

FREIBERGER
FORSCHUNGSHEFTE

B 53

METALLHÜTTENWESEN

HANSFRIEDRICH HADAMOVSKY

**Beitrag zum Verhalten des Zinns
bei der trockenen Bleiraffination**



AKADEMIE-VERLAG BERLIN

1960

FFH
B 53

1960

Deutsches
Brennstoffinstitut
Zentrale Bücherei

Univ
380



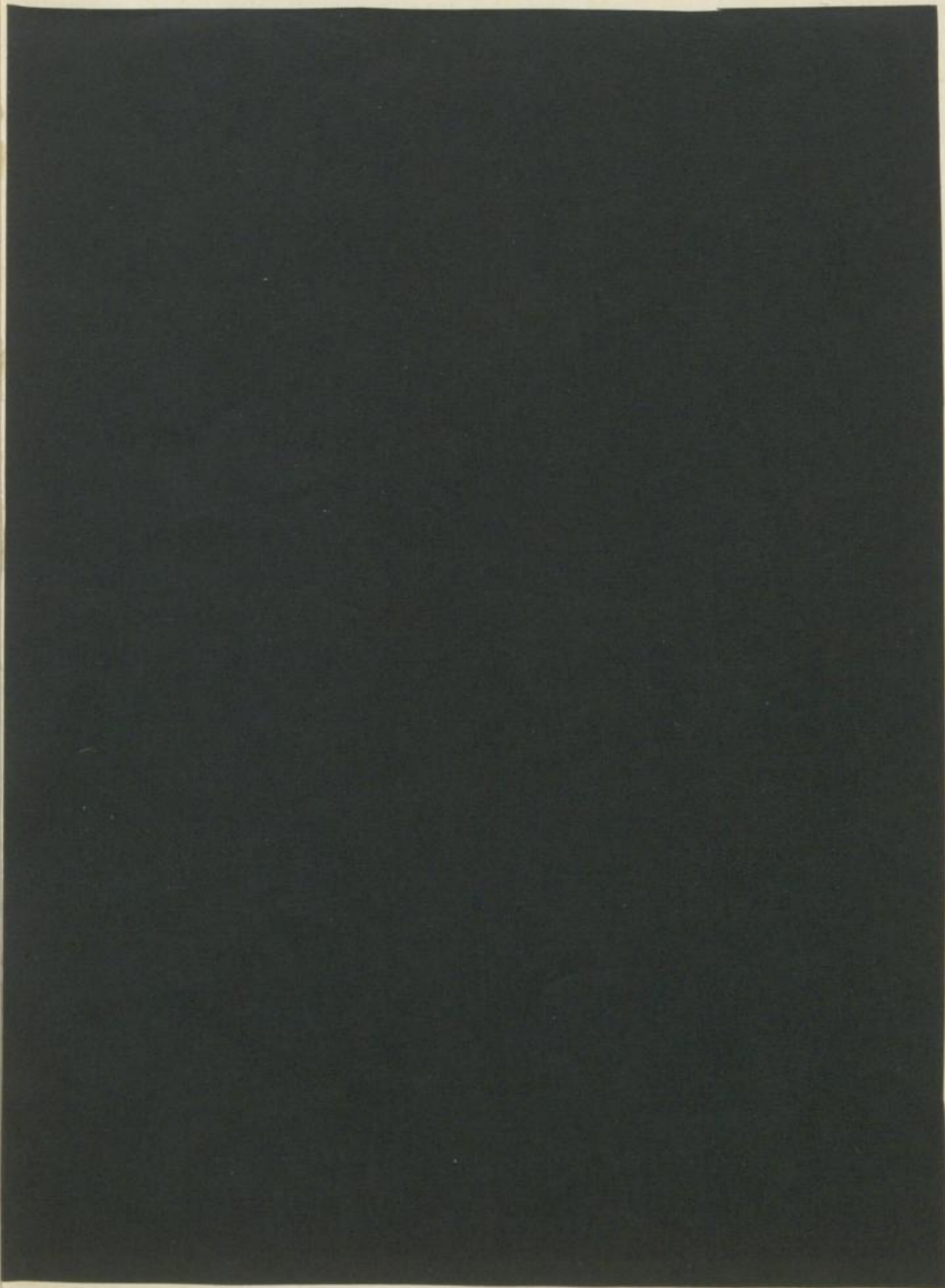
TU BERGAKADEMIE FREIBERG



XU XVI 1142 . B53F

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

B 53



UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

18

18

18

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

B 53

METALLHÜTTENWESEN

Beitrag zum Verhalten des Zinns bei der trockenen Bleiraffination

Von

HANSFRIEDRICH HADAMOVSKY



Akademie-Verlag · Berlin

Freib. Forsch.-H.	B 53	S. 1—83	50 Bilder	26 Tabellen	Berlin, April 1960
-------------------	------	---------	-----------	-------------	--------------------

Gekürzte Fassung der von der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen
der Bergakademie Freiberg am 9. 11. 1959 genehmigten Dissertation zur Erlangung
der Würde eines Dr.-Ingenieurs

Referent: Prof. Dipl.-Ing. Alfred Lange

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Friedrich Erdmann-Jesnitzer



XV 7742
B 53 f

Das Manuskript wurde am 2. 12. 1959 der Redaktion zur Veröffentlichung übergeben.

„Freiberger Forschungshefte“, Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. habil. O. Oelsner. — Chefredakteur: Dipl.-Ing. R. Wendler, Freiberg, Klubhaus der Bergakademie, Aug.-Bebel-Str. 5 (Fernruf 2497). — Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin W 1, Leipziger Str. 3—4 (Fernruf 220441), Postscheckkonto 35021. — Die Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den Reihen A, B, C und D. Ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Hefte von der Redaktion der Bergakademie oder dem Akademie-Verlag. — Preis dieses Heftes: 11,— DM. Bestell-Nr. 2062/322/B 53. Vertrieb: Für das Gebiet der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; für das Gebiet der Deutschen Bundesrepublik durch den Buchhandel (Auslieferung KUNST UND WISSEN, Erich Bieber, Stuttgart 8, Wilhelmstr. 4—6); für das gesamte Ausland durch eine Importbuchhandlung, den Deutschen Buch-Export und -Import, GmbH, Leipzig C 1, Postschließfach 276, oder den Verlag. — Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas Müntzer“ Bad Langensalza. — Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 202 · 100/637/60 des Ministeriums für Kultur, HV Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik. — Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten. ES 20 F 11

Inhalt

1	Einleitung	7
2	Schrifttumsauswertung	8
2.1	Die physiko-chemischen Grundlagen der Prozesse	8
2.2	Die Verfahrenstechnik	10
2.3	Untersuchungen zur Oxydation von Blei-Zinn- und Blei-Zinn-Antimon-Legierungen	16
2.4	Raffinationsversuche	17
2.5	Zusammenfassung der Literaturlauswertung	18
3	Eigene Versuche	20
3.1	Die Problemstellung	20
3.2	Die Zusammensetzung der Zinnabstriche	20
3.3	Nachprüfung des Systems PbO-SnO ₂	23
3.31	Bisher bekannte Untersuchungen	23
3.32	Versuchsbeschreibung	25
3.33	Ergebnisse der thermischen Analysen	28
3.34	Schliffbildbefunde	28
3.35	Das Zustandsschaubild PbO-SnO ₂	31
3.4	Oxydation von Blei-Zinn-Legierungen	32
3.41	Versuchsbeschreibung	32
3.42	Versuchsergebnisse	33
3.43	Die Zeitgesetze für die Oxydation von Pb-Sn-Legierungen	40
3.44	Mikroskopische Untersuchung der gebildeten Oxyde	43
3.45	Untersuchungen zum Einfluß der Sauerstoffkonzentration	44
3.46	Vergleichende Oxydationsversuche an Pb-Sn-Legierungen und Werkblei	47
3.5	Raffinationsversuche zur Ermittlung der Zinnabstrichzusammensetzungen	49
3.6	Halbtechnische Raffinationsversuche	51
3.7	Gleichgewichtsuntersuchungen	56
3.8	Röntgenographische Strukturuntersuchungen	58
3.81	Die Methode	59
3.82	Versuchsergebnisse	59
4	Gesamtdiskussion der Versuchsergebnisse und Versuch einer Deutung zum Verhalten des Zinns bei der trockenen Bleiraffination	72
5	Folgerungen für die betriebliche Praxis der Raffination	77
6	Zusammenfassung	79
	Literatur	81

Urgütig
Deutsches
Brennstoffinstitut
Freiberg/Sa.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Deutscher
Geographischer
Verlag

1 Einleitung

Mit der heute oft sprunghaft zunehmenden Entwicklung der Technik als Ausdruck eines stetig wachsenden Erkenntnisstandes der exakten Naturwissenschaften läßt sich der Mangel an gründlicher Kenntnis der Zusammenhänge wichtiger technologischer Verfahren nicht mehr in Einklang bringen. Dieser Umstand wiegt um so schwerer, als erst nach dem Erkennen der jeweils gültigen Gesetzmäßigkeiten diese im Sinne einer Verbesserung der entsprechenden Prozesse angewandt werden können. So läßt sich auch bei kritischer Betrachtung des alten, aber noch in der Gegenwart sehr häufig angewandten Verfahrens der trockenen Bleiraffination starke Unkenntnis der Grundlagen feststellen.

Durch diesen Prozeß, der sich in seinen Grundzügen im Laufe der Zeit kaum verändert hat, werden auch heute noch die am häufigsten auftretenden Verunreinigungen Zinn, Arsen und Antimon auf Grund ihrer größeren Affinität zum Sauerstoff aus dem Werkblei entfernt.

Mit dem Ziel einer Steigerung der Ofenleistung, verbunden mit einer Erhöhung der Konzentration der Verunreinigungen in den Abstrichen und damit einer Verringerung der Bleiverzettelung, sind besonders in den letzten drei Jahrzehnten eine größere Anzahl sich häufig widersprechender Untersuchungen publiziert worden, wobei das Verhalten des Antimons, da es von den drei genannten Elementen sowohl nach der Verbreitung als auch mengenmäßig als Hauptverunreinigung im Werkblei anzusehen ist, im Mittelpunkt des Interesses stand.

Weniger beachtet wurde indessen das Verhalten des Zinns. In der im Folgenden noch zu besprechenden Literatur finden sich sehr wenige exakte Untersuchungsbefunde, vielmehr werden meist empirische, durch Beobachtung des Betriebsablaufes gewonnene Erkenntnisse vermittelt.

Es erschien deshalb sinnvoll, nach kritischer Literaturlauswertung durch laboratoriums- mäßig und halbtechnisch durchgeführte Versuche das Oxydationsverhalten der flüssigen Pb-Sn- bzw. Pb-Sn-Sb-Legierungen und die Konstitution der festen Sn-Abstriche zu untersuchen und damit auch Erkenntnisse für die Verbesserung der Zinnentfernung durch partielle Oxydation zu erhalten.

2 Schrifttumsauswertung

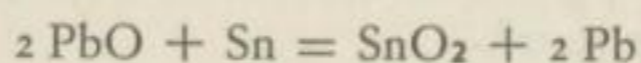
2.1 Die physiko-chemischen Grundlagen der Prozesse

Die Feuerraffination des Werkbleis beruht auf dem Prinzip der selektiven Oxydation der Verunreinigungen. Zinn, Arsen und Antimon werden in oxydischer Form vom Blei, allerdings nicht ohne Übergänge, getrennt. Dieser Vorgang ist auf die unterschiedlichen Affinitäten dieser Verunreinigungen und des Bleis zum Sauerstoff zurückzuführen.

Die Oxydation der Verunreinigungen wird durch die natürliche Oberflächenberührung des geschmolzenen Werkbleis mit der sauerstoffhaltigen Ofenatmosphäre oder durch Ein- bzw. Aufblasen von Luft im allgemeinen oder durch Aufgabe spezieller Oxydationsmittel (Glätte, Salpeter) im besonderen erreicht. Die Diskussion der von verschiedenen Autoren [1] [2] [3] [4] angestellten Berechnungen der Sauerstoffaffinitäten, ausgedrückt durch die freie Reaktionsenthalpie, bezogen auf 1 Mol Sauerstoff (thermodynamisches Potential- ΔG°) als Funktion der Temperatur, bestätigt, daß die genannten Verunreinigungen in der Reihenfolge Zinn, Arsen, Antimon oxydiert werden.

Da im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen nur das Verhalten des Zinns von Interesse ist, sollen deshalb lediglich die Auffassungen und Untersuchungen, die sich mit diesem Element beschäftigen, referiert werden.

Tafel [5 S. 144] führt die Zinnentfernung darauf zurück, daß sich primär gebildetes PbO mit Sn nach



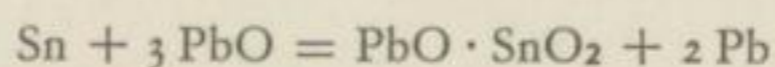
umsetzt.

Da die Zinn-, Arsen- und Antimonoxyde – mit Ausnahme des SnO – sauer reagieren und PbO basischen Charakter trägt, wird eine Verbindungsbildung vermutet.

Beim Behandeln des Bades mit Luft oder Bleioxyd sollen deshalb nacheinander im Verlauf der Raffination zunächst der feste Zinnabstrich in Form gelblichen Bleistannats ($m\text{PbO} \cdot n\text{SnO}_2$) anschließend der flüssige Arsen- und später der ebenfalls flüssige Antimonabstrich (Bleiantimonit und Bleiantimonat) entstehen.

Von *Blanderer* [6 S. 663] werden die Abstriche ebenfalls als Bleisalze der Säuren des Zinns, Arsens und des Antimons definiert.

Loskutow [7 S. 167] gibt folgende Raffinationsgleichung unter Einbeziehung von Stannatbildung an:



Die Geschwindigkeit der Oxydation der Verunreinigungen soll dabei von der Diffusionsgeschwindigkeit zur Oberfläche des Bades, der Sauerstoffkonzentration in der

Ofenatmosphäre und von der Temperatur der Schmelze abhängen. Über den wichtigen Einfluß der Konzentration werden keine Aussagen gemacht.

In einer bisher unveröffentlichten Untersuchung von *Löbel* [1], die als Diplomarbeit am Institut für Metallhüttenkunde an der Bergakademie Freiberg (Sachs.) durchgeführt wurde und sich mit der Oxydation von Pb-Sn-Legierungen beschäftigte, ließ sich durch thermodynamische Rechnungen festlegen, welche Reaktionen zwischen Pb, Sn und O₂ prinzipiell möglich und energisch begünstigt sind. Die $-\Delta G^\circ$ -Werte und die Gleichgewichtskonstanten folgender Reaktionen mußten dazu ermittelt werden:

1. $\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$
2. $2 \text{Sn} + \text{O}_2 = 2 \text{SnO}$
3. $2 \text{SnO} + \text{O}_2 = 2 \text{SnO}_2$
4. $2 \text{Pb} + \text{O}_2 = 2 \text{PbO}$
5. $\text{SnO} + \text{PbO} = \text{Pb} + \text{SnO}_2$
6. $2 \text{SnO} = \text{Sn} + \text{SnO}_2$
7. $\text{Sn} + 2 \text{PbO} = 2 \text{Pb} + \text{SnO}_2$
8. $4/3 \text{Sb} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Sb}_2\text{O}_3$

Bild 1 gibt die graphische Darstellung der Abhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie der Umsetzungen nach 1. bis 8. von der Temperatur [°C] wieder. Die Abhängigkeit

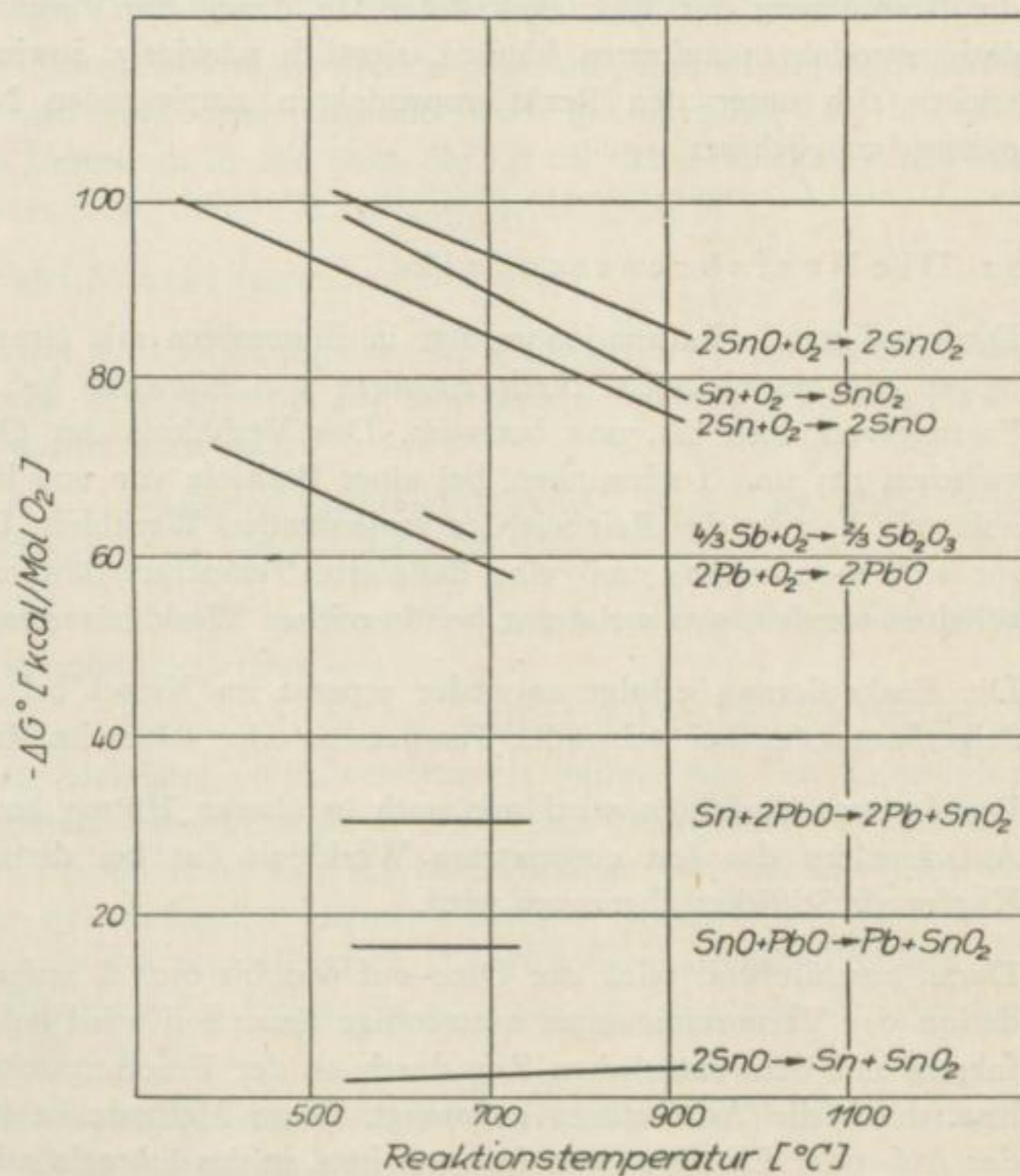


Bild 1. Freie Reaktionsenthalpie $-\Delta G = f(t^\circ \text{C})$ der bei der Zinnentfernung möglichen Reaktionen durch selektive Oxydation nach J. Löbel [1]

$-\Delta G^\circ = f(t^\circ\text{C})$ ist nur im Bereich der exakten Gültigkeit angegeben, für den die thermodynamischen Daten aus der Literatur entnommen werden konnten.

An Hand dieser Darstellung können folgende Aussagen gemacht werden:

- a) Die bekannte Reihenfolge der Oxydation Sn, Sb, Pb wird bestätigt.
- b) Bei der Oxydation von Sn ist die Reaktion nach 1., die zu SnO₂ führt, thermodynamisch begünstigter als die, die nach 2. zum SnO führt.
- c) Die Maximalwerte von $-\Delta G^\circ$ werden durch die Aufoxydation von SnO zu SnO₂ nach 3. erreicht.
- d) Bei den möglichen Umsetzungen von PbO mit Sn und SnO wird die Reaktion nach 7. mit Sn eine größere Wahrscheinlichkeit besitzen als die mit SnO.
- e) Der ΔG° -Wert der Umsetzung $2\text{SnO} = \text{Sn} + \text{SnO}_2$ beträgt bei 625°C nur etwa -2 kcal/Mol O_2 . Deshalb besteht die Möglichkeit der Umkehrung der Reaktion, so daß metallisches Zinn das Dioxyd zum Monoxyd reduzieren kann.
Die Beständigkeit des SnO dürfte infolgedessen eine Funktion der Sn-Konzentration im Bade sein, wobei mit steigendem Sn-Gehalt die Beständigkeit des SnO zunehmen wird.

Diese kurze Übersicht zeigt, wie auch *Kleinert* [8 S. 235] bereits festgestellt hat, daß die Bestimmung der Wertigkeitsstufen, in denen die Verunreinigungen in den Oxydationsprodukten auftreten können, ziemlich schwierig, sowie die Kenntnis der zahlreichen sich unter den Reaktionsprodukten abspielenden Nebenreaktionen nur annähernd möglich ist.

2.2 Die Verfahrenstechnik

Die oxydierende Raffination erfolgt in Flammöfen mit einem mittleren Fassungsvermögen von 70 bis 100 t. Nach Angaben von *Muratsch* [9 S. 485] soll das maximale Fassungsvermögen bis 300 t betragen. Das Verhältnis der Ofenbreite zur Länge soll zwischen 1,25 und 2 schwanken, bei einer Badtiefe von 600 bis 800 mm, die ihrerseits abhängig ist von der Reinheit des vorlaufenden Werkbleis. Um jede Abstrichfraktion für sich zu erhalten, muß eine definierte Temperaturführung der Raffinieröfen eingehalten werden, was meist nur bei Sn-reichen Werkbleisorten durchgeführt wird.

Die Entkupferung erfolgt entweder separat im Kessel bei fallender, im getrennten Seigerflamofen bei steigender Temperatur oder selten im Raffinierofen.

Das letztere Verfahren wird nur noch in älteren Hütten betrieben, wobei nach dem Aufschmelzen des fest eingesetzten Werkbleis das bei dieser Temperatur unlösliche Kupfer als Schlicker abgezogen wird.

Daran anschließend wird der Ofen auf 600 bis 650°C aufgeheizt. Der für die Oxydation der Verunreinigungen notwendige Sauerstoff wird bei der alten Art des Verfahrens mit dem natürlichen Zug durch an der Feuerungsseite angebrachte Öffnungen bzw. durch die Arbeitstüren angesaugt. Diese Methode ist heute weitgehendst durch das Auf- oder Einblasen von Luft auf bzw. in das Schmelzbad verdrängt worden.

Für die Zinnentfernung aus Werkblei mit einem höheren Sn-Gehalt hat sich in der Praxis der Bleihütten eine der Theorie widersprechende Arbeitsmethodik ausgebildet, die bei *Tafel* [5 S. 145] ausführlich beschrieben wird.

Der Zinnabstrich bildet ein unschmelzbares Produkt, dessen Abtrennung vom Blei nur dann gelingen soll, wenn er in dicken Schichten vorliegt. Dieses sollte jedoch die Annahme rechtfertigen, daß die Oxydation mit zunehmender Dicke der Abstrichschicht stärker gehemmt wird. *Tafel* [5 S. 145] nimmt demgegenüber an, daß durch die sich abscheidenden Krusten von Zinnabstrich hindurch eine intensive Sauerstoffwanderung stattfindet, die auf den Sauerstoffhunger von intermediär gebildetem SnO zurückzuführen ist.

Der Vorgang läßt sich danach so vorstellen, daß einerseits eine ständige Diffusion von Zinnmolekeln aus dem Bad in die daran verarmte Oberflächenschicht erfolgt, andererseits eine Sauerstoffdiffusion durch die Stannatkruste hindurch zu der untersten, sich zunächst bildenden SnO-haltigen Schicht angenommen wird. Werden ständig neue Angriffsflächen für den Sauerstoff durch laufende Entfernung des gebildeten Abstriches geschaffen, dann kann die Diffusionsgeschwindigkeit des Zinns im Bad nicht mit dessen Oxydationsgeschwindigkeit gleichen Schritt halten. Die Folge ist eine Oberflächenverarmung des Bades an Zinn; Arsen und Antimon werden dann bevorzugt oxydiert, außerdem auch Blei, und der Zinngehalt wird im Abstrich herabgedrückt.

Als Bedingungen für eine gute Entfernung werden angeführt, daß der Zinngehalt des Bades hoch genug sein soll, damit nicht sogleich Arsen mit oxydiert wird und daß ferner bei ungehindertem Luftzutritt in den Ofen die für die Oxydation des Zinns notwendige Mindesttemperatur (etwa dunkle Rotglut) eingehalten wird.

Zusammenfassend gibt *Tafel* [5 S. 145] folgende Arbeitsregel:

„Je langsamer also gearbeitet wird, d. h., je näher der erforderlichen Mindesttemperatur das Bad gehalten wird und je weniger die Bildung einer zusammenhängenden Kruste gestört wird, um so zinnreicher wird diese.“

Nach dieser Methode, dem sogenannten „Witter-Verfahren“, lassen sich dicke, grau-gelbe Abstriche mit Sn-Gehalten bis 40% erzielen.

Es hat nun in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, die trockene Raffination mit einem größeren Wirkungsgrad zu betreiben.

Bei *Tafel* [5 S. 152] wird zur Arbeit auf reichen Abstrich bei zinnreichen Werkbleisorten ein Einrühren von Bleiglätte in Pulverform als zusätzliches Oxydationsmittel vorgeschlagen. Diese Methode hat sich nicht in der Praxis durchgesetzt, da von dem PbO eine große Reinheit, besonders im Kupfergehalt, verlangt wird und dieses nur mit relativ hohen Kosten von der chemischen Industrie bezogen werden kann. Ferner verbleibt einmal beim Ablassen des vorraffinierten Bleis im Ofen genügend Glätte und zum andern führt eine Erhöhung des freien PbO-Gehalts der Abstriche zu einer verstärkten Korrosion des Mauerwerks.

Der Betrieb der Raffinieröfen richtet sich nach Art und Menge der Verunreinigungen, die im vorlaufenden Werkblei vorhanden sind.

Bei einem hohen Zinngehalt wird man zweckmäßigerweise nach der oben geschilderten Methode auf einen möglichst zinnreichen Abstrich hinarbeiten. Gelingt dies nicht, läßt sich eventuell ein armer Abstrich erhalten, oder man verfährt bei niedrigen Gehalten oder Fehlen des Zinns in der Weise, daß man prinzipiell nur einen einzigen, meist flüssigen Abstrich herstellt, den man wegen des hohen Sb-Gehalts als Sb-Abstrich bezeichnet.

Ehe im Nachfolgenden die Verfahrensmöglichkeiten der Raffination Sn-armen Werkbleis diskutiert werden, soll das charakteristische Verhalten von Antimon und Arsen behandelt werden.

Infolge der niedrigeren Sauerstoffaffinitäten von Arsen und Antimon ist es angebracht, die Arbeitstemperatur nach dem Abzug des Zinnabstrichs auf 700 bis 800° C zu erhöhen. Bei diesen Temperaturen sind die Oxyde der genannten Metalle sowie deren Mischoxyde mit dem PbO bereits flüssig und verhindern die Diffusion von Sauerstoff durch die gebildeten Schichten und müssen deshalb beim Aufblasen der Oxydationsluft ständig vom Bad abgezogen werden.

Für das Arsen gilt zumeist, daß kein besonderer Abstrich hergestellt zu werden braucht, weil die Arsenkonzentration im Blei dafür zu niedrig ist.

Man hat allerdings ein Interesse daran, den Arsengehalt im Abstrich möglichst niedrig zuhalten, da dieses bei der Verarbeitung auf Hartblei stört.

Die verfahrenstechnischen Entwicklungen bei der Arbeit auf einen einzigen Abstrich sollen im Folgenden, soweit sie das Sn mit betreffen, kurz angedeutet werden. Hinsichtlich aller Einzelheiten sei auf die sehr ausführlichen Veröffentlichungen von *Kleinert* [8] [10] [11] und *Barthel* [12] zu dieser Thematik hingewiesen.

Weil die chemischen Prozesse der trockenen Raffination heterogene Phasengrenzreaktionen sind, können sie einmal durch eine Vergrößerung der Reaktionsoberfläche und zum anderen durch eine Beeinflussung der Diffusion der Verunreinigungen zur Badoberfläche hin im günstigen Sinne gelenkt werden.

Unter Diffusion soll das Nachwandern der Verunreinigungen an die Oberfläche und in die verarmte Zone verstanden werden.

Eine Aktivierung der Diffusion durch Temperatursteigerung scheidet wegen der erhöhten Verdampfung und stärkeren Bleioxydation aus.

Der gewünschte Konzentrationsausgleich kann durch ein mechanisches Durchrühren der Schmelze erzwungen werden. In der betrieblichen Praxis erfolgt dies durch Einleiten von Wasser, Wasserdampf oder Luft unter Druck in das Schmelzbad. Mitunter findet auch beides gemeinsam Anwendung. Aus Gründen der besseren Dosierbarkeit wird Wasser dem Wasserdampf vorgezogen. Die Wirkung des Lufteinblasens besteht hauptsächlich in einer Vergrößerung der Angriffsfläche für den Sauerstoff, außerdem führt es gleichzeitig zu einer Baddurchwirbelung. Hingegen hat Einleiten von Wasser oder Wasserdampf nur eine mechanische Wirkung. Thermodynamische Berechnungen

von *Schmidt* [13 S. 12] bestätigen, daß Wasser- oder Wasserdampfeinleitung keine Oxydation bewirkt, sondern nur ein mechanisches Rühren erfolgt.

Dieser Möglichkeiten der Intensivierung der Prozesse, verbunden mit der Ausnutzung des Oxydationsmaximums von Antimon, bedient sich das sogenannte „kontinuierliche Verfahren“. Die betriebliche Anwendung ist nur dann möglich, wenn die Abstriche als flüssige Phase entstehen, was einerseits eine Funktion der Temperatur und andererseits, was bis jetzt wenig beachtet wurde, nach *Lange* [14] besonders vom Sn-Gehalt abhängig ist.

Auf Grund der in der Praxis gemachten Erfahrungen konnte festgestellt werden, daß bei Sn-Konzentrationen $> 0,18\%$ im Werkblei die entstehenden Abstriche viskos werden. Ein hoher Zinngehalt zwingt entweder zu einer starken unrentablen Verdünnung des Werkbleis oder zu einer vorherigen Entfernung des Zinns durch einen anderen Prozeß, wenn man kontinuierlich raffinieren will.

Die glückliche Lösung der Raffination, wie sie in Port Pirie [11] [15] gefunden wurde und die nach [8 S. 276] zu einer Oxydationsgeschwindigkeit von $39,7 \text{ kg Sb} + \text{As}/\text{m}^2\text{h}$ führt – unter Ausnutzung des Oxydmaximums von Antimon und durch Einblasen von Preßluft bei einer Arbeitstemperatur von 760°C –, ist letzten Endes nur möglich, weil dem vorlaufenden, entkupferten Werkblei mit $0,78\%$ Sb und $0,29\%$ As ein nennenswerter Sn-Gehalt fehlt, wodurch eine gute flüssige Konsistenz der Abstriche gewährleistet wird.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der kontinuierlichen Raffination im Hüttenwerk Oker. Nach der Veröffentlichung von *Feiser* [16 S. 1] läuft ein Werkblei mit Gehalten von $3,0$ bis $1,0\%$ Sb, $0,5$ bis $0,05\%$ As und $0,25$ bis $0,1\%$ Sn vor. Der anfallende Abstrich weist etwa folgende Analyse auf:

$15\text{--}12\%$ Sb, $2,0\text{--}0,5\%$ As und $0,4\text{--}0,2\%$ Sn

Nach den Angaben werden Oxydationsgeschwindigkeiten von 35 bis $50 \text{ kg Sb} + \text{As} + \text{Sn}/\text{m}^2\text{h}$ in einem Ofen mit $4,5 \text{ m}^2$ Herdfläche erreicht.

Der Sn-Gehalt macht jedoch während der Raffinationsperiode eine zusätzliche Beheizung der Abstrichschicht mit einem Brenner bei einem Verbrauch von 50 bis $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Gas erforderlich.

Um günstigere Bedingungen für den Reaktionsablauf zu schaffen, ließen sich die Metallwerke Unterweser [10 S. 114] ein Verfahren schützen, das die Reaktionsoberfläche stark vergrößert. Das Blei rieselt über eine Reihe von feuerfesten Platten aus einem oberen in einen unteren Behälter. Aus dem unteren wird es in den oberen zurückgepumpt. Der Vorgang wird solange wiederholt, bis die Raffination beendet ist. Die Arbeitstemperatur kann durch eine besondere Heizeinrichtung geregelt werden. Es ergibt sich eine flüssige Oxydphase, die aus dem unteren Behälter ablaufen kann.

Da bei der Flammofenarbeit die Oxydphase als Sperrschicht wirkt, hat die gleiche Gesellschaft noch ein anderes Verfahren entwickelt [10 S. 114], das darauf beruht, daß die oberste 5 bis 10 mm starke Bleischicht des Bades mitsamt der Oxydschicht kontinuierlich in einen Behälter abfließt. Dort erfolgt eine Trennung der Phasen nach den

Wichten, so daß das Blei ohne anhaftendes Oxyd durch eine Pumpe wieder in den Flammofen zurückgegeben werden kann.

Unseres Wissens wurden diese Verfahren nicht in die Praxis eingeführt, da der Grad der Mitoxydation des Bleis zu hoch ist.

Die Überlegung, daß bei der Raffination in einem Drehflammofen das bei der Rotation an der Wandung anhaftende Blei oxydiert und das entstehende PbO als Oxydationsmittel wirkt, führt zur Anwendung des Drehflammofens *Koblmeyerscher* Bauart (sog. „Kurztrommelofen“).

Über erste Versuche mit einem Drehflammofen berichtete *Doerschel* [17]. Die Großversuche wurden in einem 5-m³-Drehflammofen mit Einsätzen von 10 t Werkblei durchgeführt. Die Ergebnisse beziehen sich nur auf die Entfernung des Antimons. Es konnten Oxydationsgeschwindigkeiten von 10 kg/m²h erreicht werden.

Von *Feiser* [18] liegen Angaben über Versuchsergebnisse zur Bleiraffination in einem Kurztrommelofen vor. Für die Versuche dienten Öfen mit 2,5 m l. ϕ , 2,5 m l. Länge, einer Badtiefe von 560 mm bei Einsätzen von 25 t. Die bei der Arbeitstemperatur von 700° C erhaltene Oxydationsgeschwindigkeit von 10 bis 20 kg/m²h ist an sich in der Regel drei- bis fünfmal größer als die im stationären Flammofen. Diesem Vorteil steht aber der untragbare Ausmauerungsverschleiß sowohl bei Verwendung von Dynamidon-, als auch bei Magnesitsteinen gegenüber. Der Einsatz des Verfahrens dürfte nur nach Behebung dieses entscheidenden Mangels erfolgen können.

Außerdem erscheint es an dieser Stelle als zweckmäßig, darauf hinzuweisen, daß als effektive Reaktionsoberfläche beim Drehflammofen doch die gesamte Wandung wirkt. Deshalb dürften die hier angegebenen Oxydationsgeschwindigkeiten, die auf den horizontalen Badspiegel bezogen sind, unseres Erachtens ein unzutreffendes Bild vermitteln.

Um ein neueres Beispiel anzugeben, sei die Raffination der Bleihütte Szopienice/Polen¹ angeführt. Nach der Entschlickerung bis auf 0,1% Cu erfolgt die weitere Entkupferung in 1,5 Std. durch Schwefel bis auf 50 g Cu/t im Temperaturbereich von 340 bis 360° C bei einem Zinngehalt von 0,1%. Anschließend wird das Werkblei in die Raffinierflamöfen mit 100 t Einsatz gebracht. Diese sind generatorgasbeheizt und besitzen eine Herdfläche von 15,4 m². Bei 800° C wird durch drei Rohre (1,5–2,0") Luft in die Schmelze geblasen. Die Raffinierleistung soll ungefähr 10 kg Verunreinigungen/m²h betragen.

Der anfallende Abstrich enthält 15 bis 12% Sb, 3 bis 1% Sn und 6 bis 4% As.

Bei den Ausführungen zur Technologie ist es noch notwendig, die interessante Arbeitsmethode der Verwendung an Sauerstoff angereicherter Luft zu diskutieren.

Bei *Tafel* [5 S. 145] findet sich ein Hinweis, nach dem die Verwendung an Sauerstoff angereicherter Luft für möglich gehalten wird. Einschränkend wird festgestellt, daß zwar eine Intensivierung der Oxydation der Verunreinigungen, aber gleichzeitig auch

¹ Persönliche Mitteilung von Herrn Dipl.-Ing. *Eisert*, der diese Hütte 1958 besuchte.

eine solche des Bleis möglich ist, wenn nicht für einen guten Konzentrationsausgleich im Bad gesorgt wird.

Versuche zum Einblasen von reinem Sauerstoff wurden erstmals 1934 von *Tschibikow* [20] [21] im Temperaturintervall von 350 bis 920° C durchgeführt. Die Untersuchungen zeigten, daß die Oxydation der Beimengungen bei Temperaturen von 850 bis 920° C im Verlauf von 10 bis 15 min erfolgt. Dabei fallen 5 bis 6% Abstrich an.

Bei Untersuchungen zum Sauerstoffeinfluß auf das Oxydationsverhalten des Antimons, die für die Diplomarbeit am Metallhütteninstitut an der Bergakademie Freiberg/Sa. von *Eisert* [19] durchgeführt worden sind, konnte gezeigt werden, daß beim Einblasen der an Sauerstoff angereicherten Oxydationsluft die Raffination zwar schneller vonstatten geht, die Abstriche jedoch bleireicher werden.

Eine industrielle Anwendung soll das Verfahren seit 1950 in der Bleihütte Leninogorsk gefunden haben, wie *Kluschin*, *Reznik* und *Botschkarew* [22] angeben. Entfernt wurden Zink, Zinn, Arsen und Antimon. Bei einem Verbrauch von 3 bis 4 m³ Sauerstoff je t Blei soll der Antimongehalt des Bleis auf 0,03% gesunken sein. Man ist von dem Verfahren wieder abgekommen, denn nach einer neueren Veröffentlichung von *Olchow* [23 S. 38] wurde in der Sowjetunion 1955 die Raffination nach dem *Harris*-Verfahren in den Werken Tschimkent und Ust-Kamenogorsk eingeführt. Außerdem soll auch in Leninogorsk in elektrisch beheizten Stahlkesseln raffiniert werden, woraus zu schließen ist, daß man auch dort nach dem *Harris*-Prozeß arbeitet.

Heuser [24 S. 678] vertritt bei einer zusammenfassenden kritischen Betrachtung der Bleimetallurgie die Auffassung, daß den Verfahren der Raffination mit Luft im Kessel nur dann eine Bedeutung zukommt, wenn es sich um die Verarbeitung relativ reinen Bleis handelt.

In diesem Zusammenhang soll noch eine spezielle Methode zur Entfernung von Zinn und Antimon aus Blei im Kessel erörtert werden, die seit 1953 in dem Metallwerk Unterweser AG [25] entwickelt wurde. Diese gestattet bereits bei Temperaturen von 500 bis 530° C, beide Metalle gut und schnell vom Blei zu trennen. Zur Entfernung des Zinns werden dem auf 500° C erhitzten Bleibad etwa 1 bis 1,5 kg oxychloridhaltige Bleiflugstäube (40% PbCl₂; 28% PbSO₄; 2% PbO; 10% ZnO; 10% ZnCl₂; 5% O₂; geb. H₂O; 2% Gangart; 2% C und etwa 200 g/t Ag) zugegeben. Die Bleiflugstäube fallen in der Wälzanlage beim Klinkern von Wälzoxiden aus zinkhaltigen Räumaschen an. Bei einer durchschnittlichen Oxydationsgeschwindigkeit von 20 kg Sn/m²h gewinnt man bei Anwesenheit von Luft einen Abstrich mit 30 bis 40% Sn, 45% Pb und nur maximal 2% Sb.

Die gleichbleibende Zusammensetzung der Abstriche soll unabhängig vom Sb/Sn-Verhältnis und der Höhe des Sn-Gehalts im Blei sein.

Nachdem das Zinn bis auf 10 bis 20 g/t entfernt worden ist, wird bei einer Kesseltemperatur von 530° C unter Zusatz von CaO mit einer Oxydationsgeschwindigkeit von 15 kg Sb/m²h das Antimon entfernt.

Abschließend kann festgestellt werden, daß jede Intensivierung der Oxydation der Verunreinigungen, ausgedrückt durch eine Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit, un-

bedingt mit einer Konzentrationsabnahme dieser Elemente in den dabei entstehenden Abstrichen verbunden ist, sofern es sich um normale selektive Oxydation handelt.

2.3 Untersuchungen zur Oxydation von Blei-Zinn- und Blei-Zinn-Antimon-Legierungen

In der einschlägigen Literatur sind zahlreiche Untersuchungen zu diesem Thema beschrieben. Im Vordergrund dieser Studien steht die Oberflächenverkrätzung des Bleis, die z. B. bei der Kabelmantelherstellung Störungen und Ausschuß verursachen kann und die durch einige in geringer Konzentration im Weichblei vorliegende Verunreinigung stark gefördert wird. Die Oxydation wurde deshalb zumeist durch den Verfolg der Gewichtszunahme bei relativ niedrigen Temperaturen, etwa im Bereich bis 550°C , ermittelt.

Ungeachtet dessen, daß zum Studium der Raffination die Kenntnis der zeit- und konzentrationsabhängigen Entfernung der Verunreinigungen notwendig ist und die Gesamtoxydation der Schmelze kaum interessiert, sollen auch diese metallkundlich orientierten Studien referiert werden, um geeignete Hinweise zum Diffusionsverhalten des Metallions und dem Aufbau der entstehenden Oxydschichten mit auszuwerten.

Bei Kurzzeitversuchen (10 und 30 min) von *Burkhardt* [26 S. 530], die er an jeweils 100 g Braubacher Blei unter Einleiten von 4 l/min Luft in die Schmelze durchführte, wurde festgestellt, daß die mittels Abzug und Wägung der Oxydschicht für 420°C bestimmte Verkrätzung durch Zusätze von 0,1% Cu, Sb und Zn stark gefördert wird. Sn wirkt bei einer Konzentration von 0,1% weniger stark verkrätzend.

Der Einfluß verschiedener Zusätze auf die Verkrätzung von Blei wurde von *Grubl* [27 S. 226] in Langzeitversuchen (bis 100 Std.) bei ruhender Luft und unbewegter Schmelze studiert.

Die Versuche führte *Grubl* mit 60 g Metall bei 400° und 500°C durch. Den Verkrätzungsgrad ermittelte er alle 5 bis 10 Std. gewichtsanalytisch.

Für Zinn, das mit 0,01; 0,05; 0,1 und 1% zugesetzt wurde, konnte folgendes festgestellt werden:

Die Verkrätzung des Bleis wird unter Befolgung des Wurzel-Zeit-Gesetzes erheblich herabgesetzt. Die größere Sauerstoffaffinität des Zinns führt zu einer primären Oxydation und legt einen für Bleiionen undurchlässigen Oxydfilm aus SnO_2 über die Schmelzoberfläche. Eine *Debye-Scherrer-Aufnahme* dieser Haut zeigt Übereinstimmung mit dem Diagramm von SnO_2 . Bei Proben mit niedrigem Gehalt, bei denen die vorhandene Zinnmenge zur Bildung einer zusammenhängenden Schicht nicht ausreicht, wird die Diffusion der Bleiionen durch die Bildung mikroskopisch nachgewiesener SnO_2 -Nester gehemmt.

