

fluß von Schwefelwasserstoff, während den unechten Goldlegierungen die vielerlei Einwirkungsmöglichkeiten von sauren oder alkalischen schwefelhaltigen Stoffen schädlich werden können. Die Prüfungen von Waren, welche für Vergoldungen bestimmt sind, haben sich nach den Angaben von Hermann auf Schwefelfarbstoffe, auf saure Bestandteile, speziell auch auf freie Fettsäuren zu beziehen. Ein Maximalgehalt von 0,2% freier Fettsäure ist zulässig. Bei echtem Golde kommen saure Bestandteile auf der Ware weniger als Gefahr in Betracht<sup>88)</sup>. [A. 24.]

## Die Bewertung der Erze. IV<sup>1)</sup>.

Von A. RZEHULKA, Borsigwerk Oberschl.

(Eingeg. 27.11. 1911.)

Im Verfolg der bereits veröffentlichten Arbeiten soll des weiteren die Bewertung der Zinn- und Wolfram-erze besprochen werden.

**Zinnerze.** Als solche kommen in Betracht der Zinnstein, Zinnkies und zinnhaltiger Schwefelkies. Als Haupterz, als selbständiges Erz zur Zinn-gewinnung gilt von altersher und auch heute noch der Zinnstein oder Kassiterit ( $\text{SnO}_2$ ) mit 78,6% Sn. Er kommt vor sowohl auf Gängen, Stockwerken und Lagern, als auch auf sekundärer Lagerstätte in Geröllablagerungen, den sog. Seifen. in krystallinischen, meist aber in derben Massen, in letzterer Form besonders auf Gängen, die mit Imprägnationszonen verbunden sind. Das auf der Lagerstätte anstehende Erz nennt man Bergzinnerz, das in Geröllablagerungen vorkommende Zinnerz Seifenzinn (Waschzinn, Zinnsand, Barilla) englisch „stream tin“. — Die Lagerstätten des Bergzinnerzes befinden sich nur in älteren Gebirgsgliedern, und diesen entsprechen auch die akzessorischen Bestandteile des Zinnsteins; die hier mit diesem Erz brechenden Metallverbindungen sind namentlich Schwefelmetalle verschiedener Art. — Die Seifenzinnlagerstätten sind aus der Zerstörung der Bergzinnlagerstätten hervorgegangen, sie finden sich daher, gewöhnlich alte Flußläufe ausfüllend, stets in der Nähe der ursprünglichen Lagerstätten. Die Erze derselben sind reiner, weil durch die Atmosphärrillen ein großer Teil ihrer schädlichen Beimengungen zersetzt und durch Wasser fortgespült worden ist. Es ist zu empfehlen, sich über das Vorkommen des zu kaufenden Erzes zu vergewissern, denn von dem Vorkommen kann man auf die Begleitminerale schließen. — Die wichtigsten europäischen Fundorte für Zinnstein liegen in England, und zwar in Cornwall und Devonshire, deren Lagerstätten schon den alten Phöniziern bekannt waren. Die Seifenzinnlagerstätten sind dort bereits erschöpft, und es sind hauptsächlich Bergzinnerze, die dort noch in beträchtlichen Mengen gewonnen werden. Als weitere Fundorte sind zu nennen in Sachsen: Altenberg, Geyer und Zinnwald, wo sich das Erz in Stockwerken findet bzw. befunden hat,

ebenso in Böhmen: Graupen und Schlaggenwald. Weniger wichtige Fundorte dieses Erzes sind auch in Frankreich und Spanien. Die wichtigsten Fundorte für Zinnstein liegen außerhalb Europas, auf den Inseln des indischen Archipels und in Australien; außerdem wird Zinnstein in größeren, glaskopfartigen Mengen in Bolivia gewonnen. Diese eisen-erzähnlichen Massen sehen mitunter recht unscheinbar aus, so daß größere Aufmerksamkeit zu ihrem Bestimmen gehört; als wichtige Hilfsmittel dafür dienen das hohe spez. Gew., 6,8—7, und die bedeutende Härte, 6—7.

