

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXII. Jahrgang.

Heft 1.

1. Januar 1909.

Die Entzinnung der Weißblechabfälle und ihre wirtschaftliche Bedeutung*).

Von Dr. KARL GOLDSCHMIDT, Essen.

(Eingeg. d. 7./12. 1908.)

Die Kunst, Eisenblech mit einer dünnen Schicht von Zinn zu versehen und diesem Blech neben den Eigenschaften des Eisens die edlen Eigenschaften des Zinns zu verleihen, ist alten Datums. Sie wurde bereits am Ende des Mittelalters im böhmischen Erzgebirge geübt und wanderte von dort Anfang des 17. Jahrhunderts nach Sachsen, wurde etwa 100 Jahre später nach Wales verpflanzt, wo sie aber auch erst im vorigen Jahrhundert allmählich zu der großen Industrie der Weißblechfabrikation herangewachsen ist. Diese bildet seit Mitte vorigen Jahrhunderts einen Hauptindustriezweig Englands. Die Fabrikation hat dort in den letzten Jahren etwa 650 000 t betragen. Infolge der McKinley'schen Zollpolitik ist sie Anfang der neunziger Jahre nach Amerika verpflanzt worden und hat dort eine ähnliche Ausdehnung erfahren. Im letzten Jahre betrug die Produktion rund 500 000 t.

Gegen diese gewaltigen Zahlen treten die Produktionen anderer Länder bedeutend zurück, z. B. die von Deutschland mit rund 60 000 t.

Es handelt sich also um einen der größten Stapelartikel der Welt. Schon seit dem Beginn des Aufschwungs dieser Industrie, etwa seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts, tauchte die Frage auf, was mit den Abschnitten geschehen soll, die bei der Weiterverarbeitung des Weißblechs zu Büchsen, Dosen, Spielwaren usw. entfallen. Wegen ihres Zinngehaltes ließen sich diese Abfälle nicht puddeln oder schmelzen. Es war also der Technik die Aufgabe gestellt, das Zinn vom Eisen zu trennen, eine Aufgabe, die gar nicht so schwer erschien, und die den Erfindern um so lockender erscheinen mußte, als die Weißblechabschnitte in den Dosenfabriken umsonst zu haben waren.

Noch Anfang der achtziger Jahre, als ich in Berlin meine diesbezüglichen Versuche in größerem Maßstabe ausführte, wurden mir die Abfälle umsonst auf den Hof gefahren; es bezahlten also die Eigner noch den Fuhrlohn dazu.

So dankbar die Aufgabe aber auch erschien, und so viele Möglichkeiten dem Chemiker sich bieten mochten, so erforderte es doch ein Menschenalter umfassender Arbeit, bis eine brauchbare Methode gefunden war, bei der die gewonnenen Produkte die aufgewandten Reagenzien und die aufgewandte Arbeit bezahlten. Ich will Ihre Zeit nicht mit

Aufzählung all der zahlreichen Vorschläge vergeuden, die gemacht worden sind, um die gegebene Aufgabe zu lösen.

Die Literatur auf diesem Gebiete ist bedeutend, Hunderte von Patenten sind genommen, aber nur ganz wenige in die Praxis übergeführt worden. Allein von einem einzigen Amerikaner sind mir in den letzten zwei Jahren 16 U. S. A.-Patente mit 389 Patentansprüchen bekannt geworden. Auf alle die in den Patenten und der sonstigen Literatur niedergelegten Ideen werde ich nur eingehen, soweit diese Ideen zu praktischen Resultaten geführt haben.

Alle die mechanischen Prozesse, die an ein Abschmelzen in verschiedener Form dachten, waren unausführbar, da selbstverständlich der Verzinner schon alles Zinn zurückhält, das irgendwie abschmelzbar ist. Ebenso erwiesen sich zunächst alle Methoden unwirksam, welche das Zinn auf rein chemischem Wege durch Säuren oder Alkalien lösen wollten. Die Säuren griffen neben dem Zinn auch das Eisen an, und ersteres aus der Lösung zu gewinnen, wurde zu kostspielig. Die Alkalien allein oder mit oxydierenden Zusätzen, wie eingeblasene Luft, Salpeter, Bleioxyd, ließen zwar das Eisen unberührt, lösten aber das Zinn nicht in genügender Menge, ließen also immer noch ein unbrauchbares oder minderwertiges Eisen zurück und brachten das Zinn nur unvollständig und in einer Form in Lösung, aus der es nur mit Aufwand erheblicher Kosten zu gewinnen war.

Schließlich schien es, als wenn man im Chlor ein Mittel gefunden hätte, das Zinn von dem Weißblech vorteilhaft zu lösen, aber auch diese Methode verschwand aus der Technik, um erst in neuester Zeit wieder zu neuem Leben zu erwachen. Ich komme auf diese Methode nachher noch im Zusammenhang zurück.

Die Möglichkeit, elektrischen Strom billig zu erzeugen, eröffnete endlich einen Weg, ihn auch für elektrochemische Zwecke zu verwenden und die Aufgabe der Trennung des Zinns vom Eisen einer praktischen Lösung zuzuführen. Bereits im Jahre 1882 stellte meine Firma diesbezügliche Versuche an unter Benutzung eines alkalischen Bades, in dem die Weißblechabfälle als Anode dienten und Eisenplatten als Kathode. Als Elektrolyt diente eine erwärmte Natronlösung.

