' starke „Nadel“ bis ins Innere hineingestoßen, jedoch so, daß sie innen nicht vorragt bzw. in der Hitze umbiegt; beim vorsichtigen Lockern gibt sie eine kleine Öffnung frei, durch welche der flüssige Regulus in genau kontrollierbarer Menge ausfließen kann.

Einsatz je nach Größe des Ofens 180 bis 2000 kg insgesamt. Die erforderlichenfalls fein gemahlene Beschickung wird vorher mit der Reduktionskohle und der Hauptmenge der Zuschläge innig gemischt, der Rest der Zuschläge nach Eintrag oben darüber geworfen, damit sich sofort eine vor Verdampfung schützende Schlackendecke bildet; oder man tränkt die Oxyde portionsweise in ein vorher eingeschmolzenes Bad aus Retourschlacke und den Zuschlägen ein. Der Eintrag erfolgt, zur Vermeidung von Verstäubungsverlusten bei geschlossenem Schieber, besser durch eine seitliche Arbeitstür als durch das Gewölbe.

Als Reduktionskohle verwendet man Holzkohle (12% des Sb_2O_3 -Inhaltes, 13% des Sb_2O_4 -Inhaltes der Beschickung) oder reine Anthrazitkohle (12 bis 14%); beide werden vorher auf höchstens Linsengröße gemahlen.

Zuschläge: Außer grob zerkleinerter Retourschlacke gibt man kalz. gemahlene Soda (6,5 bis 8% für Oxyd, 10 bis 15% für Röstgut je nach der Menge der Gangart) oder Kochsalz oder ein Gemenge beider, außerdem je nach der Art und Menge der Verunreinigungen, die in einem Stein angesammelt werden sollen, Glaubersalz in schwankender Menge.

Heizung bei Verarbeitung der leicht reduzierbaren und wenig leichtschmelzige Schlacke ergebenden Oxyde mit Koks, bei schwer schmelzbarem Röstgut mit Steinkohle; in diesem Falle verwendet man zweckmäßig Unterwindfeuerung und wärmt die Sekundärluft in Kanälen der Seitenwände der Feuerung vor. Brennstoffverbrauch: 25 bis 35% des Einsatzes ohne Zuschläge.

Chargendauer: je nach Schmelzbarkeit der Beschickung 6 bis 12 Std.

Nach dem Einsetzen der Beschickung wird mit reduzierender Flamme und geschlossenem Arbeitstüren möglichst rasch eingeschmolzen. Ein Rühren im Bad mit eisernem Gezähe ist zu vermeiden, da Antimon begierig Eisen aufnimmt und der Regulus dadurch verunreinigt wird. Einschmelzen beendet, wenn die Entwicklung von Gasblasen aufgehört hat, CO-Flämmchen nicht mehr auftreten. Man läßt nun durch vorsichtiges Drehen und Lockern (ohne Anwendung von Gewalt) der den Stich verschließenden Nadel den Regulus in dünnem Strahl ausfließen; dabei bleibt die Nadel im Stich, damit man diesen bei Bedarf sofort wieder verschließen kann und den Metallstrahl stets in der Gewalt hat.

Das Gießen des Regulus erfolgt entweder mittels mit Ton ausgekleideter eiserner Löffel oder, besser, direkt in die auf einem drehbaren Gießtisch angeord-

neten gußeisernen Formen. Näheres darüber sowie über die Verwendung von Sternschlacke und deren Zusammensetzung s. unten S. 256.

Ist der Regulus ausgelaufen, wird der Tonpfropfen des Stiches herausgemeißelt und man läßt nun die Schlacke in eine davor geschobene gußeiserne Pfanne fließen. Nach dem Erstarren hebt man sie an einem vorher hineingesteckten S-Haken heraus und schöpft etwa noch darunter angesammelten Regulus aus. Ist die Schlacke schlecht geschmolzen, so ist dies ein Zeichen für zu hohen Zusatz an Reduktionskohle; man hilft sich dann zweckmäßig mit Nachsetzen von etwas alter Sternschlacke.

Die Schmelzprodukte.

Der Regulus ist, wenn aus reinen Oxyden hergestellt, so rein, daß er sofort ein verkaufsfähiges Produkt liefert. Er wird dann zur Erzeugung des „Sternes“, wie unten S. 256 geschildert, mit wenig Sternschlacke vergossen und weiter behandelt. Dies ist natürlich nicht notwendig, wenn er noch einem Raffinationsprozeß unterworfen werden muß. Über die Raffinationsmethoden s. S. 254ff.

Die Schlacke enthält 5 bis 20% Sb. Ihre untere Partie ist meist, vor allem wenn sie nicht genügend dünnflüssig war, mit suspendierten Reguluskügelchen durchsetzt, sie wird dann in kleinen Portionen der nächsten Arbeit wieder zugesetzt; man kann sie auch mahlen und für sich mit Soda und Reduktionskohle repetieren. Es gelingt so, den Sb-Gehalt bis auf 5% herabzudrücken. Die kein Metall als solches enthaltende Schlacke wandert in die Schachtofenarbeit.

Ob man, wie es an manchen Orten geschieht, eine Schlacke mit 5% Sb absetzt oder (falls eine Bleihütte in der Nähe ist) in die Hartbleiarbeit gibt oder in die Reduktionsarbeit im Schachtofen, hängt natürlich von örtlichen und Marktverhältnissen ab und ist reine Rechnungssache.

Das direkte Antimonausbringen beträgt bei guter und sorgfältiger Arbeit aus Oxyd ca. 85%, aus Röstgut ca. 75% (von der Menge der Gangart abhängig), kann aber bei unsachgemäßer Behandlung weit darunter sinken.

Für die Reduktion von Natriumantimoniat vom Harris-Prozeß ist ein besonderes Verfahren ausgearbeitet worden (s. R. Winter in E. Mg. J. 125, 1928, S. 893/7). Man verwendet eine Art Seigerofen von besonderer Bauart. Das mit Feinkohle und wenig Schwefel gemischte Material wird kontinuierlich in dünner Schicht auf die geneigte Herdsohle eingetragen, während das reduzierte Metall nach dem Stichloch zu abläuft. Die Temperatur von 750° wird nur gegen Ende gesteigert, um die Sodaschlacke zu schmelzen und abstechen zu können; sie ist sehr dünnflüssig und enthält noch 1% Sb. Zur Gewinnung ihres Sodainhaltes kann sie gelaugt werden.

Der erzeugte Regulus wird noch gesternt und enthält dann bis 99,99% Sb (Analysenbeispiel: 99,964% Sb, kein As, 0,015% Sn, 0,014% Pb, 0,006% Fe); met, Na konnte noch nie festgestellt werden.

γ) Die Schachtofenarbeit.

Um es kurz zu wiederholen: der Schachtofen liefert stets ein unreines Rohantimon, das noch raffiniert werden muß; man beschickt ihn prinzipiell mit stückigem Material und wegen seines billigen Betriebes und der Möglichkeit,

arme Schlacken zu erzeugen, mit armen Produkten. Er ist also der gegebene Apparat zur Verarbeitung der Schlacken vom Regulusofen, für den er eine wesentliche und wichtige Ergänzung bildet, ferner von armem Röstgut und von armen oxydischen Erzen, die vor allem in Californien und Mexiko in größerer Menge auf diese Weise verarbeitet werden. Will man feines Gut, z. B. unreine Oxyde, in ihm verschmelzen, so muß es vorher brikettiert werden.