Ein anderes Zinnerz von untergeordneter Bedeutung ist der Zinnkies,  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ , mit 27,6% Sn, 29,6% Cu, 13% Fe. Man kennt ihn nur derb und eingesprengt in körnigen und dichten Aggregaten von stahlgrauer, ins Weißgelbe übergehender Farbe, der Strich ist schwarz. In Cornwall und Zinnwald ist er verhältnismäßig häufig. Leicht zu verwechseln mit dem Zinnkies ist der zinn- und kupferhaltige Schwefelkies, der in großen Mengen in Bolivia auftritt. Es sind Mineralgemenge, in denen der Zinngehalt großen Schwankungen unterworfen ist, er bewegt sich zwischen wenigen bis 30 und auch mehr Prozenten.

Im allgemeinen gilt über den Zinngehalt der Zinnlagerstätten, daß bei dem hohen Preise des metallischen Zinnes der Zinngehalt abbauwürdiger Lagerstätten wenn sie Zinnstein führen, nur ein geringer zu sein braucht; ferner, je weniger schädliche Bestandteile im Zinnstein, desto geringer kann im allgemeinen der Zinngehalt sein. Diese Gesichtspunkte sind jedoch nur für den Bergmann maßgebend.

Schädliche Beimengungen des Zinnerzes sind Kieselsäure, Silicate, Alkalien und alkalische Erden, weil diese Bestandteile des Erzes beim Verhütten stets eine Verschlackung von Zinn hervorrufen und auf diese Weise das Ausbringen des Zinnes beeinträchtigen. Die Gewinnung des Zinnes aus dem Zinnstein und anderen Zinnverbindungen enthaltenden Massen erfolgt durch Reduktion des Zinnoxys mittels Kohle und Kohlenoxyd in höherer Temperatur; bei diesem reduzierenden Schmelzprozeß wird durch Kieselsäure, der gegenüber das Zinnoxid die Rolle einer Base spielt, Zinn verschlackt. Den Alkalien und alkalischen Erden gegenüber tritt Zinnoxid als Säure auf und bildet mit diesen Stannate, die in die Schlacken übergehen.

Die Schlacken nun, die als Basis hauptsächlich Eisenoxydul enthalten, nehmen nicht nur Zinnoxid als Bestandteil auf, sondern schließen infolge ihres hohen spez. Gew. auch Zinnkörner mechanisch ein.

Aus diesen Schlacken kann das Zinn nur mit vieler Mühe und bedeutendem Kostenaufwande und dann auch nur teilweise wiedergewonnen werden, und deshalb ist es für den Hüttenmann rationell, nur solche Zinnerze zu verwenden, deren Zusammensetzung es ermöglicht, den Reduktionsprozeß derart zu leiten, daß nicht mehr Schlacke fällt, als erforderlich ist, um das reduzierte Zinn vor Oxydation durch die Luft zu schützen.

Ist Eisen in größeren Mengen im Zinnerz vorhanden, so bilden sich bei der Verhüttung Zinn-Eisenlegierungen, aus denen das Zinn erst durch besondere Schmelzarbeit mit den üblichen Verlusten, hauptsächlich infolge mangelhaften Ausbringens,

<sup>88)</sup> P. Hermann, Über das Anlaufen von Gold- und Silberfäden in Stickerien und Geweben Färber-Ztg. (Lehne) 21, 327. Diese Z. 23, 1099 (1910).

<sup>1)</sup> Siehe diese Z. 23, 481, 1970, 2203 (1910).

wiedergewonnen werden muß. Ist das gewonnene Zinn durch größere Mengen Eisen verunreinigt, so wird es hart und spröde.

Die verschiedenen, dem Zinnerz gewöhnlich beigemengten Metallverbindungen werden bei der hohen Temperatur, die zur Reduktion des Zinnerzes nötig ist, ebenfalls reduziert, legieren sich, wie Eisen mit dem Zinn, und beeinträchtigen mehr oder weniger die Qualität des Zinns.

Zur Beseitigung der Verunreinigung des Zinns durch Metalle, zur Vermeidung oder wenigstens Beschränkung der Bildung von Zinn-Eisenlegierungen, sowie zur Beschränkung der Verschlackung des Zinns durch dem Zinnstein beigemengten Quarz, sowie durch Silicate und alkalische Erden, ist man genötigt, sofern man ein für den Hüttenmann wertvolles Zinnerz liefern will, den Zinnstein vor seiner Reduktion nach Möglichkeit von allen schädlichen Beimengungen zu befreien, um ein möglichst reines, aber auch reiches Erz zu erreichen, denn nur ein solches Zinnerz ist wertvoll. Diesen Zweck erreicht man teils durch mechanische Aufbereitung, teils durch Anwendung von chemischen Mitteln (Rösten, Auslaugen u. dgl.); selbstverständlich wird es nicht möglich sein, den Zinnstein von seinen Beimengungen völlig zu befreien, den unvermeidlich noch verbleibenden Rest der Beimengungen sucht man in eine möglichst geeignete Schlacke überzuführen.