Diese Idee in ihrer außerordentlichen Einfachheit ist die Grundlage für die weitere Entwicklung dieser Industrie gewesen. So einfach freilich der Laboratoriumsversuch verläuft, so schwierig gestalten sich die Verhältnisse in der Praxis. Es waren sehr erhebliche chemisch-elektrolytische und mechanische Schwierigkeiten zu überwinden, die in den verschiedenen Fabriken an verschiedenen Orten auf verschiedene Weise gelöst sein mögen.

Das Verfahren läßt sich mit Beiseitlassung der neueren elektrochemischen Ionentheorie am ein-

*) Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute zu Düsseldorf am 6. Dezember 1908.

fachsten so erklären, daß der elektrische Strom das Lösungswasser zersetzt, an der Anode Sauerstoff bildet, der das Zinn in Zinnoxid überführt, und daß dieses sich in überschüssigem Natron zu zinn-saurem Natrium löst, während an der Kathode der Wasserstoff das Zinn aus dieser Lösung ausscheidet.

Das Vorhandensein von freiem kaustischen Natron ist also ein Erfordernis für die Stromarbeit; da aber kaustisches Natron aus der Luft beständig Kohlensäure anzieht und in Soda übergeht, da ferner bei den ganzen Stromverhältnissen der großen Oberfläche der Anode und der kleinen Kathode sich mehr Zinn auflöst als niederschlägt, so verschwindet das freie Natron sehr bald, und der Elektrolyt wird unwirksam. Das Wirksamhalten des Elektrolyten bzw. die Erhaltung eines ständigen Überschusses von kaustischem Natron ist also von größter Bedeutung. Geht dieser Gehalt zu weit zurück, so löst sich das Zinn nur unvollkommen, die Zinnausbeute wird zu gering, und Sie, m. H., erhalten schlecht entzinnte Pakete, die die Qualität ihres Stahls und den guten Ruf der entzintten Pakete beeinträchtigen.

Neben diesen rein chemischen Schwierigkeiten sind solche elektrochemischer Natur zu lösen. Das Bad arbeitet um so besser, je wärmer die Lösung ist. Das Anwärmen muß geschehen, ohne daß zwischen den Bädern eine Leitung und somit Stromverluste hervorgerufen werden.

Die Verbindung der Weißblechabfälle mit dem positiven Strom geschieht meines Wissens überall mittels eines Korbes, in den die Weißblechabfälle gepackt werden, und der mit den positiven Polen in elektrischen Kontakt gebracht wird. Die Konstruktion dieses Korbes bietet erhebliche Schwierigkeiten; er kann nur von mäßiger Größe sein, da bei allzu großer Entfernung des Korbinnern von der Kathode das Innere überhaupt nicht entzinkt wird.

Die durch die Verhältnisse bedingte geringe Größe der Anoden und des Korbes, in welchen die Weißblechabfälle gepackt werden, einerseits, und die voluminöse Beschaffenheit des Materials andererseits, welche dadurch erhöht wird, daß man das Material ganz locker an der Anode anbringen muß, um dem Elektrolyten den Durchgang und Zutritt zu allen Flächen zu gewährleisten, macht ein verhältnismäßig sehr geringes Gewicht der Anodenkörbe und infolgedessen wieder erhebliche Arbeitslöhne notwendig.

Nur bei sehr sorgfältiger Arbeit, die ihr Augenmerk auf die richtige Beschaffenheit des Elektrolyten richtet, ist es möglich, die Eisenflächen so weit von dem Zinn zu befreien, daß das Eisen für den Martinofen und somit für eine große Verwendung brauchbar ist. Ganz vollständig löst sich bei diesem Prozeß das Zinn überhaupt nicht von dem Eisen, sondern es bleiben 0,05 bis 0,1% auf der Fläche zurück. Außerdem ist es nie ganz zu vermeiden, daß einzelne Stellen sich der Berührung durch die Flüssigkeit entziehen; trotz aller Sorgsamkeit beim Füllen des Korbes liegen die Abschnitte teilweise so fest aufeinander, daß die Flüssigkeit nicht eindringen kann, und zweitens bleiben die sog. Speckanten, die unteren Ränder der Blechtafeln, an denen sich eine etwas dickere Zinnschicht ansammelt, größtenteils ungelöst zurück.

So ist es also nicht möglich, ein vollständig entzinntes Eisen herzustellen, immerhin erhält man aber bei sorgsamster Arbeit ein Material mit 0,1 bis 0,2% Zinn, im Durchschnitt etwa 0,15%, ein Eisen, das vor allem als Zusatz zu anderem Material im Martinofen sehr wohl verwendbar ist und sich auch bald in allen Ländern die Türen der Martinöfen geöffnet hat. Jedoch ist ein solches Resultat nur bei allersorgfältigster Arbeit zu erreichen; Gehalte von 0,3 bis 0,5% habe ich aber häufig feststellen können.