Der Schachtofen ist im allgemeinen klein, da es sich meist nicht um die Bewältigung großer Quantitäten handelt. Abgesehen von der größeren Höhe (zum Auffangen verdampften Antimons durch die Beschickung) von 6 bis über 8 m ähnelt er in jeder Beziehung einem kleinen Bleischachtofen (s. S. 144). Querschnitt rund oder rechteckig, in der Düsenenebene 0,785 qm (entspr. 1,0 m Durchmesser) bis 1,35 qm (1,50 × 0,9 m). Der Schacht ist nach oben zu häufig schwach erweitert.

Spur- oder Tiegelofenzustellung. Tiegel mit einem Gemisch von Ton und Schamotte oder dgl. ausgestampft.

Durchsatz je nach Art der Beschickung (Erz oder Schlacke) verschieden, schwankt zwischen mindestens 19 t (kleiner runder Ofen) und höchstens 50 t (großer rechteckiger Ofen) entsprechend 24 bis 42 t je Quadratmeter Formebene.

Windpressung: 18 bis 100 cm W.-S.

Die aus den verschiedensten Zwischenprodukten der eigenen Arbeit und Rohmaterialien bestehende Beschickung wird so gattiert, daß der Sb-Gehalt 30 bis 50% beträgt. Als Zuschläge dienen außer eigener reicher Schlacke Kalkstein oder saure Röstrückstände, je nach der Zusammensetzung der schlackenbildenden Bestandteile; Alkali ist in den zugesetzten Schlacken vom Regulusofen bereits in genügender Menge vorhanden. Kokssatz: 18 bis 22%.

Die Produkte.

Das Rohantimon enthält je nach dem Reinheitsgrad des Vorlaufs 90 bis 92% Sb, der Rest ist Fe, S, As, Pb usw. Ein Metall mit weniger als 90% Sb wird in den Ofen zurückgegeben. Wird periodisch in konische Gußeisentöpfe oder einen Vorherd zugleich mit der Schlacke abgestochen, so daß diese das Metall ständig bedeckt und eine Oxydation und Verdampfung vor dem Erkalten verhindert.

Die Schlacke soll höchstens 2,5% Sb enthalten, meist ist ihr Gehalt niedriger (1%, bis herab zu 0,25%), vor allem wenn sie sauer ist. Sie wird abgesetzt und kann auch, falls ihr Gehalt an Alkalisalzen hoch genug ist, an Glasfabriken abgestoßen werden.

Das Ausbringen an Sb schwankt zwischen 95 und 98%.

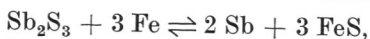
Nach Liddell werden auf der Hütte von Cookson zu Wadley, Mexiko, oxydische Erze mit 25 bis 40% Sb (davon 10 bis 20% als Sulfid) roh in Schachtofen von 8,54 m Höhe, 1,52 × 0,92 m Formebene mit Kalkstein und Eisenerz als Zuschläge verschmolzen. Windpressung: 67 bis 100 cm WS.

Schlacke und Rohmetall fließen in einen Vorherd, wo die Trennung erfolgt. Die mit Oxyden beladenen Gichtgase werden in Sackfiltern gereinigt, die Oxyde

wandern brikkettiert in den Schachtofen zurück. Die sehr saure Schlacke wird mit ca. 1% Sb abgesetzt. Das Rohantimon enthält 5 bis 7% Fe, 1 bis 2% S, andere Verunreinigungen sind infolge der Reinheit der Erze nicht vorhanden; Weiterverarbeitung durch „doubling“ (s. S. 255) und nach einem anschließenden Spezialverfahren der Fa. Cookson & Co. auf einen Sternregulus mit 99,6% Sb.

b) Die Niederschlagsarbeit (engl. precipitation method).

Das Verfahren beruht auf der umkehrbaren Reaktion



welche nur bei sehr hohen, wegen der Verflüchtigung von Sb und Sb_2S_3 nicht in Betracht kommenden Temperaturen vollständig von links nach rechts verläuft. Es bleibt also stets etwas unverändertes Sb_2S_3 in dem erzeugten Stein zurück, der außerdem die Fähigkeit besitzt, met. Fe zu lösen und so der Wirkung zu entziehen. Will man weitgehende Trennung von Sb und S bei mäßiger Temperatur erreichen, so muß man also mit einem erheblichen Eisenüberschuß arbeiten. Andererseits hat ein solcher auch die Abscheidung anderer Metalle, so vor allem von Pb und As, zur Folge, welche das Rohantimon verunreinigen.

An Stelle von Fe könnte natürlich auch ein anderes Metall mit größerer Affinität zu S verwendet werden, also z. B. Cu oder Al; indessen sind diese Metalle teurer als Fe, das als Schrott in großen Mengen fast überall zur Verfügung steht. Eine Reduktion von Fe während des Prozesses selbst, wie z. B. bei der Niederschlagsarbeit des Bleies (s. S. 115), ist hier wegen der hohen dazu erforderlichen Temperatur nicht zweckmäßig. Von den verschiedenen Eisensorten hat sich Schmiedeeisen als wirksamer als Gußeisen herausgestellt.

Das Verfahren kommt nur für sehr reiche, Au-, Pb- und As-freie Erze mit mindestens 50 bis 55% Sb sowie für Crudum in Betracht. Es wird auch heute noch in England, der Tschechoslowakei, Ungarn, Japan und Mexiko ausgeführt; während des Krieges stellten die Zinnwerke Wilhelmsburg nach diesem Verfahren im Flammofen Regulus aus Crudum her. Sein Hauptnachteil ist die Erzeugung eines Sb-haltigen Steines, wodurch die Ersparnis an Röstkosten wohl ausgeglichen werden dürfte.

Um eine Herabsetzung des spezifischen Gewichtes und des Schmelzpunktes des Steines und damit dessen bessere Trennung vom Regulus zu erreichen, gibt man Glaubersalz und Kohle zu; das daraus entstehende Na_2S bildet mit FeS einen leichten, dünnflüssigen Stein (Schmelzpunkt des Eutektikums mit 50% Na_2S 661°; s. auch S. 535); allerdings wird infolge der Zersetzung von Na_2SO_4 durch Fe dessen Verbrauch erhöht. In England soll man denselben Effekt durch Zusatz von Kochsalz erzielen, doch dient es wohl eher zur Verschlackung der Gangart (SiO_2).

Ausführung in Tiegel- oder Flammöfen. Die Arbeit in Tiegeln ist zwar bedeutend teurer als die im Flammofen (s. oben S. 247), indessen sind die Verluste geringer und der Wert des verarbeiteten reichen Materials ist sehr hoch. Sie kommt in erster Linie für kleine Betriebe in Betracht, während man bei Verarbeitung größerer Mengen einen mit guter Flugstaubkondensation versehenen Flammofen bevorzugt.

1. Die Arbeit im Tiegel

(auch englische Niederschlagsarbeit genannt, in England zum Unterschied von der anschließenden Raffination, dem „doubling“, als „singling“ bezeichnet; das erzeugte Rohantimon heißt dann „singles“).