Von *Pelzel* und *Schneider* [28 S. 123] wird ein Oxydationsversuch an einer 1%igen Blei-Zinn-Legierung beschrieben, wobei die Sauerstoffaufnahme in $\text{g}/1000\text{ cm}^3$ nach 20 Std.

angegeben wird. Danach nimmt die Oxydation im untersuchten Bereich von 500° bis 600° C stetig zu.

Hofmann und *Mablich* [29 S. 59] verfolgten die Oxydation an ruhender Luft von Weichblei mit verschiedenen Zusätzen $< 1\%$. Die Sauerstoffaufnahme wurde durch kontinuierliche Wägung der 100-g-Schmelzen bestimmt. Die Messungen konnten in einem Ofen bei 420° und 520° C mit einer Thermowaage vorgenommen werden. Die Versuchsdauer betrug im Durchschnitt zwei Stunden.

Die Krätzebildung wird durch Al, Sn und Zn stark verringert. Bei Gehalten von $0,01\%$ hat Sn und Zn keinen Einfluß. Bei Konzentrationen über $0,1\%$ soll eine Schutzwirkung durch einen dichten Film ausgeübt werden. Die SnO_2 -Deckschicht erweist sich wirksamer als die von ZnO. Bei $0,1\%$ beträgt die Verkrätzung nur noch den vierten bis fünften Teil von der des Lautenthaler Bleis.

Auf Grund ihrer Ergebnisse kommen die Autoren zu dem Schluß, „daß einige, wenn auch noch so geringe Beimengungen den Verkrätzungsmechanismus von Blei entscheidend verändern. Der Grund liegt in der vollkommen verschiedenartigen Struktur der sich jeweils bildenden Oxydschicht“.

Die Wirkung der gebildeten Schichten auf die Gesamtoxydation wird durch den Volumenquotienten nach *Pilling* und *Bedworth* erklärt.

$$Q = V_0 / nV_m$$

V_0 = Molvolumen des Oxyds, V_m = Atomvolumen des Metalls und n = Zahl der Metallatome im Oxydmolekül. Ist dieser Volumenquotient > 1 , dann sollen sich dichte, fest anhaftende Schichten bei Einhaltung des parabolischen Anlaufgesetzes bilden. Für Al (1,31), Sn (1,33) und Zn (1,44) wird dies erfüllt. Cu (1,67), Sb (1,41) und Cd (1,44) widersprechen dieser Regel.

Der Einfluß der Gasphase auf die Oxydation wurde an einer $0,05\%$ igen Pb-Sb-Legierung überprüft.

In einer Versuchsreihe strömte Sauerstoff von unten durch ein Rohr in den Ofenraum ein, bei einer weiteren wurde dieser unmittelbar auf die Schmelzoberfläche geblasen.

Die Ergebnisse dieser Versuche erbrachten den Beweis, daß der Oxydationsvorgang lediglich durch die Diffusion der Metallionen in der Oxydschicht beeinflusst wird. Eine nennenswerte Erhöhung der Verkrätzung unter den gewählten Versuchsbedingungen konnte nicht festgestellt werden.

2.4 Raffinationsversuche

Nach *Williams* [30 S. 226] und *Green* [31 S. 281] sollen sich für Pb-Sb- bei $0,02\%$ Sb, für Pb-Sn- bei $0,01\%$ Sn und für Pb-As-Legierungen bei $0,018\%$ As Maxima der Oxydation ergeben. Als Maßstab für die Oxydationsgeschwindigkeit ist von *Green* das Krätzegewicht für einen Standardversuch angegeben. Die Versuchsbedingungen werden dauerlicherweise nicht beschrieben.

Röntgen, Hilgers und Gottschol [2 S. 220] arbeiteten nach einer dem praktischen Raffinierbetrieb nahekommenden Methode, indem sie die aus Pb-Sb- und Pb-Sb-Sn-Schmelzen entfernte Sb-Menge ermittelten. Die Versuche wurden bei 750 bis 800° C mit Luft- ein- bzw. Luftaufblasen durchgeführt.

Bartbel [12], der die Ergebnisse der letztgenannten Autoren erweiterte, fand, daß die Entfernung des Antimons und des Zinns bei Ausgangsgehalten von 1,21% Sb und 0,77% Sn bei 750° bis 800° C etwa parallel verläuft.

Dagegen wird von *Barteld* und *Hofmann* [32 S. 104] an einem Werkblei mit je 0,5 bis 0,6% Sb und Sn ein anderer Raffinationsverlauf angegeben. Nach vorher geringfügiger Abnahme oxydiert das Antimon hauptsächlich erst dann, nachdem das Zinn bis auf Gehalte $< 0,1\%$ entfernt worden ist. Die Arbeitstemperatur beträgt etwa 750° bis 800° C.

Die Darlegungen in der Literatur lassen erkennen, daß das prinzipielle Oxydationsverhalten entweder durch die aufgenommene Sauerstoffmenge oder das Gesamtkrätze-gewicht ermittelt wurde. Eine Ausnahme bilden die Untersuchungen von *Röntgen* und Mitarbeiter [2].

Am Institut für Metallhüttenkunde an der Bergakademie Freiberg wurden deshalb von *Löbel* [1] Versuche angestellt, um die aus legierten Bleischmelzen entfernte Sn-Menge je Zeit- und Flächeninhalt zu ermitteln. Die entfernte Zinnmenge konnte in Abhängigkeit von dessen Gehalt in der Metallphase als direktes Maß für die Oxydationsgeschwindigkeit verwendet werden. Außerdem ließ sich gleichzeitig die oxydierte Gesamtmenge Pb + Sn durch Wägungen ermitteln.

Die Versuche, die bei 650° und 800° C an 100-g-Schmelzen in Sinterkorundtiegeln durchgeführt wurden, zeigten eine Verringerung der Oxydationsgeschwindigkeit mit fallender Zinnkonzentration.

Bei etwa 0,2% Sn wurde bei Pb-Sn- und Pb-Sn-Sb-Legierungen mit 0,08% Sb eine Unregelmäßigkeit festgestellt, die *Löbel* ein schwaches Oxydationsmaximum vermuten läßt. Geringe Mengen von Kupfer (0,07%) und Antimon (0,08%) sollen die Oxydation von Zinn fördern.

2.5 Zusammenfassung der Literaturlauswertung

Die Auswertung des vorhandenen Schrifttums ergibt folgendes:

1. Exakte Untersuchungen zum Verhalten des Zinns bei den Betriebsverfahren zur Herstellung zinnreicher Abstriche, die als feste Phase bei Arbeitstemperaturen von 600° bis 650° C entstehen, liegen nicht vor. Für die Konstitution der Zinnabstriche wird im allgemeinen Stannatbildung angenommen.
2. Der Einfluß niedriger Zinngehalte auf die Kinetik der Oxydation sowie auf die Ausbildung und Konstitution der flüssigen Antimonabstriche bei höheren Tempera-

turen (etwa 800°C) ist ungeklärt, abgesehen von einigen empirisch gewonnenen Erkenntnissen, die vermuten lassen, daß das Zinn eine ungünstige Wirkung ausübt.

3. Zum Oxydationsverhalten der Blei-Zinn-Legierungen in Abhängigkeit vom Sn-Gehalt, zur Kinetik der Vorgänge sowie über den Aufbau und die Zusammensetzung der entstehenden Oxydphase liegen für die Temperaturen der betrieblich durchgeführten Raffination keine exakten Ergebnisse vor.

3 Eigene Versuche

3.1 Die Problemstellung

Die Literaturdurchsicht ergibt, daß sich Untersuchungen zum Verhalten des Zinns im Temperaturbereich um 625°C notwendig machen.

Die Arbeit hatte deshalb das Ziel, den strukturellen Aufbau und die in der Oxydschicht ablaufenden Vorgänge genau zu untersuchen und zu deuten.

Im Folgenden sind die eigenen Versuche, deren apparative Durchführung und die Ergebnisse beschrieben. Um die Zusammenhänge zu finden, mußten verschiedene Detailergebnisse ausgewertet und zu einem Gesamtbild geordnet werden. Die Deutung der Versuchsergebnisse erfolgt aus diesem Grunde erst nach der Besprechung aller Experimente am Schluß der Arbeit.

3.2 Die Zusammensetzung der Zinnabstriche

Für die Untersuchungen zum System Blei-Zinn-Sauerstoff war es notwendig, zu wissen, in welchen Grenzen sich die Zinngehalte in den Abstrichen bewegen. Die Angaben in der Literatur umfassen folgende Werte:

Von *Schiffner* und *Leroux* [33 S. 423] werden Gehalte von 14,7% Sn (0,9% As, 12,5% Sb) für Zinnpuder und 12,2% Sn (11,2% As, 18,6% Sb) für Zinnabstrich angeführt. Unter Zinnpuder soll dabei eine dunkelgelbe Oxydphase verstanden werden, die infolge ihres höhern Zinngehaltes nicht schmelzbar ist, während der sogenannte Zinnabstrich durch Mitoxydation von As und Sb teigig oder flüssig anfällt und einen Übergang zum As-Abstrich darstellt.

Muratsch [9 S. 484] gibt für Puder 11,6%, für reichen Abstrich 45,9% und für normalen 7,5% an.

Nach *Tafel* [5 S. 153] betragen die Werte für Zinnpuder 11,6%, für armen Abstrich etwa 7,5%, während reicher mehr als 40% enthalten soll.

Für diese Daten werden die Art der Probenahme, die Sn-Konzentration des vorlaufenden Bleis und die Raffinationsmethode nicht angegeben. Lediglich bei *Schiffner* und *Leroux* [33 S. 423] wird erwähnt, daß die Raffination unter Luftaufblasen auf das Bad erfolgte.

Um eine möglichst metallfreie Oxydphase zu erhalten, wurde bei den eigenen Versuchen das anhaftende Blei abgetrennt. Mit einer Schwingscheibenmühle ließen sich jeweils 500 g Abstrich in 1 min zu einem feinen Pulver aufmahlen. Das anhaftende Blei konnte mit Hilfe eines DIN-Prüfsiebes von 0,2 mm Maschenweite zufriedenstellend ab-

Tabelle 1. Sn-Abstrichzusammensetzungen

Versuchs-Nr.	Herkunft	Gesamtabstrich 100% davon		Oxydphase					im Pb met.		
		% Oxyd	% Blei*	% PbO	% SnO ₂	% Sb ₂ O ₃	% Bi	% Cu	% Sn	% As	% Sb
1	Halsbrücke, unter Verdopplung der Raffinationszeit gewonnen	90,2	9,8	41,20	46,20	8,40	0,007	0,90	0,13	0,1	7,64
2	Halsbrücke, normal raffiniert	69,9	30,1	53,80	34,30	7,90	0,012	0,60	0,24	0,6	3,25
3	Muldenhütten	62,5	37,5	80,50	14,40	4,32	0,005	0,40	0,23	0,04	3,82
4	Bleihütte Hettstedt	61,4	39,6	79,00	17,20	1,95	0,010	0,75	0,31	0,1	0,87

* Nach Aufreiben (1 min in Schwingscheibenmühle) auf dem Prüfsieb nach DIN 1171 - 0,2 mm - als Siebrückstand erhalten

getrennt und der metallische Bleianteil nach Auswägung des Siebgutes und des Rückstandes prozentual ermittelt werden. Der geringe Feinanteil an metallischem Blei ließ sich analytisch in der Oxydphase nicht exakt ermitteln.

Indem bei der Probenahme von dem jeweiligen Betriebsabstrich ca. 25 bis 30 Stückchen mit einem Gewicht von je 10 bis 30 g zur Einwaage gelangten und die Gesamtbestimmung doppelt durchgeführt wurde, kann eine relativ gute Mittelwertbildung der Ergebnisse angenommen werden.

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In der Tabelle sind von den untersuchten Betriebsabstrichen die Oxyd- und Metallanteile, die Analysen der Oxydphase, die Sn-, As- und Sb-Gehalte der Siebrückstände angegeben.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse diskutiert werden. Von Abstrichen der Freiburger Bleihütten – Betriebsabteilung Halsbrücke – wurden zwei Sorten untersucht.

- a) Normaler Zinnabstrich: Der Abstrich wird durch Raffination eines Werkbleis mit etwa 4% Sb und 3 bis 2% Sn in Flammöfen hergestellt und enthält im Mittel etwa 72% Pb und 8,5% Sn.

Die Anfangstemperatur soll 570° C und die Raffinationszeit ca. 10 Std. betragen haben. Ein Vergleich mit den eigenen erhaltenen Werten zeigt, daß der Sn-Gehalt durch die Abtrennung des mechanisch anhaftenden Bleis etwa den vierfachen Wert (34,30% SnO₂) erreicht.

- b) In dem genannten Betrieb wurden Versuche unter sonst gleichen Bedingungen mit etwa doppelter bis dreifacher Raffinationszeit durchgeführt. Die erhaltenen Abstriche sollen nach Betriebsangabe etwa 10,5 % Sn bei 64% Pb enthalten. Die Analyse bei Pb-Abtrennung ergab einen SnO₂-Gehalt von 46,2% (!). Auffallend ist der geringe Gehalt von anhaftendem Blei mit nur 9,8% gegenüber den anderen Abstrichen, die im Mittel 30 bis 40% enthalten. Dem Vorteil des hohen Zinnausbringens in den Abstrichen steht jedoch die geringere Raffinierleistung als Folge der längeren Raffinationsdauer gegenüber, die zu mangelnder Ofenkapazität führt, so daß von einer Einführung des Verfahrens Abstand genommen wurde.

Das in den Freiburger Bleihütten – Betriebsabteilung Muldenhütten – vorlaufende Werkblei entstammt der Verhüttung der Himmelfahrt-Fundgrube-Konzentrate und aus Zusätzen von Akku-Schrotblei und soll nach Werksangaben 2,5 bis 0,8 Gew.-% Sn enthalten. In dem untersuchten Sn-Abstrich wird eine SnO₂-Konzentration von 14,40 Gew.-% erreicht.

Die hauptsächlich auf der Aufarbeitung von Bleiflugstäuben beruhende Verhüttung in der Bleihütte Hettstedt bringt einen Abstrich von 17,2% SnO₂.

Charakteristisch für alle vier Betriebsabstriche ist der im Verhältnis zum Zinn hohe Antimongehalt. Arsen war in den Schlacken trotz mehrfach wiederholter Analyse nicht nachzuweisen. Eine Erklärung ergibt sich, wenn man die Sn-, As- u. Sb-Gehalte in dem anhaftenden Blei betrachtet. Da die Aktivität auch eine Funktion der Konzentration ist, lassen die zum Zinn (0,31–0,13%) und Arsen (0,6–0,04%) verhältnis-

Schliffbilder der Betriebszinnabstiche

Hellfeldaufnahmen $V = 200$

Bild 2a. Abstrich von Halsbrücke unter Verdopplung der Raff.-Dauer gewonnen. Poröse Beschaffenheit; weiße Flächen rühren von der Einbettmasse her

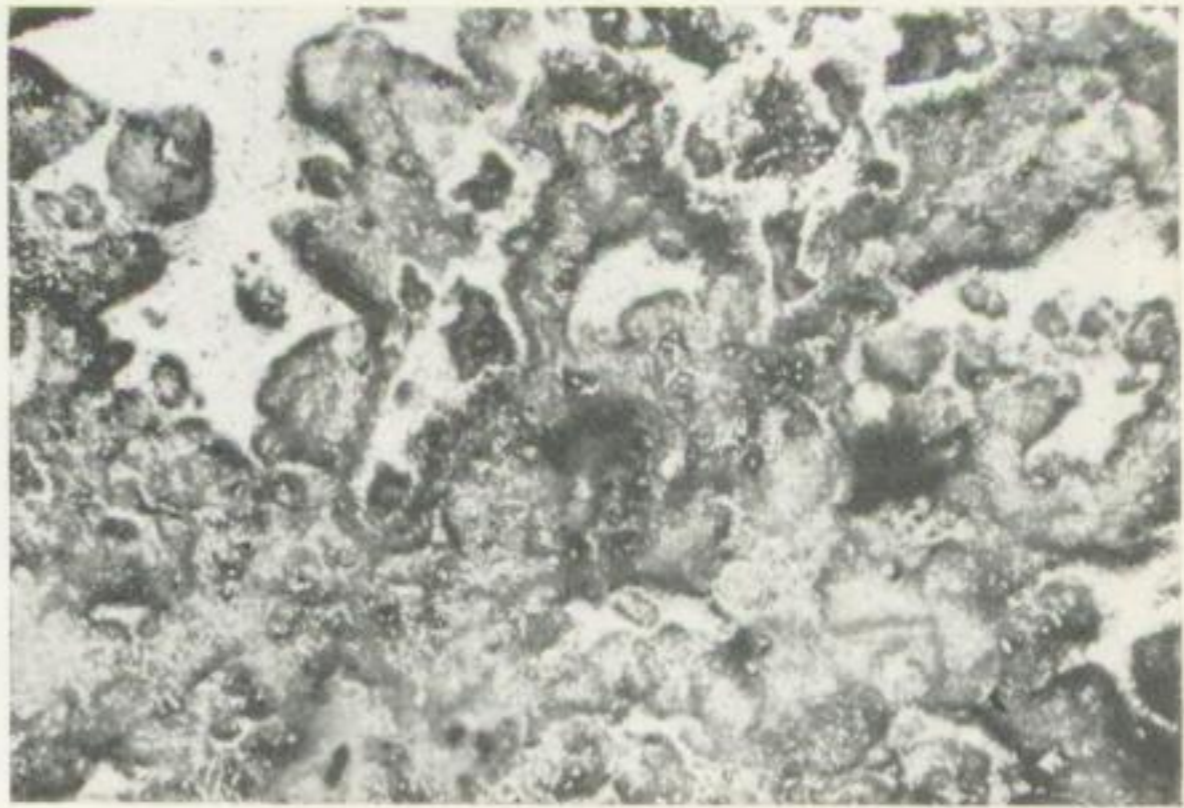
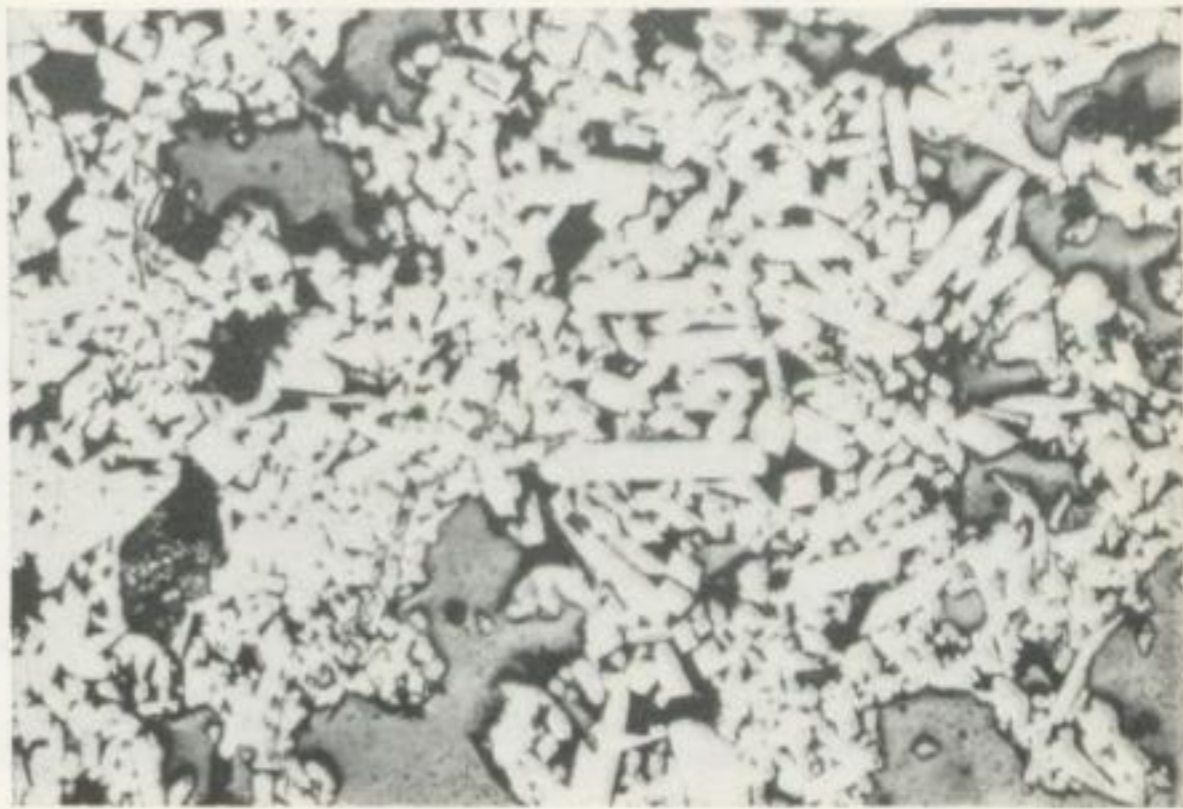


Bild 2b. Abstrich Muldenhütten; weiße rhombische Kristalle in dunkler Grundmasse (Schmolzbildung?)



Bild 2c. Abstrich Hettstedt; zahlreiche weiße rhombische Kristalle in dunkler Grundmasse



Dunkelfeldaufnahmen $V = 200$

Bild 2d. Abstrich Halsbrücke unter Verdopplung der Raff.-Dauer gewonnen, keine ausgeprägten Kristallisationserscheinungen

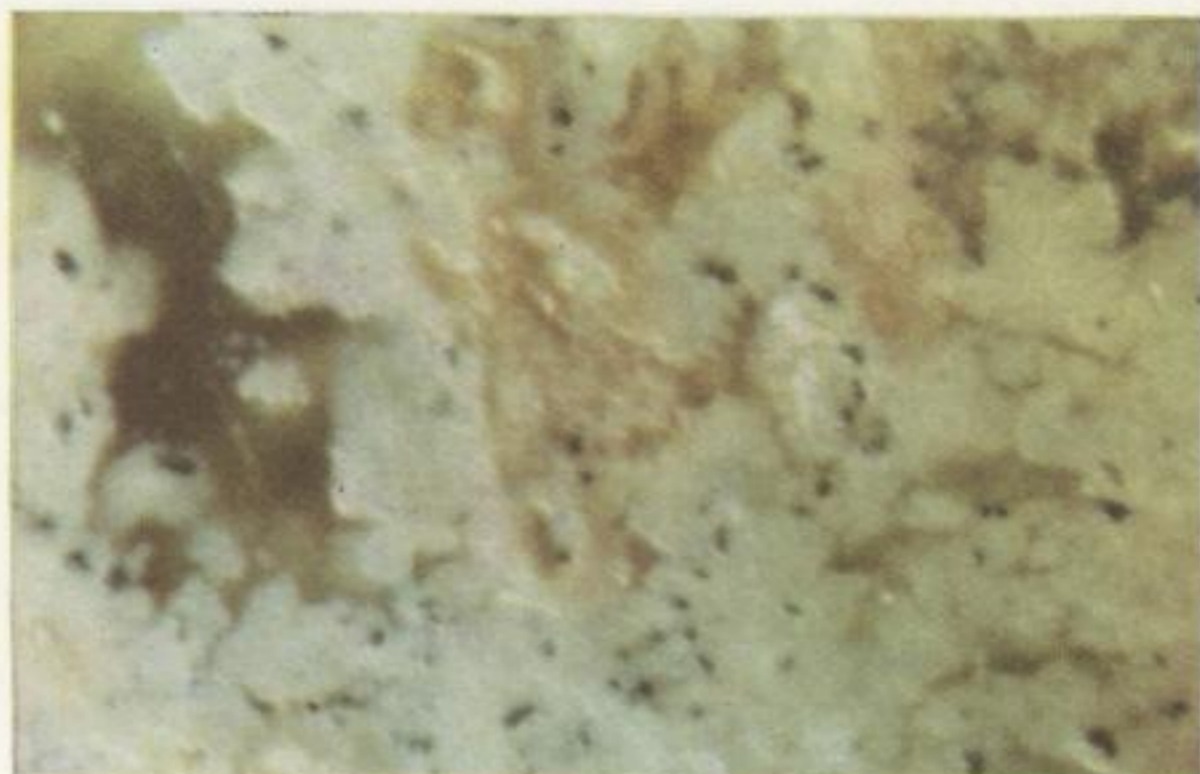
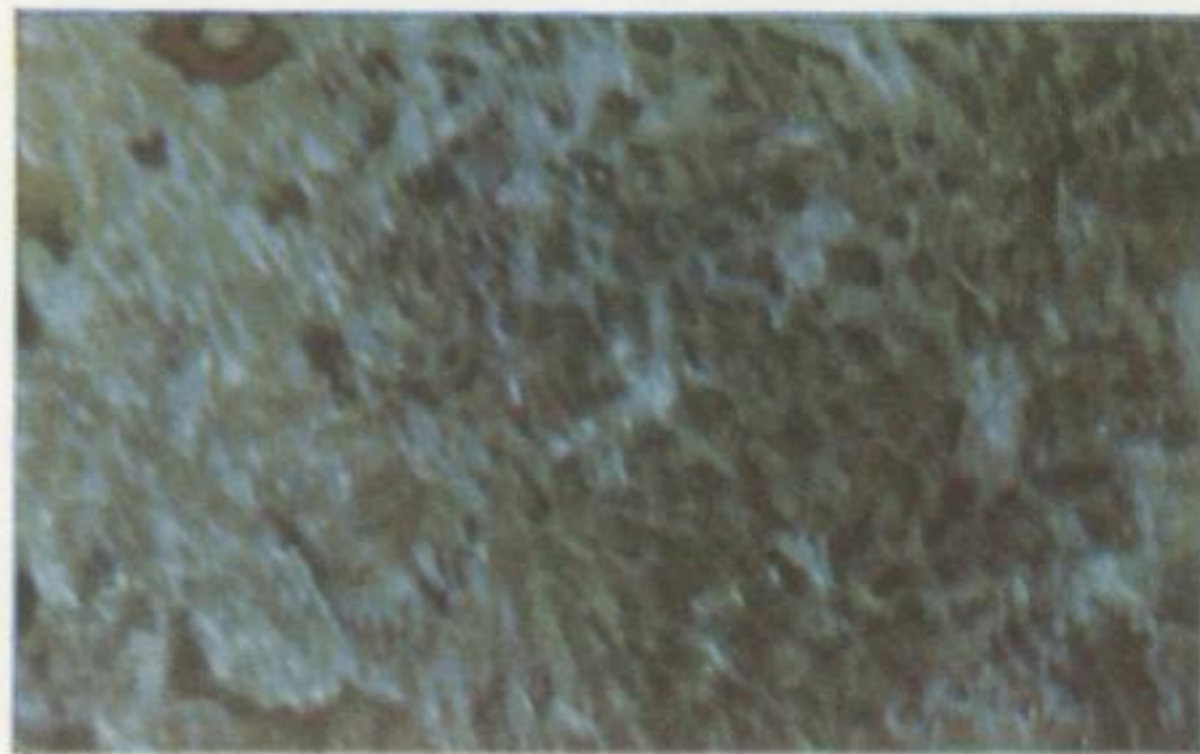


Bild 2e. Abstrich Muldenhütten, große rhombische Kristalle



Bild 2f. Abstrich Hettstedt, Schliffbild weist auf Entstehung der kleinen rhombischen Kristalle aus einer schmelzflüssigen Phase hin





Die in der Natur vorkommenden...



Die in der Natur vorkommenden...



Die in der Natur vorkommenden...

Bild 2g. Abstrich Halsbrücke unter Verdopplung der Raff.-Dauer gewonnen -- keine ausgeprägten Kristallisationserscheinungen

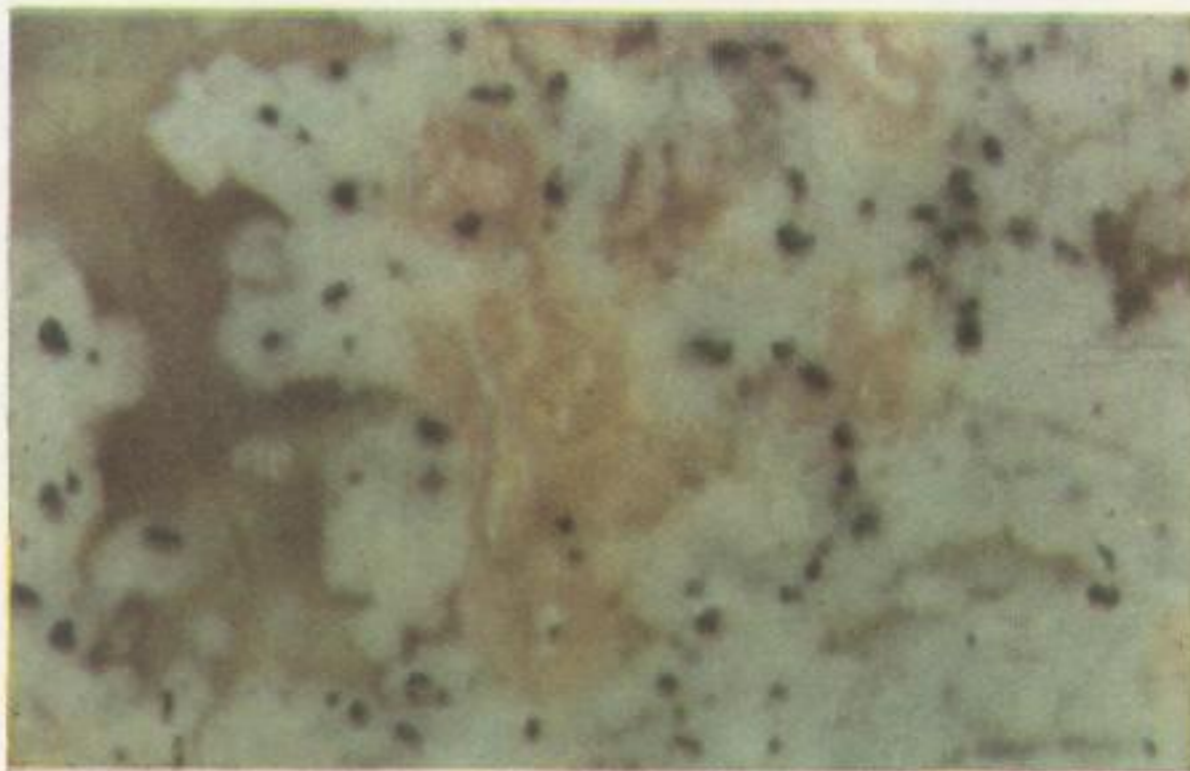
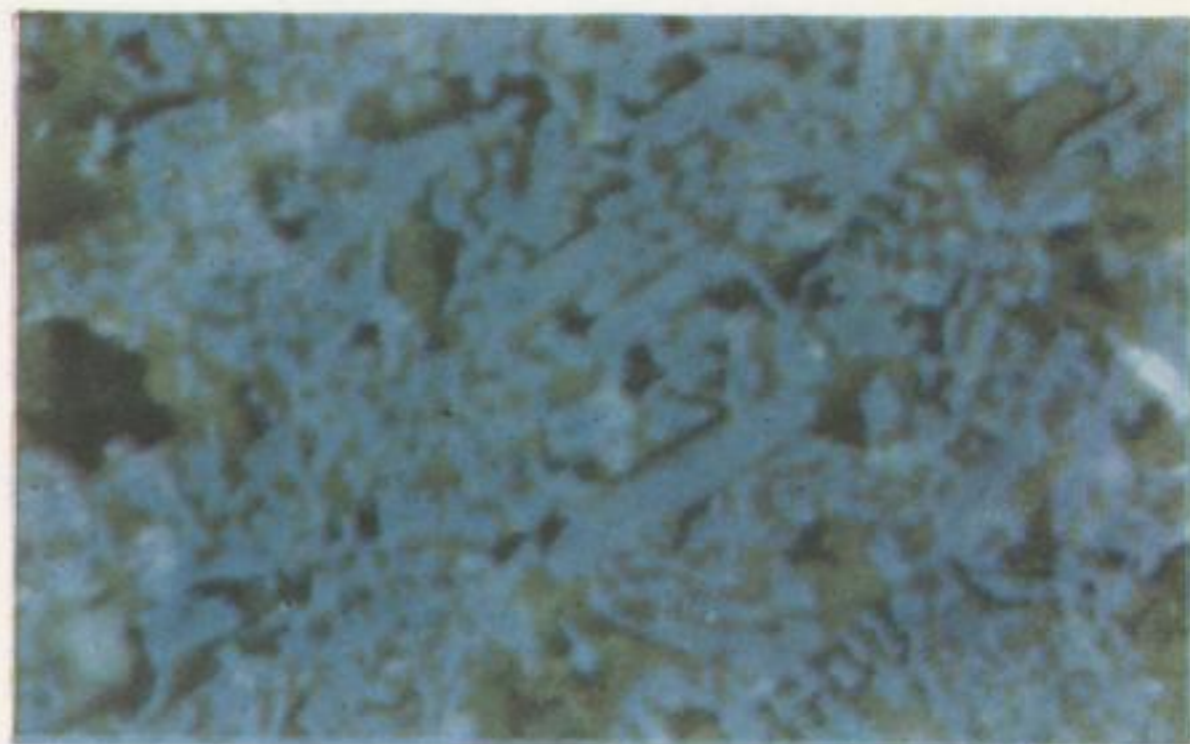


Bild 2h. Abstrich Muldenhütten. Die rhombischen Kristalle erscheinen im pol. Licht blau



Bild 2i. Abstrich Hettstedt. Die kleinen rhombischen Kristalle erscheinen ebenfalls blau im pol. Licht





Faint, illegible text located to the right of the first stamp.



Faint, illegible text located to the right of the second stamp.



Faint, illegible text located to the right of the third stamp.

mäßig hohen Antimongehalte (7,64–0,87%) erwarten, daß Antimon mit dem Sn und möglicherweise vor dem Arsen oxydiert. Der hohe Kupfer- (0,9–0,4%) und Wismutgehalt im Abstrich kann einmal durch das günstige Diffusionsverhalten dieser Elemente erklärt werden und zum anderen dürfte besonders der Bi-Gehalt von der Menge des mechanisch anhaftenden Bleis, das im Siebgut noch vorliegt, abhängig sein, während das Auftreten von Cu im Sn-Abstrich sicher eine Folge der großen Verwandtschaft Cu/Sn ist.

Grubl [27 S. 225] fand gleichfalls eine Anreicherung von Cu und Bi in der Bleikrätze. Er deutet dies durch die Vergleichszahlen des Diffusionsquotienten W/r (Bildungswärme des Oxydes/Ionenradius).

Blei ²⁺	39,9	Wismut ³⁺	41,3	Kupfer ¹⁺	44,8
--------------------	------	----------------------	------	----------------------	------

Auf Grund dieser Werte wird vermutet, daß edlere Metalle, deren Oxydationsneigung wesentlich geringer als die des Bleis ist, wegen des kleineren Diffusionswiderstandes bevorzugt herausoxydieren. Diese Anschauung konnte auf Grund experimenteller Untersuchungen zur Anreicherung von verkrätzungshindernden Elementen an Schmelzoberflächen von *Erdmann-Jesnitzer*, *Hadamovsky* und *Görner* [34 S. 135] nicht prinzipiell bestätigt werden.

An den Oberflächen von Zinkschmelzen ließ sich beispielsweise eine Anreicherung von Bi und Cu finden, obwohl diese Metalle edler als Zink sind, aber wesentlich kleinere Diffusionsquotienten als dieses besitzen. Offensichtlich sind die Diffusionsvorgänge in der Oxydschicht wesentlich komplizierter, als daß sie mit dieser einfachen Regel zu erklären sind.

Die von den Abstrichen angefertigten Schliche (vgl. Bilder 2 a bis 2 i), deren Herstellung später beschrieben wird, zeigen folgendes:

Der Abstrich aus der Bleihütte Halsbrücke, unter Verdoppelung der Raffinationszeit gewonnen, läßt seine Entstehung in der festen Phase erkennen. Im Dunkelfeld (Bild 2 d) und bei polarisiertem Licht (Bild 2 g) ist eine weiße (SnO₂) und eine gelbbraune Phase (PbO) zu erkennen. Nach der Hellfeldaufnahme (Bild 2 a) zu urteilen, tritt keine ausgeprägte Kristallisation auf.

Dagegen zeigen die Proben aus Muldenhütten und Hettstedt bei Dunkelfeldbeleuchtung (Bilder 2 e und 2 f) Kristallisationserscheinungen, die auf Schmolzbildungen hindeuten. Bei polarisiertem Licht und in den Hellfeldaufnahmen tritt eine gut ausgebildete rhombische Kristallart auf (Bilder 2 b, 2 c, 2 h, 2 i). Die strukturelle Deutung dieser Befunde konnte erst erfolgen, nachdem der quasibinäre Schnitt PbO-SnO₂ im System Blei-Zinn-Sauerstoff geklärt worden war.

3.3 Nachprüfung des Systems PbO-SnO₂

3.31 Bisber bekannte Untersuchungen

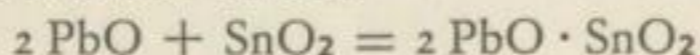
Bei der Literaturdurchsicht ist bereits die Existenz der Bleistannate sowie deren Rolle bei der trockenen Raffination in Zweifel gezogen worden.

Feiser [35 S. 269] vermutet auf Grund seiner Untersuchungen zur Flüchtigkeit von Pb-, Cd-, Zn- und Sn-Oxyden eine Verbindungsbildung zwischen PbO und SnO₂, weil SnO₂-Zusätze die PbO-Verflüchtigung stark herabsetzen. Einzelheiten ließen sich aus diesen Ergebnissen nicht ersehen.

Fischer [36] versuchte mit Hilfe von thermischen Analysen in einer Studienarbeit, die am Institut für Metallhüttenkunde an der Bergakademie Freiberg/Sa. durchgeführt wurde, das System neu aufzustellen. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß bei 1,5% SnO₂ nahe der PbO-Schmelztemperatur ein Eutektikum auftritt. Anschließend findet ein starker Anstieg der Liquiduslinie statt. Wegen der geringen thermischen Effekte und der starken Löslichkeit des Tiegelmaterials (Sinterkorund) im PbO ließen sich die Ergebnisse ungenau reproduzieren.

Von *Bazant* [37] konnte bei einer Studienarbeit, die ebenfalls am Institut für Metallhüttenkunde geschrieben wurde, über Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode eine Verbindungsbildung vermutet werden.

Die hauptsächlich bei 850° C durchgeführten Experimente wiesen auf eine Verbindungsbildung nach dem stöchiometrischen Umsatz



hin.

Aus einer Veröffentlichung von *Smolensky* [38 S. 3], der die Polarisation und die dielektrischen Verluste von Zirkonaten, Stannaten und einigen Titanaten der zweiwertigen Metalle untersuchte, ist die Existenz der Verbindung PbO · SnO₂ mit Perowskit-Gittertyp (ideal-kubisch) zu entnehmen. Genaue Angaben fehlen.

Das System ist erstmals von *Guljanitzkaja* und *Urasow* [39 S. 97] beschrieben worden.

Zur Untersuchung dienten das *Debye-Scherrer*-Verfahren, ein visuell-halbthermisches Analysenverfahren und die Aufnahme von Aufheiz- und Abkühlungskurven.

Da bei höheren Temperaturen die PbO-Verflüchtigung und die Korrosion des Tiegelmaterials zunehmen, konnte das System lediglich bis zu 40 Mol-% SnO₂ (31,2 Gew.-%) aufgestellt werden.

Die Liquiduslinie ist nach der visuell-halbthermischen Methode bestimmt worden und wird deshalb sehr ungenau sein.

Nähere Versuchsdaten werden nicht angegeben.

Die Untersuchungen erbrachten folgende Resultate:

1. Bei 780° bis 830° reagiert das PbO mit dem SnO₂ in der festen Phase unter Bildung einer Verbindung, die mit 3 PbO · 2 SnO₂ angegeben wird.
2. Diese Verbindung schmilzt bei 1060° C inkongruent und bildet mit PbO bei 850° C und 2,5 Mol-% SnO₂ (1,7 Gew.-%) ein Eutektikum.

Die Verbindung enthält bei einer Zusammensetzung nach 3 PbO · 2 SnO₂ 31,2 Gew.-% SnO₂.

In einer späteren Veröffentlichung von *Urasow, Speranskaja* und *Guljanizkaja* [40] wird unter Beibehaltung der sonstigen Daten die Verbindung mit Pb₂SnO₄ angegeben. Diese wird im Folgenden stets in der Schreibweise 2 PbO · SnO₂ mit der Bezeichnung Dibleistannat angegeben.

Wenewzew und *Sbdanow* [41 S. 1324] studierten die Bildung von Bleistannat bei der gemeinsamen Sinterung von PbO und SnO₂. Bei 800 bis 1050° C wiesen sie bei der röntgenographischen Untersuchung der Proben mit 40,4 Gew.-% SnO₂ + 59,6 Gew.-% im Widerspruch zu anderen Autoren, die sie referieren, unabhängig von anderen Darstellungsbedingungen die Existenz der Verbindung 2 PbO · SnO₂ (25,2 Gew.-% SnO₂ + 74,8 Gew.-% PbO) und SnO₂ nach. Bei Glühung über 1050° C enthalten die Röntgenogramme nur Interferenzen des SnO₂. Werden dagegen Proben mit 40,4 Gew.-% SnO₂ + 59,6 Gew.-% PbO oder 25,2 Gew.-% SnO₂ + 74,8 Gew.-% PbO in einen 1050° C heißen Ofen eingesetzt und bei 1100° C geglüht, bildet sich eine neue Phase. Aus Gewichtsvergleichen und aus der Tatsache, daß die unbekannte Phase auch im mehrphasigen Gebiet des Systems PbTiO₃-PbSnO₃ auftritt, schließen die Verfasser auf die Verbindung PbO · SnO₂, die 40,4 Gew.-% SnO₂ + 59,6 Gew.-% PbO enthält.

3.32 Versuchsbeschreibung

Die Widersprüche der in der Literatur angeführten Untersuchungen machen eine experimentelle Nachprüfung des Systems notwendig.

Mit Hilfe thermischer Analysen und Schmelzbildbefunden sollte versucht werden, das Zustandsschaubild neu aufzustellen. Zur Untersuchung gelangten Gemische von PbO (p. A. Laborchemie Apolda) und SnO₂ (p. A. Schering).

Die Schwierigkeiten der Versuche bestanden in dem aggressiven Verhalten des geschmolzenen Bleioxydes und in der Messung und Registrierung der schwachen thermischen Effekte.

Das letztgenannte Problem konnte durch Einsatz der Differential-Thermo-Analysen-Einrichtung mit Fotozellenkompensation und Sechs-Farben-Punktschreiber der Firma Hartmann & Braun gut gelöst werden. Das Gerät gestattet, die Thermo- und die Differentialthermospannung bei einer Zeitdifferenz von 3 s zu messen. Durch Umschaltung auf entsprechende Meßbereiche und genaue Nullpunktsunterdrückung kann auf die 120-mm-Schreibbreite des Punktschreibers ein Bereich von 0,5 mV (etwa 50° C) gelegt werden.

Mit einem geeichten Pt-PtRh-Thermoelement ließen sich die thermischen Effekte über die Eichkurve auf ± 1° C bestimmen. Für die Differential-Thermospannungsmessung wurde die Schaltung nach *Le Chatelier* verwendet. Die Gesamtapparatur einschließlich der notwendigen Erklärungen ist schematisch in Bild 3 angegeben. Das Bild zeigt das Meßgerät, den Ofenaufbau mit der zugehörigen Regeleinrichtung, die elektrischen Schaltungen und die Schutzgasanlage.