Da man das Zinn an der Kathode in Form eines schwammigen bis feinkörnigen Niederschlages erhält, der sich leicht entfernen und auch von Sachverständigen unschwer einschmelzen läßt, so bietet der Prozeß erhebliche Vorteile; vor allem, er liefert in einem einzigen Verfahren ein brauchbares Eisen, das, mechanisch in feste Pakete gepreßt, ein umfangreicher Handelsartikel ist, und gleichzeitig einen Zinnschlamm, der sich zu Blockzinn umschmelzen läßt. Diese Tatsache und die freilich mehr scheinbare als wirkliche Einfachheit dieses Prozesses haben ihm zweifellos seine schnelle und umfangreiche Anwendung gebracht und ihn bis vor ganz kurzer Zeit ausschließlich diese Technik beherrschen lassen.

Andererseits hat der Prozeß erhebliche Schattenseiten. Die kleinen Körbe, die 10–20 kg fassen, mit denen man das Material durch den Prozeß führen muß, die Sorgsamkeit, mit der man es in diese Körbe füllen muß, um eine genügende Benetzung der Oberfläche mit der Flüssigkeit zu gewährleisten, erfordert sehr viel Arbeitslohn und immerwährende Kontrolle. Ein nennenswerter Teil des Zinns geht verloren, indem beim Herausheben der entzintten Blechabfälle aus dem Bade eine erhebliche Menge des stark zinnhaltigen Elektrolyten mitgenommen wird. Selbst bei sorgsamem Abtropfen ist die Menge noch groß, und beim Waschen in Wasser erhält man einen recht wertlosen zinnhaltigen Niederschlag aus den Salzen des Wassers und dem Zinn und Alkali des Elektrolyten. Wenn Sie berücksichtigen, daß die Oberfläche der Weißblechabfälle, welche ich täglich in meinem Werk elektrolytisch entzinkt habe, eine Fläche von 20 preußischen Morgen bedeckt, so werden Sie sich eine Vorstellung machen von der Menge der anhängenden Flüssigkeit und damit von der Menge des Zinns, welches täglich in minderwertigen Waschwassern verloren geht.

Ferner bleibt ein immerhin nennenswerter Teil des Zinns auf dem Eisen zurück, und endlich muß das gewonnene Zinn einem Schmelzprozeß unterzogen werden, aus dem es nur mit einem Gehalt von etwa 97–98% herauskommt, da einige Beimengungen von Blei auch bei sorgsamer Arbeit nicht zu vermeiden sind.

Diese Übelstände, die im Wesen des Prozesses liegen, lassen es natürlich angezeigt erscheinen, nach einem anderen Verfahren Ausschau zu halten. Und wie vor etwa 25 Jahren die Leichtigkeit, elektrischen Strom zu erzeugen, die elektrolytische Entzinnung ins Leben rief, so war es vor einigen Jahren die Leichtigkeit, Chlor billig in flüssiger Form zu beziehen, die anregte, die Vorschläge, mit diesem Reagens die Trennung vorzunehmen, einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Bereits Mitte des vorigen Jahrhunderts ist es verschiedentlich versucht worden, von Higgins¹⁾ 1854 in England, in Amerika von Parmelee²⁾, von Seely³⁾ und von Pantón⁴⁾, mittels Chlor zu entzinnen. Die ersten Entzinner haben auch sofort erkannt, daß das Wesen des Verfahrens auf Anwendung von trockenem Chlorgas beruht. Trocknes Chlorgas verbindet sich sehr energisch unter großer Wärmeentwicklung mit Zinn, wasserfreies Zinnchlorid bildend, eine schwere, leicht bewegliche, an der Luft außerordentlich stark rauchende Flüssigkeit, die bereits seit 400 Jahren den Chemikern bekannt ist, wenn auch wohl nur wenige sie mit eigenen Augen gesehen haben mögen. Im Jahre 1605 schon hat der Chemiker Libavius dieses Produkt beschrieben, welches seit jener Zeit unter dem Namen Liquor fumans Libavii bekannt ist.

Leitet man trockenes Chlor über Weißblechabfälle, so vereinigen sich Chlor und Zinn, dieses Zinnchlorid bildend, das abtropft. Da trockenes Chlor Eisen bei niedriger Temperatur nicht angreift, so liegt ein sehr einfacher Prozeß vor, aber so einfach auch dieser Prozeß aussieht, so sollte es mehr als 50 Jahre dauern, bis er in die Praxis übergeführt werden konnte.

Die Schwierigkeiten waren mannigfacher Art. Sie lagen einmal in der Gewinnung des Chlors, das billig herzustellen und zu versenden die Chemiker auch erst lernen mußten. Sodann war die Oberfläche — und bei einer größeren Fabrikation ist dieselbe, wie ich Ihnen bereits gesagt habe, sehr bedeutend — bei Beendigung der Fabrikation bedeckt mit dieser stark qualmenden, sehr belästigenden Flüssigkeit, die die Haut und vor allem die Schleimhäute der Nase, der Augen und des Mundes aufs unangenehmste angreift. Ein Hantieren des Bleches ist nicht möglich, solange auch nur eine Spur von dieser dieser Flüssigkeit auf den Blechschnitzeln ist. Sie vollständig zu entfernen, war eine unerläßliche Aufgabe, die erschwert wurde dadurch, daß man nicht mit Wasser waschen durfte, denn eine Lösung dieses Zinnchlorids greift das Eisen sehr energisch an, wobei das Zinnchlorid selbst wertlos wird. Auch nach der Entfernung des wasserfreien Zinnchlorids war dieses Eisen außerordentlich dem Rosten ausgesetzt.