Die verwendeten Tiegel bestehen aus Schamotte und 15 bis 20% Graphit. Fassungsvermögen 40 bis 42 kg Crudum oder entsprechend weniger Erz. Von ihnen werden z. B. 42 Stück in 2 Reihen in einen Flammofen (Fig. 85) von 16,5 m Länge, 2,24 m Breite eingesetzt. Über jedem Tiegel befindet sich im Gewölbe eine verschließbare Einsatzöffnung von 35,5 cm Durchmesser. An beiden Enden des Ofens liegen die Feuerungen, die Heizgase ziehen in der Mitte ab. Das auf Haselnußgröße zerkleinerte Erz wird mit einem Teil des Eisens (in Form von Bohrspänen) und den Zuschlägen, und mit Zwischenprodukten (Schlacken, Krätzen) der eigenen und der Raffinierarbeit gemischt

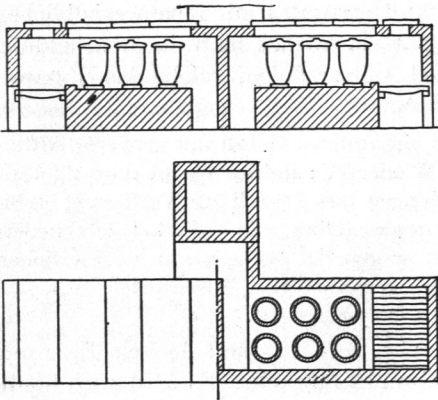


Fig. 85. Tiegelofen für die Niederschlagsarbeit. — Nach Wang, Antimony. (Aus Ullmann, Enzyklopädie d. Techn. Chemie, 2. Aufl., Bd. I.)

Antimonverlust (einschließlich die 15% (Erz) bzw. 8 bis 10% (Crudum).

Produkte: Rohantimon („singles“) mit ca. 91,6% Sb, 7,3% Fe, 0,8% S, 0,3% Unlösliches; wird in demselben Ofen raffiniert („doubling“) — s. unten. Stein mit 2 bis 5% Sb und Schlacke mit 2 bis 4% Sb; wird, wenn reich, wieder zugesetzt, sonst abgestoßen.

2. Die Arbeit im Flammofen.

Um die Verdampfungsverluste nach Möglichkeit herabzusetzen, wird die Beschickung in ein Bad eingetränkt, welches aus mit Fe gesättigtem Stein besteht. Nach Abstechen des Rohantimons läßt man so viel Schlacke und Stein ablaufen, daß das frühere Niveau wieder erreicht wird. Während des Einsetzens sind die Schieber, um Verstäubungsverluste zu vermeiden, stark zu drosseln.

eingetragen, der Rest des Eisens (meist entzinnte Weißblechabfälle) portionsweise nachgesetzt. Seine Menge beträgt 40 bis 44% des Sb_2S_3 .

Beschickungsbeispiel: 18 bis 21 kg Erz mit 50 bis 55% Sb, 4 bis 5 kg reiche Schlacke und Gekrätze, 2 kg Kochsalz (oder 5 bis 10 kg Glaubersalz + 2 bis 3 kg Kohle), 7 bis 8 kg Eisen.

Schmelzdauer (einschließlich Füllen und Entleeren) durchschnittlich 3 Std. Kohleverbrauch in 24 Std. ca. 3 t entsprechend rd. 45% des Erzes.

Belegschaft: 35 Mann je Schicht (!). Auf 1 t ausgebrachten Regulus rechnet man 11 Tiegel (!).

anschließende Raffination): 12 bis

Um ein besonders reines Metall zu erzielen, kann man sich die im Vergleich zu den meisten Verunreinigungen geringe Affinität des Sb zu S zunutze machen und zunächst mit einer für vollständige Bindung des S ungenügenden Eisenmenge arbeiten; es scheidet sich hierbei ein sehr reines Antimon ab, das man gesondert absticht und meistens nicht mehr raffinieren muß. Darauf folgt Einsatz des Eisenrestes unter Erzeugung eines entsprechend unreinen Produktes, das in die Raffinationsarbeit wandert.

Die Einzelheiten des Betriebes sind in jedem Werk verschieden. Als Beispiel sei die Arbeitsweise der Zinnwerke Wilhelmsburg kurz dargestellt (s. M. u. E. 22, 1925, S. 556 — Boerner).

Ausgangsmaterial: Crudum mit 70 % Sb, 0,1 % As (chinesische Ware).

Als Öfen dienten vorhandene Zinnflamöfen mit Generatorgasfeuerung, deren Schamotteherd 25 cm stark mit Gestübbe ausgestampft wurde. Abmessungen: 300 × 500 cm. Einsatz: 1500 bis 3000 kg Crudum.

Die Arbeit zerfiel in ein Rohschmelzen und eine Schlackenarbeit. Zunächst wurde unter Zusatz von über 10 % Soda, etwas mehr als der theoretischen Eisenmenge, eigener reicher Schlacke und (zur Verhinderung der Oxydation) etwas Holzkohle oder Anthrazit eingeschmolzen. Der Sodazusatz diente zur Herabsetzung des Schmelzpunktes des FeS und zur Erzielung einer leichteren, sich gut absondernden Schlacke.

Chargendauer durchschnittlich 13,8 Std. Kohleverbrauch 52,5 % des Crudum.

Das erzeugte Rohantimon enthielt stets Fe, und zwar um so weniger, je ärmer daran die Schlacke war. Es gelang zwar, den Fe-Gehalt direkt anschließend an das Schmelzen durch Zusatz von Crudum von 10 auf 3,5 % herabzudrücken, indessen ist ein zu starker Zusatz, der sich kaum immer vermeiden läßt, schädlich, und es wurde daher ein anderes Raffinationsverfahren ausgearbeitet (s. unten).

Von dem Sb-Vorlaufen wurden 86 bis 88 % als Rohantimon, 8 bis 10 % als Schlacke ausgebracht.

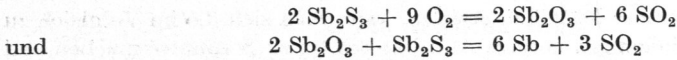
Die Schlacken mit 6,5 bis 7,6 % Sb wurden für sich mit Reduktionskohle und Flußspat in denselben Öfen verschmolzen unter Erzeugung eines sehr eisenreichen Metalles, das bei der Roharbeit als Eisenzuschlag zugesetzt wurde, und einer absetzbaren Schlacke mit 0,6 bis 2,4 % Sb.

Antimonverlust beim Rohschmelzen: 4 bis 6 %, in den absetzbaren Schlacken im Durchschnitt 2,8 % des Vorlaufs.

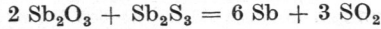
e) Die direkte Schachtofenarbeit.

Wie aus dem Beispiel der Hütte zu Wadley (s. S. 250) hervorgeht, gelingt es, im Schachtofen auch Antimonglanz direkt auf met. Antimon zu verarbeiten, und es soll nach Liddell in Mexiko, den Vereinigten Staaten und England bereits Hütten geben, welche arme Schwefelerze so ohne Abröstung mit gutem Erfolg auf Regulus verschmelzen.

Da die Wirkung von met. Fe dabei keine Rolle spielt, Niederschlagsarbeit also nicht in Betracht kommt, so ist noch nicht ganz klar, welche Reaktionen zur Abscheidung des Metalles führen. Vermutlich ist die Einwirkung von C auf Sb_2S_3 dafür verantwortlich zu machen, doch wird von anderer Seite die Möglichkeit einer Röstreaktionsarbeit angeführt; demnach würden in unmittelbarer Aufeinanderfolge die Reaktionen



und



stattfinden, was natürlich nur in neutraler oder oxydierender, jedenfalls nicht in reduzierender Atmosphäre und dann denkbar ist, wenn die Möglichkeit einer Reaktion zwischen Sb_2S_3 und Sb_2O_3 nachgewiesen ist.

