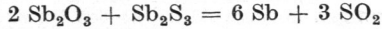


und



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!