So blieben denn alle die schönen Ideen des Entzinnens mit Chlor meistens im Laboratorium stecken und wuchsen sich kaum zu Versuchsanlagen aus, bis Mitte der achtziger Jahre Lambotte in Brüssel in größerem Maßstabe den Versuch machte, indem er in einem Schachtofen, dessen Innenraum erhitzt wird, oben die Weißblechabfälle einfüllte und unten mit Luft stark verdünntes Chlorgas einleitete (Lambotte, D. R. P. Nr. 32 517 (1884)). Dieses Chlor verband sich mit dem Zinn der Weißblechabfälle, und die Luft führte die Dämpfe des gebildeten Chlorzinns in die Vorlagen, in denen letzteres zu einer Zinnchloridlösung verdichtet wurde. Am Fuße seines Ofens zog er seine nunmehr entzinnten Weißblechabfälle heraus, packte sie und versandte sie an die Stahlwerke.

Das Verfahren ist einfach in der Hantierung, ich bin aber überzeugt, daß die Arbeiter bei dem Bedienen des Ofens von den Zinnchloriddämpfen stark belästigt worden sind, denn selbst bei kräftigem Absaugen ist anzunehmen, daß die unten abgezogenen Abfälle noch mit Zinnchlorid bedeckt waren. Vor allem aber konnte das von Lambotte erhaltene Eisen nicht konkurrieren mit dem Eisen des elektrolytischen Prozesses, da es außerordentlich stark dem Rosten ausgesetzt war. Dieser Übelstand zeigte sich bei allen Chlorentzinnungen. Man mochte noch so vorsichtig Chlor einleiten und noch so sorgsam unter Vermeidung aller Feuchtigkeit das Zinnchlorid und etwa überschüssiges Chlor entfernen: das zurückbleibende schön stahlgrau aussehende entzinnte Eisen war schon am nächsten Tage, auch wenn man es auf ganz trockenem Lager stapelte, stark verrostet, und die Rostung schritt außerordentlich schnell voran. Die Ursache dieser Nachrostung des Eisens, die bei allen Chlorprozessen sich zeigte, wurde nach sorgsamem Studium in der Tatsache gefunden, daß nicht, wie es den Anschein hatte, das Chlor das Eisen unangegriffen läßt, sondern daß sich, freilich dem Auge unsichtbar, auf diesem Eisen stets ein feiner Überzug von wasserfreiem Eisenchlorid fand. Sobald nun dieses bis dahin sorgsam vor Feuchtigkeit bewahrte Eisen der Luft ausgesetzt wurde, zog es Feuchtigkeit an, und dieses wässerige Eisenchlorid zerfraß das Eisen sehr schnell, indem es reduziert wurde zu Eisenchlorür, und dieses wieder Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Luft anzog, sich in Oxychlorid verwandelte, dieses wiederum durch das Eisen, dieses zerstörend, reduziert wurde, und so fort, so daß dieses Eisenchlorid als ein ständiger Überträger von Sauerstoff und Feuchtigkeit der Luft, als ein Rostförderer anzusehen ist. Erst nach dieser Erkenntnis, die nun ein Mittel in die Hand gab, durch Waschen dieses Eisen von Eisenchlorid zu befreien, war es möglich, ein auch lagerhaftes Eisen mittels des Chlorprozesses zu gewinnen⁵⁾.

An Hand dieser Erkenntnisse wurde nun ein Verfahren ausgearbeitet, welches alle Erfordernisse für einen Großbetrieb bietet. Da, wie schon erwähnt, jede Feuchtigkeit ausgeschlossen werden muß, um einen Angriff des Eisens zu verhindern, so muß natürlich darauf gesehen werden, daß das Material trocken ist und frei von allen organischen Substanzen, Papier, Stroh, Lack usw. Es muß also nicht nur die anhängende Feuchtigkeit entfernt werden, sondern auch alles, was Wasser zu bilden imstande ist, denn das Zinnchlorid ist ein Körper, der mit außerordentlicher Energie Wasser anzieht und organische Körper verkohlt, dabei ein gewässertes, schwer destillierbares Produkt bildend, das das Zinnchlorid also auf dem Eisen festhalten würde. Größte Trockenheit ist daher eine Vorbedingung für diesen Prozeß. Jeder Chlorentzinnungsbehälter sollte die Marke tragen: Extra dry. So vorbereitet, werden die Weißblechabfälle in Pakete gepreßt, wie sie den Martinöfen zugehen, und in großen Körben mittels Kran in große Zylinder gepackt und diese dann geschlossen und Chlor eingeleitet. Außer der Feuchtigkeit muß auch eine Temperaturerhöhung vermieden werden. Bei

1) Engl. Patent Nr. 766, 1854.

2) U. S. A. Patent Nr. 102 148, 1870.

3) U. S. A. Patent Nr. 127 375, 1872.

4) U. S. A. Patent Nr. 135 578, 1873.

