

Hauptversammlung 1924.

Die diesjährige Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker findet vom 12.—14. Juni 1924 in Bad Nauheim statt.

Anträge, die auf der Hauptversammlung zur Beratung stehen, sind mit der zugehörigen Begründung nach § 16 unserer Satzungen 8 Wochen vorher, also spätestens bis zum 1. Mai dem Vorsitzenden unseres Vereins, z. H. der Geschäftsstelle, einzusenden.

Anträge auf Satzungsänderungen müssen mindestens 12 Wochen vorher, d. i. am 20. März, beim Vorsitzenden, z. H. der Geschäftsstelle eingebracht werden, sie bedürfen nach § 24 der Satzungen der Unterstützung von 5% der am 31. Dezember 1923 vorhandenen Mitglieder, d. h. von 411 Mitgliedern.

Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker.

Fortschritte in der Scheidung edelmetallhaltiger Legierungen.

Von Dr.-Ing. GEORG EGER, Charlottenburg.

(Ringg. 13/12. 1923.)

Gegenüber einer Reihe anderer Länder ist Deutschland mit natürlich vorkommenden edelmetallhaltigen Rohstoffen nur stiefmütterlich bedacht. Ein großer Teil der in Verarbeitung und im Handel befindlichen Edelmetalle war also bereits vor dem Kriege ausländischen Ursprunges. Hatte nun auch der Krieg mit seinen Folgeerscheinungen die freie Ein- und Ausfuhr der Edelmetalle unterbunden, so erfuhr deren Handel doch später eine in ihrer Art vorher unbekannte Belebung, indem die wirtschaftliche Not weite und früher wohlhabende Kreise des Volkes zur Veräußerung ihrer zum Teil in langjährigem Familienbesitz befindlichen Edelmetalle, z. B. Schmucksachen, gemünzte Metalle u. dgl. zwang. Es sei nur an die zahlreichen, in den letzten Jahren entstandenen Aufkaufstellen für Edelmetalle erinnert, welche der wirtschaftlichen Not zahlreicher Volkskreise mit mehr oder weniger Berechtigung entgegenkamen. Eines der letzten Glieder in der Kette wirtschaftlicher Maßnahmen bildet ein Gesetz, das alle unzuverlässigen Personen vom Handel mit Edelmetallen und von deren Scheidung fernhalten will¹⁾.

Ähnlich dem aus natürlich vorkommenden Rohstoffen gewonnenen Rohsilber und einem großen Teil des daraus gewonnenen Rohgoldes sind die dem verschiedenen Gebrauche, darunter auch für Münzzwecke dienenden Edelmetalle legiert, teils untereinander, teils mit unedlen Metallen. Es handelt sich also zumeist darum, die Edelmetalle entsprechend zu scheiden, zunächst voneinander, und ferner von unedlen Elementen, in erster Linie von Kupfer, daneben auch von Blei, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Zinn und Wismut und in einzelnen Fällen, z. B. bei Rohmetall aus gewissen Erzen, von Tellur. Das Ziel aller dieser Verfahren ist, mit möglichst geringem Aufwand an Kosten, an Chemikalien (Säuren usw.) und Löhnen und in möglichst rascher Zeit (zur Vermeidung unnötiger Zinsverluste), ein Edelmetall größtmöglicher Reinheit zu erzielen. Daß zur Erreichung dieser Zwecke sich die elektrolytischen Verfahren den rein chemischen Verfahren gegenüber, besonders in neuerer Zeit, überlegen gezeigt haben, sei bereits hier hervorgehoben.

Für die Einrichtung von Edelmetallscheidungen, zumeist, wie erwähnt, Elektrolysen, kommen etwa folgende Betriebe in Frage:

1. Die Bleihütten, die bei der Verarbeitung edelmetallhaltiger Bleierze beim Treibprozeß ein goldhaltiges Silber erhalten,
2. die elektrolytischen Kupferraffinerien, in deren Bädern sich die Edelmetalle des Schwarzkupfers im Anodenschlamm anreichern,
3. die Münzwerkstätten, welche edelmetallhaltige Legierungen und Abfälle ihres eigenen Betriebes aufarbeiten,
4. die privaten Scheideanstalten, die sich entweder direkt oder, wie bereits oben angedeutet, durch besondere Einkaufsstellen mit dem Einkauf edelmetallhaltiger Stoffe beschäftigen, oder welche diese Stoffe für ihre Kunden im Lohn scheiden,
5. verschiedene Betriebe der Schmuckwarenindustrie, die zur Verbilligung der Scheidekosten die Scheidung ihrer Abfälle im eigenen Betriebe vorziehen,

6. chemische Fabriken, welche sich mit der Herstellung von Silbersalzen, z. B. Höllenstein, beschäftigen und zu diesem Zweck unreineres Silber aufkaufen, oder welche das Silber photographischer Rückstände ihrer eigenen Fabrikation aufarbeiten.

Während die unter 1—3 genannten Betriebe meist schon frühzeitig elektrolytische Scheideanlagen anlegten, und auch die Betriebe unter 4, soweit sie ebenfalls größeren Umfanges sind, solche Einrichtungen besitzen, haben sich die kleineren privaten Scheideanstalten und besonders die unter 5 und 6 genannten Fabriken erst neuerdings zur Einrichtung eigener elektrolytischer Scheideanlagen entschlossen.