Die Arbeit wird in kleinen Schachtöfen von mindestens 4,50 m Höhe und mit Spurofenzustellung ausgeführt; die Trennung von Schlacke und Regulus erfolgt in besonders geheizten Vorherden. Die Erze werden mit Zuschlägen und Retourschlacken so gattiert, daß die Beschickung nicht mehr als 10% Sb enthält. Kokssatz unter 10%. Windpressung gering.

Eisenzuschlag hat nur den Erfolg einer Speisebildung. Der Tiegel setzt sich dann rasch voll, so daß es nicht möglich ist, ihn offen zu halten.

II. Die Raffination von Rohantimon.

Die wichtigsten Verunreinigungen des Rohantimons sind: S, As, Fe, Cu und (seltener) Pb. Da die meisten dieser Elemente eine geringere Affinität zu Sauerstoff haben als Sb, so ist mit dem sonst gebräuchlichsten Verfahren der selektiven Oxydation hier nichts zu erreichen und man muß daher zu anderen Mitteln greifen. So erfolgt die Entfernung von Arsen durch Schmelzen mit Soda und Pottasche in oxydierender Atmosphäre unter Bildung eines Alkaliarseniats, das abgezogen werden kann.

Eisen und Kupfer werden an Schwefel gebunden und als Stein zusammen mit der Schlacke entfernt. Als Schwefelungsmittel dient Crudum, mit dessen Zusatz man jedoch sehr vorsichtig sein muß, um nicht wieder durch Schwefel zu verunreinigen; man arbeitet daher zweckmäßig in 2 Abschnitten, indem man zunächst die Hauptmenge dieser Verunreinigungen durch einen ungenügenden Zusatz von Crudum entfernt und dann den Rest nach dessen Ermittlung durch eine genau berechnete Menge. Auch Glaubersalz und Kohle bzw. das daraus erzeugte Na_2S wird verwendet, doch muß wegen der unvollständigen Umsetzung ein Überschuß davon angewendet werden.

Die Entfernung von Fe wird noch, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, dadurch unterstützt, daß die Sb-reiche Verbindung FeSb_2 mit Sb ein Eutektikum mit 98,5% Sb, Schmelzp. 628° , bildet, die beim Abkühlen allein flüssig bleibt, während eine eisenreichere Legierung sich an der Oberfläche in festem Zustand abscheidet.

Schwefel kann durch Soda oder Sternschlacke (s. unten) entfernt werden. Eine Entfernung von Blei ist auf trockenem Wege nicht möglich, da seine Oxyde und Sulfide durch Sb zerlegt werden und auch ein Seigerverfahren nicht zum Ziele führt (Bildung eines Sb-reichen Eutektikums). Pb-haltiger Regulus wird daher am besten auf Pb-Sb-Legierungen verarbeitet, wenn man nicht überhaupt vorzieht, bleireiche Antimonerze zusammen mit Bleierzen direkt auf Hartblei (s. S. 146) zu verschmelzen.

Zur Herabsetzung des Schmelzpunktes und des spezifischen Gewichtes der erzeugten, die Verunreinigungen aufnehmenden Produkte wird häufig noch Kochsalz zugesetzt. Die gewonnenen Gemische von Stein und Schlacke sind stets reich und werden zusammen mit den oxydhaltigen Krätzen bei

der Reduktions- bzw. Niederschlagsarbeit wieder zugeschlagen, um ihren Antimongehalt zu gewinnen.

Die Ausführung der Arbeit erfolgt ebenfalls wieder in Tiegeln oder Flammöfen, wobei das bereits früher (S. 246/7) über die Vor- und Nachteile beider Verfahren Gesagte gilt.

a) Die Arbeit im Tiegel.

Als Beispiel diene das englische Verfahren („doubling“); es wird im Anschluß an die englische Niederschlagsarbeit („singling“) in denselben Öfen ausgeführt, und zwar in den den Feuerungen zunächst stehenden Tiegeln. Das in kleine Stücke zerbrochene Rohantimon schmilzt man mit 7 bis 10% seines Gewichtes an Crudum und 5% Kochsalz ein und rührt nach dem Einschmelzen rasch mit einem Eisenstab um; darauf werden Schlacke und Stein mit einem Eisenlöffel abgeschöpft, der Regulus in Formen gegossen. Schmelzdauer: $1\frac{1}{2}$ Std.

Der erzeugte Regulus enthält 99,0 bis 99,5% Sb, 0,18% Fe, 0,16% S (das auf dieselbe Weise erzeugte japanische „Star Bowl metal“ der Saijo-Hütte enthält 97 bis 98% Sb, 1,5% Fe, 0,7 bis 0,8% S).

Eine weitergehende Raffination („frenching“) kann, falls erwünscht, durch Umschmelzen mit Sternschlacke (s. weiter unten) erzielt werden.

b) Die Arbeit im Flammofen.

Die Öfen sind meist etwas kleiner als die zum Reduzieren verwendeten und im übrigen diesen ziemlich gleich. Auch der Herd kann aus demselben Material hergestellt sein, oder er besteht aus einem mit feuerfestem Ton ausgestampften Blechkasten oder aus einem ausgehauenen Granitblock.

Einsatz: 600 bis 1550 kg Rohantimon; sie werden rasch eingeschmolzen, darauf die Zuschläge je nach Art und Menge der Verunreinigungen zugesetzt, also 3 bis 7% Soda (mit etwas Kohlenstaub vermischt) oder die dem (Fe + Cu-) Inhalt entsprechende Menge an Crudum. Zum Schluß nach Abziehen der ersten steifen Schlacke (ca. 3 Std.) wird noch ein Gemisch von Crudum, Oxyd, Pottasche und Soda (z. B. 2 Tle. Crudum, 1 Tl. Oxyd, 3 Tle. Pottasche oder Pottasche + Soda, zusammen 9% des Einsatzes) oder Sternschlacke eingetragen und $\frac{1}{4}$ Std. nach Einschmelzen mitsamt der Schlacke in Formen geschöpft.

Chargendauer: 6 bis 8 Std. Kohleverbrauch: 30 bis 35% des Einsatzes.

Beispiel: Zinnwerke Wilhelmsburg. Vorhandene Zinnflamöfen, mit 25 cm starkem Gestübbeherd ausgestampft; Herdabmessungen: $1,50 \times 2,50$ m. Durchsatz: 1536 kg in 6 bis 7 Std; Kohleverbrauch: 40% vom Gewicht des Regulus; Entfernung von Fe in 2 Etappen; 1. Zusatz: Crudum enthaltende Schlacke zusammen mit Soda, 2. Zusatz nach Abziehen der ersten Schlacke: Crudum in genau berechneter Menge. Nach Entfernen der zweiten Schlacke wurde Sternschlacke mit 32% Sb eingetragen, eingeschmolzen und von Hand geschöpft. Die Raffinierschlacken (mit 15% Sb) verarbeitete man für sich auf einen eisen-

armen (3,3 % Fe) Regulus, der in die Raffination zurückwanderte, und Schlacke mit 5 % Sb, die zusammen mit den Schlacken der Niederschlagsarbeit verhüttet wurde.

Antimonverlust: 6 bis 8 % des Einsatzes; unter Berücksichtigung der Niederschlagsarbeit betrug er insgesamt ca. 9 bis 10 %; davon entfielen auf Verdampfung und Verzettelung 6,5 bis 7 %, auf Verschlackung 2,5 bis 3 %.

Das „Sternen“ des Regulus (engl. starring).