5) D. R. P. Nr. 176 457.

der Vereinigung von Zinn und Chlor zu Zinnchlorid entwickeln sich über 1000 Cal. Eine sehr sorgsame Kühlung und ständige Abführung der entwickelten Hitze ist also eine weitere Bedingung. Um eine vollständige Entzinnung der Pakete auch im Innern zu erreichen, wird unter Druck gearbeitet, es wird das Chlor mit mehreren Atmosphären Druck in die Pakete hineingepreßt. Das gasförmig eintretende Chlor verbindet sich mit dem Zinn zu dem flüssigen Zinnchlorid, kondensiert sich also. Diese Tatsache gibt ein untrügliches Zeichen für die Beendigung des Prozesses, und das ist von größter Bedeutung. Solange noch Zinn vorhanden, kondensiert sich das Chlor, und der Druck fällt. Bleibt der Druck aber im allseitig geschlossenen Apparat einige Zeit konstant, so ist das ein untrügliches Zeichen, daß das Chlor kein Zinn mehr findet, mit dem es sich vereinigen kann, daß der Prozeß also beendet ist. Nach vollendeter Entzinnung wird durch Evakuierung für eine vollständige Entfernung des Chlors und Zinnchlorids Sorge getragen, die Pakete werden sorgfältig gewaschen und sind dann für den Martinprozeß fertig. Der Prozeß vermeidet so die Übelstände des elektrolytischen Prozesses. Die Handarbeit ist ganz gering, weil man die Abfälle in großen Einheiten durch den Prozeß wandern lassen kann. Es wird gleichfalls in einem Prozeß entzinkt, dabei aber an Stelle des minderwertigen Zinnschlammes ein wertvolles Zinnpräparat, das Zinnchlorid, das in Seidenfärbereien Absatz findet, gewonnen, und das Eisen wird in diesem Verfahren wesentlich besser entzinkt als nach dem elektrolytischen Verfahren, und endlich geht kein Zinn in Waschwässern verloren.

Das Arbeiten unter Druck gewährleistet das Eindringen des Chlors auch in diejenigen Stellen, die eng aufeinander liegen sollten, so daß die sog. weißen Flecken, das sind Stellen, an die das Entzinnungsmittel nicht gedrungen ist, die sich also der Entzinnung entzogen haben, bei dieser Methode außerordentlich selten sind und jedenfalls nur in dem Maße auftreten, daß die Qualität des Materials nicht beeinträchtigt wird. Sie müssen dabei berücksichtigen, daß auf jeder Seite des Eisens etwa nur 1% des Gewichts des Zinns sitzt, daß also, wenn selbst 1% der Oberfläche gar nicht entzinkt wäre, nur 0,02% Zinn auf dem Eisen sein würden, eine Menge, die um so unschädlicher ist, als das Eisen nicht gepuddelt, sondern verschmolzen wird.

Ich möchte hierbei hervorheben, daß bei der Analyse von entzinktem Eisen oftmals insofern Fehler gemacht werden, als die Herren Chemiker zu geringe Einwagen nehmen. Bei einer Einwage von 10 g ist es natürlich leicht möglich, daß, wenn ein nichtentzinktes Fleckchen mit hineinkommt, man ein ganz falsches Bild von der Entzinnung erhält. Ich lasse in meinem Werke, um eine gute Durchschnittsprobe zu haben, stets 3 kg in Salzsäure auflösen und bin nur zufrieden, wenn die Analyse wesentlich unter 0,1% Zinn ergibt.

Der Ausdehnungstrieb der verschiedenen Entzinnungswerke hat nun seit Jahren bewirkt, daß die Nachfrage nach Weißblechabfällen stets größer ist als das Angebot, und es haben sich daher seit einigen Jahren die Fabriken nach Ersatz um-

gesehen. Dieser bot sich in den gebrauchten verzinkten Gegenständen, vor allem gebrauchten Konservendosen, die sich in großen Mengen auf den Müllablageplätzen der Städte und an den Müllverbrennungsöfen vorfinden, wo sie ein sehr lästiges Material bilden. Der Verarbeitung dieser Büchsen stellen sich aber erhebliche Schwierigkeiten in den Weg. Die alten Büchsen sind zunächst verunreinigt mit den Resten des Inhalts, Speiseresten, Wichse, Putzpomade oder, wie Dr. Roeber in der *Electrochemical and Metallurgical Industry* einmal schrieb, Kaviar. Ich habe letzteren bisher noch nicht darin gefunden. Ferner sind die Büchsen mit Reklameaufschriften beklebt oder bedruckt; sie sind gelötet mit einem bleihaltigen Lot, und auch Blei muß als eine Verunreinigung angesehen werden. Die Böden sind vielfach eingefalzt, und in den Falzen befindet sich ein Gummiring zur Dichtung. In diese Falzen tritt natürlich kein Entzinnungsmittel. Ferner sind die Büchsen außerordentlich voluminös, und das Innere entzieht sich leicht dem Eindringen von Flüssigkeit. Es war also zunächst die Aufgabe gestellt, die Büchsen auf ein kleineres Volumen zu bringen, ihr Inneres zugänglich zu machen, sie zu reinigen, das Lot zu entfernen und die Falzen zu öffnen und den Gummiring darin zu zerstören. Bei dem wertlosen Material muß alles dies mit Aufwendung von sehr geringen Kosten gemacht werden. Es hat sich schließlich folgendes Verfahren als brauchbar erwiesen. Die Büchsen werden zunächst gepreßt und gleichzeitig durch Stachelwalzen mit einer großen Anzahl von Löchern versehen, um überhaupt gewaschen werden zu können⁶⁾. Dann werden alle anhaftenden Fette, Lacke usw. durch Waschen in Alkali verseift, dann in reinem Wasser nachgewaschen und endlich in einem Ofen das Lot abgeschmolzen, und die Kautschukeinlage in den Falzen durch Hitze zerstört. So vorbereitet, sind die Büchsen dann vollkommen rein und können, in Pakete gepreßt, der Entzinnung zugeführt werden⁷⁾.