Als Beispiel für eine durchgeführte Messung ist in Bild 4 ein Teil eines Registrierstreifens mit der Auswertungsmethode gezeigt. Da sich Abkühlungsverzögerungen in der

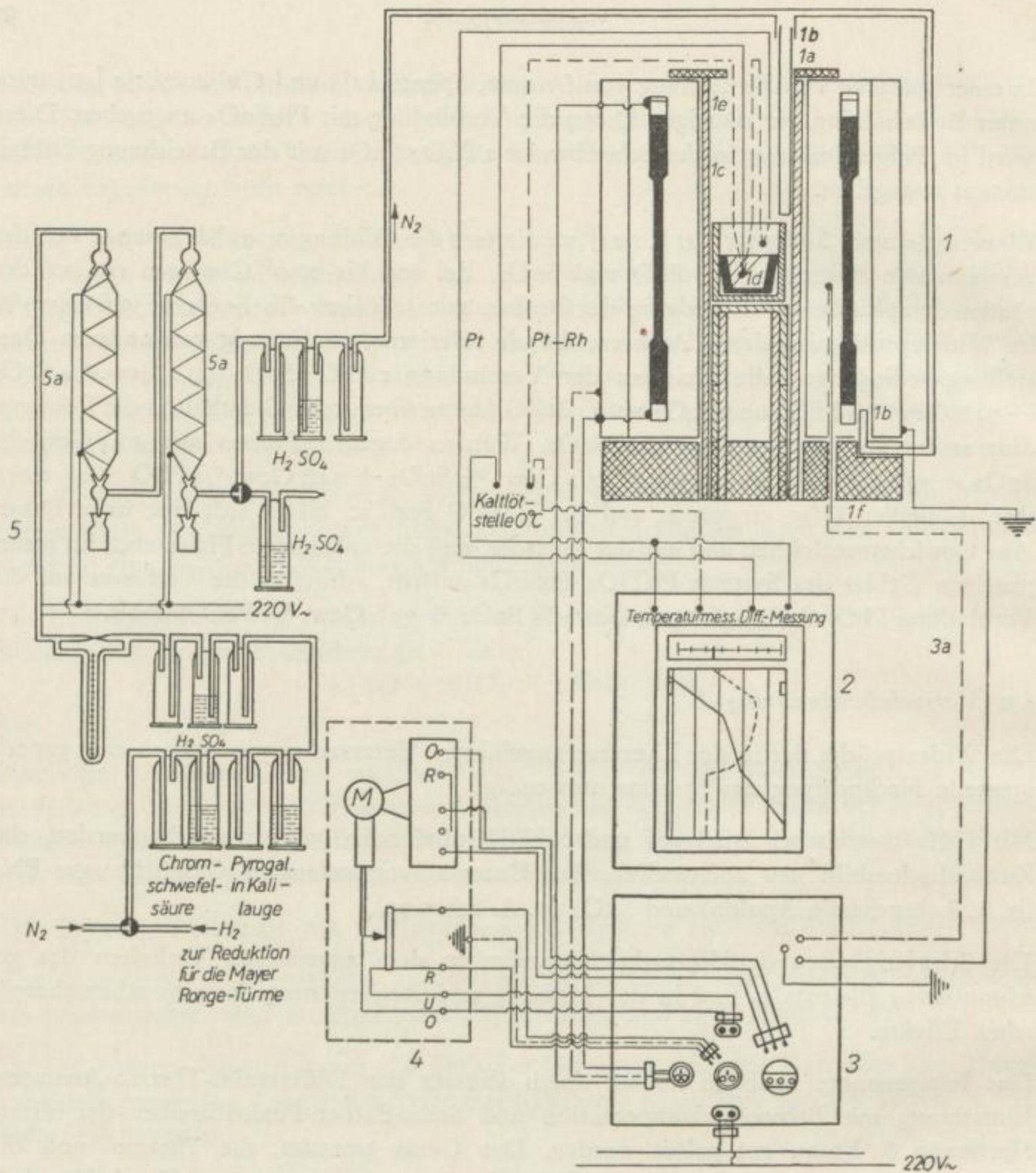


Bild 3

- 1 Silitstabofen
- 1a Ofenabdeckung aus Asbest
- 1b Stickstoffeinleitungsrohr 2,5 l/min
- 1c Differentialthermoanordnung nach *Le Chatelier*
(Temperaturmeßthermoelement taucht nackt in die Schmelze)
- 1d Platintiegel mit Schmelze in Sinterkorund-Schutztiigel stehend
- 1e NiCr-18,8-Schutzrohr durch Kontakt mit Ofengehäuse geerdet
- 1f Ofenabschluß durch Leichtstein – mit Einsatz eines Pyrolanrohres und aufgesetztem Sinterkorundtiigel
- 2 Fotozellenkompensator (H & B)
- 3 Programmregler (H & B)
- 4 Steuertransformator (H & B)
- 5 Stickstoffreinigungsapparat einschließlich Reduktionsmöglichkeit
- 5a Für die O₂-Entfernung nach *Mayer* und *Ronge*

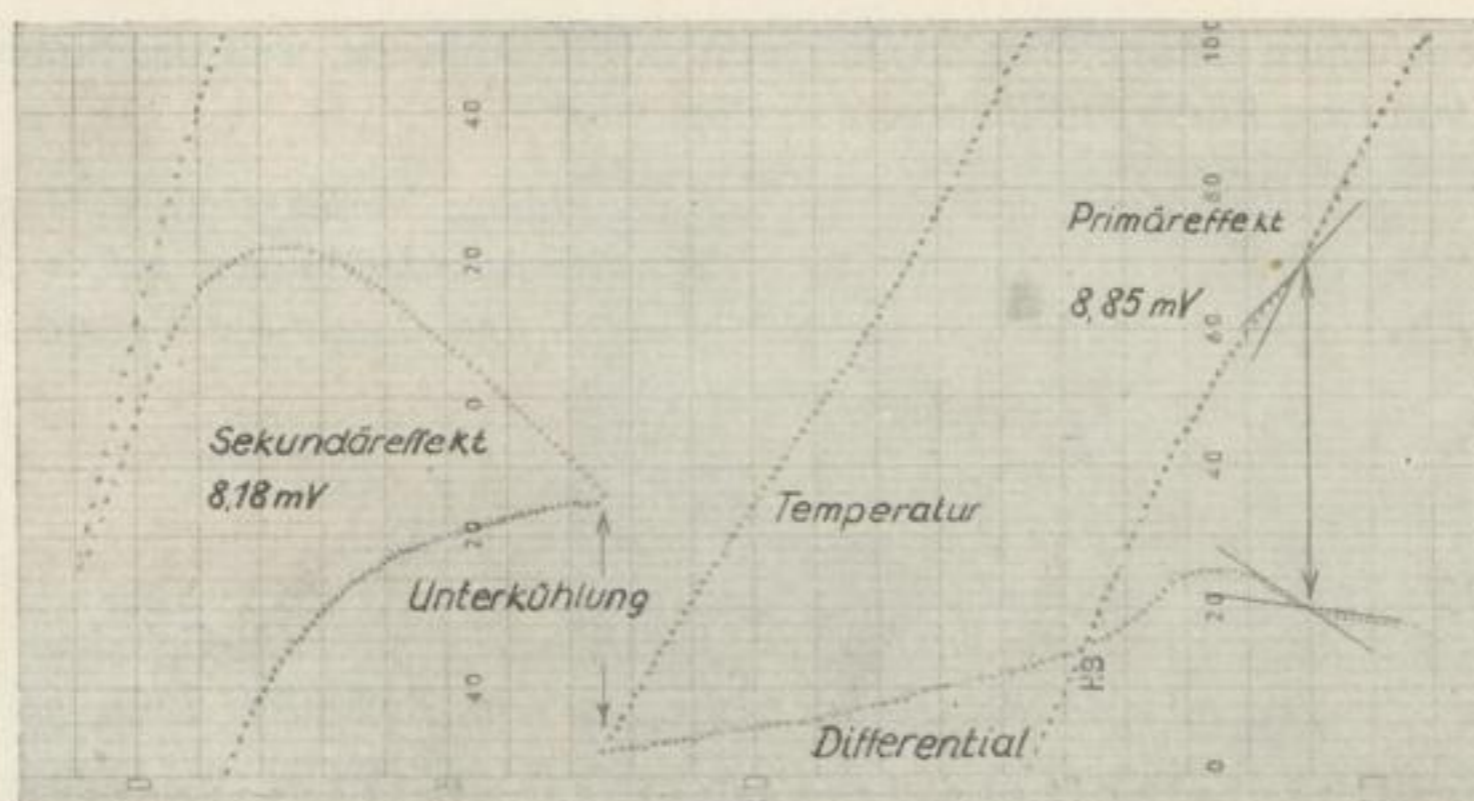


Bild 4. D.T.A. - Kurve von Versuch II (PbO + 2,95 Gew.-% SnO₂)

Differentialkurve durch einen größeren Knick oder Sprung bemerkbar machen, wird von diesem aus eine Gerade parallel zur mV-Achse gezogen, deren Schnitt mit der normalen Abkühlungskurve den thermischen Effekt genau markiert.

Die Steuerung der Abkühlung des Silitstabofens erfolgte durch stetige Regelung des Ofenstromes über einen Steuertransformator von einem Programmregler aus. Beide Geräte sind eine Neuentwicklung der Fa. Hartmann & Braun.

Die günstigste Abkühlungsgeschwindigkeit betrug 5° C/min. Mit dieser wurden sämtliche Kurven aufgenommen.

In Analogie zu den Untersuchungen von *Hennig* und *Koblmeyer* [42 S. 9] war bei Vorversuchen eine starke Beeinflussung der Schmelz- und Erstarrungspunkte sowohl von PbO, als auch von PbO-SnO₂-Gemischen durch gelösten Sauerstoff festzustellen. Deshalb strömte während der gesamten Versuchsdauer gereinigter Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 2,5 l/min in den Ofen von oben und unten durch Rohre ein. Der Aufbau der verwendeten Stickstoffreinigungsapparatur ist aus Bild 3 ersichtlich.

Nach *Maier* und *Hinke* [43 S. 97] sollen sich Bleioxydschmelzen hinreichend gut in Tonerdetiegeln durchführen lassen. Aus diesem Grund wurden zunächst Tiegel aus dem genannten Material mit ebenem Boden, einem lichten Durchmesser von 30 mm und 50 mm Höhe verwendet. Nach guter Durchmischung ließen sich 100 g Substanz in kleinen Portionen in den Tiegel einbringen und durch Klopfen verdichten.

Die Ergebnisse von sechzig Vorversuchen zeigten eine ungenügende Reproduzierbarkeit, weil das geschmolzene PbO bei 850 bis 1100° C erhebliche Mengen Al₂O₃ löst. Analysen ergaben Gehalte bis zu 2,5% Tonerde.

Deshalb war es zweckmäßig, Pt-Tiegel zu verwenden. Benutzt wurden drei Tiegel mit folgenden Abmessungen: lichter Durchmesser 25 mm, Höhe 25 mm, Wanddicke 1 mm und Nenninhalt 10 ml. In die Tiegel konnten jeweils 50 g Oxydgemisch eingesetzt werden.

Das Thermoelement tauchte etwa 10 mm nackt in die Schmelze, weil das Sinterkorundschutzrohr von dem flüssigen Bleioxyd aufgelöst wird.

Von den insgesamt 30 Versuchen ergaben 24 brauchbare Meßergebnisse. Trotz sorgfältigster Arbeitsweise traten in den Schmelzen Pb-Ausscheidungen auf, welche die Tiegel in zunehmendem Maße unbrauchbar machten und damit die Versuchszahl beschränkten.

3.33 *Ergebnisse der thermischen Analysen*

Visuelle Beobachtungen ergaben, daß sich mit zunehmenden SnO_2 -Gehalten die Viskosität der Schmelzen stark erhöhte. Um sicher zu sein, daß alles SnO_2 gelöst war, mußten die Schmelzen generell ungefähr 50°C über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden. Die Ergebnisse der thermischen Analysen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Abweichung der Zusammensetzung der analysierten Oxydphase von der des Einsatzes ist verhältnismäßig gering. Das weist darauf hin, daß die Flüchtigkeit des Bleioxydes tatsächlich, wie bereits beschrieben, durch den SnO_2 -Zusatz herabgesetzt wird. Der Schmelzpunkt des PbO wurde zu 888°C bestimmt. Bei Zugabe von $0,31\%$ SnO_2 sinkt die Liquidustemperatur auf 886°C . Bei 875°C tritt ein Sekundäreffekt auf.

Für $1,3\%$ SnO_2 wurde nur eine Abkühlungsverzögerung bei 883°C gefunden. Bis zu Gehalten von $7,81\%$ erfolgt ein starker Anstieg, anschließend ein Einbiegen der Liquidustemperaturen auf 1036°C . Die Sekundäreffekte streuen um 883°C . Oberhalb von $8,5\%$ steigen die Liquidustemperaturen erneut stark an. Außer weiteren Haltepunkten, die um 1036°C liegen, treten wiederum bei 883°C Abkühlungsverzögerungen auf.

Die notwendigen Überhitzungen führten zu ausgeprägten Unterkühlungserscheinungen.

3.34 *Schliffbildbefunde*

An Hand von mikroskopischen Studien sollte versucht werden, die Ergebnisse der thermischen Analysen im Hinblick auf die Systemaufstellung besser deutbar zu machen und außerdem die Lage der Verbindung zu bestimmen.

Ein Stück der erstarrten Schmelze wurde bei Unterdruck in Kanadabalsam eingekocht, in Phtalopal eingebettet, von Hand vor- und mit der automatischen Schleif- und Poliermaschine „Neosupan FR-Y“ auf der Lindenholzscheibe nachgeschliffen und anschließend manuell auf Samt feinpoliert. Für diese Schliffe ließ sich ein thermisches Ätzverfahren entwickeln, wobei der Schliff 1 min mit Heißluft (etwa 100°C) angeblasen wurde. Durch diese Behandlung färbt sich das PbO , je nach Orientierung, unterschiedlich braun.

Die Schliffbilder (vgl. Bilder 5 a bis h) zeigen zwei sich deutlich unterscheidende Phasen.

Um die Zusammensetzung der unbekanntenen im Hellfeld weißen und im polarisierten Licht blauen Kristallart zu bestimmen, die oberhalb von $1,30\%$ SnO_2 als Primärausscheidung auftritt, wurden nach der Methode des Gewichtvergleiches der aus Schliff-

Schliffbilder zur Systemuntersuchung

Bild 5a. $\text{PbO} + 0,31 \text{ Gew.-% SnO}_2$
 $V = 50$ Hellfeld. Große PbO -Nadeln, in den Zwickeln streifige eutekt. Anordnung von PbO und Dibleistannat

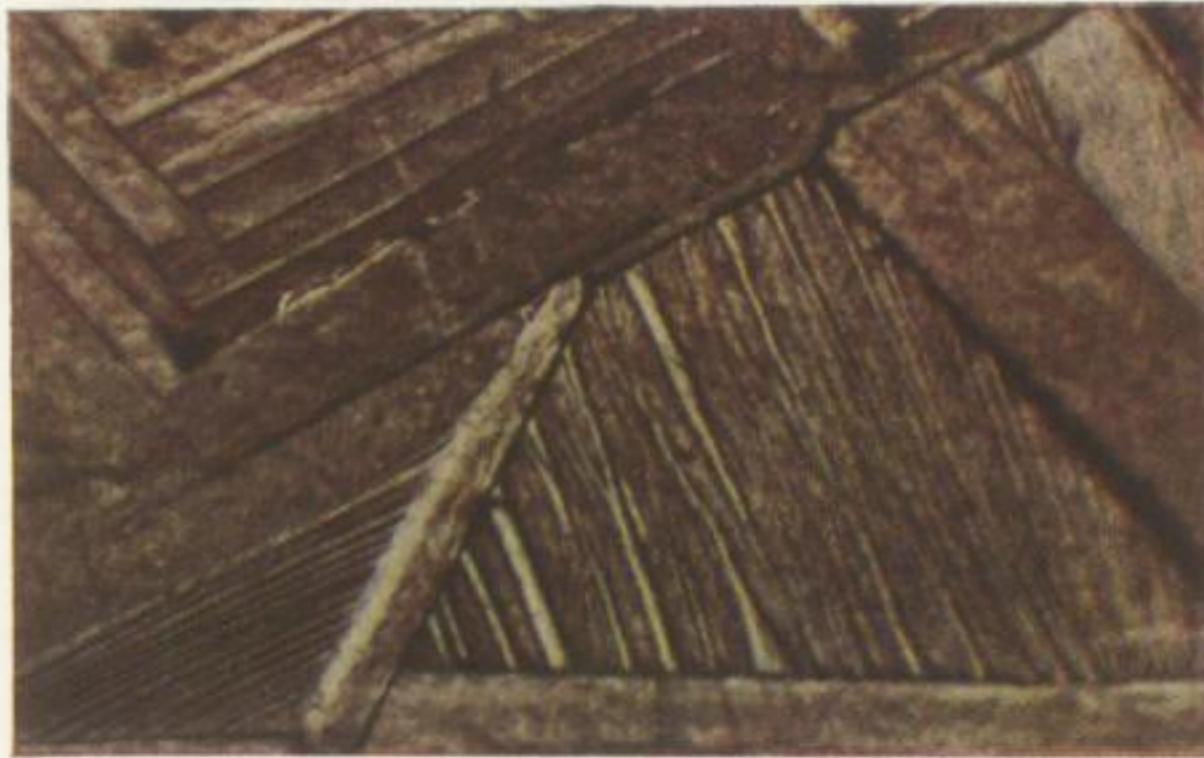
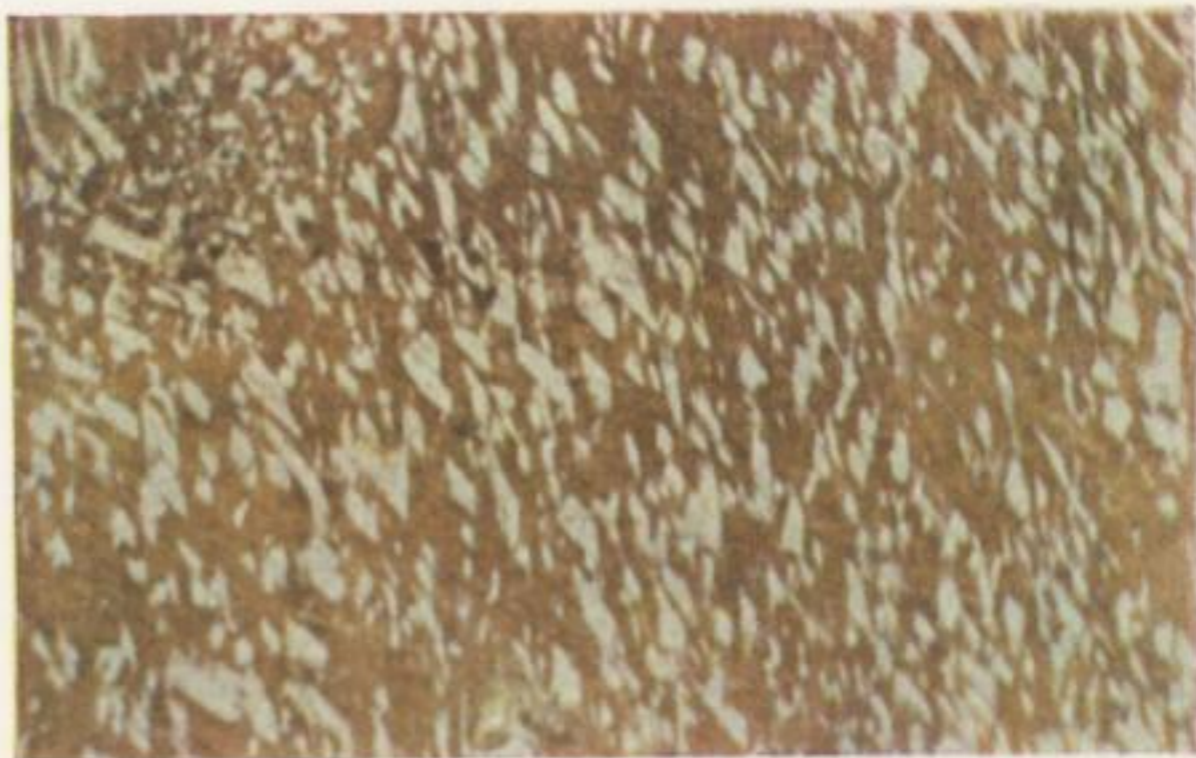


Bild 5b. $\text{PbO} + 0,31 \text{ Gew.-% SnO}_2$
 $V = 200$ Dunkelfeld. Die Dunkel-
feldbeleuchtung läßt die zwei Pha-
sen besser erkennen



Bild 5c: $\text{PbO} + 1,30 \text{ Gew.-% SnO}_2$.
 $V = 400$ Hellfeld. Sehr feines Eu-
tektikum ($\text{PbO} - 2 \text{ PbO} \cdot \text{SnO}_2$)



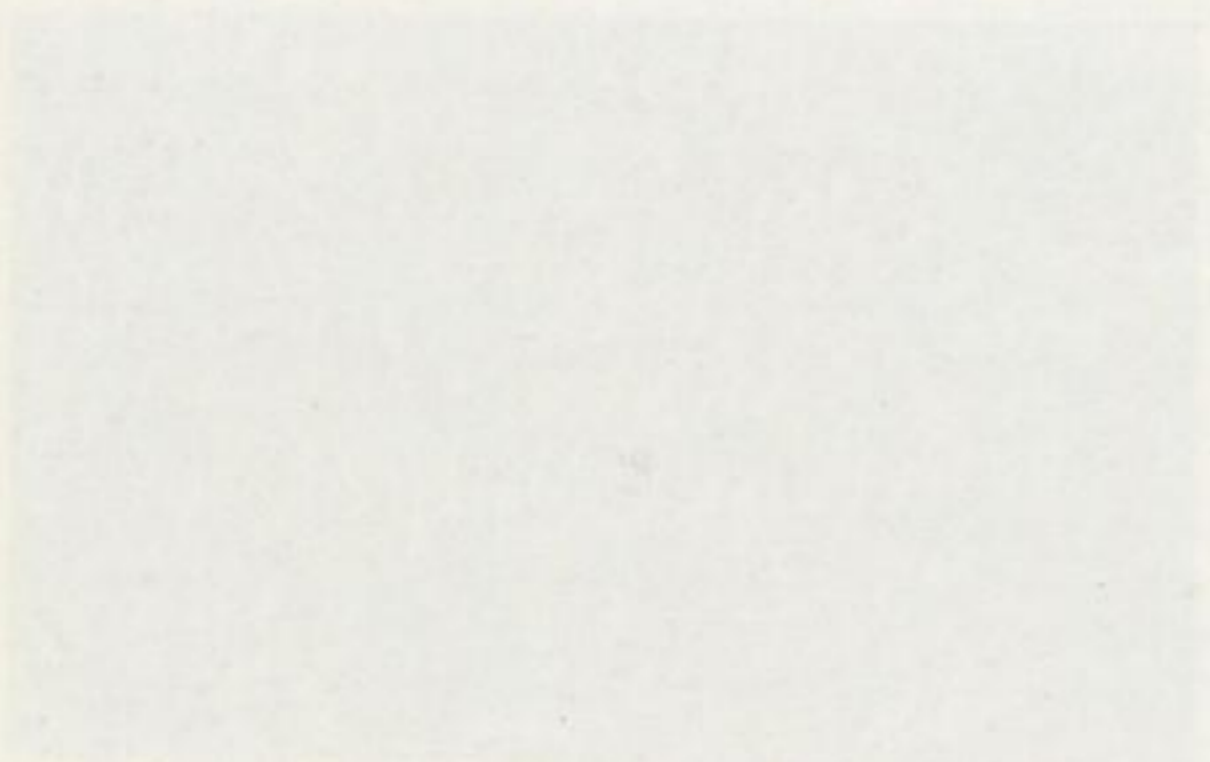
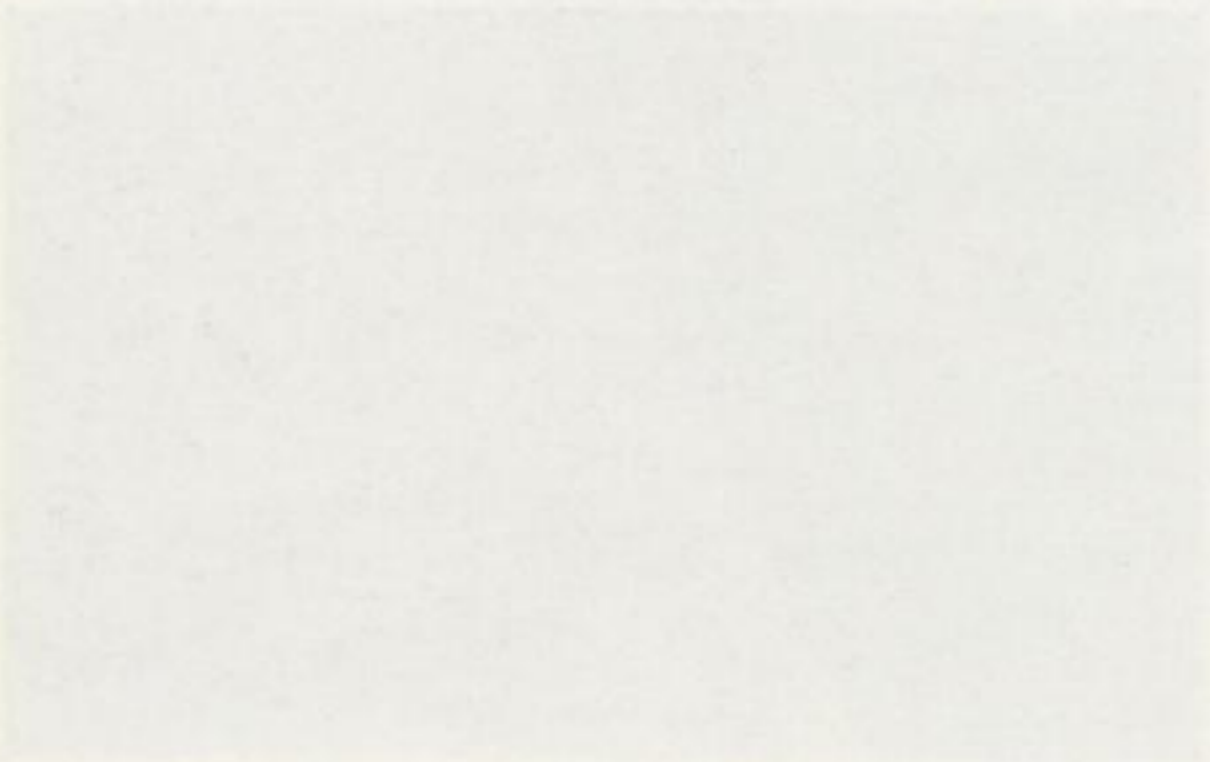


Bild 5d. $\text{PbO} + 6,20 \text{ Gew.-% SnO}_2$
 $V = 200$ Hellfeld. Dibleistannatkristalle in eutekt. Grundmasse (über-
eutekt. Probe)



Bild 5e. $\text{PbO} + 6,20 \text{ Gew.-% SnO}_2$
 $V = 200$ Dunkelfeld



Bild 5f. $\text{PbO} + 6,20 \text{ Gew.-% SnO}_2$
 $V = 200$. Im polarisierten Licht er-
scheinen die Dibleistannatkristalle mit
blauer Farbe





Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.



Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.



Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

Bild 5g. $\text{PbO} + 12,10 \text{ Gew.-% SnO}_2$
 $V = 200$ Hellfeld. Mit dem SnO_2 -
Gehalt nehmen die Skelettkristalle
von Dibleistannat nach Menge und
Größe zu



Bild 5h. $\text{PbO} + 12,10 \text{ Gew.-% SnO}_2$
 $V = 200$. Blaufärbung der $2 \text{ PbO} \cdot$
 SnO_2 -Kristalle im pol. Licht





Faint, illegible text or markings in the upper right area of the page.

Faint, illegible text or markings in the lower right area of the page.

Tabelle 2. Ergebnisse der thermischen Analysen an PbO-SnO₂-Gemischen

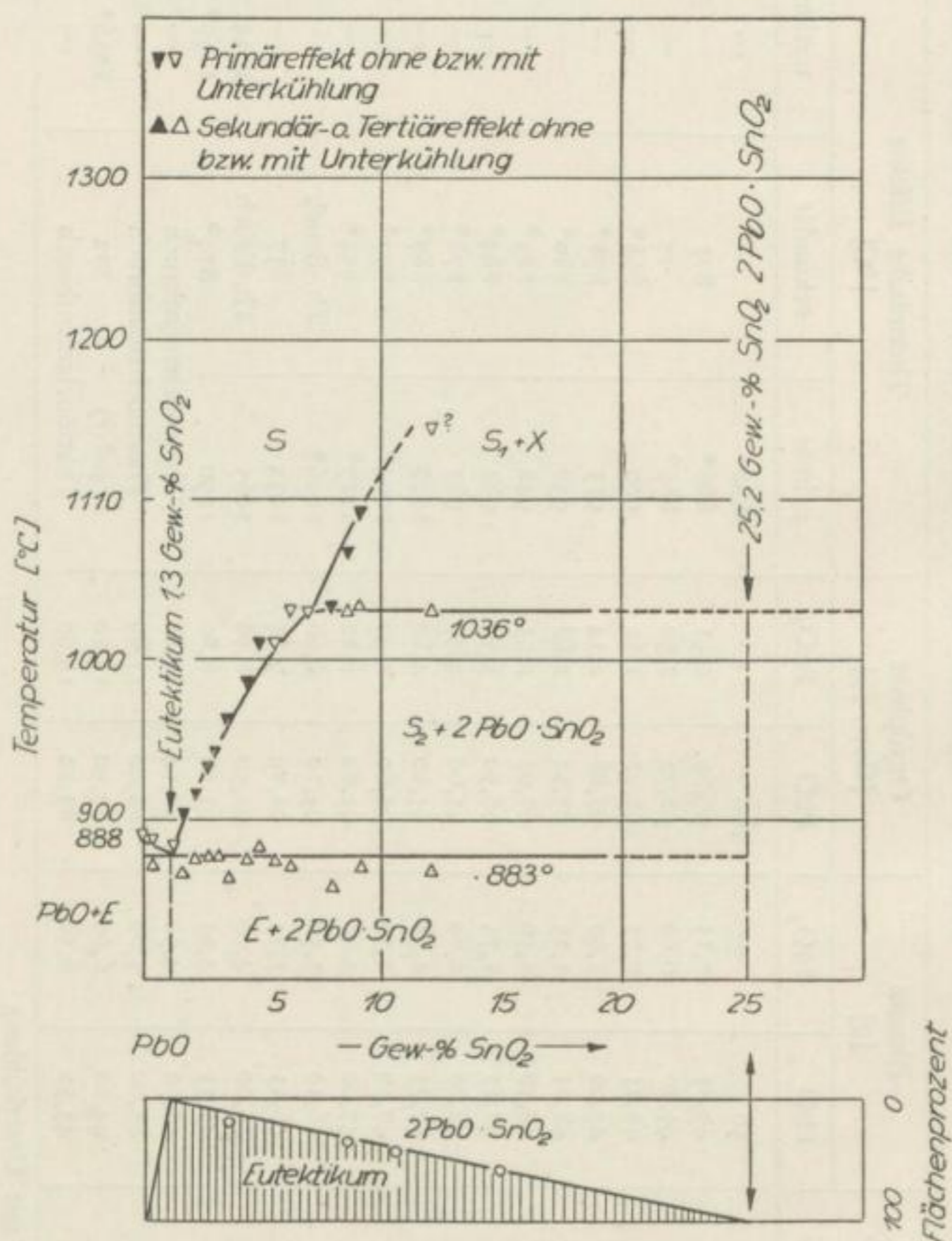
Versuchsnummer	Einsatz [g]		Oxydphase [Gew.-%]		Thermische Effekte [°C]			Anzahl der Kurven	Bemerkung	
	PbO	SnO ₂	PbO	SnO ₂	primär	sekundär	tertiär			
5	50	—	100	—	888*	—	—	4		
6	49,85	0,15	99,69	0,31	886*	875	—	2	Schliff	
7	49,40	0,60	98,72	1,30	883*	—	—	1	Schliff	
8	49,25	0,75	98,48	1,52	900	868*	—	1		
9	49,00	1,00	97,88	2,12	915	878*	—	1		
10	48,75	1,25	97,32	2,68	930	880*	—	1	Schliff	
11	48,50	1,50	97,05	2,95	942	883*	—	1		
12	48,25	1,75	96,50	3,50	962	864*	—	3	Schliff	
13	48,00	2,00	95,60	4,40	983	878*	—	2		
14	47,75	2,25	95,20	4,80	1008	887*	—	1		
15	47,50	2,50	94,60	5,40	1004*	877*	—	1		
16	47,00	3,00	93,80	6,20	1027*	874*	—	1	Schliff	
17	46,50	3,50	93,10	6,90	1026*	Th.-Bruch	—	1		
18	46,25	3,75	92,19	7,81	1032	857	—	1		
19	46,00	4,00	91,50	8,50	1065	Th.-Bruch	1034	1	Schliff	
20	45,75	4,25	91,20	8,80	1090	874*	1039*	1		
21	45,50	4,50	90,14	9,86	Thermoelementbruch			—	—	
22	45,00	5,00	88,40	11,60	Thermoelementbruch			—	—	
23	44,00	6,00	87,90	12,10	1140*(?)	872	1036*	1	Schliff	
24	43,50	6,50	85,10	14,90	Thermoelementbruch			—	Schliff	

* Effekt mit Unterkühlung

System PbO-SnO₂

Tabelle 3. Ermittlung der Flächenanteile der Verbindung aus Schliffbildaufnahmen durch Gewichtvergleich

Versuchs-Nr.	Schliff-Nr.	Gew.-% SnO ₂	Anzahl der verwendeten Aufnahmen	Gesamtgewicht [g]	Gewicht der Verbindung [g]	Gewicht der eutekt. Grundmasse [g]	Flächenprozent der Verbindung [g]
12	4	3,5	12	13,5470	2,9630	10,5840	22,0
19	6	8,5	13	14,5973	5,5411	9,0562	38,0
23	7	12,1	11	12,5761	5,2061	7,3700	41,5
24	9	14,9	13	14,6170	8,5430	6,0740	58,5

Bild 6. Der quasibinäre Schnitt PbO-SnO₂ im System Pb-Sn-O nach thermischen Analysen und Schliffbefunden. Bestimmung der Lage der Verbindung im System durch Extrapolation aus den Flächenprozenten der Verbindungsanteile in angefertigten Schliffphotos

photos ausgeschnittenen Gefügekomponenten die Anteile der Verbindung an der Schlifffgesamtfläche ermittelt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Durch Extrapolation auf 100% Flächenanteil der weißen Kristallart (vgl. Bild 6 unterer Teil) gelang es, diese als Dibleistannat mit der Zusammensetzung $2 \text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ zu identifizieren.

Die Probe mit 1,30% hat ein eutektisches Gefüge (Bild 5 c).

Die untereutektische Probe (0,31% SnO₂) läßt dagegen Primärausscheidung von PbO-Nadeln erkennen. (Bild 5 a u. b). In den Zwickeln erstarrt die eutektische Restschmelze streifig.

Die übereutektisch zusammengesetzten Proben lassen mit steigendem SnO₂-Gehalt eine Zunahme der Dibleistannatkristalle nach Menge und Größe erkennen.

3.35 Das Zustandsschaubild PbO-SnO₂

Die durch die thermischen Analysen erhaltenen Werte sowie die durch die Schliffbildbefunde gewonnenen Erkenntnisse gestatten die Aufstellung des Zustandsschaubildes.

Das aufgestellte Teilsystem ist in Bild 6 angegeben und wird durch folgende Größen charakterisiert:

Bei 1,30% SnO₂ und 883° C tritt ein Eutektikum von Bleioxyd und Dibleistannat auf. Die eutektische Temperatur ist in dem untersuchten Gebiet des Systems die niedrigste, bei der das Auftreten einer flüssigen Phase möglich ist.

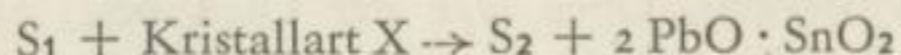
Oberhalb von 1,30% SnO₂ ist die freie Existenz einer Verbindung möglich, die als $2 \text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ bestimmt wurde und 25,2% SnO₂ enthält. Diese Verbindung – das Dibleistannat – schmilzt bei 1036° C unter Zersetzung, wobei eine unbekannte Kristallart X und eine Schmelze S₁ entsteht.

Ferner sei bemerkt, daß das aufgestellte Schaubild, zumindest in dem untersuchten Bereich, tatsächlich einen quasibinären Schnitt des ternären Systems Blei-Zinn-Sauerstoff darstellt.

Die Verbindungsbildung im festen Zustand, die für die Kinetik der Raffination wichtig sein kann, wurde röntgenographisch untersucht und soll später besprochen werden.

Die Dibleistannatkristalle enthalten häufig Einschlüsse, deren Bildung man sich folgendermaßen erklären kann:

Im Bereich bis etwa 8% SnO₂ entstehen diese aus eingeschlossener Restschmelze. Für Proben oberhalb von 8% SnO₂ trifft das in gleicher Weise zu. Jedoch läuft zunächst die peritektische Reaktion nach



ab, wobei die X-Kristalle durch die langsame Abkühlung vollständig aufgezehrt werden. Das sich bei der weiteren Abkühlung bis zur eutektischen Temperatur noch ausscheidende Stannat ($2 \text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$) schließt bei der Erstarrung Restschmelze S₂ ein.

3.4 Oxydation von Blei-Zinn-Legierungen

Die Literaturangaben erlauben keinen sicheren Schluß über das Verhalten des Zinns bei der Oxydation von Blei-Zinn-Legierungen. Es war deshalb notwendig, dieses Problem unter Prüfung auf ein eventuelles Oxydationsmaximum zu klären.

3.41 Versuchsbeschreibung

Als Ausgangsmaterial diente Elektrolytblei von den Freiburger Bleihütten – Betriebsabteilung Halsbrücke – mit nachstehender Analyse:

Sn 0,004%
Sb 0,004%
Bi 0,015%
Cu und Ag in Spuren
As nicht nachweisbar

Als Legierungszusatz wurde Elektrolytzinn verwendet. Um Legierungen mit definierten niedrigen Zinngehalten herzustellen, mußten Vorlegierungen erschmolzen werden. Diese ergaben zusammen mit entsprechenden Bleimengen die gewünschten Legierungen. Diese wurden nach dem Schmelzen in eine Eisenkokille vergossen, zerschnitten und doppelt analysiert.

Zweck der Versuche war, die Oxydationsgeschwindigkeit des Zinns und die aufgenommene Sauerstoffmenge zu ermitteln. Genau 100 g des entsprechenden Probematerials gelangten mit dem vorher gut ausgeglühten Sinterkorundtiegel zur Einwaage. Der Tiegel wurde in einen auf 650° C eingeregelteten widerstandsbeheizten Röhrenofen eingesetzt. In diesen strömte gereinigter Stickstoff (2 l/min) durch ein Pyrolanrohr auf die Probe ein. Nach 6 min erreichte die Schmelze 625° C. Mit einer Wasserstrahlpumpe ließ sich der Stickstoff aus dem Ofen in kürzester Zeit absaugen. Durch weiteres Saugen gelangte Luft in den Ofen, und die Oxydation begann. Mit Hilfe eines *Riesefeldschen* Strömungsmessers konnte die eingesaugte Luftmenge konstantgehalten werden. Sämtliche unter 3.4 beschriebenen Oxydationsversuche wurden mit 1 l Luft/min gefahren. Ausnahmen bilden die Experimente mit an Sauerstoff angereicherter Luft und eine Vergleichsreihe mit nur 0,5 l/min, bei deren graphischer Darstellung der Ergebnisse dies gesondert angegeben wird (vgl. Bild 10).

Die Temperatur wurde durch einen Fallbügelregler und einen Vorschaltwiderstand zum Einregulieren des optimalen Ofenstromes auf $\pm 5^\circ$ C konstantgehalten.

In den Ofen wurde von unten ein gut passender Einsatz aus Leichtstein eingeführt. Wegen der Porosität dieses Materials mußte an der Einführungsstelle eine gute Abdichtung erfolgen. Dazu eignete sich Asbest und eine härtende Dichtungsmasse aus Magnesitpulver und Wasserglas. Oben war der Ofen beim Stickstoffeinleiten durch einen abnehmbaren Blechdeckel verschlossen.

Die komplette Apparatur ist in Bild 7 schematisch mit den notwendigen Erklärungen wiedergegeben.