Da das Auftreten farnkrautartiger Kristalle auf der Oberfläche des fertig raffinierten Regulus (der „Stern“) im Handel als Zeichen von Reinheit gilt (was durchaus nicht immer zutrifft), so ist es erforderlich, will man keine Absatzschwierigkeiten haben, das Metall unter Bedingungen zu gießen, unter denen der Stern sich bildet¹⁾. Hierzu ist erforderlich, daß der Regulus vollkommen erschütterungsfrei und sehr allmählich erstarrt, ferner, daß die Erstarrung in einem Medium erfolgt, in welchem die Oberfläche ungehindert kristallisieren kann und gleichzeitig vor Oxydation geschützt ist. Als am geeignetsten hierfür hat sich die sog. Sternschlacke (engl. couverture, antimony flux) erwiesen; es ist dies eine häufig Antimonoxysulfid enthaltende saure Alkaliantimoniatschlacke von der Zusammensetzung $n\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Alk}_2\text{O}$ und von sehr hohem spezifischen Gewicht, welche ohne eigentlichen Schmelzpunkt bei einer unterhalb des Schmelzpunktes des Sb liegenden Temperatur zu einem Glas erstarrt. Gibt man zugleich mit dem Regulus oder vorher etwas Sternschlacke in die Form, so erstarrt der Block rings von Schlacke umgeben und in dieser quasi frei schwebend.

Die Zusammensetzung der Sternschlacke ist meist Geheimnis des Werkes; sie wird z. B. aus 80 bis 100 Tln. Oxyd, 10 bis 20 Tln. kalz. Soda oder Pottasche zusammengeschmolzen; bei erstmaliger Herstellung werden noch 3 Tle. Crudum zugesetzt, um die Metalloberfläche von Fe und Cu vollkommen frei zu halten. Meist fügt man außerdem noch etwas Holzkohle zu, doch ist dies nicht notwendig. Von besonderer Wichtigkeit ist, daß kein unzersetztes Alkalikarbonat mit dem Regulus in Berührung kommt, da sonst häßliche Flecken entstehen. Man muß daher frisch hergestellte Sternschlacke vor der ersten Verwendung 2 bis 3 mal umschmelzen; später setzt man stets mindestens 100 % alter Schlacke der neuen Mischung zu. In dünner Schicht ausgegossen muß die Sternschlacke von weingelber Farbe und vollkommen klar durchsichtig sein.

Wie wir bereits oben gehört haben, gibt man gegen Ende der Raffination häufig etwas Sternschlacke zur Entfernung der letzten Fe-Mengen auf das Bad und schöpft dann in der Weise aus, daß stets etwas davon mit in die Formen gelangt. Oder man schmilzt sie in einem besonderen kleinen Herd des Flammofens (s. Fig. 84, Tafel VIII, S. 247) wenige Stunden vor dem Schöpfen ein und gibt davon direkt vor dem Eingießen des Regulus so viel in die Form, daß der Block nach dem Erstarren unten und an den Seiten ca. 2 mm, oben 5 bis 7 mm hoch davon bedeckt ist. Natürlich muß das Gießen sehr vorsichtig erfolgen und erfordert große Übung. Schlecht „gesternte“ Blöcke sind wieder umzuschmelzen.

¹⁾ Diese Forderung der Abnehmer hat eine absolut zwecklose Verteuerung des Regulus zur Folge.

Die Sternschlacke kann mehrere Male wieder verwendet werden bis sie so viele Verunreinigungen aufgenommen hat, daß man sie durch Zusatz der gleichen Menge neuer Mischung auffrischen muß. Ihr Verbrauch schwankt zwischen 7 und 8% des Regulus.

Als Formen verwendet man allgemein solche aus Gußeisen von quadratischem Grundriß; sie müssen von anhaftender Sternschlacke vollkommen sauber gehalten werden.

Der fertige Regulus wird zum Schluß durch Abpicken mit einem Handpickel sauber von anhaftender Sternschlacke befreit, die letzten Reste entfernt man mit einer Drahtbürste und warmem Wasser.

Analysenbeispiele von handelsfähigem Regulus.

	Englische Marken		Französische Marken		Japanisches „MC“ ⁽¹⁾	Beste chine- sische Marke „W. C. C.“ ⁽¹⁾
	Cooksons „C“ ⁽¹⁾ %	Halletts „H“ ⁽¹⁾ %	I. %	II. %		
Pb . .	0,102	0,718	0,19	0,07	0,424	Sp.
Sn . .	Sp.	0,012	n.b.	n.b.	0,012	0,030
As . .	0,092	0,210	0,265	Sp.	0,095	0,095
Bi . .	—	—	n.b.	n.b.	—	—
Cu . .	0,046	0,046	n.b.	n.b.	0,043	Sp.
Cd . .	—	—	n.b.	n.b.	—	—
Fe . .	0,004	0,007	0,19	0,07	0,007	0,009
Zn . .	0,034	0,023	n.b.	n.b.	0,023	Sp.
Ni + Co	0,028	—	n.b.	n.b.	—	—
S . .	0,086	0,128	0,069	0,075	0,201	0,018
Sb . .	99,608	98,856	99,45	99,59	99,195	99,848

„C“-Brand von Cookson ist Weltstandardmarke. Antimon wird gewöhnlich mit garantierter Reinheit gehandelt. Die besten Sorten (engl. brand) besitzen 99,6% Sb und mehr. Die Reinheit des chinesischen Antimons ist meist gering (99% Sb); eine Ausnahme macht die Qualität der Wah Chang Co. (W. C. C. Brand). Zur Herstellung von Akkumulatorenplatten wird heute ein Regulus mit besonders niedrigem As-Gehalt verlangt; man bietet daher neuerdings solchen mit 99,9% Sb, praktisch As-frei, an.

Schwefelgehalt des Regulus ist an glänzenden Punkten auf den Bruchflächen kenntlich (engl. flouring); andere Verunreinigungen verleihen bleiartiges Aussehen oder verhindern die gute Ausbildung des Sterns.

Die Verluste bei der Antimongewinnung.

Sie sind natürlich in erster Linie von der Wirksamkeit der Niederschlagsanlage für die Oxyde abhängig, ferner von dem Sb-Gehalt des Vorlaufens bzw. von der Menge der schließlich abgesetzten Schlacke und deren Metallgehalt. Ein Erz mit 30% Sb ergibt bei 2% Sb in den Rückständen ungefähr 4% direkten Verlust. Außer den weitgehend vermeidbaren Verdampfungs- und Verzettelungsverlusten kommt noch ein solcher von ca. 3% in den Raffi-

¹⁾ Nach Liddell, Handbook of non Ferrous Metallurgy.

nierschlacken hinzu, so daß man unter Berücksichtigung der Verarbeitung der Zwischenprodukte ohne Essenverluste mit einem Gesamtverlust von 8 bis 10% rechnen muß.

B. DIE HERSTELLUNG VON HANDELSOXYD.

Unter Handelsoxyd oder Antimonweiß versteht man reines Antimontrioxyd, das möglichst wenig durch Tetroxyd und andere Metallverbindungen verunreinigt ist. Es wird als Ersatz für das giftige und an der Luft grau werdende Bleiweiß verwendet, ohne allerdings dessen Deckkraft zu besitzen. Außerdem dient es zur Herstellung von Antimonpräparaten (z. B. Brechweinstein) usw.