Auch unter den Reinigungsmethoden, die verschiedentlich vorgeschlagen worden sind, befinden sich sehr sinnreiche Vorschläge, die aber nicht waschen, sondern nur die Büchsen erhitzen behufs Entfernung von Lot. Sie sind nach meiner Erfahrung wenig empfehlenswert, da die organischen Reste auf der Büchse festbrennen und an einzelnen Stellen einen Koksüberzug bilden, der das Durchdringen des Entzinnungsmittels unmöglich macht. Aufgabe jeder Vorbereitung der Büchsen für die Entzinnung muß es sein, sie so vorzubereiten, daß sie möglichst vollständig entzinkt werden können, denn sonst wird das Eisen minderwertig, und es wird nicht soviel Zinn gewonnen, um die stets kostspielige und umständliche Reinigung dieses Materials lukrativ zu gestalten.

Ungereinigte Büchsen geben bei der Entzinnung nur wenig Zinn und ein ganz minderwertiges Eisen und sollten der Entzinnung überhaupt nicht zugeführt werden.

Was nun die wirtschaftliche Seite

⁶⁾ D. R. P. Nr. 181 876.

⁷⁾ D. R. P. Nr. 176 456 und 188 018.

dieser Weißblechentzinnung betrifft, so ist in erster Linie dankenswert hervorzuheben der Entschluß des deutschen Zollparlaments vom Jahre 1870, der die Weißblechabfälle auf die Freiliste stellte, während Roheisen und Schrott mit 5 Silbergroschen für 100 kg belastet wurden. In dem Antrage auf Befreiung der Weißblechabfälle von der Zollpflicht heißt es:

„Die bezeichnete Industrie, welche ein bisher fast wertloses Material zu nutzbarer Verwendung bringt, hat im Zollverein den wünschenswerten Aufschwung nicht zu gewinnen vermocht, weil innerhalb des Vereinsgebietes sich die Weißblechabfälle nicht in solcher Menge ergeben, um deren Sammlung und demnächstige Verarbeitung auf Zinn in lohnender Weise betreiben zu können, und weil der Bezug dieser Abfälle aus dem Auslande, namentlich aus den Seeplätzen Frankreichs, Englands und Hollands, wo die Anfertigung der Blechbüchsen zum Versand von eingemachten Früchten, Gemüsen, Fischen usw. außerordentliche Quantitäten von Weißblechabfällen liefert, durch den darauf ruhenden Zoll von 5 Sgr. zu sehr beschwert ist.

Um dieses Hindernis zu beseitigen, sind in der Zahl der vom Zoll zu befreienden Artikel unter Nr. 15 die Weißblechabfälle neu aufgenommen und unter V 1 die Aufnahme derselben unter Nr. 1 a der ersten Tarifabteilung beantragt.“

Es dauerte freilich noch ein halbes Menschenalter, bis die technischen Schwierigkeiten überwunden waren, um in dem wirtschaftlich und zollpolitisch so vorbereiteten Boden die betr. Industrie entstehen zu lassen. Nachdem dies geschehen, nahm die Industrie einen außerordentlich schnellen Aufschwung und griff für den Bezug ihres Rohmaterials bald weit über die Grenzen des Deutschen Reiches hinaus. Heute senden sämtliche Erdteile die Weißblechabfälle hier an den Niederrhein, wo dieselben entzinkt werden, und wo die entzinkten Abfälle in unmittelbarer Nähe einen Markt finden. Die in den hiesigen Fabriken entzinkten Weißblechabfälle stammen zu etwa $\frac{3}{4}$ bis $\frac{4}{5}$ aus dem Auslande, und zwar kommen sie aus allen Herren Ländern. Es mag auf den ersten Blick erstaunlich erscheinen, daß ein so geringwertiger Artikel so hohe Frachten lohnt. Die Weißblechabschnitte entfallen, weit verstreut in der Welt, an den Küsten des biskaischen Meerbusens bei der Herstellung von Büchsen für die Sardinien, in Ägypten für die Zigaretten, in Neufundland bei der Hummerkonservierung, in Norwegen bei der dortigen Fischkonservenindustrie, in der Schweiz bei der kondensierten Milch usw. An Ort und Stelle kann nicht gut entzinkt werden, 1. weil die Mengen an und für sich jeweils viel zu gering sind, um eine eigene Fabrikation lohnend erscheinen zu lassen, und 2. weil die Orte sich größtenteils überhaupt nicht für eine industrielle Entwicklung eignen, endlich, weil die Fracht doch aufgewandt werden muß, um das entzinkte Eisen, das ja nur 2% seines Gewichtes durch die Entzinnung verloren hat, zu den Martinwerken zu schaffen. Es wird Ihnen daher einleuchten, daß es viel praktischer ist, die Weißblechabfälle zu transportieren als das entzinkte Eisen, und Deutschland und der Niederrhein eignen sich wegen der günstigen Fracht-