Von den mit dem Zinnstein zusammen auftretenden Mineralien haben einige einen recht hohen Marktpreis und dürfen deswegen bei der Aufbereitung nicht als wertlos abgeworfen werden; vor allem sind es Wolframit, Scheelit und Lithionglimmer. Die hochwertigen Mineralien sind möglichst rein und vollständig vom Zinnstein zu scheiden und werfen dann der Grube bzw. Aufbereitungsanstalt einen erklecklichen Gewinn ab.

Zum Zwecke der quantitativen Bewertung der Zinnerze sei hier über die Verhüttung derselben kurz folgendes erwähnt. Das Zugutmachen des Zinnsteines bzw. Zinnerzes und der zinnhaltigen Nebenprodukte und Abfälle auf metallisches Zinn erfolgt durch reduzierendes Schmelzen mittels Kohle meist in Schachtöfen, vielfach aber auch in Flammöfen. Gegenwärtig werden etwa zwei Drittel der gesamten Zinnproduktion in Schachtöfen mit verhältnismäßig kleinen Abmessungen bei Anwendung von Holzkohle als Brenn- und Reduktionsstoff aus vergleichsweise reinen also reichen Erzen gewonnen. Über die Verwendung von großen Schachtöfen zur Zinnverhüttung, wie beim Verschmelzen von Blei- und Kupfererzen üblich, unter Benutzung von Koks an Stelle von Holzkohle liegen Erfahrungen noch nicht vor. Schachtöfen mit kleinen Dimensionen und Holzkohlenbetrieb gelten bislang als die geeignetsten für Zinnengewinnung aus reichen und reinen Erzen in Stückform, bei billigen Holzkohlenpreisen und beabsichtigter Produktion von nur geringen Mengen Zinn. Die Schachtöfen liefern im allgemeinen zinnärmere Schlacken als die Flammöfen, arbeiten also billiger infolge besseren Ausbringens der Erze, das Zinn ist aber durch die stärker reduzierende Wirkung in ihnen unreiner als das beim Flammofenprozeß fallende, die Zinnerze für den Schachtöfenprozeß müssen also möglichst rein von anderen oben erwähnten Metallverbindungen sein. Ein weiterer Übelstand des

Schachtöfenbetriebes für die Zinnengewinnung liegt darin, daß mehr Zinn sich bei diesem Betriebe verflüchtigt, als beim Flammofenbetriebe, daß in Schachtöfen pulverförmige Erze ohne Lockerungsmittel nicht mit Vorteil geschmolzen werden können; doch werden diese Nachteile der Schachtöfen durch die Einfachheit des Betriebes und besseres Ausbringen mehr wie ausgeglichen. Der Flammofen wird zurzeit angewandt bei reinen sowohl wie auch unreinen, bei feinkörnigen Erzen, ebenso bei Stückerzen, bei billigen Brenn- und Reduktionsstoffen, man kann billige Steinkohle zum Feuern und Reduzieren verwenden, bei wohlfeilem feuerfestem Material, sowie bei beabsichtigter Verarbeitung großer Erzmengen.

Die quantitative Bewertung der Zinnerze erfolgt auf Grund von Probenahme aus dem zum Verkaufe gestellten Haufwerke, der Analyse und des jeweiligen Marktpreises für Zinn unter Berücksichtigung des Hüttenausbringens, der Verhüttungskosten und eines Hüttengewinnes. Daß bei so kostbaren Erzen die Probenahme und die Zinnbestimmung — aber auch die Bestimmung der obenerwähnten wertvollen Begleitmineralien ist zum mindestens für den Bergmann von Interesse — mit großer Vorsicht und Genauigkeit zu erfolgen hat, ist ohne weiteres klar. —