Es entsteht bei der verflüchtigenden Röstung in den hierfür bereits oben (S. 238 ff.) beschriebenen Öfen bei Einhaltung gewisser Bedingungen, zu denen vor allem die Verhinderung einer nachträglichen Oxydation des erzeugten Trioxydes auf dem Wege zur Niederschlagungsanlage durch überschüssige Luft gehört, weshalb hier mit CO-Überschuß in den Abgasen des Röstofens gearbeitet werden muß¹⁾; noch vollständiger läßt sich dieses Ziel beim Arbeiten im Muffelofen erreichen. Die Menge und Qualität des so gewonnenen Handelsproduktes hängt natürlich weitgehend von dem Gehalt der Erze an flüchtigen Verunreinigungen, in erster Linie also an As und Pb, ab, während das die Farbe in noch stärkerem Maße als das gelbe PbO beeinträchtigende braune CdO verhältnismäßig selten auftritt. Jedenfalls ist das am Anfang und am Ende der Niederschlagungsanlage aufgefangene Produkt stets unrein und muß reduziert werden, doch ist seine Menge um so geringer, das Ausbringen an Handelsoxyd um so besser, je reiner die Erze sind. Um ferner eine Verunreinigung durch mitgerissene Kohle- oder Kokspartikeln zu vermeiden, soll als Brennstoff dienende Holzkohle vorher gewaschen, Koks abgeseibt werden. Durch einen Gehalt an Schwefelantimon oder Oxysulfid wird die Farbe des Produktes rötlich; eine solche läßt sich also auf ungenügende Oxydation, sei es infolge zu hoher Beschickungssäule, zu vielen Brennstoffes oder zu geringen Zuges, schließen. Sie tritt vor allem bei Inbetriebsetzung einer Anlage nach Auskühlung der Kanäle auf, solange der Zug noch schlecht ist.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß man stets damit zu rechnen hat, daß ein Teil des gewonnenen Oxydes reduziert werden muß. Jede Anlage zur Erzeugung von Handelsoxyd soll daher mit einer Reduktionsanlage verbunden sein; dies bietet außerdem den Vorteil, daß man in der Lage ist, je nach der herrschenden Marktlage, auch das reine Oxyd auf Regulus (der dann nicht mehr raffiniert zu werden braucht) zu verarbeiten.

Neben den Röstschachtöfen werden wohl auch Muffelöfen (Rasse-Courbet-Prozeß, Frz. Pat. 362455) verwendet, die zwar ein besseres Ausbringen an Handelsoxyd ergeben und die Verarbeitung von Feinerz gestatten, dafür aber wesentlich teurer im Betrieb sind. Sie enthalten mehrere von einem gemeinsamen Heizkanal umspülte Muffeln mit genau regelbaren Öffnungen für den Luftzutritt;

¹⁾ Wegen der großen Giftigkeit des CO sei vor einem Betreten der Kanäle vor deren gründlicher Lüftung eindringlichst gewarnt!

die mit den Oxyden beladenen Muffelgase treten gesondert von den Heizgasen in eine unter den Muffeln befindliche Kammer ein und gelangen von da durch einen gemeinsamen Kanal in die Kondensationsanlage.

Von allergrößter Wichtigkeit, nicht nur für die restlose Erfassung aller mit den Ofengasen entweichenden Oxyde, sondern auch für die Gewinnung eines marktfähigen Produktes, ist eine richtig funktionierende

Kondensations- und Niederschlagungsanlage (fälschlich nur „Kondensationsanlage“ genannt, obgleich sie außer dem „Kondensieren“, d. h. der Überführung aus dem gasförmigen in den tropfbar flüssigen oder festen Zustand, die mindestens ebenso wichtige Aufgabe hat, den erzeugten Nebel oder hochdispersen Staub niederzuschlagen).

Während zur Niederschlagung solcher Stäube, bei denen es sich lediglich um die Gewinnung ihres Metallinhaltes bzw. um die Verhütung einer Belästigung der Nachbarschaft handelt, jede beliebige Anlage (Sackfilter, elektrische Gasreinigung, nasse Kondensation) verwendet werden kann, muß hier besonders noch darauf geachtet werden, daß zur Erzielung eines möglichst hochdispersen Oxydes die eigentliche Kondensation, d. h. die Überführung in den festen Zustand, und damit die Abkühlung möglichst plötzlich erfolgt; doch darf andererseits eine Kondensation von Wasserdampf nicht stattfinden, d. h. die Abkühlung soll nicht bis unter dessen Taupunkt sinken, da sonst das Oxyd feucht und unverkäuflich wird; aus demselben Grunde ist natürlich die Anwendung der nassen Niederschlagung ausgeschlossen, die höchstens zur Nachreinigung geeignet und hier trotz ihrer großen Mängel häufig noch angewendet wird.

Am besten eignen sich solche Apparate, bei denen zugleich mit der Niederschlagung des Staubes eine rasche Abkühlung der Gase erfolgt, d. h. sog. Röhrenapparate. Diese können mit einer Vorrichtung zur elektrischen Staubbildung verbunden sein (s. S. 465); doch kann man auch von einer solchen absehen und eine Apparatur nach Art der im folgenden beschriebenen benutzen. Der Verbindungskanal mit dem Oxydofen sei möglichst weit und kurz, damit die hier besonders leicht auftretenden Verstopfungen vermieden werden.

Der hier abgebildete Röhrenapparat (s. Fig. 86) besteht aus einer großen Anzahl serienweise hintereinander geschalteter, innen mit säurefestem, nicht abblätterndem Anstrich versehenen Blechröhren; diese sitzen auf einem gemauerten oder aus Eisenbeton hergestellten, in einzelne Sammelkammern unterteilten Kanal auf. Häufig besitzen sie zur Vergrößerung der kühlenden Oberfläche Rippen (nach Art der Rippenheizkörper); dagegen hat sich die ebenfalls manchmal angewendete Wasserberieselung der ersten Rohre wegen starker Bildung sehr festhaftender, harter, wärmeisolierender Krusten im Innern nicht bewährt. Auch die von Herrenschildt vorgeschlagene Hosenform ist weniger geeignet als die Ausbildung in Gestalt senkrechter, oben durch einen ebenfalls unterteilten Blechkanal verbundener Rohre.

Der Boden der unteren, sauber verputzten Kammern ist nach der durch einen Holzdeckel mit Filzdichtung verschlossenen Räumöffnung hin geneigt (Austrag von Hand) oder von trichterförmiger Gestalt (Austrag mit Schnecke).