verhältnisse für den Import besonders, da infolge der erwähnten Zollpolitik Schrott hier höherwertig war als etwa in England. Leider muß ich sagen, daß die günstigen Verhältnisse, welche bisher in Deutschland geherrscht haben, insofern aufgehört haben, als trotz unseres Zolles auf Schrott die entzinkten Blechabfälle in England von den englischen Stahlwerken höher bewertet werden als in Deutschland. Während ich früher hier in Deutschland bessere Preise erhielt als in England und noch im ersten Semester 1906 hier fast 4 M für 1000 kg mehr erhielt als drüben, der Schutzzoll von 10 M auf Roheisen und Schrott also wenigstens zum Teil zur Geltung kam, ist seit dem zweiten Semester 1906 dies ins Gegenteil umgeschlagen. War damals die Differenz zu Deutschlands Ungunsten nur etwas über 1 M für 1 t, so stieg sie im ersten Semester 1907 auf 2 M, im zweiten Semester 1907 auf über 3 M und in diesem Jahre auf 8—10 M, da die Werke hier, wie mir mitgeteilt worden ist, beschlossen haben sollen, diese Abfälle nicht über 40 M zu bewerten, ein Beschluß, der während des stärksten Schrottangebotes auch durchgeführt werden konnte, jetzt freilich überwunden ist, wenngleich der Preis noch immer wesentlich unter dem englischen ist, wo über 50 M bezahlt werden. Daß eine derartige Differenz in der Bewertung für die Entwicklung der englischen Entzinnungsindustrie sehr vorteilhaft und für uns sehr nachteilig gewesen ist, ist sehr einleuchtend, und die Folge ist auch die große Notlage eines großen Teiles unserer deutschen Entzinnungsindustrie und die Entwicklung dieser Industrie in England.

Es wäre sehr bedauerlich, wenn die Fortdauer dieses Verhältnisses diese hier auf deutschem Boden entstandene Industrie ins Ausland treiben würde.

Da Schrott und Roheisen im allgemeinen in England billiger sind als in Deutschland, so führe ich die hohe Bewertung der entzinkten Pakete durch die englischen Stahlwerke im Gegensatz zu den deutschen darauf zurück, daß die englischen Werke unabhängig voneinander einkaufen und mehr individualisieren und nicht, wie das hier vielfach geschieht, generalisieren und allgemein entzinkte Pakete gering bewerten, weil hier und da ein Werk lieber arbeitet und schlechtes Material geliefert hat.

Genau kann ich nicht angeben, wie groß die Verarbeitung von Weißblechabfällen hier in Deutschland ist. Immerhin darf ich sie wohl auf jährlich 75 000 t schätzen. Wovon meine Fabrik 50 000 t verarbeitet, während in die anderen 25 000 t sich etwa 8—10 andere Werke teilen.

Diese auffallend große Zahl kleiner Betriebe rührt teilweise daher, daß es noch immer Leute gibt, die sich von berufsmäßigen Installateuren von Entzinnungsanlagen wunderbare Gewinnkalkulationen vorrechnen lassen, bei denen mit zu hohen Zinnausbeuten und viel zu geringen Verarbeitungskosten gerechnet wird, und die sich ferner von der Vorstellung betören lassen, eine am Ort der Weißblechverarbeitung errichtete Fabrik spare Transportkosten, wobei sie übersehen, daß das entzinkte Eisen, also fast das gleiche Gewicht, doch nach der Entzinnung zum Stahlwerk transportiert werden muß. Kleine Fabriken arbeiten unrationell, da sie arbeitssparende Maschinen nicht einführen

können, die Generalunkosten für die Tonne Abfälle zu hoch sind; zudem sind sie auf das elektrolytische Verfahren angewiesen, bei dem die kleine Anlage mit hohen Stromkosten zu rechnen hat. Ist ein großer Teil dieser Fabriken bisher schon, nachdem viel Geld verloren, eingegangen, so wird der Konkurrenzkampf für sie jetzt noch sehr viel aussichtsloser, nachdem sie mit dem Chlorverfahren zu konkurrieren haben.

Von den in Deutschland verarbeiteten 75 000 t Abfälle werden jährlich etwa 1500 t Zinn oder Zinnpräparate gewonnen, das sind etwa 10% des gesamten Konsums Deutschlands an Zinn. Im übrigen Europa dürften etwas über 25 000 t Weißblechabfälle entzinkt werden und in den Vereinigten Staaten etwa 60 000 t, im ganzen also rund 160 000 t mit 3000—3500 t Zinn, 3,5% der Gesamtmenge des jährlich gewonnenen Zinns. Gelingt es erst, die gebrauchten Büchsen in ausgedehnterem Maße der Entzinnung zuzuführen, so dürfte die Gewinnung an Zinn sich noch sehr steigern.

Wenn Sie nun berücksichtigen, daß die Menge entzinkten Eisens etwa die gleiche ist, wie die der Weißblechabfälle, also 75 000 t hier am Niederrhein, und daß die Einfuhr von Schrott über unsere westlichen Grenzen aus Holland, Frankreich und Belgien in den letzten 4—5 Jahren zwischen 50 und 100 000 t geschwankt hat, so mögen Sie erkennen, daß die Einfuhr doppelt so groß hätte sein müssen, wenn die Entzinnungsindustrie Ihnen nicht diese Mengen geliefert und nicht mit den oben erwähnten Mengen den Martinwerken geholfen hätte.