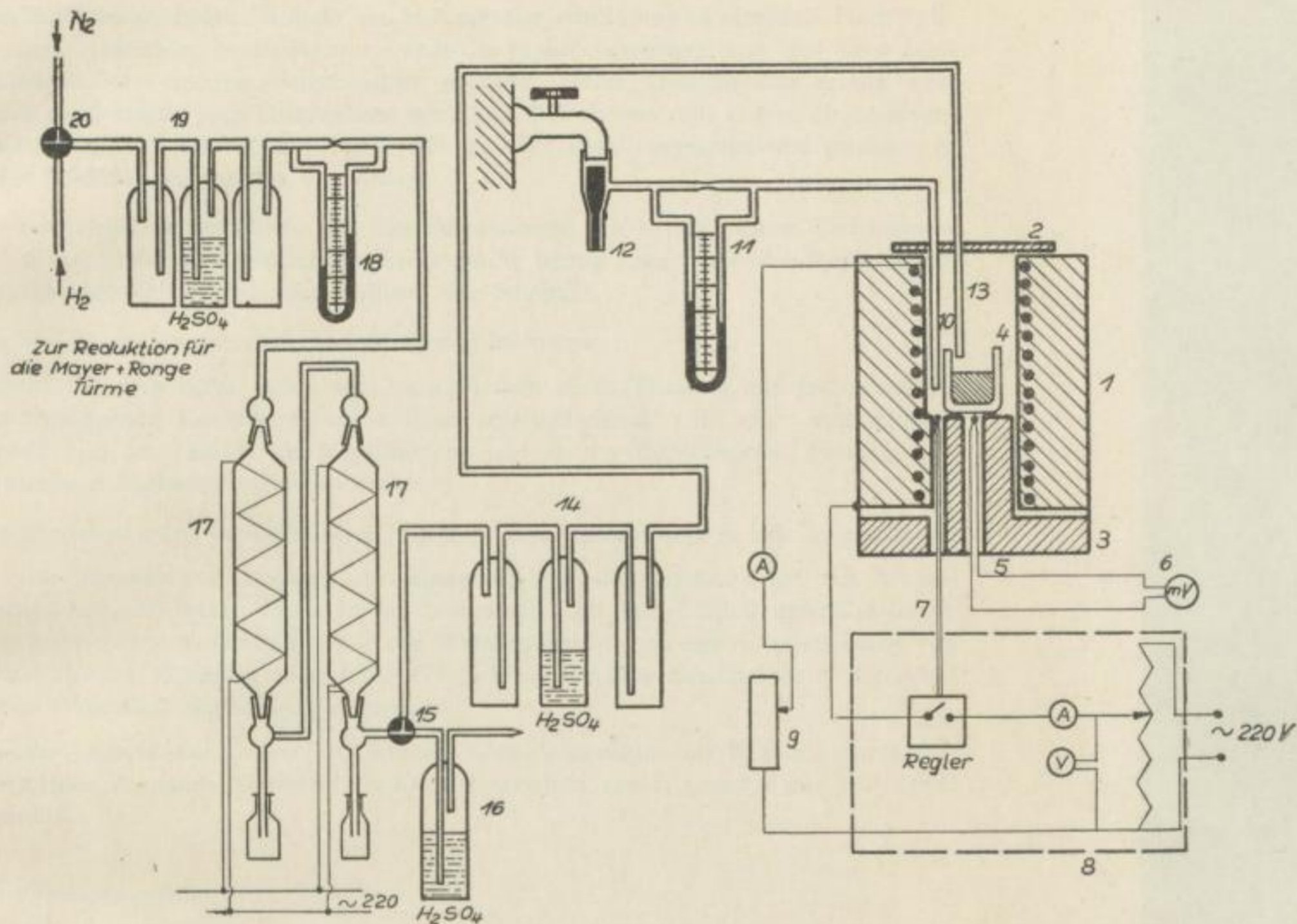
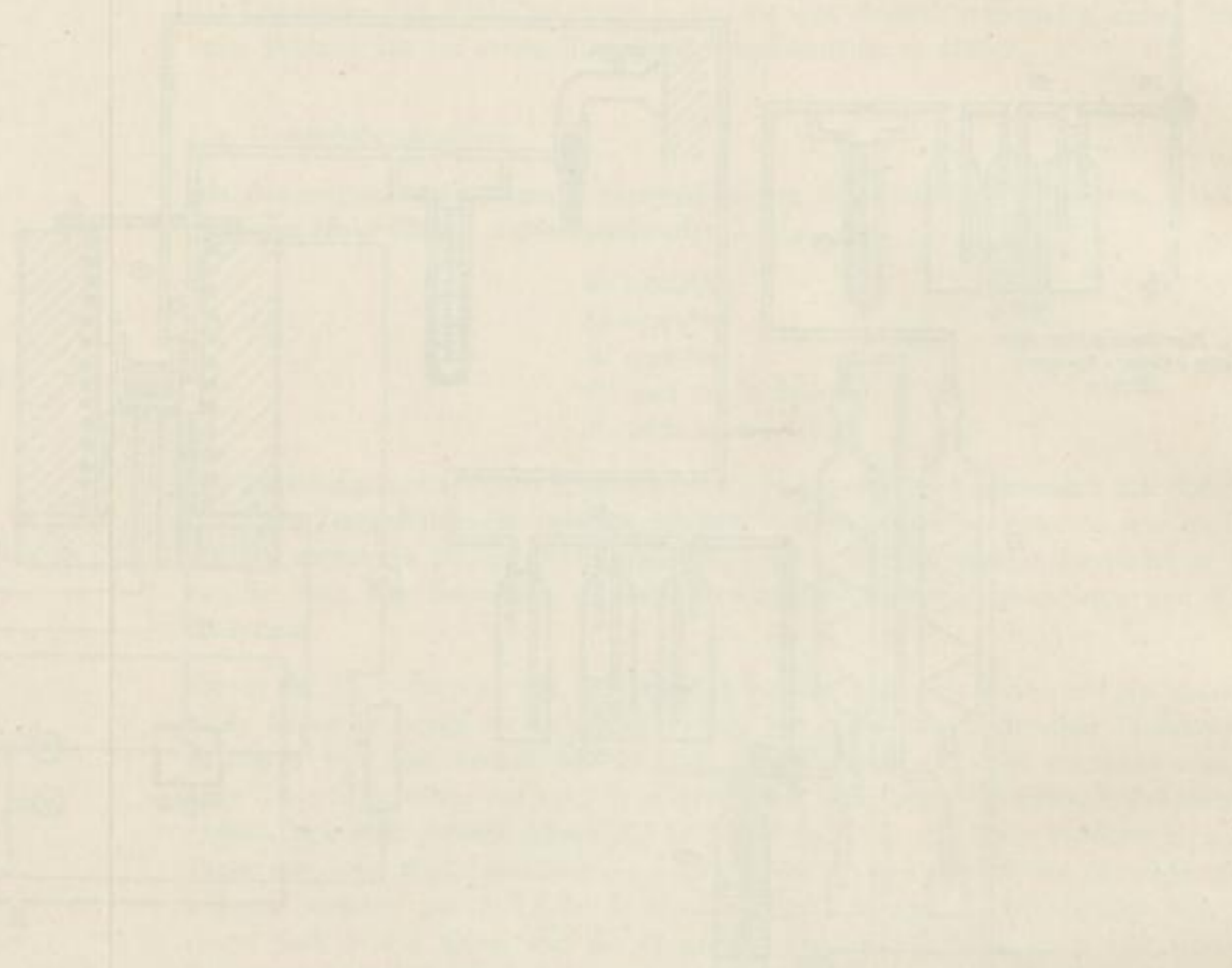


Bild 7. Apparatur zur Durchführung von Oxydationsversuchen an geschmolzenen Pb-Sn-Legierungen

- | | |
|--|---|
| 1. Elektrischer Widerstandsofen | 12. Wasserstrahlpumpe |
| 2. Ofendeckel (abnehmbar) | 13. Stickstoffleitungsrohr aus Pyrolan |
| 3. Leichtsteineinsatz (Ofen nach unten dicht verschließend) | 14. Waschflaschen |
| 4. Tiegel mit Schmelze | 15. Dreiweghahn |
| 5. Meßthermoelement (Ni-Ni Cr) | 16. Waschflasche mit Abbrenndüse für den Reduktionswasserstoff |
| 6. Millivoltmeter zu 5 | 17. O ₂ -Entferner nach Mayer-Ronge mit Beheizung und Schaltrelais (170°) |
| 7. Steuerthermoelement (Pt-Pt Rh) | 18. Strömungsmesser zur Bestimmung der einzuleitenden Stickstoffmenge bzw. der reduzierenden Wasserstoffmenge |
| 8. Schaltschrank mit Trafo und Regler mit Netzanschluß | 19. Waschflaschen |
| 9. Vorwiderstand zur Feinregulierung des Ofenstromes | 20. Dreiweghahn, um Stickstoff oder Wasserstoff einzuleiten |
| 10. Pyrolanrohr zum Einsaugen von Luft in den Ofen | |
| 11. Strömungsmesser zur Bestimmung der in den Ofen gesaugten Luftmenge | |



Nach definierter Oxydationszeit wurde der Tiegel aus dem Ofen genommen und mit einer Stahlabschreckplatte bedeckt, um eine schnelle Abkühlung zu erreichen. Nach vollständiger Abkühlung im Exsikkator wurde die Probe ausgewogen und über einer Bunsenflamme zum erneuten Aufschmelzen gebracht. Sofort nachdem dies erfolgt war, mußte die Schmelze nach Durchrühren mit einem Sinterkorundrohr in eine kleine Eisenkokille vergossen werden. Ein Teil wurde zu einer Folie ausgewalzt und gelangte, in kleine Stückchen zerschnitten, zur Analyse.

Als Schmelzgefäße bewährten sich Sinterkorundtiegel mit 30 mm lichtem Durchmesser und 50 mm Höhe. Die mittlere Probenoberfläche betrug etwa 7 cm^2 . Zur Zeitkontrolle der einzelnen Versuchsoperationen diente eine Stoppuhr.

Die Sn-Gehalte wurden nach zwei Methoden bestimmt:

Gehalte bis etwa 0,1% ließen sich maßanalytisch durch Titration mit Jod ermitteln. Darunterliegende Konzentrationen mußten polarographisch, nach einer von *Fischer-Bartelk* [44] am Institut für Metallhüttenkunde an der Bergakademie Freiberg neu entwickelten Methode, bestimmt werden.

Zur Auswertung der Versuche waren folgende Größen zu bestimmen bzw. zu errechnen:

Aus der Differenz von Ausgangs- und Endgehalt nach der Oxydation ließ sich der Sn-Verlust der metallischen Phase in mg bestimmen. Um den Einfluß unterschiedlicher Tiegelquerschnitte auszuschalten und die Werte einheitlich auf eine Oxydationszeit von einer Minute zu beziehen, wird der Sn-Verlust und die Gewichtszunahme in der spezifischen Dimension [$\text{mg}/\text{cm}^2\text{min}$] angegeben.

Zunächst wurden der Zinnverlust und die Gewichtszunahme als Funktion der unterschiedlichen Ausgangszinngehalte für Oxydationszeiten von 1; 3 und 9 min bei 625°C ermittelt.

3.42 Versuchsergebnisse

Um die Auswertung zu verdeutlichen sind in Tabelle 4 als Beispiel die für eine Versuchsreihe notwendigen Werte angegeben.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind graphisch in den Bildern 8 bis 11 zusammengestellt. Zur besseren Übersicht sind Ausgangsgehalte auf der Abszisse im logarithmischen Maßstab aufgetragen.

Diese Versuche brachten folgende Ergebnisse:

1. Die Kurven für den Sn-Verlust und die Gewichtszunahme als Funktion des Sn-Ausgangsgehaltes verlaufen parallel.
2. Diese Kurven lassen sich in drei Äste aufteilen: Von 4 bis etwa 1% nehmen die Sn-Verluste und Gewichtszunahmen nur gering ab. Im Bereich von 1 bis etwa 0,2% fallen sie mit sinkenden Ausgangsgehalten in Form eines Steilabfalles zu niedrigen Werten hin ab. Unterhalb von 0,2% folgen die Kurven einem nahezu horizontalen Verlauf. Die Werte bleiben, unabhängig vom Ausgangszinngehalt, in diesem Bereich etwa konstant.

Tabelle 4. Oxydationsversuche an Pb-Sn-Schmelzen
 Reihe: 2a, Ox.-Zeit: 3 min, in den Ofen gesaugte Luftmenge: 1 l/min, Ox.-Temp. 625° C

Versuchs-Nr.	Ausgangs- gehalt [Sn-%]	Endgehalt [Sn-%]	Sn- Verlust [mg]	Gewichts- zunahme [mg]	Tiegel- querschnitt [cm ²]	Sn- Verlust [mg/cm ² min]	Gewichts- zunahme [mg/cm ² min]
56	4,07	3,80	270	144,9	7,16	12,57	6,75
57	2,33	2,10	210	141,7	7,55	9,27	6,25
58	1,09	0,88	210	100,1	6,93	10,01	4,81
59	0,92	0,79	130	60,1	6,64	6,52	3,02
60	0,87	0,62	200	105,8	7,50	8,90	4,70
61	0,78	0,59	190	94,1	8,04	7,85	3,91
62	0,72	0,59	130	56,7	6,97	6,21	2,67
63	0,62	0,52	100	71,8	7,50	4,43	3,20
64	0,59	0,47	110	55,0	6,83	5,36	2,68
65	0,51	0,46	50	28,8	7,31	2,28	1,31
66	0,49	0,41	80	41,9	7,31	3,65	1,91
67	0,44	0,38	60	48,1	6,97	2,87	2,30
68	0,40	0,35	50	32,0	6,83	2,44	1,57
69	0,35	0,32	30	6,8	7,35	1,36	0,29
70	0,34	0,30	40	10,8	7,94	1,68	0,45
71	0,31	0,26	50	18,6	7,31	2,28	0,85
72	0,30	0,25	50	14,0	0,04	2,07	0,58
73	0,27	0,21	60	15,0	7,35	2,72	0,68
74	0,24	0,21	30	8,9	7,31	1,37	0,41
75	0,22	0,19	30	21,2	7,12	1,40	0,99
76	0,21	0,19	20	9,2	7,07	0,94	0,43
77	0,17	0,11	40	17,9	7,54	1,77	0,79
78	0,16	0,14	20	15,9	6,97	0,96	0,76
79	0,133	0,109	24	15,2	7,31	1,82	0,69
80	0,110	0,095	15	14,7	7,07	1,42	0,69
81	0,094	0,088	6	13,1	7,54	0,26	0,58
82	0,080	0,063	17	7,1	7,07	0,80	0,33
83	0,056	0,028	28	12,1	7,50	1,25	0,55
84	0,037	0,031	6	19,1	7,07	0,28	0,89
85	0,006	0,004	2	8,9	7,07	0,095	0,42
86	E.-Pb	0,004	—	6,5	6,93	—	0,31

3. Die Zinnverlustkurven liegen stets oberhalb der Gewichtszunahmekurven. Das im Verhältnis zum Zinn niedrige Molekulargewicht des Sauerstoffs führt dazu, daß dessen Gewichtsanteil in den gebildeten Oxyden gering ist.
4. Maxima der Oxydationsgeschwindigkeit konnten bei den durchgeführten Versuchen nicht gefunden werden.
5. Die aus den Darstellungen und Tabellen ersichtlichen Streuungen der Meßwerte ließen sich trotz doppelt angefertigter Analysen nicht weiter einschränken und sind durch die Versuchsmethode selbst bedingt. Zahlreiche Vorversuche bestätigen dies. Die Oxydationszeit hat einen wesentlichen Einfluß auf die Meßgenauigkeit. Die

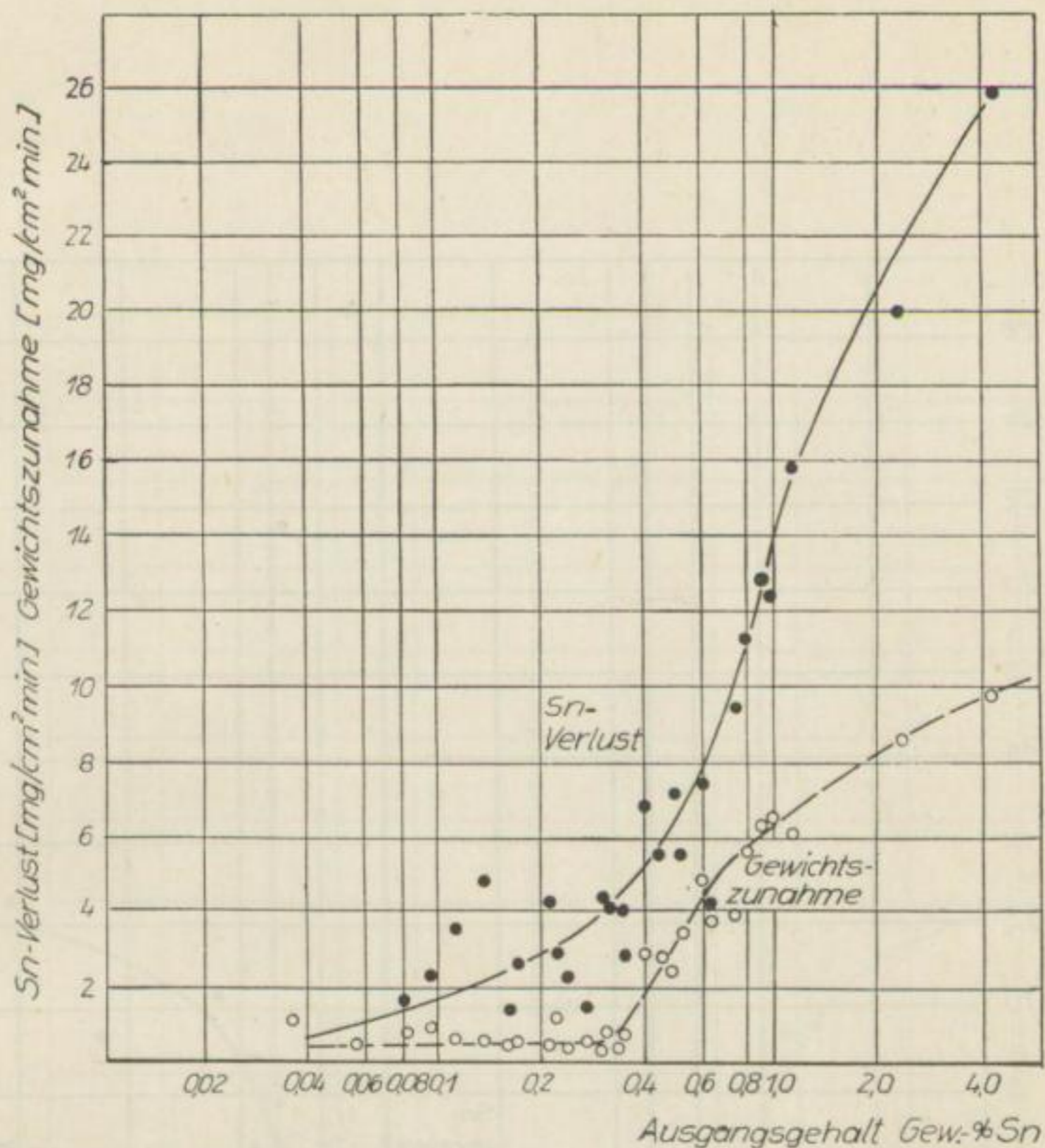


Bild 8. Sn-Verlust und Gewichtszunahme = f (Ausgangsgehalt Gew.-% Sn) für eine Oxydationszeit von 1 min, in den Ofen gesaugte Luftmenge 1 l/min

Reihe für 9 min zeigt verständlicherweise die geringste, die für 1 min die größte Streuung.

6. Bei doppelt logarithmischer Darstellung, Bild 12 zeigt ein Beispiel, läßt sich feststellen, daß die Punkthaufen um Gerade herumstreuen. Die unter 2. angegebenen Bereiche zeichnen sich in dieser Darstellung noch schärfer ab, indem die Schnittpunkte der Geraden die Begrenzungswerte angeben. Die Geraden lassen sich allgemein als Funktion nach

$$\log y = a \log x + b$$

definieren, wobei y dem Zinnverlust bzw. der Gewichtszunahme, x dem Ausgangszinngehalt, a und b versuchsbedingten Konstanten entsprechen.

7. Da die Meßdaten auf die Zeiteinheit bezogen sind, verschieben sich die Einzelwerte und die Gesamtkurven mit zunehmender Oxydationszeit zu tieferen Werten hin. Besonders die Zusammenstellung auf Bild 13 läßt das deutlich erkennen. Diese Tat-

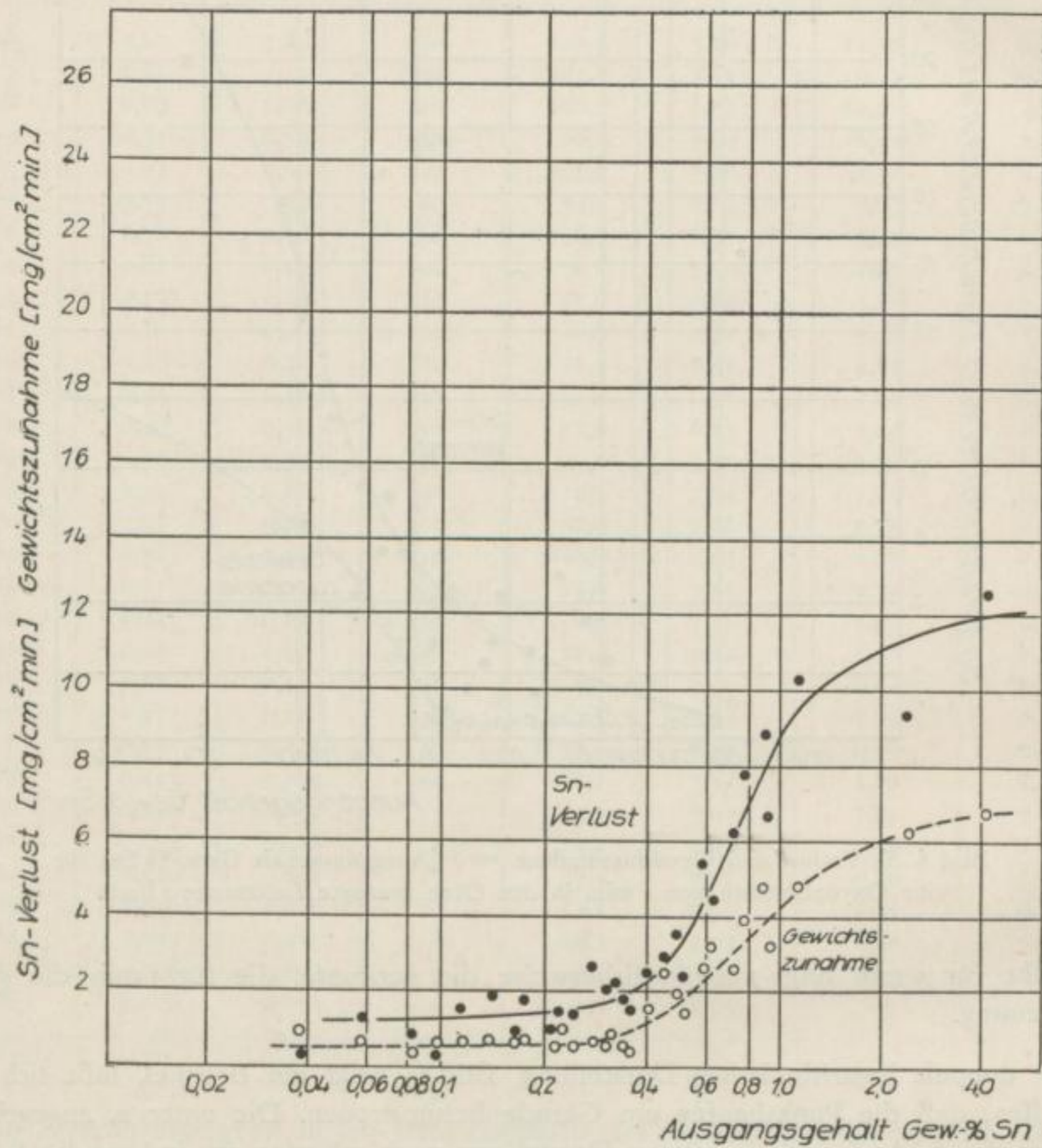


Bild 9. Sn-Verlust und Gewichtszunahme = f (Ausgangsgehalt Gew.-% Sn) für eine Oxydationszeit von 3 min, in den Ofen gesaugte Luftmenge 1 l/min

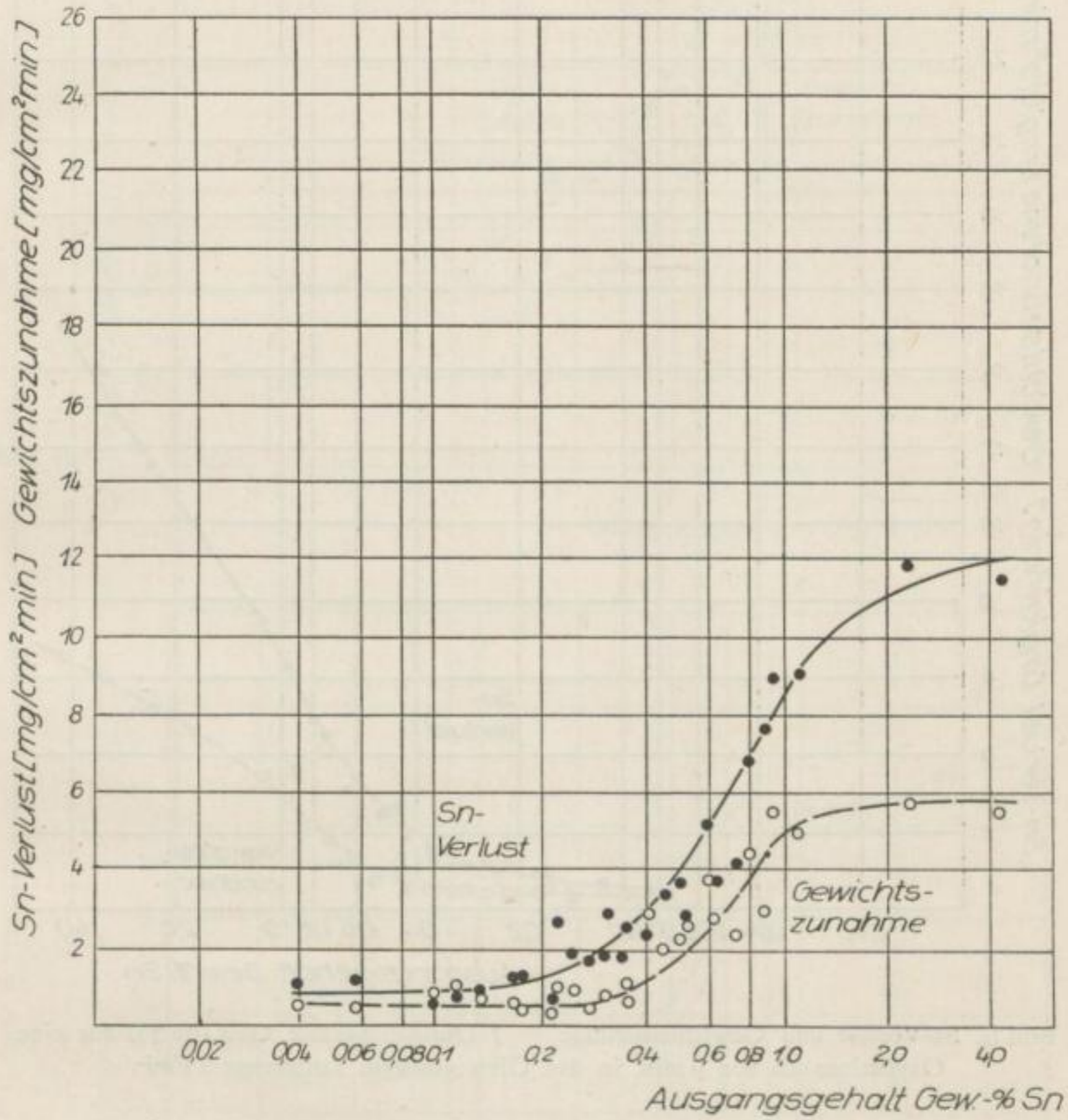


Bild 10. Sn-Verlust und Gewichtszunahme = f (Ausgangsgehalt Gew.-% Sn) für eine Oxydationszeit von 3 min, in den Ofen gesaugte Luftmenge 0,5 l/min

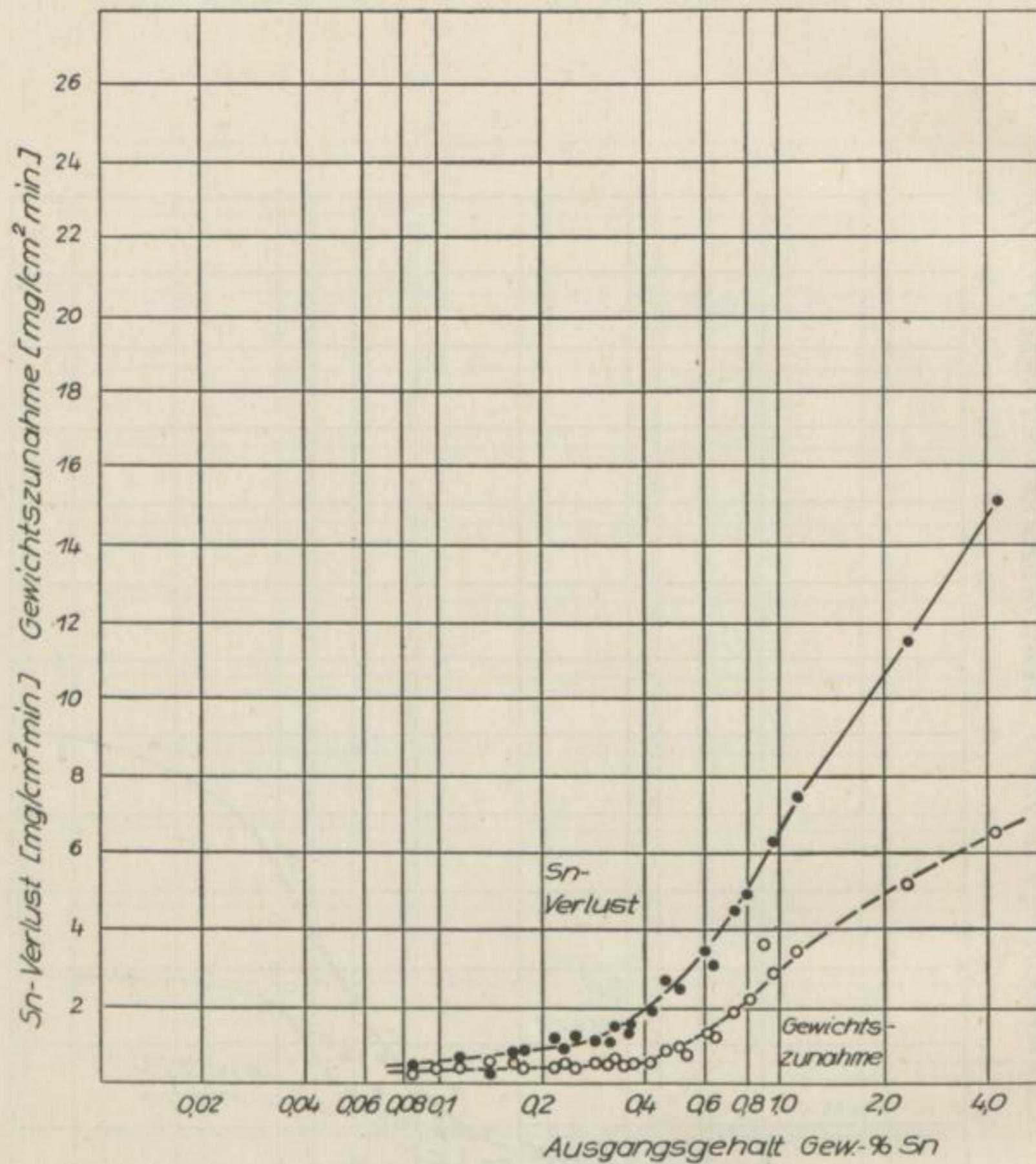


Bild 11. Sn-Verlust und Gewichtszunahme = f (Ausgangsgehalt Gew.-% Sn) für eine Oxydationszeit von 9 min, in den Ofen gesaugte Luftmenge 1 l/min

Bild 12. Sn-Verlust und Gewichtszunahme = f (Ausgangsgehalt Gew.-% Sn) für eine Oxydationszeit von 9 min, in den Ofen gesaugte Luftmenge 1 l/min – doppelt logarithmische Darstellung

Bild 13. Sn-Verlust = f (Ausgangsgehalt Gew.-% Sn) für unterschiedliche Oxydationszeiten – doppelt logarithmische Darstellung

Bild 12

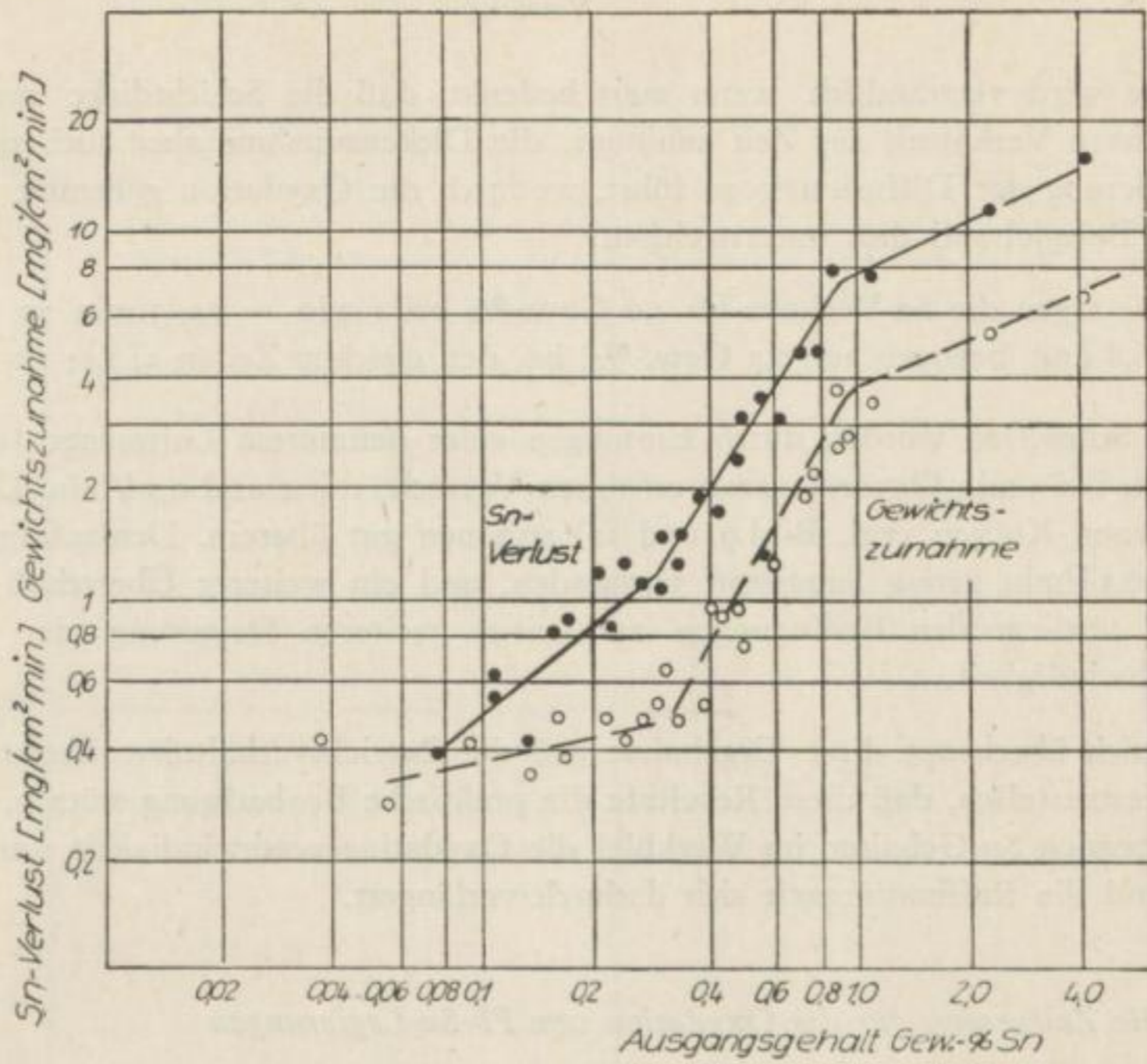
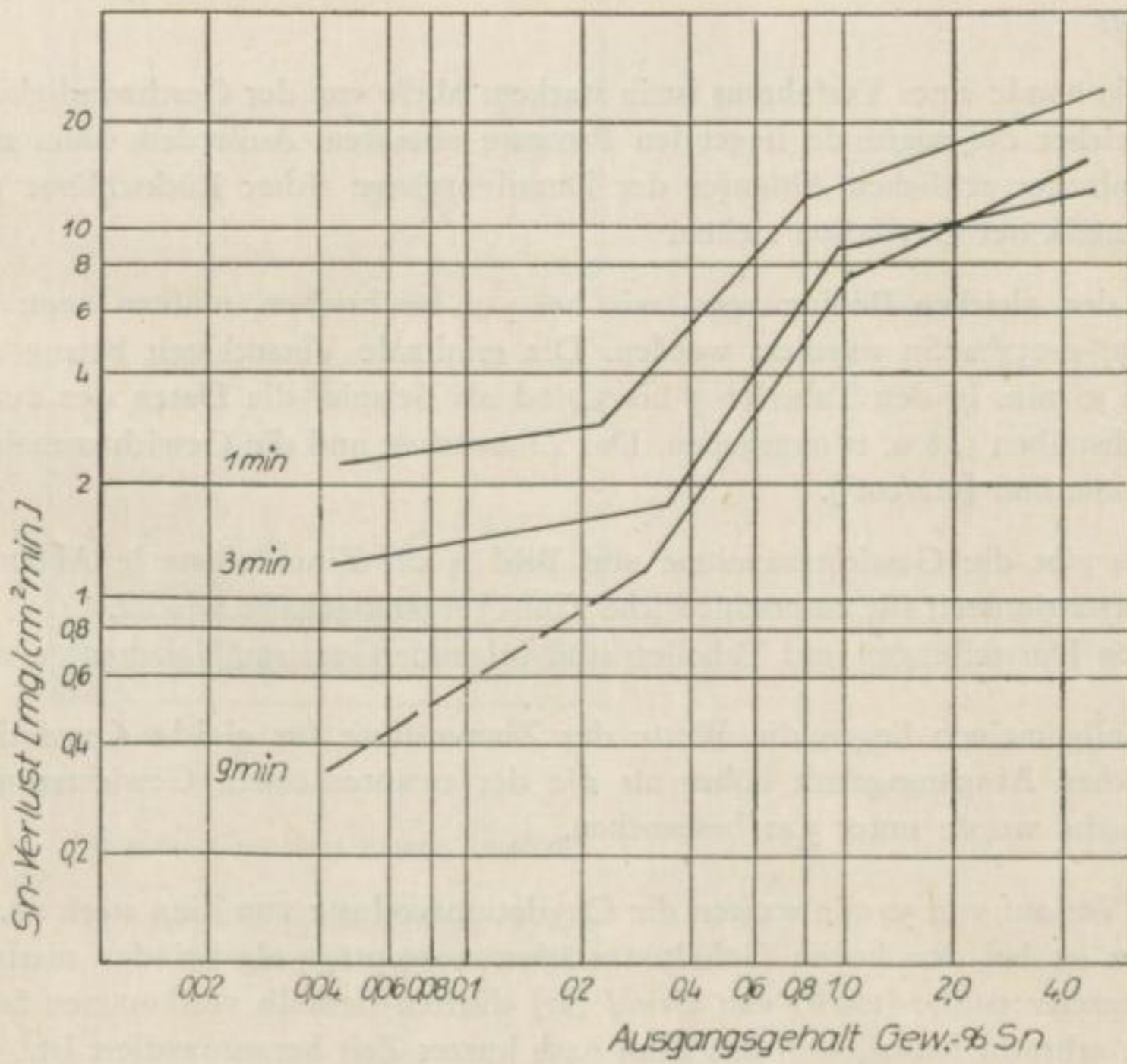


Bild 13



sache wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Schichtdicke zwar in einem gewissen Verhältnis zur Zeit zunimmt, die Dickenzunahme aber auch zu einer Vergrößerung der Diffusionswege führt, wodurch die Oxydation gehemmt wird.

Ein Beispiel soll dies unterstreichen:

So betragen die Sn-Verluste für 1,0 Gew.-% bei 1 min = 14; 3 min = 9 und 9 min = 6,8 und, bezogen auf 0,2 Gew.-%, bei den gleichen Zeiten 3; 1,5; 1,0 mg/cm²min.

8. Die Schmelzen wurden durch Einsaugen einer definierten Luftmenge (1 l/min) oxydiert. Bei 3 min Oxydationszeit erfolgten Versuche mit 1 und 0,5 l/min. Die dafür erhaltenen Kurven (vgl. Bild 9 und 10) stimmen gut überein. Demzufolge ist bereits bei 0,5 l/min genug Sauerstoff vorhanden, und ein weiterer Überschuß führt unter den vorliegenden Bedingungen zu keiner weiteren Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit.

Wenn sich überhaupt diese Ergebnisse auf die Betriebsverhältnisse übertragen lassen, so ist festzustellen, daß diese Resultate die praktische Beobachtung stützen, wonach mit abnehmenden Sn-Gehalten im Werkblei die Oxydationsgeschwindigkeit stark erniedrigt wird und die Raffinationszeit sich dadurch verlängert.

3.43 Die Zeitgesetze für die Oxydation von Pb-Sn-Legierungen

Die Aufstellung der Zeitgesetze machte sich von folgenden Gesichtspunkten her notwendig:

Die Ökonomie eines Verfahrens ist in starkem Maße von der Geschwindigkeit abhängig, mit welcher die zugrunde liegenden Prozesse ablaufen. Außerdem kann man aus der Kenntnis des zeitlichen Ablaufes der Detailvorgänge sicher Rückschlüsse auf die Gesamtkinetik der Oxydation ziehen.

Unter den gleichen Bedingungen, wie bei 3.41 beschrieben, mußten neun Legierungen mit 2,97–0,037% Sn oxydiert werden. Die minimale Versuchszeit betrug 0,5, die maximale 30 min. In den Tabellen 5 bis 7 sind als Beispiel die Daten der durchgeführten Versuchsreihen 5, 8 u. 11 angegeben. Der Zinnverlust und die Gewichtszunahme erhalten die Dimension [mg/cm²].

Bild 14 gibt die Gewichtszunahme und Bild 15 die Zinnverluste in Abhängigkeit von der Oxydationszeit für unterschiedliche Zinn-Ausgangsgelalte wieder.

Aus den Darstellungen und Tabellen sind folgende Gesetzmäßigkeiten zu erkennen:

1. Im allgemeinen liegen die Werte der Zinnverluste für gleiche Oxydationszeit und gleichen Ausgangsgehalt höher als die der entsprechenden Gewichtszunahmen. Die Ursache wurde unter 3.42 besprochen.
2. Im Verlauf von 30 min steigen die Oxydationsverluste von Zinn stark an. Diese Tendenz ist bei den hohen Gehalten stärker ausgeprägt als bei den niedrigeren. Die Langzeitversuche (100 h) von *Grubl* [27] dürften deshalb vollkommen falsche Resultate erbracht haben, weil das Zinn nach kurzer Zeit herausoxydiert ist.