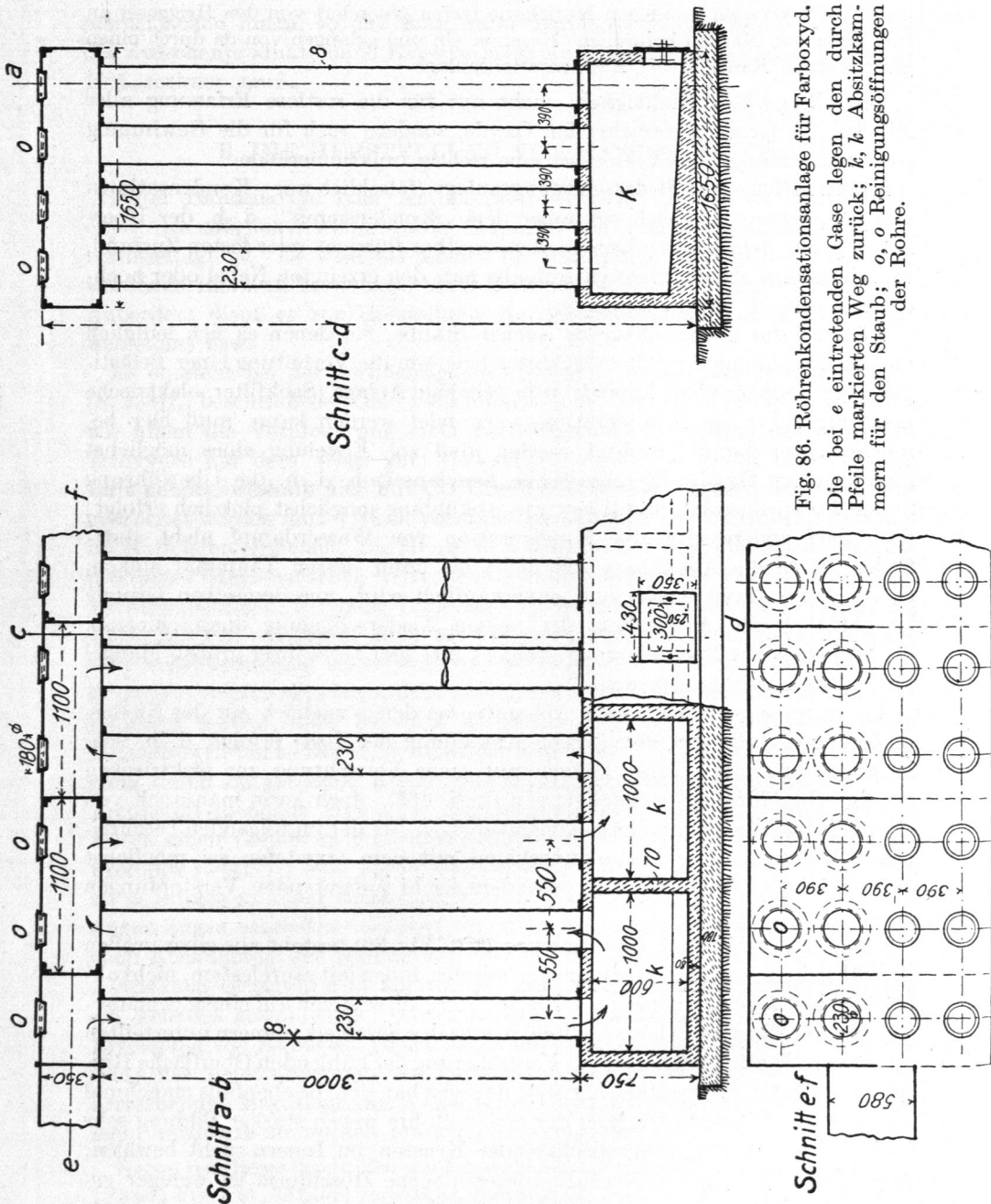


Fig. 86. Röhrenkondensationsanlage für Farboxyd. Die bei e eintretenden Gase legen den durch Pfeile markierten Weg zurück; k, k Absitzkammern für den Staub; o, o Reinigungsöffnungen der Röhre.

Über jeder Röhre befindet sich eine verschließbare Reinigungsöffnung. Eintrittstemperatur 350 bis 750°, Austrittstemperatur ca. 100°.

Zur Nachreinigung, d. h. zum Niederschlagen der letzten (meist durch As verunreinigten) Oxydmengen dienen, wie gesagt, nasse Einrichtungen, besser

Sackfilter, die sich, falls die Temperatur nicht unter den Taupunkt sinkt, trotz des Säuregehaltes der Gase noch am besten bewährt haben. Die den Gastransport besorgenden Exhaustoren befinden sich zweckmäßig zwischen Röhrenapparat und Nachreinigungsanlage.

Um eine Verunreinigung des Handelsoxydes durch Rost u. dgl. zu vermeiden, soll es nur mit hölzernem Werkzeug (Schaufeln z. B.) in Berührung kommen. Um ferner Verunreinigung durch Staub zu verhindern, soll es stets in geschlossenen Holzbehältern mit Deckel aufgespeichert und möglichst rasch in Fässer verpackt werden. Hierzu verwendet man Faßpackmaschinen mit einer Rüttelvorrichtung, welche ein sehr festes Packen ermöglichen. Inhalt eines Fasses: 400 bis 500 kg.

Die Eigenschaften des Handelsoxyds.

Gutes Oxyd soll mindestens 82% Sb (als Trioxyd) und darf höchstens wenige Zehntel Prozent As enthalten; es soll „amorph“, d. h. möglichst feinkristallin und schwer sein (Tetroxyd ist spezifisch leichter als Trioxyd): aus dem Nettogewicht einer Faßfüllung kann man häufig schon auf die Qualität schließen. Es soll fest an den Fingern haften, doch sich beim Drücken nicht zusammenballen. Die Farbe muß rein weiß sein, läßt sich jedoch objektiv nur durch Vergleich mit Sorten von anerkannter Güte feststellen.

Probe auf Sb_2O_3 : restlose Löslichkeit in Weinsteinensäure (Tetroxyd löst sich nicht!).

C. DIE GEWINNUNG VON SCHWEFELANTIMON (CRUDUM).

Technisch reines Schwefelantimon, das unter der Bezeichnung „Crudum“¹⁾ mit einem Gehalt an Sb_2S_3 bis zu 97% gehandelt wird, dient als Ausgangsmaterial für schwefelhaltige Antimonverbindungen (z. B. Goldschwefel), Feuerwerkskörper, zur Herstellung von Zündhölzern, Rubinglas, Farben usw. Soweit der recht beschränkte Markt aufnahmefähig ist, ist es natürlich bequemer und billiger, dieses in der Natur vorkommende Produkt in reinstem Zustand als solches oder nach einem einfachen Seigerprozeß direkt zu verkaufen, als es auf Oxyd oder Metall zu verarbeiten. Aber auch als eine Art Aufbereitungsprozeß dient die Gewinnung von Crudum als Mittel zur Trennung der reicheren Erzsorten in ein von Gangart praktisch freies und daher für die Niederschlagsarbeit oder die Röstreduktionsarbeit mit nichtverflüchtigender Röstung geeignetes Produkt und in einen antimonärmeren Rückstand, der die Gangart und die Hauptmenge der Verunreinigungen enthält und daher für die verflüchtigende Röstung geeigneter ist.

Als Ausgangsmaterial sind nur die reinsten, vor allem blei- und arsenärmsten Stückerze bis herab zu 45% Sb geeignet; Feinerze werden besser direkt auf Regulus verarbeitet, da sie, wenigstens in den verwendeten Tiegeln oder Röhren, zu dicht liegen und daher zu reiche Rückstände bzw. zu wenig

¹⁾ sc. antimonium, d. i. eigentlich Rohantimon.

Crudum liefern. Erze mit 90% Sb_2S_3 und darüber werden ausgeklaut und direkt als Crudum verkauft.

Die Gewinnungsmethode ist sehr einfach; sie besteht in einem Seigerprozeß, d. i. im vorsichtigen Erhitzen unter Luftabschluß bis über den Schmelzpunkt des Sb_2S_3 (548°), wobei dieses ausfließt und von den Rückständen getrennt aufgefangen werden kann. Um Verluste zu vermeiden, ist vor allem wichtig, daß die Temperatur den Siedepunkt des Sb_2S_3 (ca. 990°) nicht erreicht.