Wenn Sie ferner nun berücksichtigen, daß die Verarbeitung der alten Büchsen eben erst begonnen hat, und daß wohl anzunehmen sein dürfte, daß, wenn die technischen Schwierigkeiten erst vollständig überwunden sein werden, und wenn es gelungen sein wird, das Sammeln bei den Müllverbrennungsanstalten und den Abladeplätzen oder gar in den Haushaltungen zu organisieren, — etwa ähnlich dem in Neu-York eingeführten System der Dreiteilung des Mülls in Küchenabfälle, in Aschen und gewerbliche Abfälle —, auch aus diesen alten Konservbüchsen eine ähnliche Menge wie aus den Weißblechabschnitten herauskommen dürfte, so ersehen Sie, daß es allein hier für den Niederrhein sich um Zahlen handelt, die vermutlich größer sein dürften, als die meisten von Ihnen dies vermutet haben.

Wenn nun erst die Schwierigkeiten der Vorbereitung der alten Weißblechgegenstände und Konservendosen überwunden sein sollten, so ist auch anzunehmen, daß weitere Eisenabfälle, die heute noch gar nicht in den Kreis der Verhüttung eingeführt sind, dieser wieder zugeführt werden, z. B. die verzinkten und emaillierten Gegenstände.

Je schwieriger die Beschaffung der Eisenerze wird, eine um so größere Rolle spielt natürlich der Schrott für die Eisen- und Stahlfabrikation, und wenn auch die gewaltigen Zahlen, mit denen Sie in Ihren Hochöfen und Stahlwerken zu rechnen pflegen, die Zahlen dieser Entzinnungsindustrie und der Industrien, die sich daran angliedern mögen, außerordentlich klein erscheinen lassen, so mögen Sie dennoch auch dieser Industrie Ihr Wohlwollen wie bisher erhalten, nach der alten Bauernregel: Kleinvieh macht auch Mist.

Über die Gefahr der Knallsilberbildung.

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

Von A. SIEVERTS.

(Eingeg. d. 4./12. 1908.)

Daß bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Silberoxyd ein höchst explosiver Körper, das Knallsilber, entsteht, ist von Berthollet im Jahre 1788 entdeckt und seitdem wiederholt bestätigt worden. Die Bedingungen aber, unter denen es entsteht, sind bis jetzt nicht genau bekannt. Es muß daher beim Arbeiten mit Silberoxyd und Ammoniak oder mit ammoniakalischer Silberlösung immer mit der möglichen Bildung von Knallsilber gerechnet werden. Der Gedanke an diese Gefahr ist vielleicht nicht so sehr als etwas Selbstverständliches in das Bewußtsein jedes Chemikers übergegangen, wie es bei so häufig verwendeten Substanzen wünschenswert und notwendig wäre. Zum Teil kommt das wohl daher, daß schon im Kolleg über anorganische Chemie ein Hinweis auf das Knallsilber zu den Seltenheiten gehört, noch seltener wird es im Experiment vorgeführt, während z. B. der Jodstickstoff im Kolleg regelmäßig ausführlich besprochen, dargestellt und zur Explosion gebracht wird. Und doch sind die Bedingungen für die Entstehung des Knallsilbers im Laboratorium mindestens ebenso häufig gegeben wie für die Bildung des Jodstickstoffs, und die Gefährlichkeit der Silberverbindung ist sicher noch größer als die der Jodverbindung. Auch in den Lehrbüchern finden sich meist unzureichende Angaben, in einigen wird das Knallsilber gar nicht erwähnt. Ich greife ein paar Zitate aus den bekanntesten und meist gebrauchten Büchern heraus: K r a f f t, Anorganische Chemie (5. Aufl., 1904) S. 380: „Silberoxyd ist in Ammoniak leicht löslich, indem sich eine höchst explosive schwarze Verbindung, das beim Verdunsten in schwarzen Krystallen anschließende Knallsilber, $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$, bildet.“ — v. R i c h t e r, Lehrbuch der anorganischen Chemie (11. Aufl., 1906) S. 409: „Löst man frisch gefälltes Silberoxyd in Ammoniakwasser und läßt die Lösung dann verdunsten, so scheiden sich schwarze Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ aus, die getrocknet, bei der leisesten Berührung explodieren (Knallsilber).“ — E r d m a n n, Lehrbuch der anorganischen Chemie (4. Aufl., 1906) S. 693: „Wenn man Silberoxyd mit konz. kaustischem Ammoniak digeriert, so verwandelt es sich in ein schwarzes, zuweilen krystallinisches Pulver, welches im höchsten Grade explosiv ist und durch bloße Reibung, durch Stoß u. dgl., in trockenem Zustande schon durch bloße Berührung mit einer Federfahne explodiert, dabei die Gefäße, in denen es enthalten ist, zerschmetternd. Man muß deshalb bei seiner Bereitung mit großer Vorsicht verfahren“ usw. — S c h m i d t: Ausführl. Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie I (5. Aufl., 1907), S. 1112: „In konz. wässriger Ammoniakflüssigkeit ist das Silberoxyd löslich. Beim Verdunsten dieser Lösung, sowie auf Zusatz von Alkohol scheiden sich schwarze Krystalle von Ag_3N , sog. Silberoxyd-Ammoniak oder B e r t h o l l e t s chem Knallsilber,