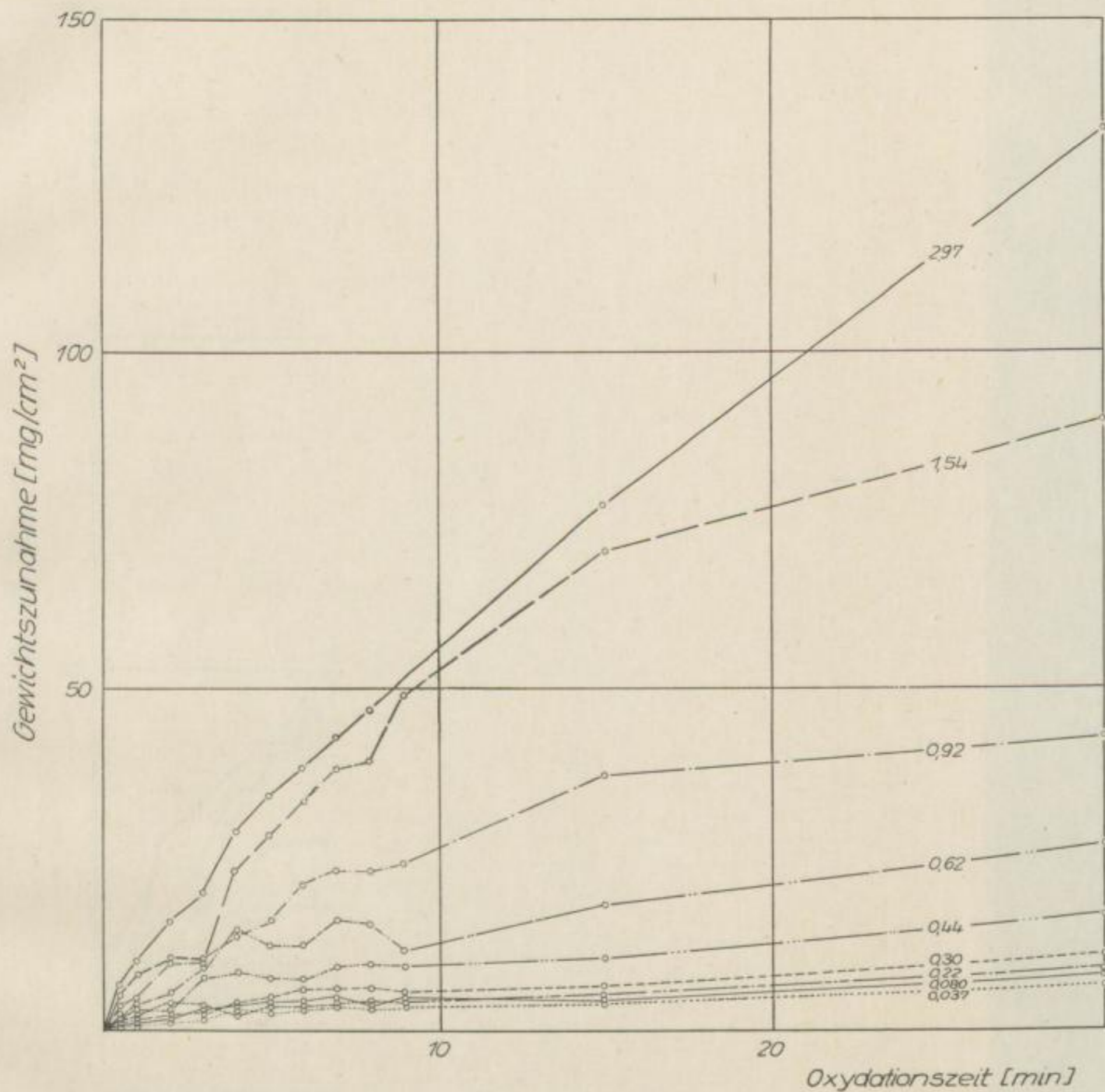


Bild 14. Gewichtszunahme [mg/cm²] für unterschiedliche Sn-Ausgangsgehalte = f (Oxydationszeit),
 Oxydationstemperatur: 625° C;
 2,97 Gew.-% Sn-geradliniger Verlauf $g = a \cdot t$; 1,54 Gew.-% Sn-geradliniger Verlauf bis 15 min;
 0,92; 0,62; 0,44; 0,08; 0,037 Gew.-% zeigen einen parabolischen Verlauf nach $g = k \cdot \sqrt{t}$

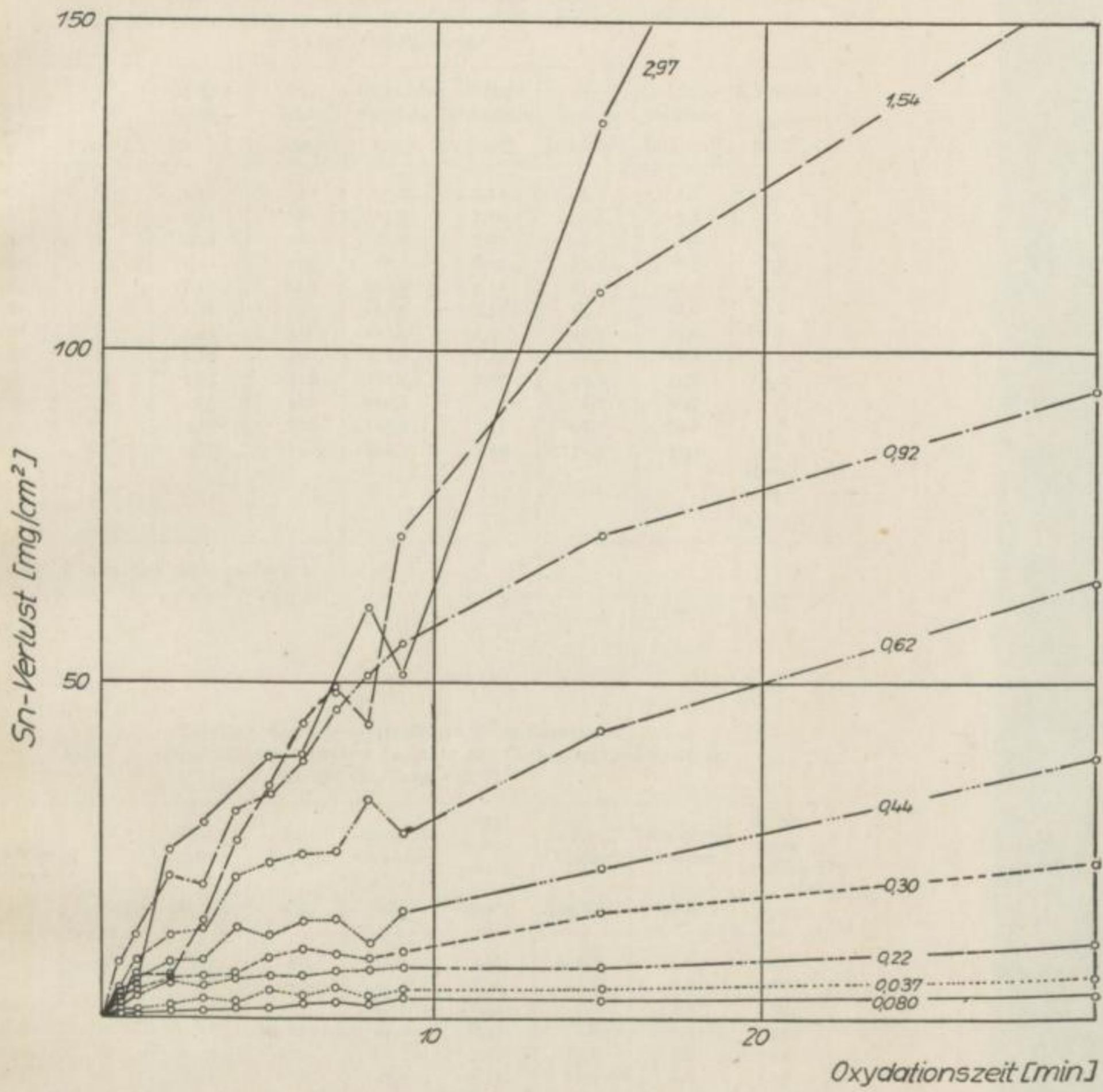
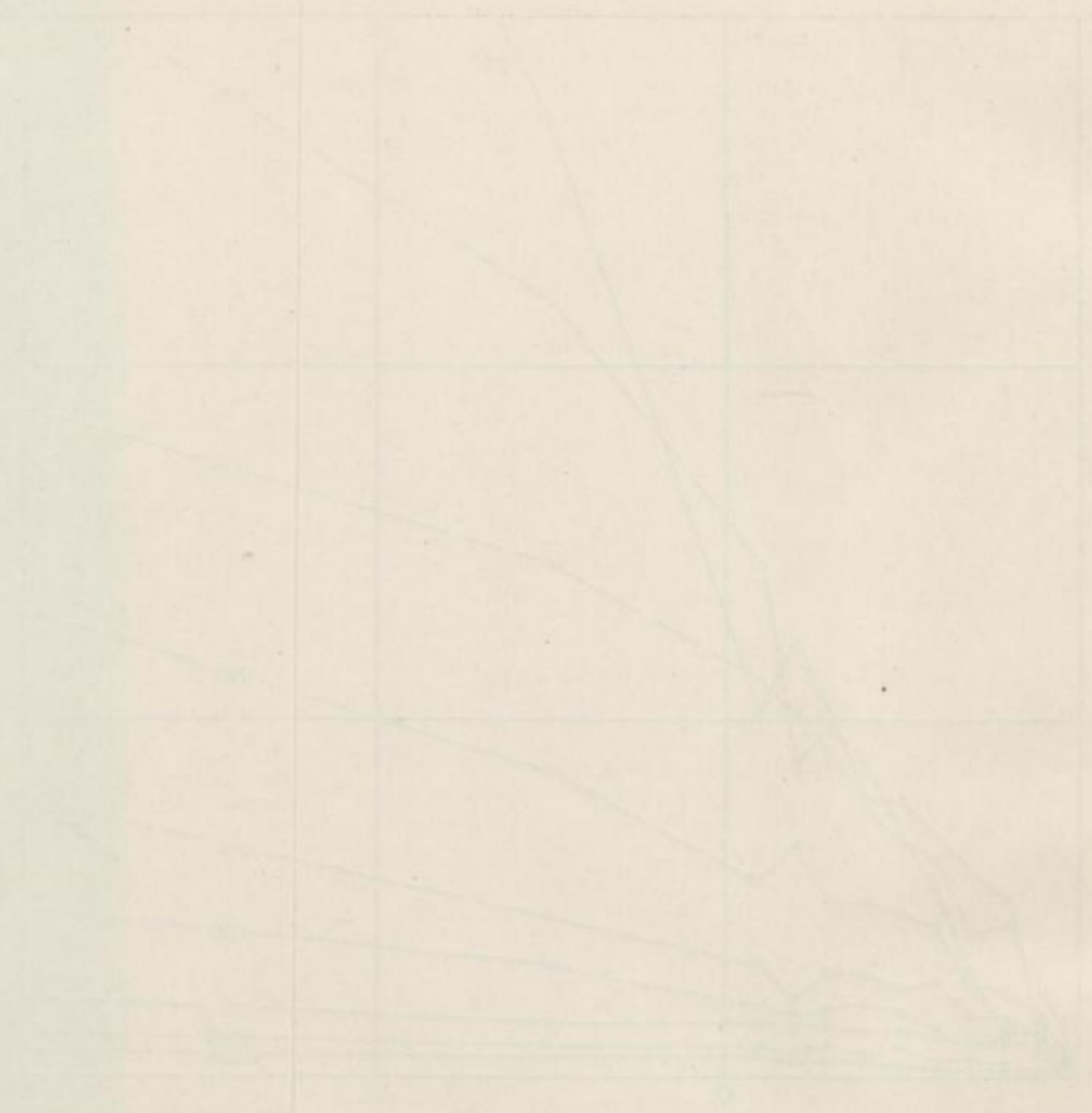


Bild 15. Sn-Verlust [mg/cm²] für unterschiedliche Ausgangsgehalte = f(Oxydationszeit) Oxydations-
temperatur: 625° C.

Sn-Verlust folgt annähernd den gleichen Gesetzen wie die Gewichtszunahmen, die größere
Streuung wird durch die Analysenungenauigkeiten verursacht



Geological cross-section

Tabelle 5. Oxydationsversuche an Pb-Sn-Schmelzen
 Reihe: 5, Ausgangsgehalt: 1,54 Gew.-% Sn, in den Ofen gesaugte Luftmenge:
 1 l/min, Ox.-Temp. 625° C

Versuchsnummer	Zeit [min]	Endgehalt [Sn %]	Sn-Verlust [mg]	Gewichtszunahme [mg]	Tiegelquerschnitt [cm ²]	Sn-Verlust [mg/cm ²]	Gewichtszunahme [mg/cm ²]	Konstante [mgmin ⁻¹ cm ⁻²]
160	0,5	1,53	10	7,8	7,12	1,4	1,1	2,2
161	1	1,52	20	23,1	7,16	2,8	3,2	3,2
162	2	1,52	20	34,9	7,07	2,8	4,9	2,5
163	3	1,42	120	59,1	6,97	17,2	8,5	2,8
164	4	1,35	1,90	170,2	7,31	25,9	23,2	5,8
165	5	1,28	260	210,5	7,50	34,7	28,0	5,5
166	6	1,21	330	250,6	7,45	44,2	33,6	5,6
167	7	1,19	350	272,0	7,12	49,2	38,2	5,5
168	8	1,23	310	281,4	7,07	43,7	39,8	5,0
169	9	1,03	510	350,4	7,07	72,1	49,7	*
170	15	0,73	810	527,2	7,45	108,7	70,6	*
171	30	0,38	1160	669,2	7,40	156,7	90,2	*
								Mittelwert a = 4,23

* Verläuft zum Teil nach $g = k \sqrt{t}$.

Tabelle 6. Oxydationsversuche an Pb-Sn-Schmelzen
 Reihe: 8, Ausgangsgehalt: 0,44 Gew.-% Sn, in den Ofen gesaugte Luftmenge:
 1 l/min, Ox.-Temp. 625° C

Versuchsnummer	Zeit [min]	Endgehalt [Sn %]	Sn-Verlust [mg]	Gewichtszunahme [mg]	Tiegelquerschnitt [cm ²]	Sn-Verlust [mg/cm ²]	Gewichtszunahme [mg/cm ²]	Diffusionskoeffizient [mg min ^{-1/2} cm ⁻²]
196	0,5	0,41	30	13,2	7,45	4,0	1,6	2,31
197	1	0,40	40	21,1	7,16	5,6	2,9	2,90
198	2	0,38	60	20,5	7,31	8,2	2,8	1,99
199	3	0,38	60	48,1	6,97	8,6	6,9	3,99
200	4	0,34	100	60,7	7,65	13,1	7,9	3,95
201	5	0,36	80	45,0	6,51	12,3	6,9	3,09
202	6	0,34	100	45,4	6,97	14,4	6,5	2,65
203	7	0,33	110	65,9	7,40	14,9	8,9	3,37
204	8	0,36	80	67,2	7,40	10,8	9,1	3,21
205	9	0,33	110	60,5	7,07	15,6	8,6	2,81
206	15	0,28	160	71,9	7,02	22,8	10,0	2,58
207	30	0,17	290	122,7	7,45	39,0	16,4	3,00
							Mittelwert	2,99

Tabelle 7. Oxydationsversuche an Pb-Sn-Schmelzen
 Reihe: II, Ausgangsgehalt: 0,08 Gew.-% Sn, in den Ofen gesaugte Luftmenge:
 1 l/min, Ox.-Temp. 625° C

Versuchsnummer	Zeit [min]	Endgehalt [Sn %]	Sn-Verlust [mg]	Gewichtszunahme [mg]	Tiegelquerschnitt [cm ²]	Sn-Verlust [mg/cm ²]	Gewichtszunahme [mg/cm ²]	Diffusionskoeffizient [mg min ^{-1/2} cm ⁻²]
232	0,5	0,074	6	6,2	7,12	0,8	0,9	1,28
233	1	0,067	13	6,1	7,65	1,7	0,8	0,80
234	2	0,063	17	4,1	6,74	2,5	0,6	0,43
235	3	0,063	17	7,1	7,07	2,4	1,0	0,58
236	4	0,062	18	15,5	7,45	2,4	2,1	1,05
237	5	0,059	21	9,8	7,45	2,8	1,3	0,58
238	6	0,060	20	17,2	7,07	2,8	2,4	0,98
239	7	0,059	21	19,9	7,45	2,8	2,7	1,01
240	8	0,062	18	23,5	6,93	2,6	3,4	1,20
241	9	0,057	23	21,8	6,88	3,3	3,2	1,07
242	15	0,060	21	31,6	7,45	2,8	4,2	1,09
243	30	0,058	22	51,6	7,07	3,1	7,3	1,33
Mittelwert: 0,95								

Die Verzögerung der Oxydation unterhalb 0,2–0,3% Sn läßt sich in Übereinstimmung mit dem nach 3.42 Festgestellten bringen.

3. Trotz der Streuung der Meßwerte ist der Einfluß des Ausgangsgehaltes auf den Kurvenverlauf deutlich zu erkennen. Für 2,97% und 1,54% wird eine annähernd gradlinige Abhängigkeit festgestellt. Bei 1,54% knickt die Gerade ab. Das gilt sowohl für den Zinnverlust als auch für die Gewichtszunahme. Die Ursache dafür zeigt die Analyse. Der Sn-Gehalt ist nach 15 min auf 0,73% abgesunken und liegt somit in dem zweiten Bereich mit geringeren Oxydationsgeschwindigkeiten.

Für die Legierungen mit Zinngehalten $\leq 0,92\%$ ergibt sich ein parabolischer Verlauf.

4. Die Gewichtszunahme als lineare Funktion der Zeit wird in allgemeiner Form nach

$$g = a \cdot t$$

beschrieben. Da Gewichtszunahmen und Oxydationszeiten bekannt sind, ließ sich die Konstante a durch Mittelwertbildung aus den Einzelversuchen ermitteln. Für 2,97% beträgt $a = 5,95$ und 1,54% Sn = 4,23. Den Werten für a kommt die Dimension [mg · min⁻¹ · cm⁻²] zu. Offensichtlich nimmt diese Konstante mit dem Ausgangsgehalt ab.

Der parabolische Verlauf der Kurven für Ausgangsgehalte $\leq 0,92\%$ kann allgemein nach

$$g = k \cdot \sqrt{t}$$

beschrieben werden. Der durch Mittelwertbildung errechnete Diffusionskoeffizient k [mg · min^{-1/2} · cm⁻²] ist in Bild 16 in Abhängigkeit vom Ausgangsgehalt Zinn dar-

gestellt. Für 0,9 – 0,2% ergibt sich eine lineare Abhängigkeit nach der empirisch ermittelten Gleichung

$$k = 9,0 A - 0,7$$

für die vorliegenden Versuchsbedingungen, wobei k der Diffusionskoeffizient und A der Ausgangsgehalt bedeutet. Für Gehalte $< 0,2\%$ Sn ergeben sich k -Werte in der Größenordnung von 1.

Die für die jeweiligen Sn-Ausgangsgehalte gefundenen Zeitgesetze und Konstanten sind in Tabelle 8 angegeben.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß für die vom Zinngehalt abhängigen drei Bereiche unterschiedlichen Oxydationsgeschwindigkeiten auch andere Zeitgesetze festgestellt werden konnten.

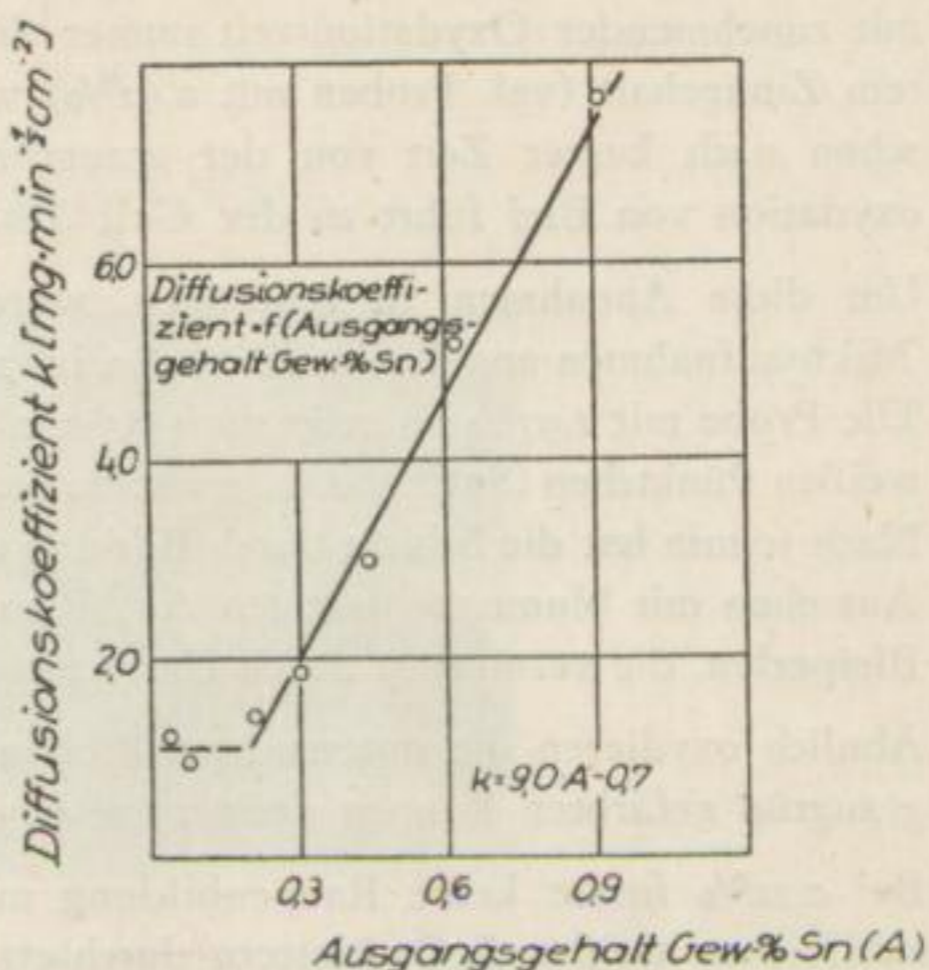


Bild 16. Der Diffusionskoeffizient k ($g = k \cdot \sqrt{t}$) folgt der empirisch ermittelten Gleichung $k = 9,0 A - 0,7$, wobei A den Ausgangszinngehalt [Gew.-%] darstellt

3.44 Mikroskopische Untersuchung der gebildeten Oxyde

Die Ausbildung der Oxydschicht hängt stark von der Zeit ab. Bild 17 verdeutlicht dies. Nach diesem Bild läßt sich folgender Oxydationsverlauf vermuten: Die Oxydation setzt mit der Bildung einer schwarzen Schicht ein. Diese wurde später röntgenographisch als SnO bestimmt. Auf dieser Schicht wächst ein grüngrauer Film, der

Tabelle 8. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse zur Ermittlung der Zeitgesetze der Oxydation von Pb-Sn-Legierungen Oxydationstemperatur: 625° C. Maximale Oxydationszeit: 30 min

Ausgangsgehalt Gew.-% Sn	Zeitgesetz	Konstante	
2.97	$g = a \cdot t$	$a = 5.95$	
1.54	$g = a \cdot t$	$a = 4.23$	
0.92	$g = k \sqrt{t}$	$k = 7.60$	$k = 9.0 \cdot A - 0.7$
0.62	$g = k \sqrt{t}$	$k = 5.18$	
0.44	$g = k \sqrt{t}$	$k = 2.99$	
0.30	$g = k \sqrt{t}$	$k = 1.74$	
0.22	$g = k \sqrt{t}$	$k = 1.37$	
0.080	$g = k \sqrt{t}$	$k = 0.95$	
0.037	$g = k \sqrt{t}$	$k = 1.29$	

mit zunehmender Oxydationszeit immer dichter und dabei gelblicher wird. Bei erhöhtem Zinngehalt (vgl. Proben mit 0,92%) wird der Vorgang beschleunigt. Das SnO ist schon nach kurzer Zeit von der graugrünen Schicht bedeckt. Die zunehmende Mitoxydation von Blei führt zu der Gelbfärbung (PbO).

Um diese Annahmen zu bestätigen, wurden von den erstarrten Schmelzoberflächen Mikroaufnahmen angefertigt (Bild 18 a bis 18 i).

Die Probe mit 2,97% Sn zeigt nach 0,5 min eine schwarze raupige Oberfläche (SnO) mit weißen Pünktchen (SnO₂), d. h., einzelne Stellen sind zu SnO₂ aufoxydiert (vgl. Bild 18a). Nach 30 min hat die Schicht durch Bildung von Bleioxyd und Zinndioxyd ein gelbweißes Aussehen mit blumenkohlartigen Ausblühungen. Außerdem finden sich im Oxyd feine Bleiperlen, die vermutlich durch Umsetzungen entstanden sind (vgl. 18b).

Ähnlich oxydieren die untersuchten Proben mit 0,92% (vgl. Bild 18c-e). Die gelb und graugrün gefärbten Raupen deuten auf eine Mitoxydation von Blei hin.

Bei 0,22% findet keine Raupenbildung mehr statt. Die schwarze Oberfläche ist mit zahlreichen weißen SnO₂-Nestern durchsetzt (Bild 18f). Die sich später bildenden Raupen sind von feinem Gefüge und weniger intensiv gelb gefärbt (Bild 18g).

Ganz anders verläuft die Schichtbildung bei 0,08% Sn. Die Oberfläche der Schmelze überzieht sich sofort mit einer hellgrauen Haut (Bild 18h). Diese besteht wahrscheinlich aus SnO im Untergrund und SnO₂, das Nester bildet. Nach 15 min ist auch Blei mitoxidiert worden, wobei der gelbliche Schleier gebildet wird. Diese Schichten sind sehr dünn und verhältnismäßig glatt (Bild 18i).

An Hand der Mikroaufnahmen kann auf den zeitlichen Verlauf der Oxydschichtbildung geschlossen werden.

Unabhängig vom Sn-Gehalt bildet sich zunächst eine SnO-Schicht aus. Im Augenblick ihres Entstehens oxydiert sich diese teilweise zu SnO₂ auf. Auf Grund der Beobachtungen ist jedoch die fortwährende Neubildung und damit eine permanente Existenz der SnO-Schicht nur für Sn-Gehalte > 0,2% wahrscheinlich. Anschließend erfolgt entweder die Ausbildung einer dichten Schicht, die hauptsächlich aus SnO₂ besteht (dies gilt für niedrige Sn-Gehalte), oder es werden mit zunehmendem Zinngehalt stärker raupige Schichten gebildet, die außerdem PbO enthalten.

Mit Hilfe eines Heiztisches der Fa. Leitz, Wetzlar, in den ein kleiner V₂A-Tiegel mit etwa 1 g legiertem Blei eingesetzt war, konnten die Oxydationsvorgänge unter dem Mikroskop direkt und kontinuierlich beobachtet werden. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse erleichtern die später zu besprechende Deutung des Bildungsmechanismus der Oxyde.

Die Ergebnisse weisen auf einen starken Einfluß der Oxydschicht hin. Das unterschiedliche Oxydationsverhalten der drei Legierungsbereiche ist deshalb auf die jeweilige Ausbildung der Oxydschicht zurückzuführen.

3.45 Untersuchungen zum Einfluß der Sauerstoffkonzentration

Bereits bei der Literaturübersicht zur Verfahrenstechnik konnte festgestellt werden, daß der Verwendung an Sauerstoff angereicherter Luft Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Pb + 0,92 Gew.-% Sn

30 9 7



5 3 0,5
Oxydationszeit [min]

Pb + 0,22 Gew.-% Sn

30 9 7



5 3 0,5
Oxydationszeit [min]

Bild 17. Oberflächen oxydierter Pb-Sn-Schmelzen

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

Durch Laborexperimente sollte der Einfluß unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen auf die Oxydation von Pb-Sn-Schmelzen festgestellt werden.

Hierzu ließ sich ebenfalls die unter 3.41 beschriebene und in Bild 7 schematisch dargestellte Apparatur verwenden. Eine Abänderung wurde nur insofern vorgenommen, als auf die Schmelze bestimmte Gasgemische mit einer Geschwindigkeit von 2 l/min aufgeblasen wurden. Zur Einleitung diente ein Pyrolanrohr, das sich mit seinem unteren Ende 10 mm über der Probenoberfläche befand.

Das gewünschte Gas ließ sich durch Mischen von Reinsauerstoff und Stickstoff aus Flaschen herstellen. Um das jeweilige Konzentrationsverhältnis zu erhalten, mußten die Gasmengen durch Riesefeldsche Strömungsmesser vor der Vermischung gemessen werden. Zur Mengenregulierung dienten Reduzierventile.

Die sonstige Versuchsdurchführung entsprach der unter 3.41 geschilderten. Es mußte jedoch eine größere Oxydationszeit von 12 min gewählt werden, da bei niedrigeren Zeiten für die Versuchsreihe mit der geringsten Sauerstoffkonzentration nur Werte innerhalb der Fehlergrenze erhalten wurden.

Um die Ausbildung der festen Abstriche nicht zu stören, ist auf Einblasen in das Bad verzichtet worden.

Es wurden drei Versuchsreihen mit

- 10 Vol.-% O₂ + 90 Vol.-% N₂,
- 20 Vol.-% O₂ + 80 Vol.-% N₂ und
- 30 Vol.-% O₂ + 70 Vol.-% N₂

durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in den Bildern 19 und 20 graphisch dargestellt.

Zunächst kann man feststellen, daß sich für 20 und 30 Vol.-% O₂ in ihrem Verlauf sehr ähnliche Kurven ergeben. Auffallend sind die sehr niedrigen Werte für 10 Vol.-% Sauerstoff. Die visuelle Betrachtung dieser Proben zeigte, daß sich die Oberfläche nur mit einer schwarzen SnO-Schicht überzogen hatte. Unterhalb von 0,2% laufen die Verlustkurven für die drei verwendeten O₂-Konzentrationen zusammen.

Im mittleren Bereich etwa zwischen 0,2 und 1,0% liegen die Werte für 20 und 30% Sauerstoff nahe beisammen. Die Kurve für die höhere Konzentration ist zu etwas größeren Werten hin verschoben.

Für Gehalte $\geq 1,0\%$ zeigen die Kurven für die Zinnverluste und Gewichtszunahmen eine stärkere Divergenz.

Die bei den gewählten Versuchsbedingungen erhaltenen Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Bei der Oxydation mit einer Atmosphäre, die weniger Sauerstoff als die Luft enthält, wird die Zinnentfernung und die Oxydationsgeschwindigkeit der Gesamtschmelze stark herabgesetzt, wenn der Sn-Gehalt mehr als 0,2% beträgt.

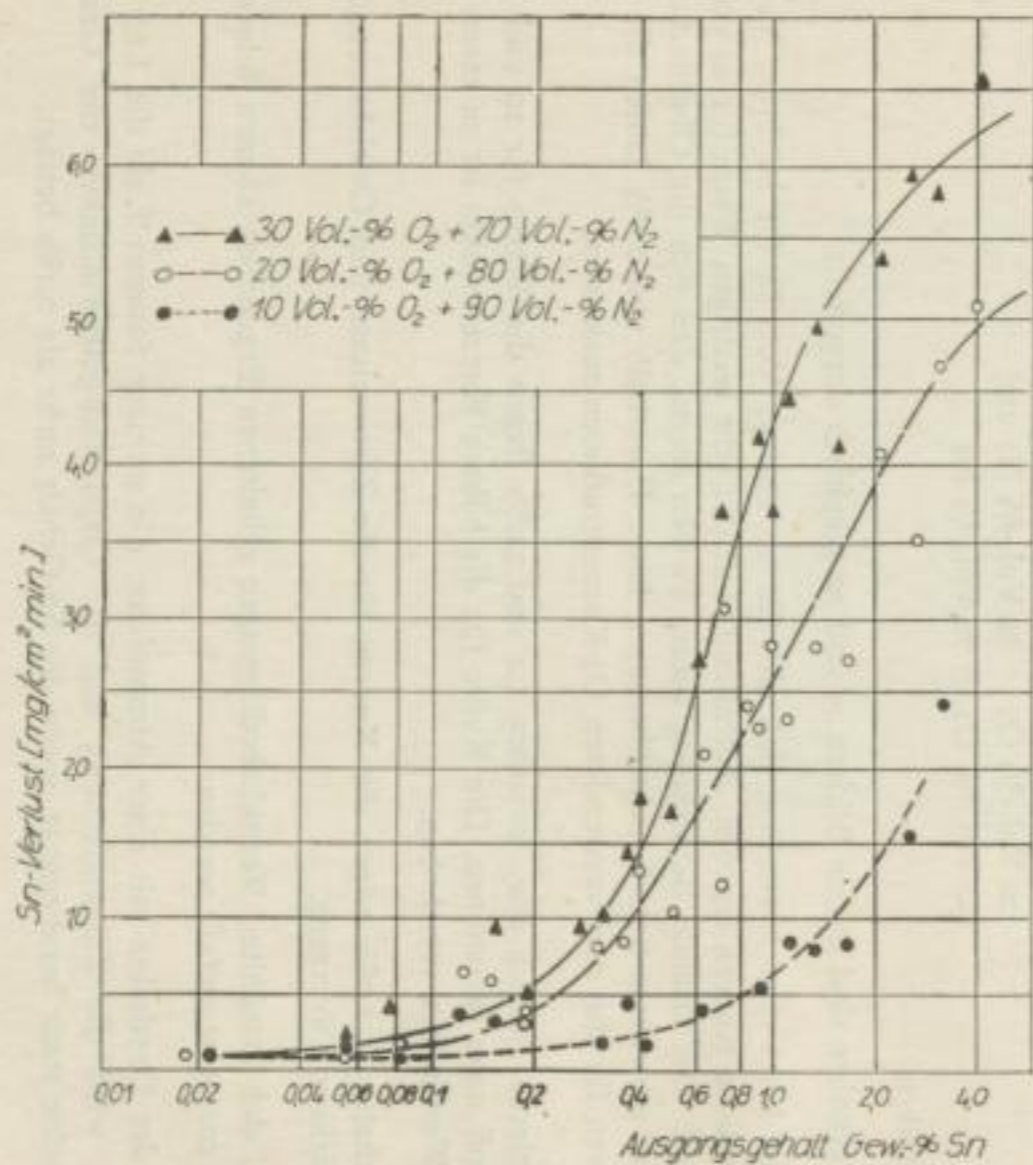


Bild 19. Sn-Verlust = f (Ausgangszinngehalt) für unterschiedliche O_2 -Konzentrationen in der Oxydationsatmosphäre

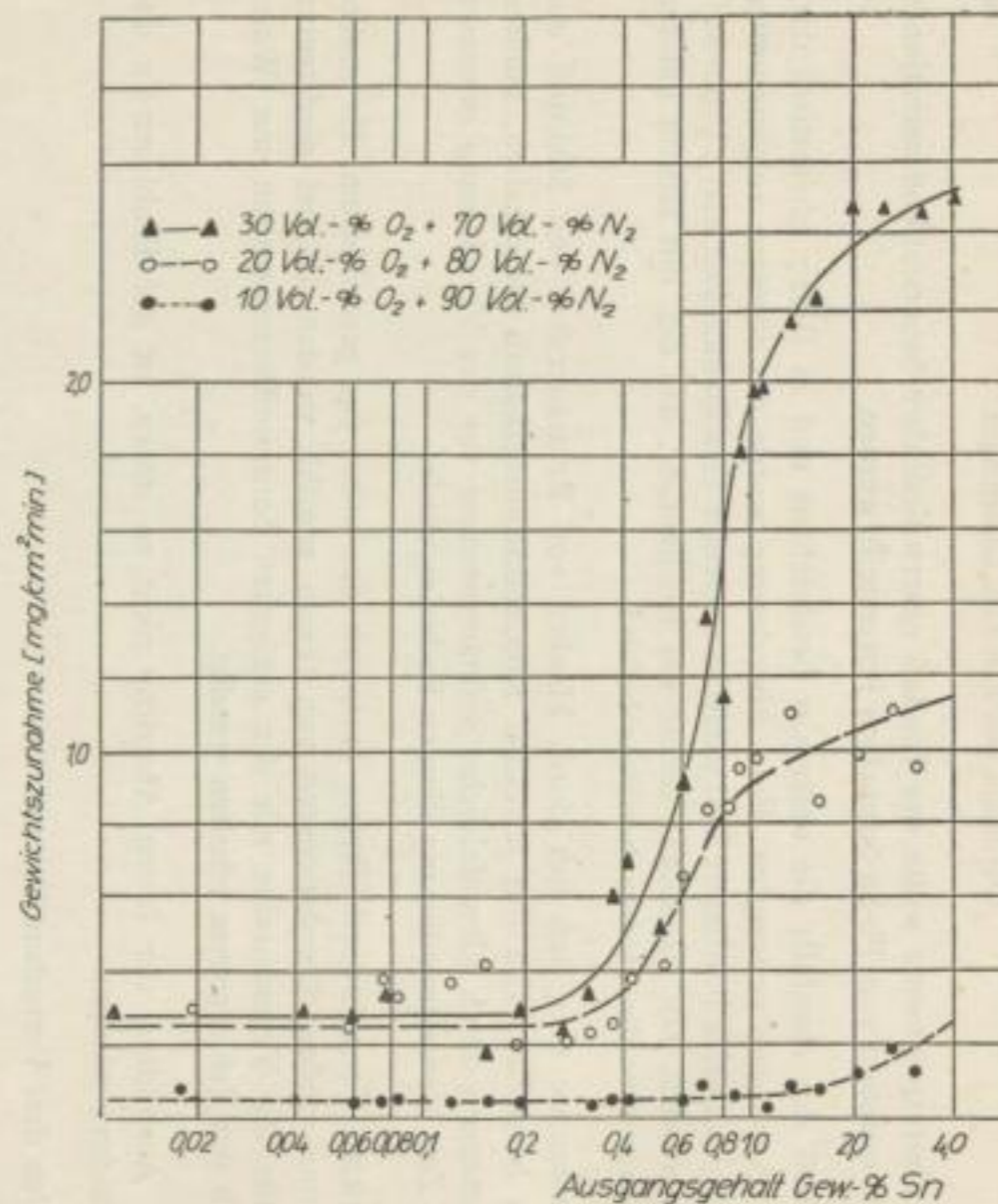


Bild 20. Gewichtszunahme = f (Ausgangszinngehalt) für unterschiedliche O_2 -Konzentrationen in der Oxydationsatmosphäre

2. Unterhalb 0,2% ist die Anwendung an Sauerstoff angereicherter Luft nicht zu empfehlen, da sowohl bei Unter- als auch bei Überschuß etwa gleiche Oxydationsgeschwindigkeiten erhalten werden.
3. Der Unterschied im Oxydationsverhalten von Schmelzen mit Gehalten von 0,2 bis 1,0%, die einmal mit Luft und zum anderen unter Sauerstoffanreicherung oxydiert wurden, ist nicht wesentlich, nimmt aber mit steigenden Sn-Gehalten zu.
4. Oberhalb 0,8 bis 1,0% erfolgt bei 30 Voll.-% O₂ eine Zunahme der Sn-Oxydation um etwa ein Drittel gegenüber der mit Luft.

3.46 Vergleichende Oxydationsversuche an Pb-Sn-Legierungen und Werkblei

Im Folgenden sollte nun untersucht werden, wie sich Pb-Sn-Legierungen im Oxydationsverhalten von Werkblei unterscheiden. Die Versuche wurden deshalb mit aus Elektrolytblei und -zinn erschmolzenen Legierungen und an besonders hergestelltem Werk-

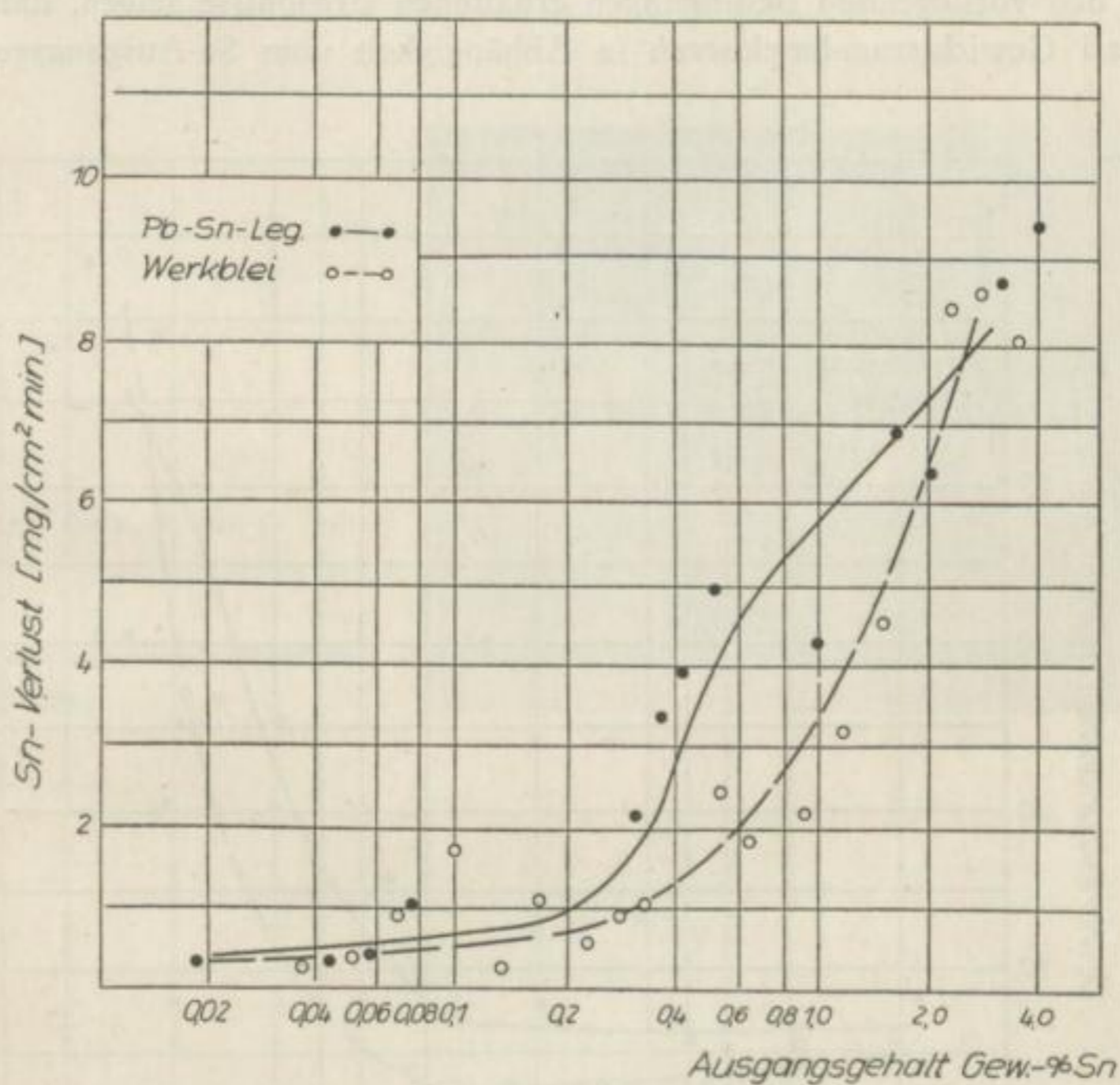


Bild 21. Sn-Verlust für Pb-Sn-Leg. und für Werkblei = f (Ausgangsgehalt Gew.-% Sn) für eine Oxydationszeit von 6 min

Werkbleianalyse: Sb = 2,05 Gew.-%
 As = 0,37 Gew.-%
 Cu = 0,05 Gew.-%
 Sn nach Angabe

blei mit unterschiedlichen Sn-Gehalten durchgeführt. Das durch Legieren gewonnene Werkblei besaß folgende Analysenwerte:

Antimon	2,05 Gew.-%
Arsen	0,37 Gew.-%
Kupfer	0,05 Gew.-%
Zinn nach Angabe, Rest Blei	

Die Zinngehalte wurden von 0,003 bis 3,63 Gew.-% variiert. Zum Gattieren dienten Vorlegierungen. Die Versuche konnten mit den gleichen Bedingungen, wie unter 3.41 geschildert, durchgeführt werden. Die Oxydationszeit betrug 6 min.

Die Versuchsdaten sind graphisch in den Bildern 21 und 22 wiedergegeben. Die Gegenwart des Antimons störte die polarographische Zinnbestimmung, so daß Sn-Werte unterhalb 0,02% nicht mehr angegeben werden können. Die Ausgangsgehalte sind dann rein rechnerisch ermittelt worden.

Die unter den vorliegenden Bedingungen erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Zinnverlust- und Gewichtszunahmekurven in Abhängigkeit vom Sn-Ausgangsgehalt unter-

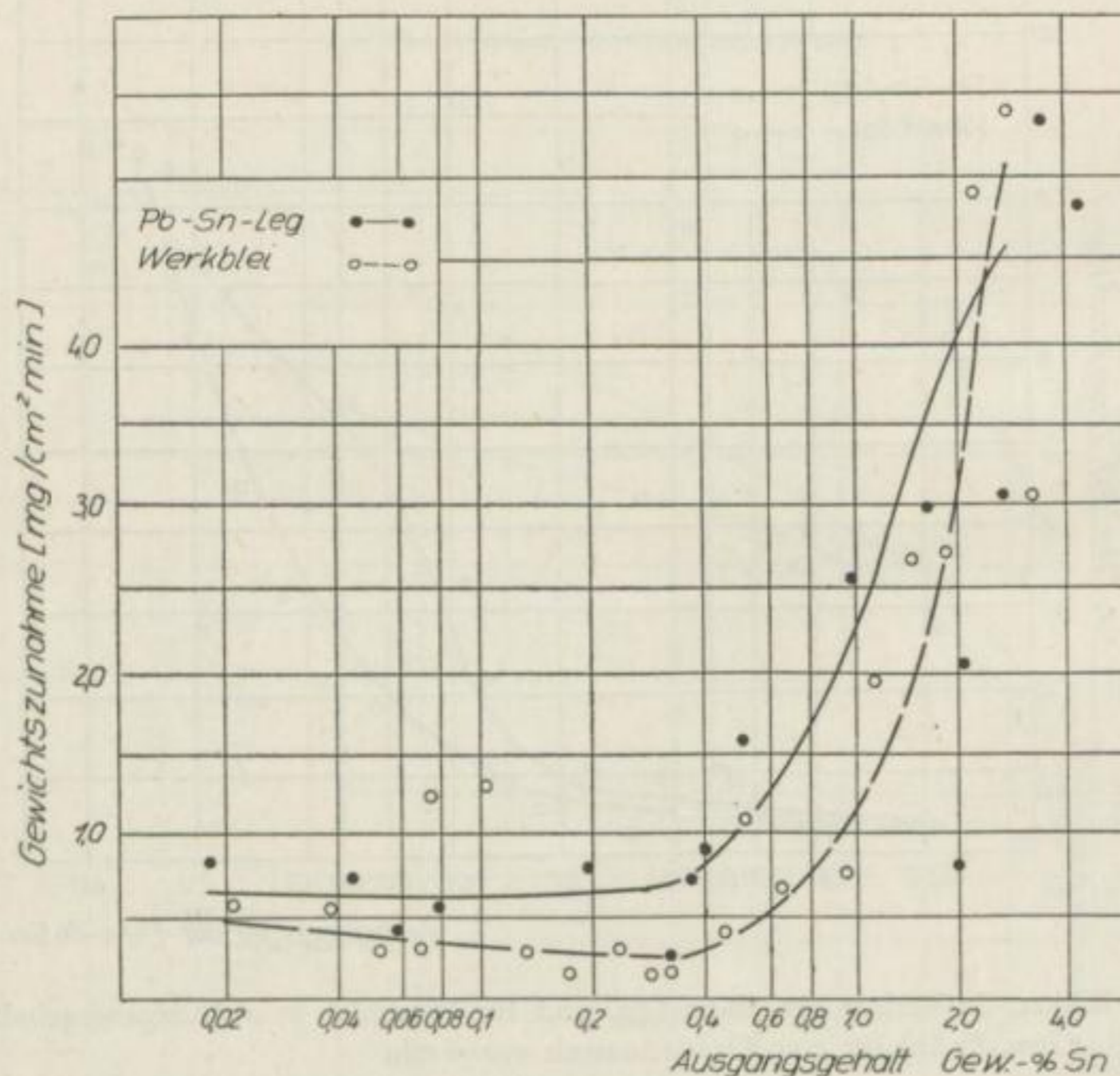


Bild 22. Gewichtszunahme für Pb-Sn-Legierungen und für Werkblei = f (Ausgangsgehalt Gew.-% Sn) für eine Oxydationszeit von 6 min, Oxydationstemperatur 625° C

Aufnahmen der Oberflächen der mit verschiedenen Zeiten oxydierten Pb-Sn-Schmelzen (Dunkelfeld)

Bild 18a. 2,97 Gew.-% Sn/0,5 min oxyd.