Das Endprodukt soll strahlig kristallines Gefüge, Metallglanz und Graphitfarbe besitzen, was nur bei sehr langsamer Abkühlung zu erreichen ist (diese Forderungen müssen natürlich nur bei Arbeit auf ein Verkaufsprodukt erfüllt werden).

Es enthält stets etwas Sb_2O_3 und sogar met. Sb (z. B. Crudum von Hunan: 77,17% Sb_2S_3 , 19,08% Sb_2O_3 , 2,54% Sb, 1,10% FeS, 0,05% Unsl.). Ungarisches Crudum enthält 1 bis 4% FeS, 0,2 bis 3,4% As_2S_3 , bis 0,6% Cu, bis 3,7% Pb.

Die Seigerrückstände sind fast stets noch so reich (12 bis 20% Sb), daß sie auf Oxyd oder Regulus verarbeitet werden müssen.

Die praktische Ausführung erfolgt in Tiegeln mit durchlochtem Boden, in Röhren oder Flammöfen. Die Arbeit in Tiegeln ist die ursprünglichste; sie kann mit den einfachsten Mitteln und in kleinstem Maßstabe ausgeführt werden und ist daher vor allem in China mit seinen oft außerordentlich kleinen Grubenbetrieben üblich. Flammöfen sind zwar sehr billig im Betrieb, doch ist es schwer möglich, in ihnen reduzierende Atmosphäre innezuhalten, die Verdampfungsverluste infolge Oxydbildung sind daher sehr hoch. Recht gut sollen sich stehende Röhren bewähren, welche auch kontinuierlichen Betrieb gestatten. Das Erz wird vor dem Eintrag auf Hasel- oder Walnußgröße zerkleinert.

1. Die Arbeit im Tiegel.

Tiegel aus feuerfestem Ton, Boden mit 4 bis 5 Löchern von je 10 bis 15 mm Durchmesser versehen. Fassungsvermögen 5 bis 25 kg. Das aus dem Erz durch die Bodenöffnungen ausseigernde Crudum sammelt sich in einem darunter angeordneten Sammelgefäß an, welches zum Zwecke der langsamen Abkühlung in Sand, Asche oder Kokslösche eingebettet ist, manchmal auch noch besonders erwärmt wird.

Bei der primitivsten Ausführung stehen die Tiegel einzeln oder in Reihen frei, von Brennstoff umgeben, der höchstens an 2 Seiten durch eine niedrige Mauer zusammengehalten wird. Meist sind sie aber in größerer Zahl in einem geschlossenen Ofenraum mit gemeinsamer Rostfeuerung vereinigt. Die Sammelgefäße stehen entweder in einem tiefen Sandbett innerhalb des Ofens, oder, besser, außerhalb und sind dann durch Tonröhren mit den Tiegeln verbunden. Diese Anordnung gestattet ein Auswechseln der Sammelgefäße ohne Störung des Betriebes. Schmelzdauer: 2 bis 12 Std.

Die Rückstände enthalten selten unter 12% Sb.

2. Die Arbeit in stehenden Röhren.

Sie ermöglicht einen kontinuierlichen Betrieb, daher Brennstoffausnutzung besser, Materialverbrauch geringer, Löhne niedriger.

Gewöhnlich sind 4 schwach konische Röhren (1 m lang, Durchmesser im Lichten oben 25 cm, unten 20 cm, Wandstärke 15 bis 20 mm) in einem Ofen (Fig. 87) vereinigt; sie stehen auf niedrigen, durch den Ofen hindurchgehenden Kanälen mit flacher Decke, welche an dieser Stelle Öffnungen für das ausgereiserte Crudum besitzen; dieses läuft in die Sammelbehälter, welche auf Fahrgeräten von außen in die Kanäle geschoben werden. Zwischen

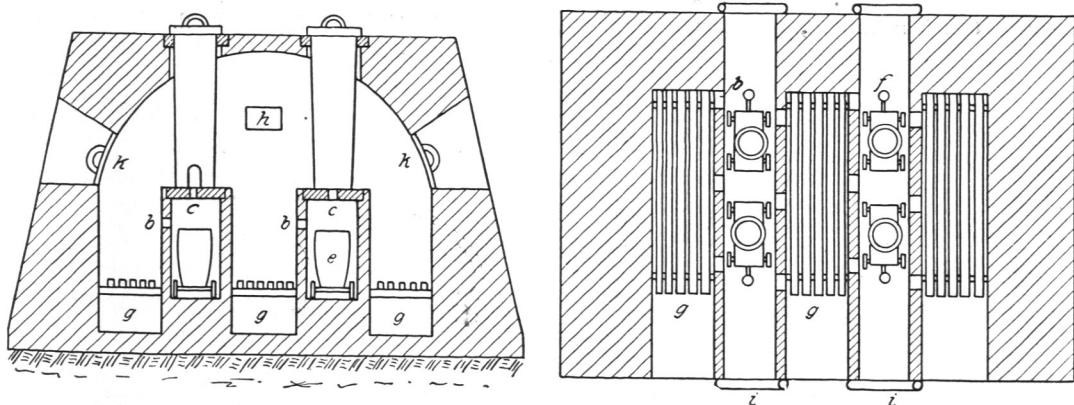


Fig. 87. Röhrenofen zum Seigern von Crudum. — Nach Schnabel.

Die Kanäle für die Aufnahme der auf Fahrgeräten *f* stehenden Tiegel *e* sind durch die Türen *i* verschlossen und stehen durch Öffnungen *b, b* mit dem Ofenraum in Verbindung; sie besitzen oben mit Löchern *c* versehene Teller, auf denen die Röhren stehen; *g, g, g* Feuerungen; *h* Fuchs; *k, k* Arbeitstüren.

(Aus Ullmann, Enzyklopädie d. Techn. Chemie, 2. Aufl., Bd. I.)

den Kanälen bzw. zwischen diesen und den Seitenwänden des Ofens liegen die langen schmalen Rostfeuerungen. Die Röhren gehen durch das Gewölbe hindurch und können mittels dicht schließender Deckel verschlossen werden. Beschicken von oben, Ausräumen der Rückstände durch seitliche verschließbare Öffnungen am Fuße der Röhren.

Einsatz einer Röhre: 250 kg; Schmelzdauer: 3 Std., Brennstoffaufwand: 64% des erzeugten Crudum. Ausbringen an Crudum: 50% des vorgelaufenen Sb_2S_3 . Lebensdauer der Röhren: 20 Tage.

3. Die Arbeit im Flammofen.

Man verwendet dazu einen kleinen Ofen mit nach der Mitte zu stark geneigter Sohle, die hier eine schräge Rinne bildet. Im übrigen besitzt er große Ähnlichkeit mit dem in Bd. I, Fig. 56, S. 91, abgebildeten Seigerofen für Reichschaum. Es ist anzunehmen, daß diese Methode zur Bewältigung größerer

Mengen und bei Aufstellung einer guten Niederschlagsanlage für die Oxyde die wirtschaftlich günstigsten Resultate liefert. Vor allem dürfte sie auch zur Verarbeitung feiner Aufbereitungsprodukte geeignet sein. Über Betriebsergebnisse ist nichts bekannt.

6. Literatur zur Antimongewinnung.

Bahlsen-Greulich in Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 518 bis 540. — Berlin 1928, Urban & Schwarzenberg.

W. Borchers, Zinn, Wismut, Antimon; Bd. 4 der „Metallhüttenbetriebe“. — Halle a. S. 1924, W. Knapp.

Ch. Yu Wang, Antimony. — London 1909, Ch. Griffin & Co. Ltd.