Je komplizierter die Zusammensetzung der Zinnerze ist, desto schwieriger gestaltet sich ihre richtige Bewertung. Das nach der Analyse in den Erzen enthaltene Zinn wird nach dem Marktpreise bezahlt, für den meist der Londoner Metallmarkt maßgebend ist, und zwar die Notierungen für Straits Tin, wobei die deutschen Hütten das Pfund Sterling zu 20 M und die englische Tonne mit 1000 kg umrechnen. Von diesem so berechneten Betrage kommen noch in Abzug der Hüttenverlust im Ausbringen gegen den analytisch festgestellten Zinngehalt und die Verhüttungskosten, die Höhe dieser Abzüge richtet sich nach der Beschaffenheit und dem Metallgehalte der Erze und bewegt sich in ziemlich weiten Grenzen, je gutartiger und reicher die Erze sind, desto kleiner werden diese Abzüge sein; einen bestimmten Betrag für den Hüttengewinn schließt man gleich in die Abzüge ein, die dann für die allerreinsten und reichsten Zinnerze, z. B. für das australische, sog. streamtin, gegenwärtig bis etwa 200 M für die Tonne Erz Nettotrockengewicht betragen würde, während geringere Sorten Zinnerz mit Abzug für diese Kosten usw. bis 800 M und unter Umständen auch noch höher gehandelt werden. Bei diesen Abzügen muß der Hüttenmann sehr besonnen und vorsichtig rechnen. — Man kann bei Bewertung der Zinnerze folgende allgemeine Formel anwenden:

$$W = \frac{P \cdot T_m}{100} - x$$

wobei W == Wert des Erzes,

P == ermittelter analytischer Gehalt des Erzes an Zinn in Prozenten,

T<sub>m</sub> == jeweiliger Marktpreis für Zinn in Mark je t laut vertraglicher Vereinbarung,

x == die Abzüge für Hüttenverlust beim Ausbringen der Erze, Verhüttungskosten und Gewinn.



Der Preis für Wolframmetall schwankt gegenwärtig zwischen 4—8 M für ein Kilogramm, während im Jahre 1860 das Kilogramm mit 1400 M bezahlt wurde. — Die Weltproduktion an Wolframerz beträgt, soweit Angaben zu erlangen sind, über 3300 t jährlich im Werte von annähernd 6 Mill. Mark.

So ist aus dem früher so verhaßten „Zinnfresser“ — daher „Wolf“, „Wolfart“, „Wolfram“ genannt —, weil einerseits nach Ansicht der Bergkute mit wachsendem Wolframgehalt der Zinngehalt auf der Lagerstätte abnahm, andererseits nach den Erfahrungen der Hüttenleute durch größeren Wolframgehalt im Zinnerze die Schlackenbildung begünstigt wurde, die dann Ursache von größeren Zinnverlusten sei, ein wegen seiner vortrefflichen Eigenschaften sehr geschätztes Metall geworden. Als besonders wertvolle Eigenschaften des Wolframs gelten seine große Härte und sein hervorragend hoher Schmelzpunkt; doch ist dabei zu berücksichtigen, daß alle Eigenschaften, die wir heutzutage an dem Wolframmetall so sehr schätzen, im vollsten Maße nur bei dem reinen Metall in Erscheinung treten, wie es auch bei vielen anderen Metallen der Fall ist, und daß schon geringe Verunreinigungen genügen, dem Metall andere, für spezielle Verwendungszwecke ungeeignete Eigenschaften zu verleihen. Als schädliche Beimengungen die den Verwendungszweck beeinträchtigen, sind erfahrungsgemäß bei Wolfram anzusehen, namentlich Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel; durch Kohlenstoff, schon in geringen Mengen, wird der Schmelzpunkt des Wolframs bedeutend herabgedrückt, Phosphor und Schwefel wirken bei Legierungen des Wolframs mit dem Eisen auf Eigenschaften des letzteren und somit der Legierung ungünstig ein. — Das metallische Wolfram wird aus seinen pulverförmigen Oxyden durch Reduktion in außerordentlich feiner Form gewonnen und sieht etwa wie krystallinisch glitzernder Ruß aus.