V = 100

Schwarze (SnO) raupenartig aufgefaltete Oberfläche, teilweise schon zu SnO₂ aufoxydiert



Bild 18b. 2,97 Gew.-% Sn/30 min oxyd.

V = 100

Weißgelbe Oxydschicht mit einzelnen Pb-Ausscheidungen



Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header.



Handwritten text on the right side of the page, possibly a description or notes.

Handwritten text in the middle of the page, possibly a section header or a paragraph.



Handwritten text on the right side of the page, possibly a description or notes.

Handwritten text at the bottom of the page, possibly a conclusion or a list.

Bild 18c. 0,92 Gew.-% Sn/0,5 min oxyd.

V = 100

Die primär gebildete raupige Schicht ist stellenweise bereits zu SnO₂ aufoxydiert



Bild 18d. 0,92 Gew.-% Sn/9 min oxyd.

V = 100

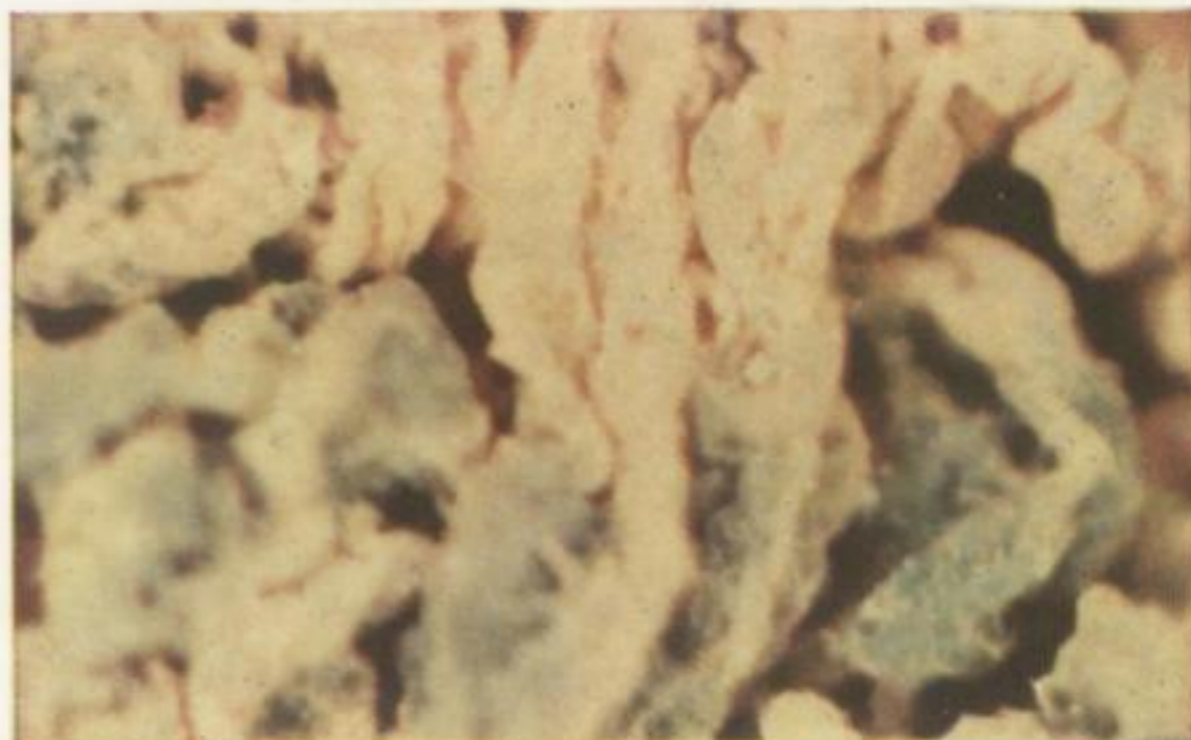
Grüngelbe Raupen, deren Farbe durch die Mitooxydation von Pb erklärt wird



Bild 18e. 0,92 Gew.-% Sn/30 min oxyd.

V = 100

Gelbweiße Raupen, durch Mitooxydation von PbO entstanden





Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.



Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.



Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

Bild 18f. 0,22 Gew.-% Sn/0,5 min oxyd.

V = 320

Primär entstehende SnO-Schicht (ohne Raupenbildung, in welcher nesterförmig die Aufoxydation zum SnO₂ erfolgt

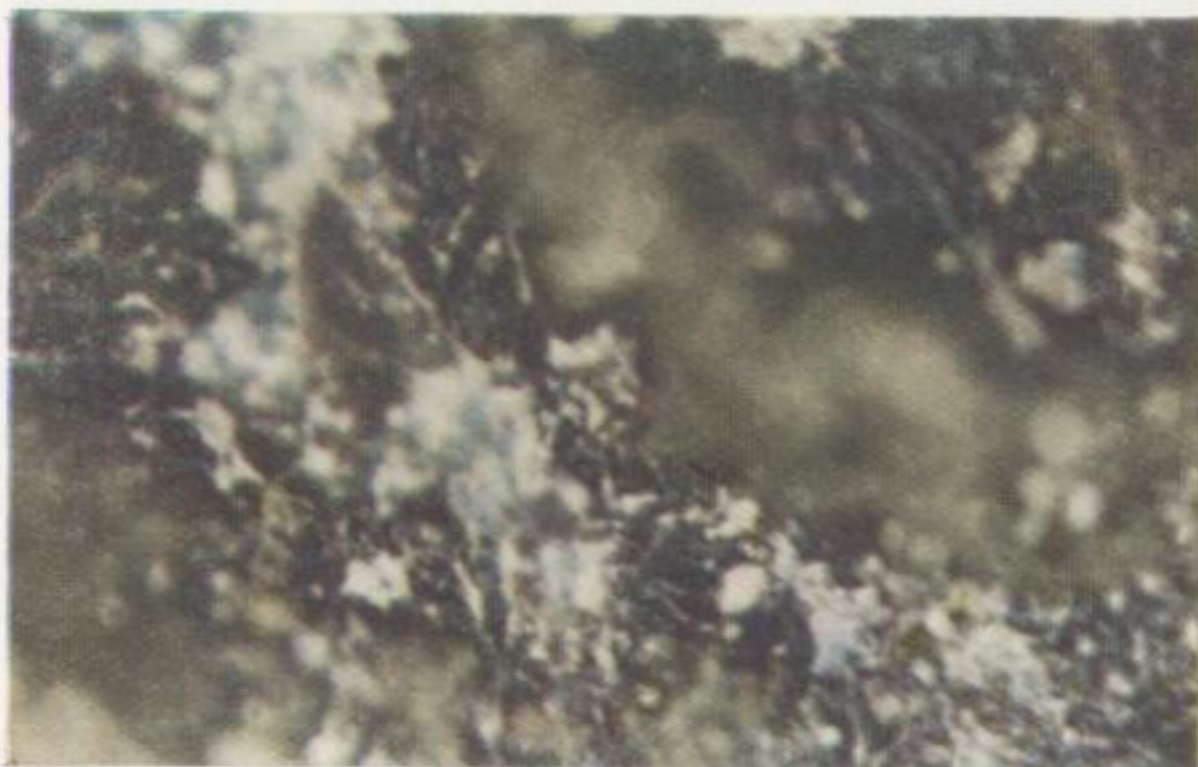
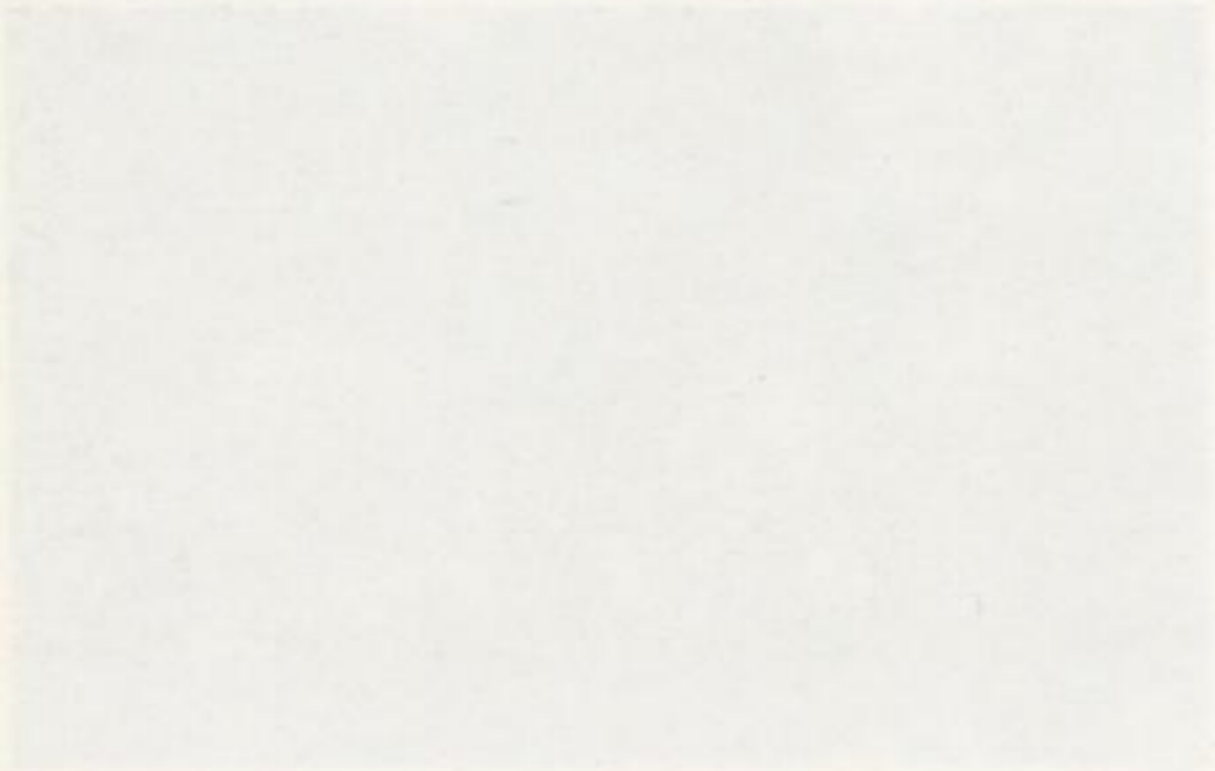


Bild 18g. 0,22 Gew.-% Sn/30 min oxyd.

V = 100

Größere Raupenbildung und Gelbfärbung durch Mitoxydation von Pb





Faint, illegible text or markings in the upper right area of the page.

Faint, illegible text or markings in the lower right area of the page.

Bild 18h. 0,08 Gew.-% Sn/0,5 min oxyd.

V = 320

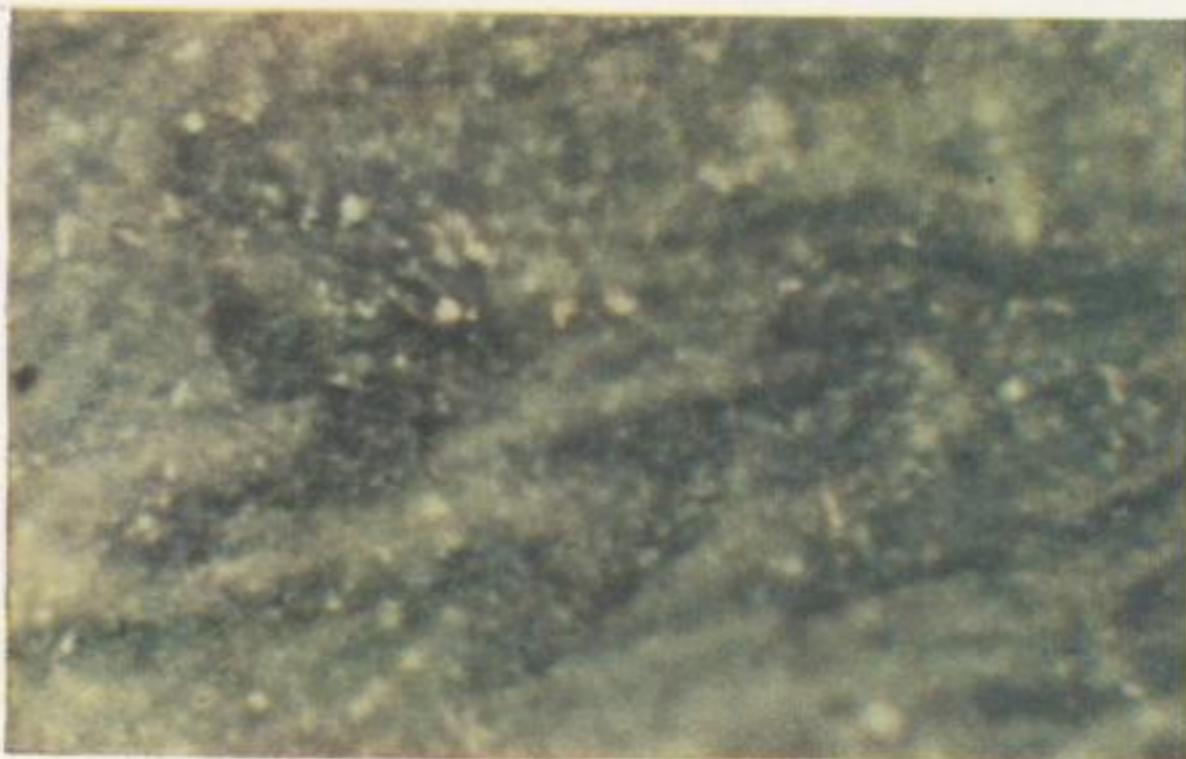
Graue Oxydschicht (SnO, wenig SnO₂ und wenig PbO) mit SnO₂-Nestern, keine Raupenbildung



Bild 18i. 0,08 Gew.-% Sn/15 min oxyd.

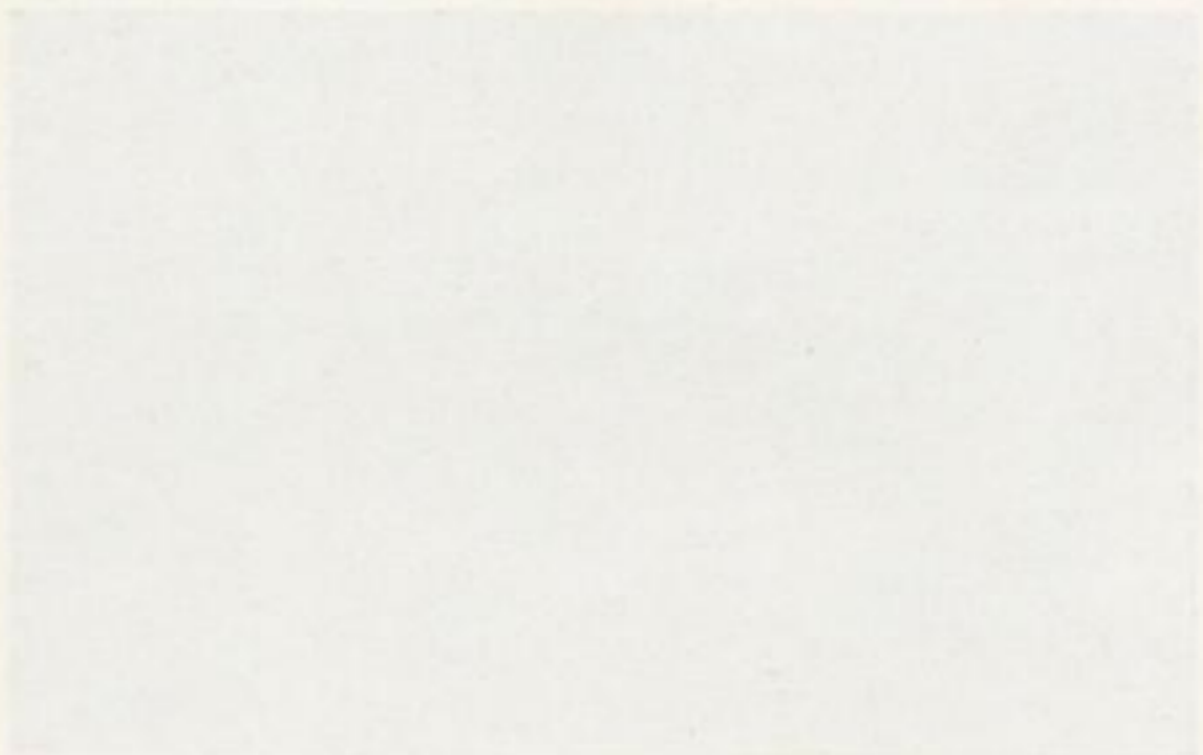
V = 100

Graugrüne Oxydschicht mit zahlreichen SnO₂-Nestern und gelblichen PbO-Schleiern





Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.



Another block of faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side.

halb 2% für das Werkblei zu niedrigeren Werten hin verschoben sind. Ein nennenswerter Unterschied für die Blei-Zinn-Legierungen und Werkblei besteht lediglich zwischen 0,2 und 2%. Diese mehr stichprobenhaft durchgeführten Versuche lassen annehmen, daß die Zinnentfernung durch Gegenwart der obengenannten Verunreinigungen gehemmt wird.

Bei diesen Versuchen konnte beobachtet werden, daß bei niedrigen Konzentrationen keine primäre Oxydation des Zinns auftritt. Die Schmelzen waren dann im erstarrten Zustand mit dünnen, glasigen Schichten bedeckt, was auf eine Primäroxydation des Antimons schließen läßt.

3.5 Raffinationsversuche zur Ermittlung der Zinnabstrichzusammensetzungen

Die auf den 100-g-Schmelzen gebildeten Oxyde konnten nicht quantitativ von den Probenoberflächen entfernt werden und reichten mengenmäßig für die Analyse nicht aus. Deshalb wurde über Vorversuche eine andere Methode gefunden, die es erlaubte, Menge und Zusammensetzung der Abstriche in Abhängigkeit vom Zinngehalt der Schmelze zu ermitteln.

Tabelle 9. Raffinationsversuche zur Ermittlung der Abstrichzusammensetzung in Abhängigkeit vom Sn-Gehalt

Versuchsreihe: 18 Einsatz: 40 kg Pb mit 1,48 Gew.-% Sn, Raffinierzeit: je 60 min								
Versuchs-Nr.	Sn-Gehalt		Abstrichzusammensetzung			Oxydzusammensetzung		
	Anfang [Gew.-%]	Ende [Gew.-%]	met. Pb [g]	met. Pb [Gew.-%]	Oxyd [g]	SnO ₂ [Gew.-%]	SnO [Gew.-%]	SnO [g]
369	1,48	1,13	808	70,5	335	29,80	0,07	0,23
370	1,13	0,88	797	74,0	278	23,60	0,27	0,74
371	0,88	0,66	538	74,0	190	27,90	1,04	2,00
372	0,66	0,45	235	60,5	154	24,30	0,57	0,90
373	0,45	0,36	235	60,5	154	22,80	1,17	1,80
374	0,36	0,28	234	71,5	94	27,90	0,48	0,45
375	0,28	0,21	239	75,7	77	25,10	0,70	0,54
376	0,21	0,18	247	77,0	73	22,40	0,96	0,70
377	0,18	0,17	189	82,1	41	18,20	0,58	0,24
378	0,17	0,13	178	79,0	47	13,20	0,37	0,17
379	0,13	0,094	163	76,0	51	6,82	0,13	0,07
380	0,094	0,083	174	76,2	54	9,10	0,08	0,04
381	0,083	0,071	147	73,0	54	7,00	0,07	0,04
382	0,071	0,059	172	77,2	51	5,30	0,15	0,07
383	0,059	0,032	198	77,2	56	6,65	0,08	0,05
384	0,032	0,029	109	69,5	48	2,28	0,07	0,03
			Mittelwert: 73,3					

In einem halbkugelförmigen, gußeisernen Kessel mit einem lichten Durchmesser von 30 cm wurden 40 kg Elektrolytblei eingesetzt. Der Kessel konnte in einen Gastiegelofen eingebracht werden. Die Temperatur der Schmelze ließ sich durch ein eintauchendes Ni-NiCr-Thermoelement kontrollieren. Durch Veränderung der Gas- und Luftzufuhr wurde die Temperatur im Bereich von 620° bis 640° C konstantgehalten.

Nach dem Einschmelzen des Bleis wurde bei 620° C der vorher berechnete Zinnzusatz gattiert und die Schmelze definierte Zeiten an ruhender Luft oxydiert. Danach mußte der gesamte Abstrich vom Bad abgezogen werden. Vor dem Oxydationsbeginn wurde ein dem Badspiegel entsprechend großes, halbkreisförmiges Stahldrahtsieb etwa einen Zentimeter unter den Schmelzspiegel gebracht und nach beendeter Oxydation hoch-

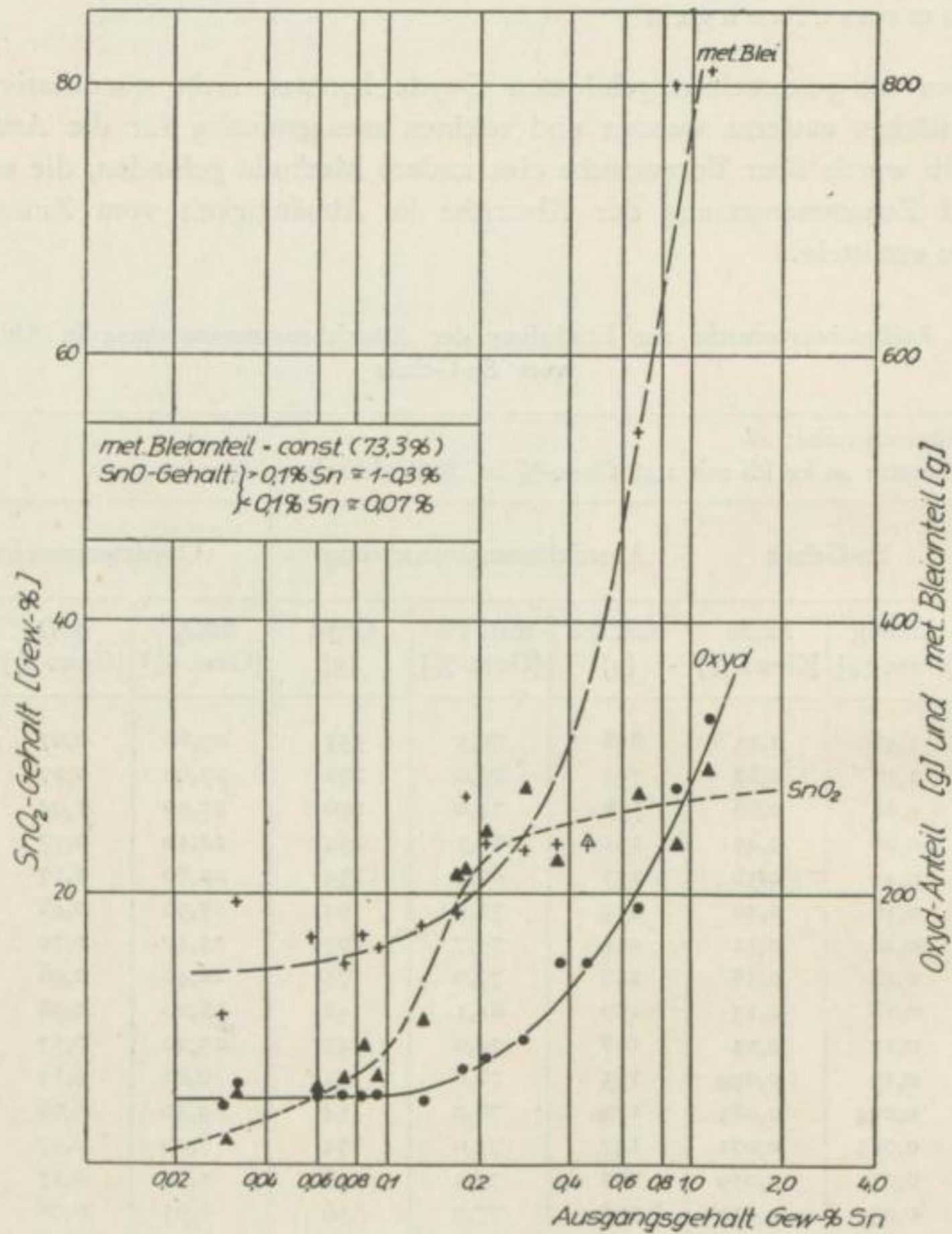


Bild 23. Zusammensetzung und Menge von Abstrichen = f (Zinngehalt der Schmelze) bei einem Einsatz von 40 kg Pb mit 1,48 Gew.-% Sn, Raffinierdauer je 60 min

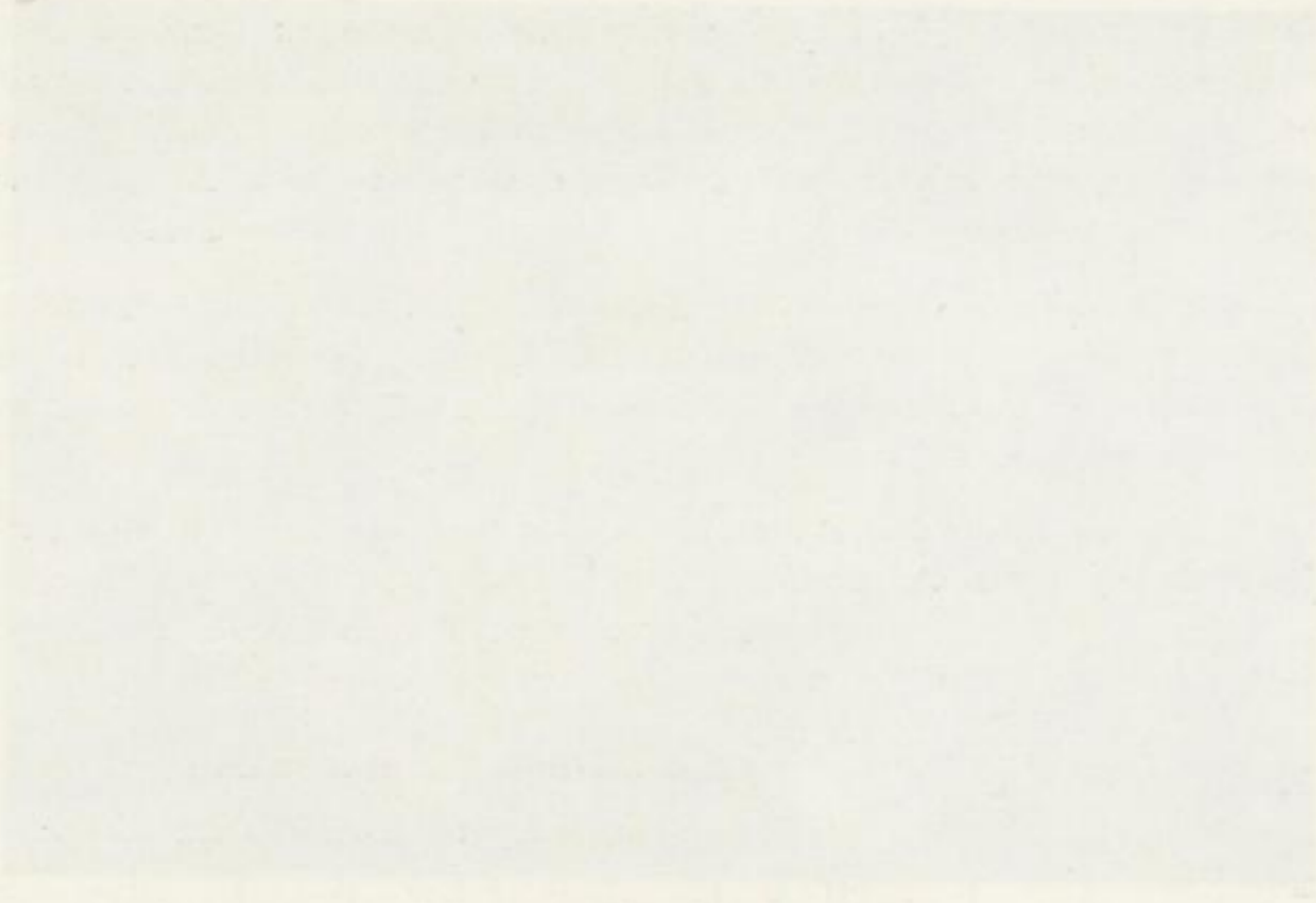


Bild 24. Querschliff durch einen Zinnabstrich von einer Schmelze mit 0,28 Gew.-% Sn. Bild zeigt das Hineinwachsen der Oxydschicht in die Schmelze und die entstehende Oberflächenvergrößerung. $V = 50$ Dunkelfeld



Bild 25. Bruchbild eines Zinnabstriches von einer Schmelze mit 0,66 Gew.-% Sn. Bild läßt den SnO-Film erkennen, der sich an der Unterseite des Abstriches, die mit der Schmelze in Berührung steht, ausgebildet hat. $V = 50$ Dunkelfeld

Deutsches
Brennstoffinstitut
Freiberg/Sa.



gehoben. Dadurch konnte eine Hälfte des „Abstrichdeckels“ vollständig entfernt werden. Anschließend wurde das Sieb unter die andere getaucht und diese genauso abgehoben. Zu Beginn und am Ende jeder Oxydationsperiode konnte mit einem kleinen einseitig zugeschweißten Stahlzylinder, der an einem Draht befestigt war, der Schmelze eine Schöpfprobe entnommen werden, die zur Ermittlung der Zinngehalte diente.

Die Abstriche wurden gewogen und nach dem gleichen Verfahren, wie für die Betriebsabstriche unter 3.20 angegeben, vom metallischen Blei befreit. Die beiden Fraktionen gelangten getrennt zur Auswaage. In der Oxydphase wurde der SnO- und der SnO₂-Gehalt bestimmt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse für eine Schmelze mit einem Ausgangsgehalt von 1,48% Sn diskutiert, wobei der Abstrich stündlich abgezogen worden ist. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 9 angegeben. Bild 23 gibt den SnO₂-Gehalt, den oxydischen und den metallischen Anteil der Abstriche als Funktion vom Sn-Gehalt an.

Über die Abstrichzusammensetzungen lassen sich folgende Aussagen machen:

1. Zunächst ist festzustellen, daß parallel zur Oxydmenge die abgesiebte Menge metallischen Bleis mit dem Zinngehalt der Schmelze abfällt. Der Anteil des mechanisch anhaftenden metallischen Bleis in der Gesamtabstrichmenge ist konstant und beträgt im Mittel 73,3%. Die Hauptmenge des metallischen Bleis wird demnach mechanisch mitgerissen. Auf Grund der mikroskopischen Untersuchungen (vgl. Bild 18a-18g und Bild 24) kann jedoch gefolgert werden, daß bei Sn-Gehalten $> 0,2\%$ die der Schmelze zugekehrte Seite des Abstriches raupenartig stark aufgefaltet ist, wodurch größere Mengen flüssigen Metalls in die Oxydschicht gedrückt und oxydiert werden. Dieser Vorgang soll später noch genauer diskutiert und gedeutet werden.
2. Der Zinndioxyd Gehalt in der Oxydphase nimmt von 0,2 bis 1% mit fallenden Zinnwerten nur gering ab und beträgt im Mittel etwa 25%. Anschließend erfolgt ein Steilabfall auf etwa 7% bei 0,1% Sn und danach mit abnehmenden Zinnwerten eine weitere Verringerung auf etwa 2%.
2. Der SnO-Gehalt schwankt oberhalb von 0,2% Sn zwischen 0,3 und 1,0%, um dann mit abnehmenden Zinngehalten auf Werte von 0,07% abzusinken. Der SnO-Gehalt der Oxyde rührt von dem primär entstehenden Film her, der an der Unterseite der Oxyde und Abstriche mikroskopisch (Bild 25) festgestellt werden konnte.

3.6 Halbtechnische Raffinationsversuche

Bei den halbtechnischen Raffinationsversuchen sollte versucht werden, die im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse auf ihre Verallgemeinerung zu überprüfen und den Einfluß des Antimons in Tastversuchen näherungsweise zu ermitteln. Die Versuche konnten in der unter 3.5 beschriebenen Weise im Kessel durchgeführt werden. Der Einsatz betrug jeweils 11,5 kg Metall.

Der Zweck dieser Versuche bestand darin, die Abnahme des Zinngehalts und das Oxydationsverhalten von anderen Legierungskomponenten in Abhängigkeit von der

Raffinierdauer zu untersuchen. Um die Abstrichschicht nur wenig zu beschädigen, wurde mit dem Schöpfzylinder vorsichtig ein Loch in diese gebohrt und nach leichtem Rühren eine Analysenprobe aus dem Bad genommen. Nach dem Herausziehen des Schöpfzylinders wuchs das Loch durch Oxydation wieder zu.

Für die Untersuchungen wurden folgende Schmelzen vorgelaufen:

1. Pb + 0,97 Gew.-% Sn (vgl. Tabelle 10)
2. Pb + 1,41 Gew.-% Sn (vgl. Tabelle 11)
3. Pb + 1,40 Gew.-% Sn + 4,55 Gew.-% Sb (vgl. Tabelle 12)
4. Pb + 1,31 Gew.-% Sn + 1,51 Gew.-% Sb (vgl. Tabelle 13)
5. Pb + 1,90 Gew.-% Sn + 1,99 Gew.-% Sb + 0,56 Gew.-% As
+ 0,18 Gew.-% Cu (vgl. Tabelle 14)

In Bild 26 ist der Sn-Gehalt der Metallphase logarithmisch über der Raffinationszeit aufgetragen. Der graphischen Darstellung kann folgendes entnommen werden:

1. Unter den vorliegenden Bedingungen folgt die Zinnabnahme innerhalb eines Kurvenastes einem Gesetz, das sich in der allgemeinen Form nach

$$\log c_{\text{Sn}} = -a \cdot t + \log b$$

beschreiben läßt. In dieser Gleichung entsprechen c_{Sn} dem Sn-Gehalt [Gew.-%] und t der Raffinierzeit [h], a und b sind Konstanten, die von der Zusammensetzung der Schmelze und den Versuchsbedingungen abhängen.

Tabelle 10. Raffinationsversuche (halbtechnisch)

Versuchsreihe: 20 Versuchsnr.: 409
Einsatz: 11,5 kg Pb mit 0,97 Gew.-% Sn
Raffinationstemperatur: 620°–640° C

Lfd. Nr. der Probenentnahme	Raffinationszeit [h]	Sn-Gehalt [Gew.-%]
1	0,0	0,97
2	0,5	0,44
3	1,0	0,24
4	1,5	0,19
5	2,0	0,13
6	2,5	0,11
7	3,0	0,071
8	3,5	0,059
9	4,0	0,047

Abstrichbeschaffenheit: dünne, feste zusammenhängende Kruste (gelb).

Abstrichbeschaffenheit: Dichte zusammenhängende Kruste; die Schmelze wurde vollkommen abgedeckt.

Tabelle 11: Raffinationsversuche (halbtechnisch)

Versuchsreihe: 21 Versuchsnr.: 410
Einsatz: 11,6 kg Pb mit 1,41 Gew.-% Sn
Raffinationstemperatur: 620°–640° C

Lfd. Nr. der Probenentnahme	Raffinationszeit [h]	Sn-Gehalt [Gew.-%]
1	0,00	1,41
2	0,33	1,11
3	0,66	0,85
4	1,00	0,70
5	1,33	0,57
6	1,66	0,45
7	2,00	0,33
8	2,33	0,33
9	2,88	0,30
10	3,38	0,24
11	4,88	0,10
12	5,38	0,097
13	5,88	ausgefal.
14	6,38	0,066
15	7,38	0,046
16	8,38	0,033

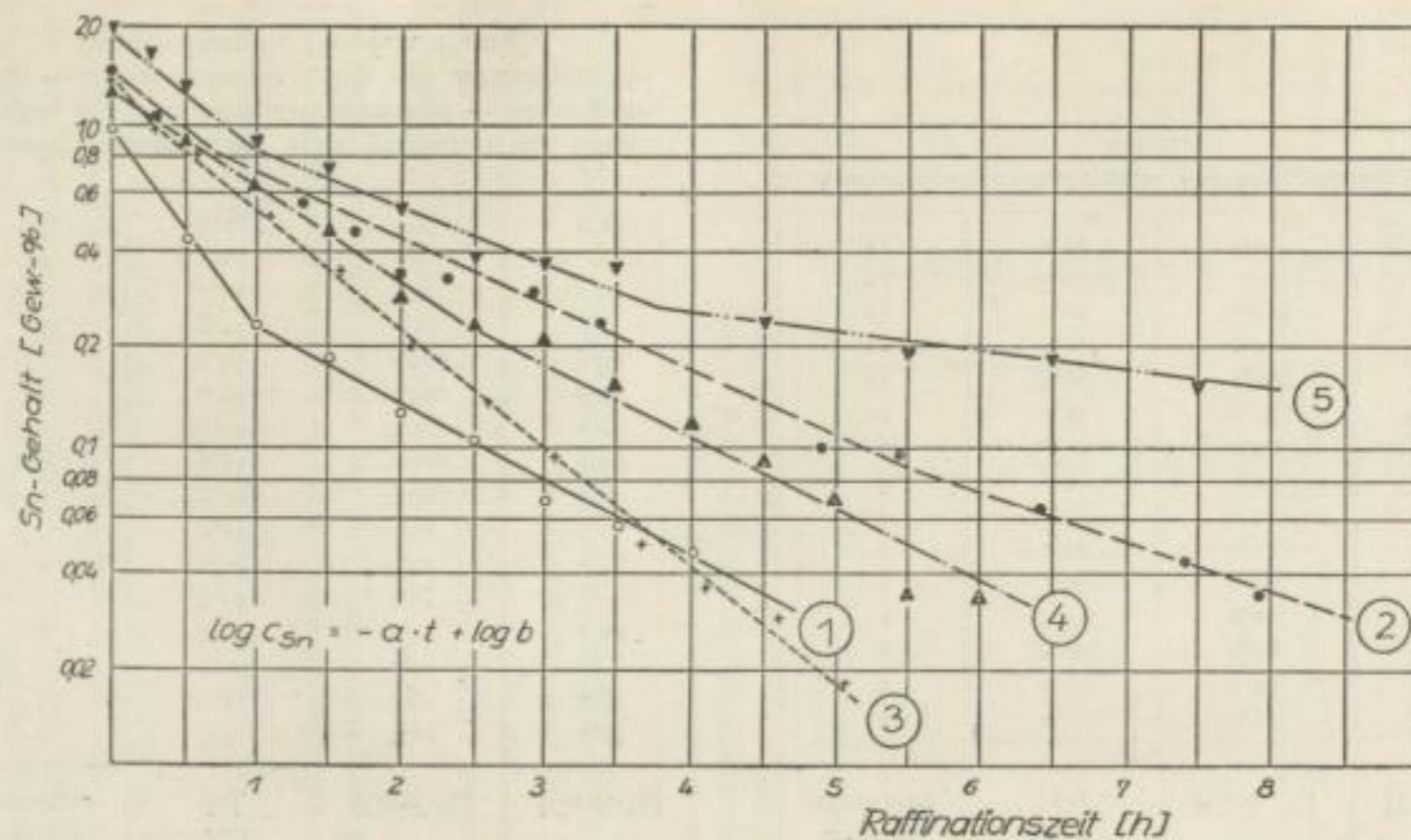


Bild 26. Raffinationsversuche an legierten Pb-Schmelzen; legierter Bleieinsatz jeweils 11,5 kg;
Raff.-Temperatur 620°-640° C

1. Pb + 0,97 Gew.-% Sn, VS.-Reihe 20
2. Pb + 1,41 Gew.-% Sn, VS.-Reihe 21
3. Pb + 1,40 Gew.-% Sn + 4,55 Gew.-% Sb, VS.-Reihe 22
4. Pb + 1,31 Gew.-% Sn + 1,51 Gew.-% Sb, VS.-Reihe 23
5. Pb + 1,90 Gew.-% Sn + 1,99 Gew.-% Sb + 0,56 Gew.-% As + 0,18 Gew.-% Cu, VS.-Reihe 24

Tabelle 12. Raffinationsversuche (halbtechnisch)

Einsatz: 11,5 kg Pb mit 4,55 Gew.-% Sb und 1,40 Gew.-% Sn
Versuchsreihe: 22 Versuchsnr.: 411
Raffinationstemperatur: 620°-640° C

Lfd. Nr. der Probenentnahme	Raffinationszeit [h]	Sn-Gehalt [Gew.-%]	Sb-Gehalt [Gew.-%]
1	0	1,40	4,55
2	0,33	0,97	4,53
3	0,58	0,82	
4	1,08	0,51	4,49
5	1,58	0,35	
6	2,08	0,20	4,37
7	2,58	0,14	
8	3,08	0,094	4,30
9	3,58	0,049	4,20
10	4,08	0,037	4,06
11	4,58	0,030	4,04
12	5,08	0,019	3,89
13	5,58	—	
14	5,91	—	3,72
15	7,24	—	
16	9,24	—	2,38

Abstrichbeschaffenheit: stark gefaltet, rissig aufgeworfen, aus zwei Schichten bestehend — obere gelbgrün — untere schwarz (Sb!) mit zahlreichen Pb-Ausscheidungen (tröpfchenförmig).

Tabelle 13. Raffinationsversuche (halbtechnisch)

Versuchsreihe: 23 Versuchsnr.: 412
Einsatz: 11,6 kg Pb mit 1,51 Gew.-% Sb und 1,31 Gew.-% Sn
Raffinationstemperatur: 620°-640° C

Lfd. Nr. der Probenentnahme	Raffinationszeit [h]	Sn-Gehalt [Gew.-%]	Sb-Gehalt [Gew.-%]
1	0	1,31	1,51
2	0,50	0,88	
3	1,00	0,64	1,51
4	1,50	0,49	1,51
5	2,00	0,28	
6	2,50	0,24	1,51
7	3,00	0,23	1,46
8	3,50	0,16	1,46
9	4,00	0,12	1,41
10	4,50	0,089	
11	5,00	0,069	1,41
12	5,50	0,037	
13	6,00	0,037	
14	6,50	—	
15	7,50	—	1,35

Abstrichbeschaffenheit: gelbe fest zusammenhängende Kruste.

Versuche

Tabelle 14. Raffinationsversuche (halbtechnisch)

Versuchsreihe: 24 Versuchsnr.: 413
 Einsatz: 11,5 kg Pb mit 1,90 Gew.-% Sn, 1,99 Gew.-% Sb
 0,56 Gew.-% As und 0,18 Gew.-% Cu
 Raffinationstemperatur: 620°–640° C

Lfd. Nr. der Probenentnahme	Raffinationszeit [h]	Sn-Gehalt [Gew.-%]	Sb-Gehalt [Gew.-%]	As-Gehalt [Gew.-%]	Cu-Gehalt [Gew.-%]
1	0	1,90	1,99	0,56	0,18
2	0,25	1,59			
3	0,50	1,28			
4	1,00	0,84			
5	1,50	0,68	1,80	0,58	0,15
6	2,0	0,52			
7	2,5	0,37	1,73	0,58	
8	3,0	0,36			
9	3,5	0,34	1,80	0,58	
10	4,5	0,24			
11	5,5	0,19	1,74	0,57	0,14
12	6,5	0,18			
13	7,5	0,15	1,77	0,56	0,15

Abstrichbeschaffenheit: mehrschichtige zusammenhängende Kruste, Schichtaufbau von oben nach unten: 1. ockerfarbige, 2. schwache grüne und 3. grauschwarze Schicht (Sb!).