Die in Deutschland auf den Markt kommenden Wolframerze, die etwa 68—70%  $WO_3$  enthalten, bewertet man gegenwärtig per Unit  $WO_3$ , und zwar werden je nach den Preisen für Wolframmetall 43—52 M je Tonne und Prozent  $WO_3$  bezahlt für prima Qualität, d. h. das Erz muß mindestens 68 bis 70%  $WO_3$  enthalten, frei von allen schädlichen, fremden Metallen und Beimengungen, in erster Reihe von Zinn, Arsen, Schwefel, Phosphor, Blei, Kupfer und Antimon sein. Reine Stückerze werden dem Feinerz, also den gewaschenen, konz. Erzen vorgezogen. Solches Qualitätserz mit 70%  $WO_3$  bei einem Unitpreise von rund 50 M würde mit 3500 M je Tonne bezahlt werden. Scheelit liegt im Preise niedriger, weil die Verarbeitung schwieriger ist, etwa mit 40—47 M per Unit, d. i. pro Tonne und Prozent  $WO_3$ . Der Gehalt an  $WO_3$  wird aus den höchst sorgfältig gezogenen Proben nach der Analyse bestimmt. In Amerika werden auch weniger reine Erze gehandelt. Nach R. Meeke, The Mineral Industrie, Bd. XIV, dürfen die Konzentrate nicht mehr wie 0,25% P und nicht mehr als 0,01% S bei einem Gehalte von mindestens 60%  $WO_3$  enthalten. Diese Konzentrate werden mit 5,50—5,85 Doll. per Unit verkauft; natürlicherweise schwankt der Preis ab und an, je nach dem Marktpreise für Wolfram. [A. 22].

## Ein neuer Luftverflüssigungsapparat.

Mitgeteilt von Prof. Dr. GLINZER, Hamburg<sup>1)</sup>.

(Eingeg. d. 6./2. 1911.)

Seitdem L i n d e mit seiner genial erfundenen Maschine (D. R. P. 88 824) herausgekommen ist, die dann der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Darmstadt 1898 nebst den interessanten Versuchen vorgeführt wurde (vgl. diese Z. 11, 842 [1898]), hat es nicht an zahlreichen Versuchen gefehlt, die flüssige Luft, welche bekanntlich mit ca. 64% Sauerstoff äußerst reich daran ist, für die chemische Technik nutzbar zu machen. Die daran geknüpften lebhaften Hoffnungen spiegeln sich namentlich in dem Aufsatz von H e m p e l (Chem. Industr. 1899, 1) wieder<sup>2)</sup>.

Wenn sich von allen diesen Vorschlägen nur äußerst wenig hat verwirklichen lassen, so sind daran wohl zu allermeist die Herstellungskosten des aus der verflüssigten Luft resultierenden, mehr oder weniger hochprozentigen Sauerstoffgases schuld. Der von H e m p e l seinem Kalkül zugrunde gelegte Preis von 1,2 Pf pro Kubikmeter 50%iger Sauerstoff ist wohl niemals tatsächlich erreicht worden.

Es scheint nun neuerdings einem seit langem in der Kälteindustrie beschäftigten Ingenieur P a u l H e y l a n d t gelungen zu sein, die Herstellung, wenn auch von derselben Grundlage ausgehend, so zu gestalten, daß der Betriebsaufwand sich auf ca. 1 P. S. pro Kubikmeter erzeugten hochprozentigen Sauerstoff beläuft, was etwa die Hälfte der in anderen Fabriken erforderlichen Energie ausmachen dürfte. Nach den Angaben der H e y l a n d t - G e s. m. b. H., Hamburg, wird nämlich hier außer dem einen Kompressor kein größerer Maschinenpark benötigt, während bei den andern Verfahren noch Kältemaschinen erforderlich sind, um die auftretenden Kälteverluste zu decken. Ferner braucht kaum ein Drittel der in Angriff genommenen Luftmenge zunächst auf die hohe Spannung von 200 Atm. gebracht zu werden, um sich dann im Dauerbetrieb auf nur ca. 70 Atm. zu halten. Es gelingt leicht, nach Belieben sowohl Sauerstoff als Stickstoff von höchster Reinheit herzustellen, so den Sauerstoff von durchschnittlich 99%, wobei aber 99,5 und 99,7% erreicht worden sind. Als Herstellungspreis (exklusive Amortisation und Verzinsung) für ca. 97%igen Sauerstoff wird bei einer auf 10 cbm stündlich bemessenen Anlage 16 Pf pro Kubikmeter angegeben.

Während über diese Anlagen für technische Zwecke hier keine weiteren Angaben gemacht werden können, sei im folgenden der von mir im Hamburger Bezirksverein vorgeführte, von H e y l a n d t für Demonstrationszwecke konstruierte Luft- und Wasserstoffverflüssigungsapparat genauer beschrieben. Bekanntlich hat sich die in Anschaffung und Betrieb recht kostspielige und vielen Raum ein-

<sup>1)</sup> Autoreferat über den am 25./1. im Hamburger Bezirksverein deutscher Chemiker gehaltenen Vortrag.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu K a u s c h, Die Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung von flüssiger Luft. 2. Aufl. Weimar 1905.