2. Die Raffinierkurven bestehen aus drei Ästen: Im Verlauf der ersten Stunden erfolgt durch den höheren Sn-Gehalt eine starke Entfernung des Zinns. Die Kurven fallen bis zu einem Ordinatenwert von 0,8 bis 1% Sn steil ab, um dann bis 0,2–0,3% flacher zu verlaufen. Daran schließt sich der dritte Bereich mit dem geringsten Neigungswinkel der Raffinierkurve an.

Diese Ergebnisse bestätigen die bei den Laborversuchen gefundene Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Zinnkonzentration in der Schmelze.

3. Der Ausgangsgehalt an Zinn ist für dessen zeitliche Entfernung von großer Bedeutung.

Ein Vergleich der Raffinierkurven für 1,41 und 0,97% Sn verdeutlicht dieses: Zur Entfernung des Zinns bis auf 0,2% werden bei der höheren Konzentration 220 und bei der niedrigeren nur 75 min benötigt. Obwohl sich die Gehalte nur wie 3:2 verhalten, ergibt sich für die Raffinierzeiten das ungefähre Verhältnis von 3:1. Das wird dadurch erklärt, daß die Abstrichmenge und damit auch die Schichtdicke mit steigenden Zinngehalten sehr stark zunimmt.

4. Bei 4,55 Gew.-% Sb wird die Zinnentfernung beschleunigt. Die erhaltene Kurve verläuft sehr steil in Richtung niedriger Zinnwerte. Aus Tabelle 12 ist ersichtlich, daß eine merkliche Mitoxydation des Antimons erfolgt. Der Abstrich wurde schon

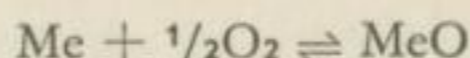
zu Beginn der Raffination rissig und zerfiel mit der Zeit in zunehmendem Maße in Stücke, so daß der Luftsauerstoff ungehindert mit der Schmelze reagieren konnte. Eine starke Sb-Oxydation erfolgt allerdings erst dann, wenn das Zinn bis auf etwa 0,1% entfernt ist. Bei der Betrachtung des abgehobenen Oxydes zeigte sich, daß die Unterseite aus einer schwarzgrauen glasigen Schicht von geschmolzenem Antimonabstrich besteht.

Ein Vergleich der Daten für 1,41 und 1,31 Gew.-% Sn + 1,51 Gew.-% Sb weist darauf hin, daß die Kurve für die letztgenannte Schmelze zu geringfügig niedrigeren Werten hin verschoben ist. Die kaum nennenswerte Abnahme der Antimonkonzentration (Tabelle 13) sowie der etwas niedrigere Ausgangszinngehalt führt zu der Annahme, daß das Antimon bei diesem Gehalt keinen Einfluß auf die Entfernung des Zinns ausübt. Bei der Schmelze mit 1,90 Gew.-% Sn + 1,99 Gew.-% Sb + 0,56 Gew.-% As und 0,18 Gew.-% Cu sinken die Sb-Werte nach Tabelle 14 nur wenig, die für As und Cu bleiben nahezu konstant. Ob die langsame Abnahme des Sn-Gehaltes auf den hohen Ausgangszinngehalt oder auf die Mitoxydation des Antimons zurückzuführen ist, läßt sich hier nicht mit Sicherheit entscheiden.

3.7 Gleichgewichtsuntersuchungen

Aus den bisherigen Versuchen geht die Bedeutung der Oxydzusammensetzung in Abhängigkeit vom Zinngehalt des Bleis einwandfrei hervor.

Bei der Reaktion nach



wird durch normalerweise vorhandenen Sauerstoffüberschuß und bei mäßiger Temperatur der Prozeß in Richtung auf das Oxyd ablaufen.

In einer Großzahl von Experimenten wurde versucht, bei der obengenannten Reaktion eine Gleichgewichtseinstellung zu erreichen. Die Aufgabe verschiedenster Pb-Sn-Oxydgemische auf reine und mit Sn legierte Bleischmelzen führte nicht zu dem gewünschten Resultat.

Um die Gleichgewichtseinstellung zu erzwingen, wurden Schmelzen mit vorgegebener Sauerstoffmenge oxydiert und anschließend 6 bzw. 24 Stunden unter Stickstoff stehen gelassen.

Für diese Versuche mußte ein Ofen aus Stahlblech gebaut werden, dessen Innenraum einen quadratischen Querschnitt bei 450 mm Kantenlänge und einer Höhe von 150 mm besaß. Das Reaktionsgefäß konnte durch Silitstäbe beheizt und auf 610° bis 650° C gehalten werden. Als Ummantelung diente ein Schamottemauerwerk, das von einem äußeren Stahlmantel gestützt wurde. An dem aufgesetzten Stahldeckel waren zwei Gasrohre befestigt, durch die Stickstoff eingeblasen und herausgesaugt sowie das Gefäß belüftet werden konnte. In den Innenraum ließen sich sechs Schamotteschalen mit je 2 kg legiertem Blei einsetzen. Die Schalen besaßen folgende lichte Abmessungen:

$$190 \times 60 \times 20 \text{ mm.}$$

Bei geringer Badtiefe des geschmolzenen Bleis (10 mm) ergab sich eine große Reaktionsoberfläche von etwa 114 cm².

Die Proben wurden nach der Abdichtung des Aggregates mit Lehm unter Stickstoff eingeschmolzen. Nachdem die Temperatur im Innern 620° C erreicht hatte, wurde der Stickstoff heraus- und dabei gleichzeitig Luft eingesaugt. Die dazu verwendete Wasserstrahlpumpe wurde nach genügender Belüftung abgeschaltet, und die Proben wurden oxydiert. Nach definierten Zeiten mußte die Luft aus dem Gefäß wieder herausgesaugt und erneut Stickstoff eingeleitet werden.

Während der gesamten Abstezeit strömte Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 2,5 l/min in den Ofenraum ein. Dies machte sich notwendig, da durch die Wärmeeinwirkung die Dichtigkeit des Aggregates nachließ. Sofort nach dem Abheben des Deckels wurden die Oxyde mit einem Sieb abgehoben und jeder Schmelze eine Analysenprobe entnommen.

Die Oxyde konnten nach der bereits geschilderten Methode vom metallischen Blei befreit und der SnO- und SnO₂-Gehalt bestimmt werden.

Tabelle 15. Gleichgewichtsuntersuchung zur Ermittlung der Zusammensetzung der Oxydphase in Abhängigkeit vom Sn-Gehalt der Schmelze
Oxydations- und Gleichgewichtseinstellungstemperatur: 620°-650° C

Versuchs-Nr.	Oxyd.-zeit [h]	Abstezeit [h]	Sn-Gehalt		Analyse der Oxydphase	
			Ausgang [Gew.-%]	Ende [Gew.-%]	SnO [Gew.-%]	SnO ₂ [Gew.-%]
414	0,50	24	4,03	1,71	0,07	45,4
415	0,50	6	3,07	2,90	0,69	50,5
416	0,25	6	2,53	1,95	1,28	56,5
417	0,75	6	2,53	0,24	0,08	68,0
418	0,50	6	2,03	1,54	0,91	48,5
419	0,75	6	2,03	0,43	0,08	59,4
420	0,50	6	1,28	0,71	0,15	29,0
421	0,50	24	1,28	0,047	0,02	45,6
422	0,50	6	1,10	0,71	0,77	46,5
423	0,50	6	0,90	0,53	0,67	41,0
424	0,75	6	0,90	ausgef.	0,23	53,7
425	0,50	6	0,70	0,25	0,38	35,2
426	0,50	24	0,61	0,14	0,06	60,5
427	0,50	6	0,36	0,14	0,23	32,7
428	0,50	24	0,31	0,047	0,03	28,5
429	0,50	6	0,11	0,018	0,03	11,5
430	0,50	6	0,077	0,006	0,03	5,5
431	0,50	24	0,077	0,006	0,03	3,8
432	0,50	6	0,06	0,006	0,03	3,8
433	0,50	6	0,04	Spur	0,03	5,2
434	0,50	24	0,04	Spur	0,03	4,5
435	0,50	6	0,008	Spur	0,03	4,5
436	0,50	6	0,004	Spur	0,02	2,0

Die verwendeten Oxydations- und Abstehtzeiten, die Anfangs- und Endzinngelalte der betreffenden Legierungen sowie die Oxydanalysen sind in Tabelle 15 zusammengefaßt.

Die kritische Betrachtung der erhaltenen Analysenwerte führt zu folgenden Ergebnissen (vgl. Zusammenfassung in Tabelle 16):

1. Bei halbstündiger Oxydation und sechsständigem Abstellenlassen der Schmelzen ergeben sich für die Proben mit Endgehalt $> 0,1$ SnO-Werte von 0,9 bis 0,3 bei einem Mittelwert von 0,6%. Bei der Oxydation von 30 min und einer Abstehtzeit von 24 Stunden fallen die Zinnmonoxydgehalte im Mittel auf 0,05 ab und nehmen Werte von 0,1 bei dreiviertelstündiger Oxydation und sechsständigem Abstellen an. Für Sn-Gehalte $> 0,1$ beträgt somit der mittlere SnO-Wert etwa 0,3 Gew.-%.

Tabelle 16. Gleichgewichtsuntersuchungen an Pb-Sn-Schmelzen
(Zusammenfassung)

Sn-Gehalt [Gew.-%]	Oxydationszeit [h]	Abstehtzeit (N ₂) [h]	SnO-Gehalt [Gew.-%]	SnO ₂ [Gew.-%]
$> 0,1$	0,50	6	0,9—0,3	
$> 0,1$	0,50	24	0,05	
$> 0,1$	0,75	6	0,1	
$> 0,1$		Mittelwert	0,3	48,0
$< 0,1$	unabhängig von Oxydations- u. Abstehtzeit im Mittel		0,03	4,5

2. Die untersuchten Proben mit Sn-Konzentrationen $< \text{etwa } 0,1$ bis $0,2$ ergeben, unabhängig von der Oxydations- und Abstehtzeit, SnO-Gehalte in der Größenordnung von 0,03%.
3. Der SnO₂-Gehalt im Abstrich beträgt oberhalb 0,2 bis 0,1% Sn im Durchschnitt 48% und fällt unterhalb auf etwa 4,5% ab.

3.8 Röntgenographische Strukturuntersuchungen

Die chemische Analyse gibt die Zusammensetzung einer Substanz nur summenmäßig ohne Berücksichtigung der Konstitution an. Für die Deutung der Reaktionskinetik ist aber die Kenntnis des strukturellen Aufbaues der Produkte wichtig.

Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung bestand darin, einmal die Ergebnisse von *Wenewzew* und *Sbdanow* [41] auf ihre Verallgemeinerung zu überprüfen, zum anderen die im Rahmen der Gesamtarbeit angefallenen Oxyde und Abstriche auf ihre Struktur hin zu analysieren.

Auf die Nachprüfung der Verbindung PbO · SnO₂, die nach [41] bei 1100° C gefunden wurde, wird hier ebenso wie auf rein theoretische Strukturbetrachtungen verzichtet.

Die Verbindungsbildung sollte nur so weit studiert werden, wie sie bei der Bleiraffination metallurgisch interessiert.

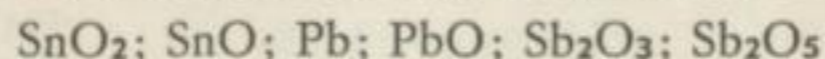
3.81 Die Methode

Untersuchungen zur Identifizierung vielkristalliner Substanzen werden am besten nach der *Debye-Scherrer*-Methode ausgeführt. Dieses Verfahren wurde auch hier angewendet. Die Präparate mußten in einem Achatmörser fein aufgerieben und durch ein DIN-Prüfsieb mit 0,2 mm Maschenweite gegeben werden. Mit dem Siebgut ließen sich die 0,5 mm Glaskapillaren gut füllen. In die Kammern mit 180 mm Innenumfang wurde Agfa-Lauefilm eingelegt. Für die Röntgenarbeiten gelangte die im Institut für Metallhüttenkunde an der Bergakademie Freiberg/Sa. neu aufgestellte Feinstrukturanlage der Röntgen- und Transformatorenwerke Dresden zum Einsatz, die sich sehr gut bewährte. Mit Hilfe des Auswertegerätes der Optischen Werke Rathenow wurden die Interferenzen auf $\pm 0,1$ mm genau ausgewertet. Die Netzebenenabstände sind unter Benutzung des Tabellenwerkes von *Dettmar* und *Kircher* [45] ermittelt worden.

Die Auswertung der Filme bereitete der großen Interferenzanzahl zufolge Schwierigkeiten, da häufig Linien verschiedener Substanzen nebeneinander liegen oder sich decken. Bei diesen Fällen sowie dann, wenn bei schwachen Interferenzen die Vermeßbarkeit unsicher wird, sind die Angaben in den Meßtabelle mit Klammern versehen. Im Folgenden sollen nur einige wenige charakteristische Meßtabelle als Beispiel für je eine Gruppen von Untersuchungen angegeben werden.

3.82 Versuchsergebnisse

Zunächst mußten die *Debye-Scherrer*-Diagramme der Substanzen aufgenommen werden, die eventuell als Oxydkomponenten auftreten. Dies waren:



Mit Ausnahme von SnO wurden diese Substanzen bei 625° C in einem Quarzrezipienten unter Stickstoffatmosphäre geglüht. PbO liegt dann in der rhombischen Form gelb vor. Bei Bleioxyd, das aus dem Schmelzfluß erhalten und anschließend zu Pulver aufgerieben worden ist, ließen sich auch Interferenzen der tetragonalen Modifikation nachweisen, die unterhalb der Umwandlung von 525° bis 475° C nach [27] existiert. Es ist bekannt, daß durch das Aufreiben die rhombische teilweise in die tetragonale Form übergehen kann. Werden die PbO-Werte in den Tabellen ohne nähere Bezeichnung angegeben, dann handelt es sich stets um die rhombische Modifikation.

Die Diagrammauswertung der Ausgangssubstanzen führte zu einer guten Übereinstimmung mit den Daten des Tabellenwerkes von *Michejew* [46].

In der Folge sollen die Röntgenbefunde der verschieden entstandenen Oxyde diskutiert werden:

- a) Bei Oxydproben, die bei der Systemuntersuchung aus dem Schmelzfluß erhalten wurden, ließen sich Interferenzen feststellen, die weder dem PbO noch dem SnO₂ zugeordnet werden konnten (Tabelle 17). Ein Vergleich mit den Angaben von *We-*

Tabelle 17. Debye-Scherrer-Diagrammauswertung

Film-Nr. 11

Substanz: 85,1 Gew.-% PbO + 14,9 Gew.-% SnO₂ aus dem Schmelzfluß erhalten
(Probe von Systemuntersuchung PbO-SnO₂)

Strahlung: Cu Ausbildung der Interferenzen: scharf

Röhrenspannung: 30 kV

Heizstrom: 19 mA

Belichtungszeit: 8,5 h

Interf. Nr.	Intensität	Linienabstand 2 b [mm]	Netzebenenabstand d _{Cu} [Å]	Identifizierung
1	ss	155,2	0,790	PbO rh
2	ss	152,0	0,794	PbO rh
3	ss	148,0	0,802	PbO rh
4	s	140,2	0,820	PbO rh
5	ss	134,3	0,835	PbO rh
6	s	130,1	0,849	PbO rh
7	ss	126,7	0,862	PbO rh
8	ss	123,6	0,874	PbO rh
9	ss	116,0	0,909	PbO rh
10	ss	114,1	0,919	PbO tetr
11	s	112,5	0,927	PbO rh
12	ss	110,5	0,938	PbO rh
13	ss	108,9	0,946	PbO tetr
14	ss	105,8	0,966	PbO rh
15	ss	97,5	1,024	PbO rh
16	ss	92,2	1,069	PbO rh
17	ss	88,9	1,100	PbO tetr
18	ss	87,0	1,119	PbO rh
19	ss	86,0	1,129	PbO tetr
20	m	84,5	1,146	PbO tetr
21	ss	80,0	1,198	PbO rh
22	ss	78,2	1,221	PbO tetr
23	ss	77,0	1,237	PbO rh
24	ss	74,0	1,281	PbO rh
25	s	71,0	1,335	PbO rh
26	ss	69,0	1,361	PbO rh
27	ss	66,9	1,398	PbO rh
28	s	63,2	1,470	PbO rh
29	m	60,4	1,532	PbO rh
30	m	59,0	1,565	PbO tetr
31	ss	56,5	1,627	PbO rh
32	st	53,5	1,711	PbO rh
33	s	51,0	1,790	PbO rh
34	m	49,1	1,854	PbO rh
35	ss	46,7	1,944	2PbO·SnO ₂ (?)
36	s	45,5	1,992	2PbO·SnO ₂
37	ss	44,2	2,048	2PbO·SnO ₂
38	ss	41,2	2,190	2PbO·SnO ₂

Fortsetzung der Tabelle 17

Interf. Nr.	Intensität	Linienabstand $2b$ [mm]	Netzebenenabstand d_{Cu} [Å]	Identifizierung
39	s	36,0	2,493	Pb (?)
40	st	32,9	2,720	$2PbO \cdot SnO_2$
41	m	30,8	2,902	PbO rh (?)
42	st	29,3	3,046	$2PbO \cdot SnO_2$
43	st	27,2	3,265	$2PbO \cdot SnO_2$
44	st	25,0	3,560	$2PbO \cdot SnO_2$

newzew und *Sbdanow* [41] (vgl. auch Tabelle 18) zeigt, daß diese vom Dibleistannat stammen.

b) Für die untersuchten Betriebsabstriche ergab sich ein unterschiedlicher Befund:

Die Pulverdiagramme der Zinnabstriche aus Halsbrücke (Tabelle 19) zeigten lediglich PbO- und SnO₂-Linien. Stannatbildung konnte nicht festgestellt werden. Dagegen lassen die Abstriche aus Hettstedt und Muldenhütten eine geringe Stannatbildung neben der Existenz von freiem SnO₂ und PbO erkennen (Tabelle 20 und 21).

c) Die bei kurzzeitiger Oxydation auftretende schwarze Schicht (Tabelle 22) besteht laut Röntgendiagramm aus SnO und wenig SnO₂.

Tabelle 18

Debye-Scherrer-Diagrammauswertung
von *Wenewzew* und *Sbdanow* [41]
der Verbindung $2PbO \cdot SnO_2$
(Aufnahmedaten nicht angegeben)

Interf. Nr.	Intensität	Netzebenenabstand d_{Cu} [Å]
1	ss	1,91
2	m	1,95
3	m	2,00
4	ss	2,05
5	ss	2,07
6	s	2,17
7	ss	2,20
8	s	2,25
9	ss	2,41
10	m	2,54
11	st	2,75
12	m	2,79
13	s	3,06
14	s · st	3,30

Tabelle 19. Debye-Scherrer-Diagrammauswertung

Film-Nr. 12

Substanz: Sn-Abstrich I vom Raffinierofen Hüttenwerk Halsbrücke (einfach raff.)

Strahlung: Cu Ausbildung der Interferenzen: scharf

Heizstrom: 19 mA

Röhrenspannung: 30 kV

Belichtungszeit: 8,5 h

Interf. Nr.	Intensität	Linienabstand $2b$ [mm]	Netzebenenabstand d_{Cu} [Å]	Identifizierung
1	s	162,5	0,780	SnO ₂
2	st	160,9	0,781	SnO ₂
3	ss	155,0	0,790	SnO ₂
4	ss	149,7	0,799	SnO ₂
5	st	146,7	0,805	SnO ₂
6	m	142,5	0,814	SnO ₂
7	st	137,4	0,827	SnO ₂
8	m	133,4	0,839	SnO ₂
9	st	130,0	0,850	SnO ₂
10	s	123,6	0,874	Pb
11	st	121,4	0,883	SnO ₂
12	st	115,8	0,910	SnO ₂
13	s	114,3	0,917	SnO ₂
14	s	111,9	0,930	SnO ₂
15	st	108,1	0,952	SnO ₂
16	ss	104,0	0,977	SnO ₂
17	ss	100,0	1,006	SnO ₂
18	s	95,9	1,037	SnO ₂
19	ss	93,1	1,061	PbO
20	s	90,7	1,082	PbO
21	s	89,6	1,093	SnO ₂
22	ss	87,3	1,116	PbO
23	s	83,7	1,154	SnO ₂
24	ss	81,2	1,183	PbO
25	m	78,6	1,216	SnO ₂
26	ss	74,1	1,279	PbO
27	s	71,3	1,322	SnO ₂
28	m	66,1	1,412	SnO ₂
29	s	64,8	1,38	SnO ₂
30	s	61,8	1,00	SnO ₂
31	ss	58,7	1,71	SnO ₂
32	s	57,5	1,96	SnO ₂
33	s	54,8	1,4	SnO ₂
34	st	51,9	1,761	SnO ₂
35	ss	49,2	1,851	SnO ₂
36	s	46,5	1,944	SnO ₂ (2PbO·SnO ₂ ?)
37	s	43,9	2,061	PbO
38	st	34,2	2,620	SnO ₂
39	ss	30,6	2,920	PbO (SnO ₂ ?)
40	ss	29,4	3,036	(Sb ₂ O ₃ , PbO, 2 PbO·SnO ₂)
41	m	26,8	3,325	SnO ₂
42	s	24,4	3,646	SnO ₂

Tabelle 20. Debye-Scherrer-Diagrammauswertung

Film-Nr. 16

Substanz: Sn-Abstrich vom Raffinierofen Bleihütte Hettstedt

Strahlung: Cu Ausbildung der Interferenzen: scharf

Röhrenspannung: 30 kV

Heizstrom: 19 mA

Belichtungszeit: 8,5 h

Interf. Nr.	Intensität	Linienabstand $z \cdot b$ [mm]	Netzebenenabstand d_{Cu} [Å]	Identifizierung
1	ss	155,2	0,790	SnO ₂
2	ss	152,0	0,794	PbO
3	ss	148,0	0,802	SnO ₂
4	ss	141,2	0,818	PbO?
5	ss	139,2	0,822	PbO
6	s	134,2	0,837	Sb ₂ O ₃
7	s	130,5	0,849	SnO ₂
8	ss	126,5	0,863	PbO
9	ss	123,0	0,877	PbO
10	ss	121,8	0,882	SnO ₂
11	ss	118,2	0,900	PbO
12	ss	116,0	0,909	SnO ₂ (Sb ₂ O ₃ ?)
13	ss	114,3	0,917	SnO ₂
14	m	112,4	0,927	PbO
15	ss	110,5	0,938	PbO
16	ss	108,6	0,949	SnO ₂
17	ss	106,0	0,965	PbO
18	m	101,2	0,997	Sb ₂ O ₃
19	ss	98,0	1,020	PbO
20	ss	92,2	1,069	SnO ₂
21	ss	91,0	1,080	SnO ₂
22	s	88,8	1,100	SnO ₂
23	ss	87,0	1,119	PbO(Sb ₂ O ₃ ?)
24	ss	86,0	1,129	(PbO?) SnO ₂ ?
25	m	84,5	1,146	(Sb ₂ O ₃ ?)
26	s	78,2	1,221	SnO ₂
27	s	73,0	1,295	PbO
28	s	71,0	1,372	SnO ₂ (Sb ₂ O ₃ ?)
29	s	68,5	1,369	PbO
30	ss	66,4	1,406	SnO ₂ (Sb ₂ O ₃ ?)
31	ss	63,2	1,470	PbO
32	ss	62,2	1,491	SnO ₂
33	ss	60,5	1,529	PbO (Sb ₂ O ₃ ?)
34	s	59,8	1,545	Sb ₂ O ₃ (Sb ₂ O ₃ ?)
35	ss	58,0	1,589	PbO
36	ss	56,2	1,635	PbO
37	ss	54,9	1,672	SnO ₂
38	st	53,2	1,720	PbO
39	ss	52,0	1,758	SnO ₂
40	ss	51,0	1,790	Sb ₂ O ₃
41	st	49,0	1,858	SnO ₂

Fortsetzung der Tabelle 20

Interf. Nr.	Intensität	Linienabstand $2b$ [mm]	Netzebenenabstand d_{Cu} [Å]	Identifizierung
42	ss	46,6	1,948	SnO_2 ($2 PbO \cdot SnO_2$?)
43	ss	44,0	2,056	PbO ($2 PbO \cdot SnO_2$?)
44	s	34,2	2,620	SnO_2 (SnO ?)
45	st	32,5	2,753	$2 PbO \cdot SnO_2$ (PbO ?)
46	s	30,6	2,920	PbO (SnO_2 ?)
47	st	29,3	3,046	(PbO, Sb_2O_3) $2 PbO \cdot SnO_2$
48	m	27,1	3,289	$2 PbO \cdot SnO_2$
49	s	24,5	3,681	SnO_2

Die Oxyde der Legierungen mit 0,22 bis 2,97% Sn, die bei 625° C in unterschiedlichen Zeiten erhalten wurden, setzen sich nur aus PbO und SnO_2 zusammen (vgl. als Beispiel Tabelle 23).

Trotz sorgfältiger Auswertung ließ sich bei diesen Proben keine Stannatbildung nachweisen.

Für die Raffination ist die temperaturabhängige Verbindungsbildung von großer Wichtigkeit. Deshalb sollte der Beginn des Stannats, der nach [41] mit 800° C angegeben wird, für PbO - SnO_2 -Gemische in Abhängigkeit von der Temperatur überprüft werden. Die Gemische wurden, um die optimale Bildungsmöglichkeit zu erreichen, in einem Preßwerkzeug mit 35 kg/mm² zu Pillen gepreßt und in einen Quarzrezipienten eingebracht. Dieser wurde nach gutem Verschuß mit Stickstoff ausgespült, gefüllt und in den auf Temperatur eingeregelt Ofen eingesetzt.

Zur Verbindungsbildung sollen nach [41] 45 min genügen. Die gepreßten Proben gelangten im vorliegenden Fall zwei Stunden zur Glühung. Die Glühtemperaturen betragen 600, 700, 800, 900 und 1100° C. Nach der Wärmebehandlung ließen sich die Proben in dem Rezipienten durch Stickstoffspülung schnell auf Raumtemperatur abkühlen.

Außerdem wurde die Verbindungsbildung auch an nicht gepreßten Gemischen bei 700° C (2 h) und 800° C (48 h) überprüft.

Die Untersuchung der gesinterten Proben erbrachte folgende Ergebnisse:

- Oxydgemische, entsprechend der Zusammensetzung $2 PbO \cdot SnO_2$ (74,8% PbO + 25,2% SnO_2), zeigten erst bei 800° C sicher die Interferenzen von Dibleistannat. Bei 1100° C ließen sich diese noch nachweisen (Tabelle 24 und Tabelle 25).
- Oberhalb von 700° C konnten bei den Proben, entsprechend der Zusammensetzung $PbO \cdot SnO_2$ (59,6% PbO + 40,4% SnO_2), Interferenzen vom Dibleistannat festgestellt werden. Bei 1100° C treten nur noch wenige Linien der Verbindung auf,

Tabelle 21. Debye-Scherrer-Diagrammauswertung

Film-Nr. 15

Substanz: Sn-Abstrich vom Raffinierofen Hüttenwerk Muldenhütten

Strahlung: Cu Ausbildung der Interferenzen: scharf

Röhrenspannung: 30 kV

Heizstrom: 19 mA

Belichtungszeit: 8,5 h

Interf. Nr.	Intensität	Linienabstand $2b$ [mm]	Netzebenenabstand d_{Cu} [Å]	Identifizierung
1	ss	149,6	0,799	PbO?
2	ss	145,0	0,808	PbO
3	ss	139,7	0,821	PbO
4	m	133,5	0,839	PbO?
5	ss	130,3	0,849	SnO ₂ (Sb ₂ O ₃)
6	ss	126,5	0,863	PbO
7	m	121,2	0,884	SnO ₂
8	m	118,6	0,897	PbO?
9	ss	112,8	0,925	PbO
10	ss	110,6	0,938	PbO?
11	ss	108,2	0,950	SnO ₂
12	m	98,0	1,020	PbO?
13	m	90,8	1,082	SnO ₂ (Sb ₂ O ₃)
14	ss	88,7	1,102	SnO ₂
15	ss	85,6	1,133	PbO
16	ss	84,3	1,148	Sb ₂ O ₃ ?
17	m	82,2	1,171	Sb ₂ O ₃ (PbO)
18	m	78,6	1,216	SnO ₂
19	ss	60,5	1,529	PbO
20	s	58,8	1,569	Sb ₂ O ₃
21	m	57,8	1,594	PbO
22	s	53,2	1,729	SnO ₂
23	ss	51,0	1,790	Sb ₂ O ₃
24	st	49,0	1,858	SnO ₂
25	ss	43,9	2,061	PbO
26	ss	34,1	2,627	SnO ₂ (SnO?)
27	ss	32,5	2,753	2 PbO · SnO ₂ (PbO?)
28	ss	30,7	2,910	SnO ₂ (PbO?)
29	st	29,5	3,026	PbO, Sb ₂ O ₃ (2 PbO · SnO ₂)
30	m	27,0	3,300	2 PbO · SnO ₂ (SnO ₂ ?)

hauptsächlich werden SnO₂-Interferenzen gefunden (vgl. auch Zusammenfassung in Tabelle 26).

- c) Wärmebehandelte Proben aus normalen und unter Verdopplung der Raffinationszeit gewonnenen Abstrichen aus Halsbrücke ergaben erst oberhalb von 800° C mit Sicherheit Stannatbildung.
- d) Beim Glühen der aus dem Schmelzfluß erhaltenen Oxyde, die schon Stannat enthielten, sind keine wesentlichen Strukturveränderungen festgestellt worden.

Tabelle 22. Debye-Scherrer-Diagrammauswertung

Film-Nr. 17

Substanz: Oxyd (erste schwarzgraue entstehende Schicht) einer Pb-Sn-Leg. mit *)0,22 Gew.-% Sn, die 0,5 min bei 625° C oxydiert wurde

Strahlung: Cu Ausbildung der Interferenzen: verschwommen –

Röhrensorgung: 30 kV *) Pb-Linien nicht mit angeführt

Heizstrom: 19 mA

Belichtungszeit: 8,5 h

Interf. Nr.	Intensität	Linienabstand $2b$ [mm]	Netzebenenabstand d_{Cu} [Å]	Identifizierung
1	s	146,0	0,806	SnO ₂
2	s	142,0	0,815	SnO ₂
3	ss	131,0	0,847	SnO ₂
4	ss	122,0	0,881	SnO
5	ss	106,2	0,963	SnO
6	ss	91,5	1,075	SnO
7	ss	90,5	1,084	SnO ₂
8	ss	72,2	1,308	SnO (SnO ₂)
9	ss	70,0	1,343	SnO
10	ss	60,2	1,536	SnO
11	ss	58,0	1,589	SnO
12	ss	34,2	2,620	SnO (SnO ₂)
13	ss	27,6	3,229	SnO (SnO ₂)

Bei nicht gepreßten Proben (vgl. Zusammenfassung in Tabelle 25 und 26) konnte die Verbindungsbildung bei 700° C und zweistündiger Glühdauer nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Bei 800° und einer Glühdauer von 48 h wurde neben der Verbindung $2 PbO \cdot SnO_2$ noch PbO und SnO₂ festgestellt.

Die besonders oberhalb 800° C festgestellten feindispersen Bleiausscheidungen dürften auf die Dissoziation des PbO zurückzuführen sein, die nach *Tafel* [5 S. 15] bei 800° C einsetzen soll.

An den Abschluß der röntgenographischen Studien wurde die Untersuchung der Abstriche gesetzt, die durch Oxydation von Bleischmelzen, wie unter 3.7 beschrieben, erhalten wurden. Bei den Oxyden dieser Gleichgewichtsschmelzen wird mit Sicherheit keine Stannatbildung festgestellt. Aus der Auswertung der 56 aufgenommenen Diagramme ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

1. Für die Abstriche der bei 625° C oxydierten Blei-Zinn-Legierungen kann, unabhängig vom Zinngehalt, keine Stannatbildung nachgewiesen werden. Die Oxyde bestehen aus Gemischen von PbO, SnO₂ und SnO.
2. Die Versuchsergebnisse der gesinterten und nicht gepreßten Gemische lassen im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Wenewzew* und *Sbdanow* [41] vermuten, daß der Beginn der Verbindungsbildung von den Versuchsbedingungen abhängig ist. Eine Erhöhung des SnO₂-Gehaltes in den Oxydgemischen, verbunden mit einer Zunahme

Tabelle 23. Debye-Scherrer-Diagrammauswertung

Film-Nr. 19

Substanz: Oxyd einer Pb-Sn-Leg. mit 0,92 Gew.-% Sn, die 9 min
bei 625° C oxydiert wurde

Strahlung: Cu Ausbildung der Interferenzen: sehr verschwommen

Röhrenspannung: 30 kV

Heizstrom: 19 mA

Belichtungszeit: 8,5 h

Interf. Nr.	Intensität	Linien- abstand $2b$ [mm]	Netzebenen- abstand d_{Cu} [Å]	Identifizierung
1	ss	154,0	0,791	PbO
2	ss	147,5	0,803	SnO ₂
3	ss	140,0	0,820	PbO
4	s	137,7	0,827	PbO
5	st	133,8	0,837	Pb(SnO)
6	s	131,0	0,845	SnO ₂
7	s	127,1	0,861	PbO
8	m	123,0	0,877	PbO
9	ss	119,0	0,894	PbO
10	ss	115,3	0,913	SnO ₂
11	st	112,5	0,927	PbO
12	st	108,2	0,950	SnO ₂
13	ss	105,1	0,971	PbO
14	ss	102,9	0,985	PbO
15	m	97,8	1,022	PbO
16	m	93,8	1,055	PbO
17	ss	88,5	1,104	PbO
18	ss	86,8	1,123	PbO
19	ss	85,3	1,137	PbO
20	ss	82,0	1,174	PbO
21	ss	79,8	1,201	PbO
22	ss	76,0	1,251	PbO
23	m	73,1	1,294	PbO
24	ss	69,4	1,353	PbO
25	ss	65,5	1,424	SnO ₂
26	m	63,3	1,468	PbO
27	s	62,4	1,487	SnO ₂
28	m	60,2	1,536	PbO
29	m	56,3	1,633	PbO
30	m	53,2	1,720	PbO
31	ss	52,2	1,750	SnO ₂
32	ss	51,6	1,771	SnO ₂
33	m	49,1	1,854	PbO
34	m	45,2	2,005	PbO
35	ss	38,2	2,355	SnO ₂
36	ss	36,2	2,480	Pb
37	ss	34,2	2,620	SnO ₂
38	ss	32,8	2,728	PbO
39	s	30,5	2,929	PbO(SnO ₂)
40	st	29,4	3,026	PbO
41	ss	26,8	3,325	SnO ₂

Tabelle 24. Debye-Scherrer-Diagrammauswertung

Substanz: Oxydgemisch entsprechend der Zusammensetzung
 $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ (74,8 Gew.-% PbO + 25,2 Gew.-% SnO_2) gepreßt
 mit 35 kg/mm², gegläht nach Angabe
 Strahlung: Cu Ausbildung der Interferenzen: scharf
 Röhrenspannung: 30 kV
 Heizstrom: 19 mA
 Belichtungszeit: 8,5 h

Interf. Nr.	Intensität	Linienabstand $2b$ [mm]	Netzebenenabstand d_{Cu} [Å]	Identifizierung
Film-Nr.: 25		Glühtemperatur: 600° C		
1	st	108,3	0,950	PbO
2	st	53,0	1,726	Pb
3	s	51,9	1,761	SnO_2
4	s	49,3	1,848	PbO
5	ss	47,8	1,902	PbO
6	ss	46,4	1,956	PbO ($2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$)
7	s	45,0	2,013	PbO
8	s	38,0	2,367	PbO
9	s	34,0	2,635	SnO_2
10	ss	32,7	2,736	PbO
11	st	30,4	2,939	PbO
12	m	29,35	3,041	PbO ($2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$)
13	ss	26,7	3,337	SnO_2
Film-Nr.: 26		Glühtemperatur: 700° C		
1	st	58,8	1,569	SnO_2
2	st	53,1	1,723	PbO
3	st	50,9	1,793	PbO
4	st	49,3	1,848	PbO
5	ss	47,8	1,902	($2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$) PbO
6	ss	46,5	1,952	($2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$) SnO_2
7	(ss)	(45,5)	(1,992)	($2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$) PbO
8	(ss)	(43,9)	(2,061)	($2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$)
9	(ss)	(35,3)	(2,541)	($2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$)
10	st	32,6	2,744	($2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$) PbO
11	ss	29,4	3,036	PbO
12	st	27,3	3,265	PbO
13	s	24,4	3,646	SnO_2
Film-Nr.: 27		Glühtemperatur: 800° C		
1	m	58,7	1,571	SnO_2
2	st	56,0	1,641	PbO
3	st	51,0	1,790	PbO
4	m	49,2	1,851	SnO_2
5	ss	47,7	1,905	PbO ($2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$)
6	ss	46,5	1,952	PbO ($2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$)
7	ss	45,4	1,996	PbO ($2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$)
8	ss	44,0	2,056	$2\text{PbO} \cdot \text{SnO}$
9	ss	41,5	2,174	$2\text{PbO} \cdot \text{SnO}$
10	ss	39,7	2,269	$2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$
11	s	35,2	2,548	$2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$

Fortsetzung der Tabelle 24

Interf. Nr.	Intensität	Linienabstand 2 b [mm]	Netzebenenabstand d_{Cu} [Å]	Identifizierung
12	s·st	32,4	2,762	2 PbO·SnO ₂
13	ss	30,6	2,920	SnO ₂
14	ss	29,2	3,056	2 PbO·SnO ₂ (PbO?)
15	s·st	27,2	3,277	2 PbO·SnO ₂
16	ss	24,4	3,646	SnO ₂
Film-Nr.		28	Glühtemperatur: 900° C	
1	st	130,0	0,850	SnO ₂
2	st	84,0	1,151	SnO ₂
3	m	58,7	1,571	SnO ₂
4	st	53,1	1,723	PbO
5	s	51,0	1,790	PbO
6	s	49,2	1,851	SnO ₂
7	ss	41,5	2,174	2PbO·SnO ₂
8	ss	39,7	2,269	2PbO·SnO ₂
9	ss	35,2	2,548	2PbO·SnO ₂
10	st	32,5	2,753	2PbO·SnO ₂
11	ss	29,2	3,056	2PbO·SnO ₂ (PbO?)
12	st	27,1	3,289	2PbO·SnO ₂
13	ss	24,5	3,631	SnO ₂
Film-Nr.:		29	Glühtemperatur: 1100° C	
1	st	53,3	1,717	PbO
2	st	51,2	1,784	SnO ₂
3	st	49,2	1,851	SnO ₂
4	ss	46,5	1,952	2PbO·SnO ₂
5	ss	45,2	2,005	2PbO·SnO ₂
6	ss	43,9	2,061	2PbO·SnO ₂
7	m	32,4	2,762	2PbO·SnO ₂
8	s	30,6	2,920	SnO ₂
9	s	29,2	3,056	2PbO·SnO ₂
10	st	27,1	3,289	2PbO·SnO ₂
11	ss	24,6	3,616	SnO ₂

des Preßdruckes, führt zu niedrigeren Bildungstemperaturen (700° C). Im allgemeinen aber wird, wie die Versuche an nichtgepreßten Proben ergaben, in Bestätigung der Auffassung nach [41], der Beginn der Verbindungsbildung bei 800° C einsetzen.

- Die Verbindungsbildung verläuft träge und auch bei längerer Glühdauer (48 h) nicht quantitativ, da sich die Reaktion $2 \text{PbO} + \text{SnO}_2 = 2 \text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ in der festen Phase mit wahrscheinlich niedrigen Diffusionsgeschwindigkeiten abspielt.
- In den Betriebsabstrichen von Muldenhütten und Hettstedt wurde Dibleistannat in geringem Umfang nachgewiesen, was auf zu heiße Arbeit hindeutet. Bei den in Halsbrücke genommenen Proben konnte dagegen keine Verbindungsbildung festgestellt werden.

Tabelle 25. Zusammenstellung der röntgenographischen Untersuchungsbefunde zur Temperaturabhängigkeit der Stannatbildung

Untersuchte Proben: 4 Gepreßte und geglühte Oxydgemische, entsprechend der Zusammensetzung $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ (74,8 Gew.-% PbO + 25,2 Gew.-% SnO_2) Glühdauer: konstant (2 h)			
Glühtemperatur °C	Röntgenographischer Befund	Farbe	Bemerkung
600	Auftreten von PbO - und SnO_2 -Linien	weißlich-gelb	
700	Auftreten von PbO - und SnO_2 -Linien ($2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ unsicher)	grauweiß	feindisperse Pb-Ausscheid.
800	Nachweis von PbO , SnO_2 Auftreten der charakteristischen Linien von $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$	grauweiß	feindisperse Pb-Ausscheid.
900	Nachweis von PbO , SnO_2 , Auftreten der charakteristischen Linien von $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$	grauweiß	feindisperse Pb-Ausscheid.
1100	Nachweis von PbO (wenige Linien) und SnO_2 sowie Auftreten der charakteristischen Linien von $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$	graugelb	feindisperse Pb-Ausscheid. z. T. umkrist. Ausschmelzungen
Nicht gepreßte Proben			
2 h bei 700° C	Zahlreiche Interferenzen von PbO und SnO_2 , die Verbindung $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ ist nicht sicher nachweisbar	weißlich-gelb	
48 h bei 800° C	Zahlreiche Interferenzen von $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$, PbO u. SnO_2	weißlich-gelb	

Tabelle 26. Zusammenstellung der röntgenographischen Untersuchungsbefunde zur Temperaturabhängigkeit der Stannatbildung

Untersuchte Proben: 5 Gepreßte und geglühte Oxydgemische, entsprechend der Zusammensetzung $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ (59,6 Gew.-% PbO + 40,4 Gew.-% SnO_2) Glühdauer: konstant (2 h)			
Glühtemperatur °C	Röntgenographischer Befund	Farbe	Bemerkung
600	Nachweis von PbO - und SnO_2 -Linien ($2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ unsicher)	weißlich-gelb	
700	Nachweis von PbO - und SnO_2 -Linien, Auftreten einiger charakteristischer Linien von $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$	grauweiß	feinste Pb -Ausscheidungen
800	Nachweis zahlreicher $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ -Linien, wenige SnO_2 - und PbO -Linien	grauweiß	feinste Pb -Ausscheidungen
900	Nachweis zahlreicher $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ -Linien, wenige SnO_2 - und PbO -Linien	grauweiß	feindisperse Pb -Ausscheid.
1100	Wenige Linien von $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$, zahlreiche SnO_2 - und sehr wenige PbO -Linien	dunkelgelb	größere Pb -Ausscheidungen
Nicht gepreßte Proben			
2 h bei 700° C	Zahlreiche Interferenzen von PbO und SnO_2 , $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ nicht sicher nachweisbar	weißlich-gelb	
48 h bei 800° C	Auftreten der charakteristischen Linien von $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$, wenige Interferenzen von PbO und SnO_2	weißlich-gelb	

4 Gesamtdiskussion der Versuchsergebnisse und Versuch einer Deutung zum Verhalten des Zinns bei der trockenen Bleiraffination

Die Literaturdurchsicht hatte ergeben, daß bei zahlreichen Autoren die auch von Betriebspraktikern vertretene Meinung ausgesprochen wird, daß die Zinnentfernung aus dem Werkblei unter Stannatbildung erfolgen soll. Die vorliegenden Untersuchungen konnten dies nicht bestätigen. Es gibt zwei Möglichkeiten der Bildung des in Frage kommenden Dibleistannates:

- a) Das Stannat kann durch eine Reaktion in der festen Phase entstehen. Die zur Verbindungsbildung notwendige Temperatur beträgt mindestens 800°C . Der Prozeß, und das konnte röntgenographisch bewiesen werden, setzt nicht spontan ein und erfaßt auch nicht die gesamte SnO_2 -Menge. Versuche zeigten, daß die Tendenz zur Verbindungsbildung mit der Glüh Temperatur und dem Preßdruck zunimmt. Ferner dürfte außerdem die Korngröße der Ausgangsstoffe und die Reaktionszeit einen Einfluß ausüben. Der Prozeß, der über Platzwechselreaktionen in den Gittern zu der Verbindungsbildung führt, trägt mehr oder weniger einen zufälligen Charakter. Die freie Existenz von SnO_2 und PbO weist neben Stannat darauf hin, daß wahrscheinlich nur geringe Diffusionsgeschwindigkeiten auftreten, wodurch die Zahl der möglichen Platzwechsel relativ niedriggehalten wird.
- b) Werden Blei-Zinn-Oxydgemische über die eutektische Temperatur des Systems PbO-SnO_2 von 883°C erhitzt, dann kann sich das Dibleistannat aus der flüssigen Phase bilden.

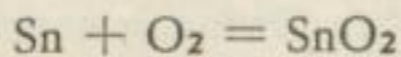
Ein Vergleich der Mikroaufnahmen der Betriebsabstriche mit den Schlibfbildbefunden der Systemuntersuchung zeigt das Auftreten von Dibleistannat im Muldenhüttener und Hettstedter Abstrich. Der Zinnabstrich aus Halsbrücke ist frei von Stannat. Die Auswertung der *Debye-Scherrer*-Diagramme der genannten Substanzen konnte dieses bestätigen.

Diese Tatsache zeigt, daß die Bleiraffination nicht mit Stannatbildung verbunden sein muß. Offensichtlich, und das konnte durch die bei 625°C durchgeführten Raffinations- und Oxydationsversuche bestätigt werden, ist die Stannatbildung ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit und die Kinetik der Raffination. Vielmehr ist sie als ein gesonderter Prozeß anzusehen, der bei unsachgemäßer Temperaturführung der Raffination einsetzt. Bei den als normal anzusehenden Betriebstemperaturen von 600° bis 650°C tritt keine Stannatbildung auf. Werden dagegen, und das erfolgt mangels genauer Temperaturkontrolle offensichtlich in Muldenhütten und in Hettstedt, 800°C überschritten, dann setzt Dibleistannatbildung ein.

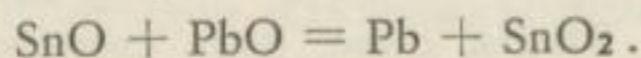
Unabhängig vom Sn-Gehalt der Schmelzen kann der prinzipielle Vorgang der Oxydation durch folgende Reaktionen beschrieben werden:

1. $2 \text{ Sn} + \text{ O}_2 = 2 \text{ SnO}$
2. $2 \text{ SnO} + \text{ O}_2 = 2 \text{ SnO}_2$
3. $2 \text{ Pb} + \text{ O}_2 = 2 \text{ PbO}$
4. $\text{ SnO} + \text{ PbO} = 2 \text{ Pb} + \text{ SnO}_2$

Obwohl der ΔG° -Wert der Umsetzung



bei 625° etwa -93 und für die unter 1. angegebene Reaktion nur ungefähr -87 kcal/Mol O_2 beträgt (vgl. Bild 1), wird doch zuerst das Monoxyd gebildet, da bei der Oxydation nach der Stufenregel zunächst das Kation mit der niedrigsten Wertigkeit entsteht. Die Versuche bestätigen dieses. Die Tatsache, daß die Oxydation des Zinns über das SnO geht, führt nach längerer Versuchsdauer, wobei größere PbO -Mengen gebildet werden, zu der Umsetzung



Dadurch ist auch die Bildung der häufig in den Oxyden auftretenden feinen Bleitropfchen zu erklären.

Offensichtlich wird die Oxydationsgeschwindigkeit durch die Menge des gebildeten Zinnmonoxydes bestimmt, wobei diese relativ gering ist und SnO deshalb röntgenographisch nur zu Beginn der Oxydschichtbildung nachgewiesen werden kann.

Unter „Zinnmonoxydmenge“ ist dabei ein zeitlicher Mittelwert zu verstehen, weil einmal eine ständige Neubildung im Sinne der Reaktion nach 1. und gleichzeitig auch eine Aufoxydation zum Dioxyd nach 2. erfolgt. Nur so kann man sich die Existenz des Monoxydes überhaupt erklären, da dieses nach *Spandau* und *Kohlmeyer* [47 S. 374] oberhalb von 400° C an nicht beständig sein soll.

Soll sich bei gegebener Sn-Konzentration im Blei ein Gleichgewicht der Oxydation einstellen, dann müssen sich entsprechend den Reaktionen nach 1 bis 4 aber auch diese Prozesse im Gleichgewicht befinden.

Dies ist experimentell schwierig zu erfassen, da ein Ausgleich der einzelnen Phasen nur durch Diffusion möglich ist und dafür unendlich lange Zeiten notwendig sind. Aus diesem Grund wird verständlich, daß die unter 3.7 beschriebenen Versuche nicht zur Gleichgewichtseinstellung führten. Es ist deshalb zweckmäßiger, bei diesen Ver-

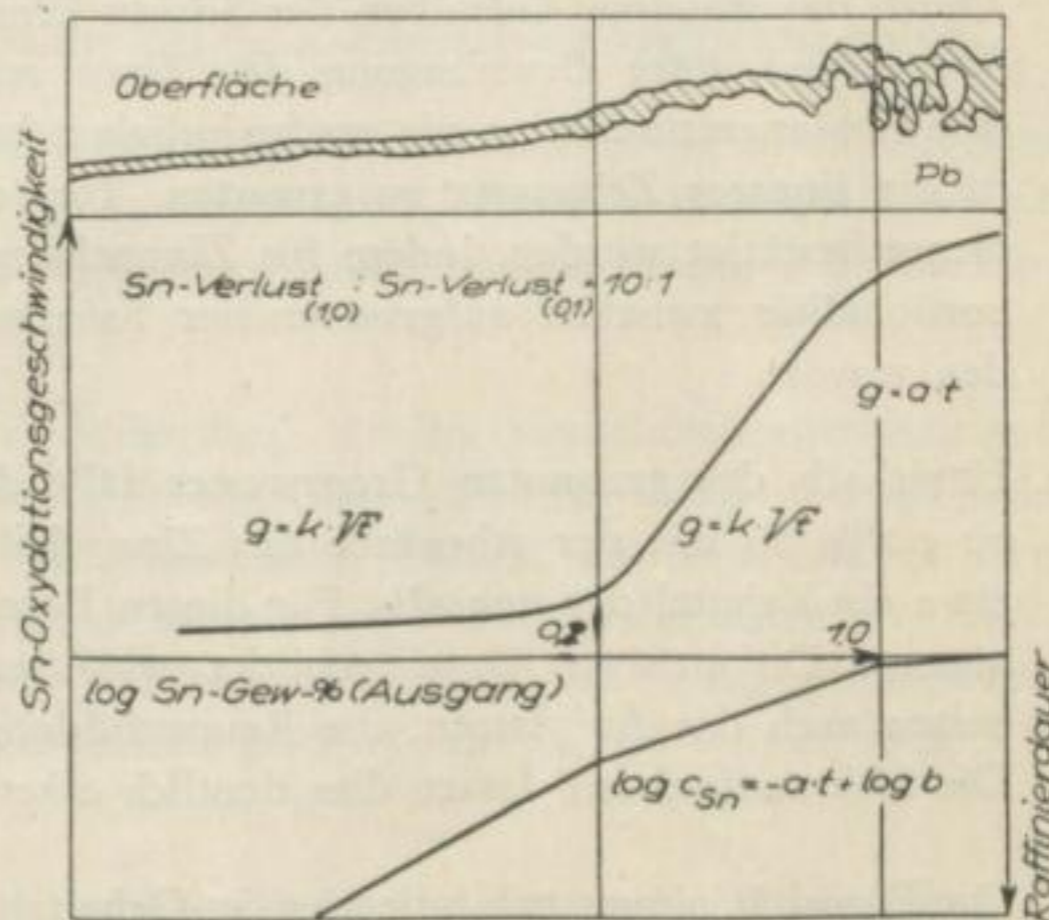


Bild 27. Schematische Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

suchen nicht von Gleichgewichten, sondern von Abhängigkeiten der SnO- und SnO₂-Gehalte von den Sn-Konzentrationen der Schmelzen zu sprechen.

Die Versuche zeigten, daß drei Bereiche unterschiedlicher Oxydation in Abhängigkeit vom Sn-Gehalt existieren (vgl. schematische Zusammenfassung in Bild 27):

1. Oberhalb von 0,9 bis 1% Sn steigt die Oxydationsgeschwindigkeit mit der Konzentration an. Da die Geschwindigkeit ungefähr proportional der Sn-Konzentration ist, darf dieser Prozeß als Reaktion erster Ordnung angesprochen werden.

Die Mikroaufnahmen zeigten, daß die Oxydschicht unter Raupenbildung in die Schmelze hineinwächst. Dieser Vorgang soll an Hand der Volumenquotienten (Def. s. S. 17) gedeutet werden.

Die Ausbildung der SnO-Schicht, für die der errechnete Wert $Q = 1,37$ beträgt, geschieht in der Weise, daß sich die Schmelzoberfläche zunächst gleichmäßig mit einer dünnen Schicht überzieht. Wächst diese, dann entstehen Schubspannungen in der Oberflächenebene, die Schicht wird zusammengeschoben und dabei raupenartig aufgefaltet. Die wachsende und zunächst noch dichte Oxydschicht übt nun auf die darunter befindliche Schmelze einen Druck aus. Dadurch platzt die Schicht an vielen Stellen auf und in die Risse wird die Schmelze hineingepreßt, die dann sofort oxydiert.

Die Mitoxydation von Pb unterstützt diesen Vorgang, da nach [48 S. 11] $Q = 1,26$ für PbO beträgt.

Durch den Gesamtvorgang wird die Reaktionsoberfläche vergrößert und damit die Oxydation sehr stark beschleunigt.

Durch das ständige Aufreißen der Schicht kann der Sauerstoff ungehindert mit dem Schmelzbad unter Bevorzugung des Zinns reagieren. Wird die Oxydation durch eine Phasengrenzreaktion als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang gesteuert, dann ist ein lineares Zeitgesetz zu erwarten. Tatsächlich konnte dies durch die Experimente bestätigt werden, indem für Zinngehalte oberhalb von 0,9 bis 1% eine Proportionalität zwischen aufgenommener Sauerstoffmenge und Oxydationszeit gefunden wurde.

2. Unterhalb des genannten Grenzwertes fällt die Oxydationsgeschwindigkeit bis zu 0,1–0,2% Sn mit der Abnahme des Zinngehaltes stärker ab und erreicht nur noch etwa ein Zehntel der von 1%. Für diesen Bereich gilt der gleiche Oxydationsmechanismus. Da weniger Oxyd gebildet wird, verringert sich mit fallenden Sn-Gehalten auch das Aufplatzen, die Raupenbildung und somit die Reaktionsoberfläche. Die Mikroaufnahmen lassen dies deutlich erkennen (vgl. Bild 18a–i).

Die Porosität nimmt mit fallenden Sn-Gehalten ab, und die Oxydation verläuft nach einem parabolischen Zeitgesetz. Die Diffusionskonstanten (vgl. Bild 16) nehmen mit kleiner werdenden Zinnwerten ab.

Die Versuchsergebnisse zur Ermittlung der Abhängigkeit der Abstrichzusammensetzung von Sn-Gehalt der Schmelzen ließen erkennen, daß sich oberhalb von 0,1 ein mittlerer SnO-Wert von 0,3% einstellt.

Da die Oxydationsgeschwindigkeit mit der Sn-Konzentration steigt, muß mit zunehmendem Zinngehalt die pro Zeit- und Flächeneinheit gebildet und im gleichen Maß zu SnO₂ umgesetzte SnO-Menge größer werden.

3. Unterhalb von 0,1 bis 0,2% Sn sinkt die Oxydationsgeschwindigkeit nur wenig und nimmt fast einen konstanten Wert an. Unabhängig von den Oxydations- und Abstrichzeiten betragen die SnO-Gehalte hier im Mittel 0,03%.

Die geringen Oxydationsgeschwindigkeiten drücken sich in dem parabolischen Zeitgesetz mit Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von 1 aus. Die dünnen Oxydschichten, besonders aber die feinen SnO-Filme, die auf der Unterseite der abgehobenen Abstriche nur als graue Schleier wahrnehmbar sind, lassen durch Verkürzung der Diffusionswege die schnellere Einstellung gleichgewichtsnaher Zustände vermuten.

Bei der Raffination erfolgt eine Überlagerung der Vorgänge. Die einzelnen Abstrichschichten, die sich in Abhängigkeit vom jeweiligen Sn-Gehalt gebildet haben, ordnen sich in der Reihenfolge ihres Entstehens nacheinander zum Gesamtabstrich an. Dabei wird die Oxydationsgeschwindigkeit mit fallenden Sn-Konzentrationen in noch stärkerem Maße verringert.

Die Sn-Entfernung folgt dann dem Raffinationsgesetz:

$$\log c_{\text{Sn}} = -a \cdot t + \log b$$

Dieses allgemeine Gesetz entsteht als Ausdruck der Überlagerung und besagt für Pb-Sn-Schmelzen, daß innerhalb eines Konzentrationsbereiches der Logarithmus der Zinnkonzentration linear mit der Zeit abnimmt. Die Raffinierkurve besteht deshalb aus drei Ästen, die für die obengenannten Bereiche der Sn-Konzentration Gültigkeit haben.

Im Folgenden soll der Einfluß der Begleitelemente Sb, As und Cu auf die Entfernung des Zinns diskutiert werden. Dabei ist es zweckmäßig, davon auszugehen, daß sich das chemische Potential eines Bestandteiles einer Lösung bei zunehmender Verdünnung verringert.

Für die selektive Oxydation des Zinns heißt dies, daß bei Konzentrationserniedrigung im Verlauf des Prozesses eine Herabsetzung des chemischen Potentials und als Folge davon eine Affinitätsverminderung zum Sauerstoff eintritt. Deshalb können dann außer dem Blei auch noch andere Verunreinigungen mit höheren Affinitäten zum Sauerstoff bevorzugt herausoxydieren. Diese Überlegung erklärt die Untersuchungsergebnisse, wonach die Abstriche bei Sn-Gehalten etwa < 0,1–0,2, im Mittel 95% PbO enthielten.

Ferner konnte unter den gewählten Versuchsbedingungen durch die Herabsetzung der Affinität des Zinns die Raffination bei 600° bis 650° C nur bis zu einem Grenzwert von 0,004% betrieben werden.

Für die Reinheit der Abstriche spielt die Analyse des vorlaufenden Werkbleis eine ausschlaggebende Rolle.

Die Versuchsergebnisse der Schmelze mit 0,56% As und 0,18% Cu lassen erkennen, daß bei der Raffination bis auf einen den praktischen Verhältnissen nahekommenden Sn-Wert von 0,15% noch keine Mitoxydation dieser Komponenten erfolgt. Es ist deshalb anzunehmen, daß Kupfer und Arsen bei und unterhalb dieser Konzentration keinen Einfluß auf die Zinnentfernung ausüben.

Die Ergebnisse unserer Versuche deuten darauf hin, daß bei Antimongehalten in der Größenordnung $<$ etwa 1–2% die Zinnentfernung nicht gestört wird, obwohl eine geringe Mitoxydation des Antimons bereits zu Beginn der Raffination einsetzt.

Die Hauptmenge von Antimon wird erst dann oxydiert, und dies bestätigen die Ergebnisse von *Barteld* und *Hofmann* [32], wenn das Zinn auf Werte unterhalb 0,1% abgesunken ist. Wesentlich anders ist die Wirkung hoher Sb-Gehalte. Der untersuchte Einfluß von 4,55% führte zu einer Beschleunigung der Sn-Entfernung unter gleichzeitig stärkerer Mitoxydation des Antimons. Als Grund dafür kann das beobachtete Aufreißen der Oxydschicht angesehen werden. Dabei ist es wichtig, festzustellen, daß prinzipiell bei den im Kessel durchgeführten Versuchen, die mit der Atmosphäre in Berührung stehende Abstrichschicht wesentlich kälter als die Schmelze war. Deshalb bildete sich bei der Mitoxydation ein zunächst flüssiger Sb-Abstrich, der bei der Berührung mit der oberen kälteren Abstrichschicht erstarrte, wobei diese in Stückchen zerfiel. Die bei den Kurzzeitversuchen gefundene Hemmung der Zinnentfernung durch Antimon wird folgendermaßen gedeutet: Die Schmelztiigel befanden sich in der mittleren Heizzone des Ofens. Somit haben Schmelze und gebildeter Abstrich die gleiche Temperatur von 625° C. Entsprechend dem Zustandsschaubild $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$ von *Barthel* [12], ist bei dieser Temperatur mit dem Auftreten flüssiger Phasen zu rechnen. Die beobachteten glasigen Schichten auf den erstarrten Schmelzen bestätigen dies. Die flüssigen Abstriche verhindern aber den weiteren Sauerstoffzutritt und hemmen somit die Oxydation.

Ähnlich dürfte es beim Flammofen sein, bei dem durch die Badbeheizung über die Oberfläche und Wärmestrahlung etwa die gleichen Verhältnisse gegeben sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Chemismus der Zinnentfernung durch Gehalte $<$ 2% Sb, 0,6% As und 0,2% Cu im vorlaufenden Werkblei nicht verändert wird. Jedoch ist im Raffinierbetrieb bei Sb-Gehalten $>$ 2% mit einer Verringerung der Sn-Oxydationsgeschwindigkeit wegen der Bildung flüssig-breiartiger Abstriche zu rechnen. Es wäre zweckmäßig, zu diesem Problem Untersuchungen direkt am Flammofen durchzuführen, um einen genauen Einblick in die Verhältnisse zu erhalten.

5 Folgerungen für die betriebliche Praxis der Raffination

Die Versuchsergebnisse gestatten eine Reihe von Folgerungen aufzustellen, deren Beachtung zu einer Steigerung der Wirtschaftlichkeit des Prozesses führen können.

1. Es wurde festgestellt, daß der Ausgangszinngehalt im vorlaufenden Werkblei der zeitbestimmende Faktor für die Zinnentfernung ist. Daraus ergibt sich die Forderung, da das Zinn über Altblei (Lagermetalle, Lote usw.) oder durch Sn-haltiges Erz in den Prozeß gebracht wird, entweder diese Materialien auszusortieren und getrennt aufzuarbeiten oder mit dem Sn-haltigen Erz zusammen in eine einzige Bleihütte zu geben und die anderen Hütten auf Sn-freier Basis arbeiten zu lassen. Außerdem ist die allgemeine Auffassung zu berücksichtigen, daß sich bei hohen Zinngehalten das teure Harrisverfahren lohnt.
2. Die in den Raffinieröfen herrschenden Badtemperaturen müssen genau gemessen werden. Für die Sn-Entfernung dürfen 600° bis 650° C keinesfalls überschritten werden, da bei höheren Temperaturen im Bereich von 800° C die Stannatbildung einsetzt. Der Nachteil der Stannatbildung besteht darin, daß PbO , wenn es im $2 \text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ gebunden wird, nicht mehr nach $\text{SnO} + \text{PbO} = \text{Pb} + \text{SnO}_2$ reagieren kann. Außerdem, wenn das auch nicht ausschlaggebend ist, dürfte bei der Abstrichaufarbeitung zur Reduktion des Zinns und Bleis aus der Verbindung ein höhere Energie aufzuwenden sein, da für deren Dissoziation zusätzliche Energie benötigt wird.
3. Der Zusammensetzung der Ofenatmosphäre ist eine große Bedeutung beizumessen. Die mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen gefahrenen Versuche ergaben, daß die günstigsten Bedingungen beim Aufblasen von Luft erhalten wurden. Sauerstoffmangel führte zu sehr geringen Oxydationsgeschwindigkeiten und ist beim Raffinierbetrieb unbedingt zu vermeiden.

Man muß aber darauf achten, daß die Öfen mit optimalem Luftüberschuß gefahren werden. Andernfalls, so würde von Müller [49] bei einer Ofenuntersuchung festgestellt, entstehen bei zu großem Luftüberschuß Wärmeverluste in Form der Erhöhung der Abgasverluste.

Die Anwendung an Sauerstoff angereicherten Windes erscheint in Bestätigung der Vermutungen, die von Lange [50] ausgesprochen wurden, nicht sinnvoll. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Wirkung des Überangebotes an Sauerstoff oberhalb von 0,2% Sn einsetzt und die Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit, die wiederum erst oberhalb 1% Sn Bedeutung erlangt, bei längerer Oxydation durch stärkere Mitoxydation von Blei erkauft wird.

Diese Untersuchungen sowie die Ergebnisse von *Eisert* [19] führen zu dem Schluß, daß die Anwendung des an Sauerstoff angereicherten Windes bei der trockenen Bleiraffination wegen der stärkeren Bleiverzettelung nicht zweckmäßig ist.

4. Um Zeit und Energie einzusparen, ist es günstig, den Zinnabstrich dann abzuziehen, wenn der Sn-Gehalt im Bad kleiner als 0,2 bis 0,1% geworden ist, weil die weitere Entzinnung träge verläuft und viel Zeit in Anspruch nimmt.

6 Zusammenfassung

Die Arbeit versucht über experimentelle Studien einen Beitrag zum Verhalten des Zinns bei der trockenen Bleiraffination zu geben. Dabei konnten folgende Ergebnisse erhalten werden:

1. Der quasibinäre Schnitt im System Blei-Zinn-Sauerstoff PbO-SnO_2 wurde neu aufgestellt. Die Verbindung $2 \text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ bildet mit PbO bei 883°C ein Eutektikum und schmilzt bei 1036°C inkongruent.
2. Die Verbindungsbildung in der festen Phase wurde im genannten System röntgenographisch studiert und setzt bei 800°C nur teilweise ein.
3. Die Zinnentfernung muß nicht mit Stannatbildung verbunden sein. Die Stannatbildung ist ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit und Kinetik der Raffination. Vielmehr ist die Verbindungsbildung als ein gesonderter Prozeß anzusehen, der nach Möglichkeit betrieblich zu vermeiden ist.
4. Die Oxydationsgeschwindigkeit des Zinns weist kein Maximum, sondern drei unterschiedliche Bereiche in Abhängigkeit vom Sn-Gehalt auf. Oberhalb etwa 1% Sn werden Höchstwerte derselben erreicht. Daran schließt sich ein Steilabfall bis ungefähr 0,1 bis 0,2% an. Unterhalb dieses Wertes sinkt die Oxydationsgeschwindigkeit nur noch wenig und nimmt einen fast konstanten, sehr niedrigen Wert an.
5. Die für die Oxydation der Blei-Zinn-Legierungen geltenden Zeitgesetze konnten experimentell ermittelt werden. Danach folgt die Sauerstoffaufnahme und die Oxydationsgeschwindigkeit für Legierungen mit Gehalten $> 1\%$ einem linearen und für $< 1\%$ einem parabolischen Zeitgesetz. Die Diffusionskonstante der Wurzel-Zeit-Gesetze nimmt für den Bereich $< 1,0 > 0,1$ bis 0,2% mit dem Zinngehalt linear ab. Unterhalb der letztgenannten Konzentration betragen die Werte des Diffusionskoeffizienten ungefähr 1.
6. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist von der pro Zeit- und Flächeninhalt sich bildenden und zu SnO_2 umsetzenden SnO -Menge abhängig, die ihrerseits mit steigendem Sn-Gehalt der Schmelze zunimmt. Niedrige Oxydationsgeschwindigkeiten werden durch Erreichen gleichgewichtsnaher Zustände bedingt.
7. Die Reaktionen der Zinnentfernung für Gehalte $< 4\%$ werden an Hand der Versuchsergebnisse beschrieben.
8. Bei der Raffination folgt die Entzinnung einem Gesetz, wonach der Logarithmus der Zinnkonzentration innerhalb der drei Oxydationsbereiche linear mit der Zeit abfällt.

9. Die Zinnentfernung wird durch Gehalte $< 2\%$ Sb, $0,6\%$ As und $0,2\%$ Cu nicht beeinflusst. Im Raffinierbetrieb ist bei Sb-Gehalten $> 2\%$ wegen der Bildung flüssigbreiartiger Abstriche mit einer Verringerung der Oxydationsgeschwindigkeit des Zinns zu rechnen.
10. Die Versuchsergebnisse lassen die Anwendung an Sauerstoff angereicherter Luft für die Sn-Entfernung aus Werkblei unzuweckmäßig erscheinen.

Die beschriebenen Untersuchungen wurden in den Jahren 1957 bis Anfang 1959 im Rahmen eines Forschungsauftrages am Metallhütten-Institut der Bergakademie Freiberg/Sa. während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent durchgeführt.

Herrn Prof. Dipl.-Ing. *A. Lange* möchte ich für sein freundliches Entgegenkommen bei der Durchführung der Arbeit und für fördernde Unterstützung sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. *F. Erdmann-Jesnitzer*, für die zahlreichen Ratschläge, Anregungen und sein Interesse an dem Gesamtproblem herzlichst danken. In gleicher Weise sei auch Herrn Dr.-Ing. *J. Barthel* für viele anregende Diskussionen gedankt.

Literatur

- [1] *Löbel, J.*: Zinnentfernung aus Werkblei durch selektive Oxydation. Unveröff. Diplomarbeit am Institut für Metallhüttenkunde an der Bergakademie Freiberg/Sa. 1957.
- [2] *Röntgen, P., Hilgers, W., u. Gottschol, H. J.*: Beitrag zur Frage der Oxydationsgeschwindigkeit des Antimons bei der Raffination von Werkblei. *Erzmetall VI* (1953) S. 220 ff.
- [3] Osborn: Trans. AIME (1950) 121, S. 60 ref. bei J. Blanderer [6].
- [4] *Frank*: Literaturarbeit, TH Aachen 1950, ref. bei J. Blanderer [6].
- [5] *Tafel, V.*: Lehrbuch der Metallhüttenkunde 2. Aufl. Bd. II, Kap. VII, S. 143 ff. S. Hirzel, Verlagsbuchhandlung, Leipzig 1953.
- [6] *Blanderer, J.*: Gedanken über die Theorie der Bleiraffination. *Metall II* (1957) H. 8, S. 662 ff.
- [7] *Loskutow, F. M.*: Metallurgija swinza i zinka. (russ.) Kap. VI, S. 167 ff. Metallurgisdat, Moskwa 1956.
- [8] *Kleinert, R.*: Raffination von Werkblei im Raffinierofen. *Erzmetall II* (1949) S. 233 ff. u. S. 274 ff.
- [9] *Muratsch, N. N.*: Handbuch des Metallhüttenmannes Bd. I, Kap.: Die Metallurgie des Bleis, S. 484 ff. VEB Verlag Technik Berlin 1956.
- [10] *Kleinert, R.*: Das Bleihüttenwesen in den Jahren 1949–1951. Ges. Deutscher Metallhütten- und Bergleute „Hüttenausschuß für Blei“ 1952.
- [11] *Kleinert, R.*: Die Bleihütte Port Porie, Australien. *Erzmetall VI* (1953), S. 381 ff u. S. 435 ff.
- [12] *Bartbel, J.*: Das Oxydationsmaximum des Antimons bei der trockenen Bleiraffination. *Freib. Forsch.-H. B 29 Akademie-Verlag, Berlin 1958.*
- [13] *Schmidt, E.*: Untersuchungen über die Oxydationsgeschwindigkeit und die Chlorierung von Blei mit Zinn und Antimon im Hinblick auf den Raffinationsprozeß des Werkbleis. Dr.-Ing.-Dissertation 1956, Bergakademie Freiberg/Sa., S. 12.
- [14] *Lange, A.*: Entwicklungs- und Verbesserungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der Bleimetallurgie. Vortrag KdT, Freiberg/Sa. 21. 1. 1953. Vergl. auch: Aufbau und Arbeitsweise einer modernen Bleihütte und einige Folgerungen hieraus für unsere Wirtschaft. *Metallurgie und Gießertechnik 3* (1953) H. 9, S. 361 ff.
- [15] *Williams, G. K.*: Kontinuierliche Bleiraffination. *Austr.P. 10315/1932 v. 25. 11. 32 ausg. 21. 12. 1933.* Ref. bei W. Eisert [19].
- [16] *Feiser, J., Börger, H., u. Krabn, G.*: Bleiraffination nach dem kontinuierlichen Verfahren auf der Bleikupferhütte Oker. *Erzmetall VII* (1954) S. 1.
- [17] *Doerschel, K.*: Über die Verhüttung von blei-, antimon- und zinnhaltigen Altmaterialien und Zwischenprodukten im Drehflammofen. Vortrag anlässlich der Tagung „Hüttenausschuß für Blei“ der GDMB 17. 10. 1949 Düsseldorf-Oberkassel. Ref. bei R. Kleinert [10 S. 113].
- [18] *Feiser, J.*: Bleiraffination im Kurztrommelofen. Vortrag anlässlich der Tagung „Hüttenausschuß für Blei“ der GDMB, 2. 4. 1951 Stuttgart. Ref. bei R. Kleinert [10 S. 113].
- [19] *Eisert, W.*: Trockene Bleiraffination mit an Sauerstoff angereicherter Oxydationsluft. Unveröff. Untersuchung am Institut für Metallhüttenkunde an der Bergakademie Freiberg/Sa. 1957.
- [20] *Tschishikow, D. M.*: *Zwetye Metally* 1934, H. 7 (russ.) Ref. bei D. M. Tschishikow [21].
- [21] *Tschishikow, D. M.*: *Metallurgija tjaschjolych zwetnych metallow.* (russ.) Moskwa-Leningrad, 1948, S. 252, ref. bei W. Eisert [19].
- [22] *Kluschin, D. N., Reznik I. D., u. Botschkarew, L. M.*: Perspektivy primeneniija kisloroda w zwetnoy metallurgii. (russ.) *Zwetye Metally 29* (1956) H. 4, S. 12 ff.

- [23] *Olchow, N. P.*: Metallurgija swinza i zinka w SSSR. (russ.) *Zwetye Metally* **30** (1957) H. 10, S. 38.
- [24] *Heuser, G.*: Erzaufbereitung, Verhüttung und Verarbeitung von Blei. *Metall* **9** (1955) H. 15/16, S. 678
- [25] *Ermisch, H.*: Erfahrungen bei der Entfernung von Zinn und Antimon aus Blei im Kessel durch selektische Oxydationen. Vortrag auf der 13. Tagung des „Hüttenausschusses für Blei“ 24./25. 5. 1957 Bad Homburg *Erzmetall* **X** (1957) H. 12, S. 622.
- [26] *Burkhardt, A.*: Blei und seine Legierungen. *Metallwirtschaft* **14** (1935) H. 27, S. 530.
- [27] *Grubl, M.*: Über die Oxydation ruhender Bleischmelzen. *Z. Metallkde.* **40** (1949) S. 225 ff.
- [28] *Pelzel, E.*, u. *Schneider, H.*: Die Verkrätzung von flüssigem Blei. *Metall* **12** (1958) H. 2 S. 122 ff.
- [29] *Hofmann, W.*, u. *Mablich, K. H.*: Die Verkrätzung von Bleischmelzen an ruhender Luft. *Werkstoff und Korrosion* (1951) H. 2, S. 55 ff.
- [30] *Williams, G. K.*: Continuous Lead Refining at Port Pirie, South Austr. *Transactions AIME* **121** (1936) S. 226 ff. Ref. bei P. Röntgen und Mitarbeiter [2].
- [31] *Green, F. A.*: The Refining of Lead and Associated Metals of Port Pirie, South Austr. in: *The Refining of Nons-Ferrous Metals Ind. Met.* London 1950, S. 281 ff. Ref. bei P. Röntgen und Mitarbeiter [2].
- [32] *Barteld, K.*, u. *Hofmann, W.*: Sauerstoffbestimmung in Blei-Erzmetall **V** (1952) S. 102 ff.
- [33] *Schiffner, C.*: Aus H. Leroux: Untersuchung über die Entfernung des Antimons aus dem Werkblei auf trockenem Wege. *Metall und Erz* **XXI** (1924) S. 421 ff.
- [34] *Erdmann-Jesnitzer, F.*, *Hadamovsky, H.*, und *Görner, R.*: Beitrag zur Anreicherung verkrätzungsverhindernder Elemente an Oberflächen von Metallschmelzen. *Z. Metallkde.* **49** (1958) H. 3, S. 133 ff.
- [35] *Feiser, J.*, Über die Flüchtigkeit der Oxyde von Blei, Cadmium, Zink und Zinn. *Metall und Erz* **XXVI** (1929) H. 11, S. 269 ff.
- [36] *Fischer, G.*: Untersuchungen zum System $PbO-SnO_2$. Unveröff. Studienarbeit a. Institut für Metallhüttenkunde an der Bergakademie Freiberg/Sa. 1958.
- [37] *Bazant, W.*: Dampfdruckmessungen an $PbO-SnO_2$ -Gemischen. Unveröff. Studienarbeit am Institut für Metallhüttenkunde an der Bergakademie Freiberg/Sa. 1958.
- [38] *Smolensky, G. A.*: Polarisazija i dielektritscheskije poteri zirkonatow, stanatow i nekotorych titanatow dwuchwalentych metallov. (russ.) *Journ. techn. Phys.* **XXII** (1952) S. 3 ff.
- [39] *Guljanizkaja, S. F.*, u. *Urasow, G. G.*: Formy sojedinenij primjesjey polutschajuschichsja pri kislorodnom rafinirowanij swinza (russ.). *Metallurgija zwetnych metallov* S. 97 ff. *Sb. nauchn. trud.* Nr. 24, Metallurgisdat Moskwa 1954.
- [40] *Urasow, G. G.*, *Speranskaja, E. I.*, u. *Guljanizkaja, S. F.*: Tesisi dokladow i wystuplenij na III. wsesojusnom sowerschtschaniy po physiko-chim. analysun. (russ.) *Isd.-wo. AN. SSR.*, Moskwa 1955. Ref. bei J. N. Wenewzew [41] S. 1325.
- [41] *Wenewzew, J. N.*, u. *Sbdanow, G. S.*: K woprosu o metastannate swinza $PbSnO_3$ (russ.) *Journ. phys.-chim.* **XXX** (1956) S. 1324 ff.
- [42] *Henning, H.*, u. *Koblmeier, E. J.*: Untersuchungen über das gegenseitige Verhalten von Blei-Antimon-Oxyden im schmelzflüssigen Zustande. *Erzmetall* **X** (1957) H. 1, S. 8 ff. H. 2, S. 64.
- [43] *Maier, C. A.*, und *Hincke, H. B.*: The System $PbO-Sb_2O_3$ and its Relation to Lead Softening. *Transactions AIME* **102** (1932) S. 97 ff. Ref. bei J. Barthel [12].
- [44] *Fischer-Bartelk, C.*: Polarographische Zinnbestimmung an Bleilegierungen. Unveröff. Untersuchungen am Instiut für Metallhüttenkunde an der Bergakademie Freiberg/Sa.
- [45] *Dettmar, H. K.*, und *Kircher, H.*: Tabellen zur Auswertung der Röntgendiagramme von Pulvern. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1956.
- [46] *Michejew, W. I.*: Rentgenometritscheskij opredelitjel mineralow (russ.). *Gos. nauchn.-tech. isdat. lit. po geologii i ochranje nedr.* Moskwa 1957.

- [47] *Spandau, H., und Koblmeier, E. J.*: Das System Zinn-Sauerstoff. *Z. Metallkde.* **40** (1949) S. 374 ff.
- [48] *Kubaschewski, O., und Hopkins, B. E.*: *Oxydation of Metals and Alloys* S. 11. Butterworths Scientific Publications London 1953.
- [49] *Müller, L.*: Wärmetechnische Untersuchung des Bleiraffinierofens im VEB Hüttenwerk Muldenhütten. Unveröff. Untersuchung am Institut für Metallhüttenkunde an der Bergakademie Freiberg/Sa. 1953.
- [50] *Lange, A.*: Die Anwendung sauerstoffangereicherter Windes in der Nichteisenmetallurgie. *Neue Hütte* **1** (1956) H. 9, S. 545 ff.

6*

Deutsches
Brennstoffinstitut
Freiberg/Sa.

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

Reihe B Metallurgie

Eisenhüttenwesen, Metallhüttenwesen, Gießereiwesen,
Metallformung, Metallkunde

B 28 Metallhüttenwesen

Vorträge des IX. Berg- und Hüttenmännischen Tages, 13. bis 15. Juni 1957 in Freiberg

Format 17 × 24 cm — 50 Seiten — 24 Bilder — 2 Tabellen — DM 6,—

Erschienen Mai 1958

SELIGER: Weiterentwicklung magnesiumhaltiger Bleilagermetalle — KNESCHKE/JÄCKEL: Zur Auswertung von Probenahmen — ERDMANN-JESNITZER/HADAMOVSKY: Beitrag zur Wirkung der Spurenelemente in leichtoxydierbaren Metallschmelzen und zur Kinetik ihrer Anreicherung an Schmelzoberflächen (Auszug) — BARTHEL: Das Oxydationsmaximum des Antimons bei der trockenen Bleiraffination (Auszug) — HEIN: Beiträge zur Kadmiumzementation aus technischen Zinklaugen (Auszug) — JAKOBY: Die Bedeutung der Aufbereitung von Dolomit bei der silikothermischen Magnesiumgewinnung.

B 29 Metallhüttenwesen

JOACHIM BARTHEL: Das Oxydationsmaximum des Antimons bei der trockenen Bleiraffination

GERHARD FISCHER: Die heterogenen Gleichgewichte im System Zink-Schwefel-Sauerstoff und deren Bedeutung für das Schwebeschmelzen nach A. LANGE und J. BARTHEL

KLAUS HEIN: Beiträge zur Kadmiumzementation aus technischen Zinksulfatlösungen

Format 17 × 24 cm — 214 Seiten — 123 Bilder — 43 Tabellen — DM 17,—

Erschienen Oktober 1958

B 34 Metallhüttenwesen

Vorträge des X. Berg- und Hüttenmännischen Tages, 28.—31. Mai 1958 in Freiberg

Format 16,7 × 24 cm — 132 Seiten — 55 Bilder — 33 Tabellen — DM 11,—

Erschienen Mai 1959

KADLEC: Über die hydrometallurgische Verarbeitung von Fahlerz-Konzentraten — MASSION/PEUCKER: Sinterröstung von Bleierzen nach dem Drucksinterverfahren — HORVATH: Die Ermittlung der energetisch und wirtschaftlich günstigsten Stromdichte in der Zinkelektrolyse — SELIGER: Die thermische Herstellung von Erdalkalimetallen, insbesondere von Magnesium — LÖSCHAU: Gewinnung von Selen aus Anodenschlamm — FISCHER: Die heterogenen Gleichgewichte im System Zink-Schwefel-Sauerstoff und deren Bedeutung für das Schwebeschmelzen nach A. LANGE und J. BARTHEL — LANGE/BARTHEL: Neue Erkenntnisse beim Arbeiten nach dem Schwebeschmelzverfahren (Zusammenfassung).

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N

Datierung
Bibliographie
2/58

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

Reihe B Metallurgie

Eisenhüttenwesen, Metallhüttenwesen, Gießereiwesen
Metallformung, Metallkunde

B 21 Metallhüttenwesen

ELIAS ANASTASIADIS: Wachstumskinematik der Zinnkristalle

Format 17 × 24 cm — 92 Seiten — 170 Bilder — 1 Tabelle — 6 Tafeln — DM 9,—

Erschienen Mai 1958

Aus dem Inhalt: Kurze Einleitung — Mikrokinematographische Verfolgung des Wachstums von elektrolytisch sich ausscheidenden Zinnkristallen — Identifizierung und Beschreibung ihrer Kristallstruktur — Periodischer Wachstumsrhythmus — Differenzielle und selektive Aktivität der wachsenden Kristallzellen — Syssomatose (Einverleibung) und Verwachsung benachbarter Kristallkörper — Zeitliches und räumliches Erfassen der Wachstumsvorgänge — Berechnung der jeweiligen Massenzunahme — Messungen der Dicke, der Verlängerungsgeschwindigkeit und der Fließgeschwindigkeit der Kristallschichten während des Wachstums — Graphische Darstellung dieser Vorgänge — Metamorphosen von Dendriten und Hemidendriten zu tadellosen Kristallbipyramiden — Schlußfolgerungen.

B 33 Metallhüttenwesen

LUDWIG MÜLLER: Beiträge zur destillativen Trennung von Metallen unter vermindertem Druck

Format 17 × 24 cm — 159 Seiten — 46 Bilder — 88 Tabellen — DM 13,50

Erschienen Dezember 1958

Durch theoretische und experimentelle Untersuchungen wird die Trennbarkeit der Metalle Sn-Zn, Pb-Zn, Sn-Bi und Pb-Sb durch Verdampfung der leichter flüchtigen Komponente unter vermindertem Druck ermittelt. Gleichfalls untersucht wird der Einfluß der Verdampfungsrichtung auf das Trennergebnis. Zur Kennzeichnung der Wirksamkeit des angelegten verminderten Druckes auf den Verlauf des Destillationsprozesses und als Anhalt zur Klärung der Frage einer Mitverdampfung oder Konvektion des schwerer flüchtigen Bestandteils wird der Wirkungsgrad ϵ eingeführt, wobei als Vergleichswert die ideale Destillationsgeschwindigkeit dient, die sich bei Verdampfung im absoluten Vakuum einstellt.

A K A D E M I E - V E R L A G . B E R L I N

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

B 42

METALLHÜTTENWESEN

GEORG HOFMANN

Die Notwendigkeit der Forschung und Lehre auf dem Gebiet des Industrieofenbaues

Röstvorgänge und Röstapparate

(Ein Beitrag zur Systematik der Industrieöfen)

Format 16,7×24 cm — 54 Seiten — 44 Bilder — DM 4,—

Erschienen Oktober 1959

Unsere wichtigste Staatsaufgabe, die Erfüllung des Kohle- und Energieprogramms, kann nur dann vollständig gelöst werden, wenn sich nicht nur die Erzeuger bei der Umwandlung der Rohenergie in Edelennergie, sondern auch die Verbraucher bei der Umwandlung der Energieträger in die benötigten Energieformen bemühen, den höchstmöglichen Energiewandlungswirkungsgrad zu erreichen. Zu den Einrichtungen, in denen durch Verbrennung von Brennstoffen chemisch gebundene Energie in fühlbare und nutzbare Wärmeenergie umgewandelt wird, gehören die Öfen der Eisen-, Stahl-, NE-Metall-, Glas-, keramischen und chemischen Industrie usw. In der Energiebilanz eines industriell hochentwickelten Landes nimmt der Wärmeverbrauch der Industrieöfen einen sehr beträchtlichen Posten ein. Werden die mit hohem Wirkungsgrad erzeugten Energieträger in den Industrieöfen mit schlechtem Wirkungsgrad umgewandelt — und das ist häufig der Fall —, so sind alle Bemühungen um die Steigerung der Energieproduktion vergebens. Die Forderung nach höherer Energieerzeugung und nach Sparsamkeit im Energieverbrauch kann deshalb nur erfüllt werden, wenn sich die Industrie bei der Durchführung wärmeverbrauchender Prozesse sehr bemüht, die Wirkungsgrade der Industrieöfen durch bauliche und betriebliche Maßnahmen zu erhöhen. Um dieses Ziel zu erreichen, muß sich die Forderung mit der Verbesserung der Ausnutzung der zugeführten Wärme und der Verbesserung der Wärmebehandlung des Wärmegutes beschäftigen. Weiterhin ist es notwendig, daß unsere zukünftigen Ingenieure schon bei der Ausbildung mit den Grundlagen des Industrieofenbaues vertraut gemacht werden.

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N