Ehe wir auf die neuere Entwicklung der eigentlichen Verfahren

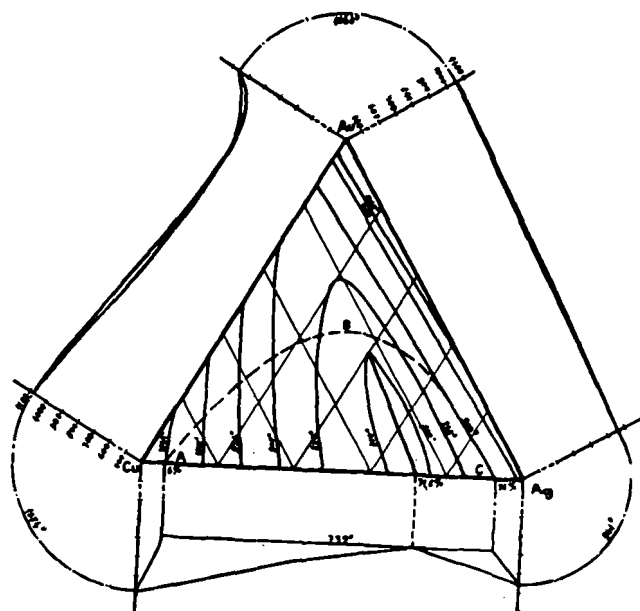


Fig. 1.

eingehen, wollen wir uns kurz dem Aufbau der Legierungen aus den für die Scheidung wichtigsten Metallen Gold, Silber und Kupfer zuwenden.

Fig. 1 zeigt das von Jaenecke²⁾ bearbeitete Diagramm in den üblichen Dreieckskoordinaten; die Ebenen der drei binären Grenzsysteine sind in die Zeichenebene umgeklappt. Wie man sieht,

²⁾ E. Jaenecke, Das ternäre System Kupfer, Silber, Gold. Metallurgie 8, 597—606 [1911]; Ztschr. f. angew. Chem. 25, 935—938 [1912]. (Über die allgemeine Gestalt von Dreiecksdiagrammen ähnlicher Art siehe ferner: Ztschr. f. phys. Chem. 67, 641—688 [1909].) In ähnlicher Weise wurde der Aufbau der Legierungen der neueren Edelmetallforschung (besonders hinsichtlich der technischen Eigenschaften der Edelmetalllegierungen) neuerdings auch von R. Vogel zugrundegelegt: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Edelmetallforschung. Vortrag zur Einweihung des Forschungsinstituts und Probieramts für Edelmetallforschung zu Schwäbisch-Gmünd. Ztschr. f. angew. Chem. 35, 705—708 [1922].

¹⁾ Gesetz über den Verkehr mit Edelmetallen, Edelsteinen und Perlen vom 11. Juni 1923. Reichsgesetzblatt 1923, Teil I, Nr. 41, S. 369—372.

herrscht im System Gold-Silber³⁾ sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand ununterbrochene Mischbarkeit. Die Liquiduskurve sinkt allmählich vom Schmelzpunkt des Goldes zu demjenigen des Silbers. Auch die Legierungen Gold-Kupfer bestehen, sofern das innere chemische Gleichgewicht eingetreten ist, aus einer ununter-

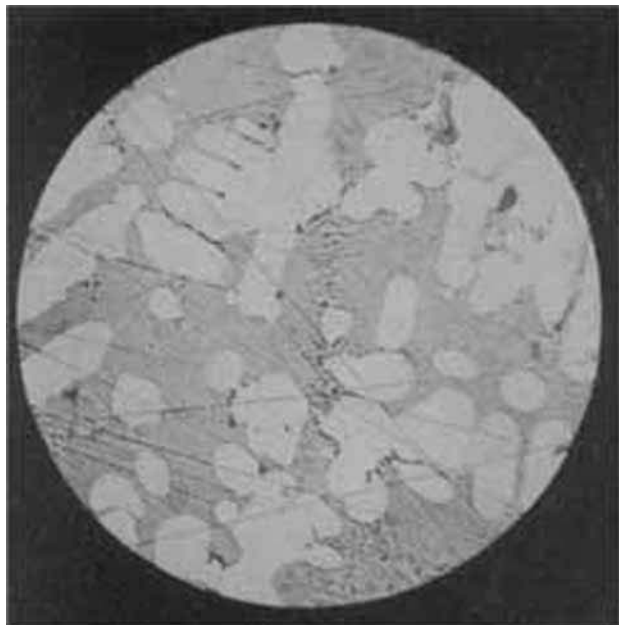


Fig. 2. Schliffbild einer Legierung mit 80 Gew.-Proz. Ag + 20 Gew.-Proz. Cu. Silberreiche Mischkristalle mit Eutektikum. Langsam abgekühlt. Vergrößerung etwa 300fach. Geätzt mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd.

brochenen Reihe von Mischkristallen. Die Liquidus- und Soliduskurve berühren einander in einem Temperaturminimum von 883° bei 40 Atomprozent Kupfer, was irrtümlich zur Annahme einer Verbindung Au_3Cu_2 führte. Im dritten Grenzsistem Silber-Kupfer kann

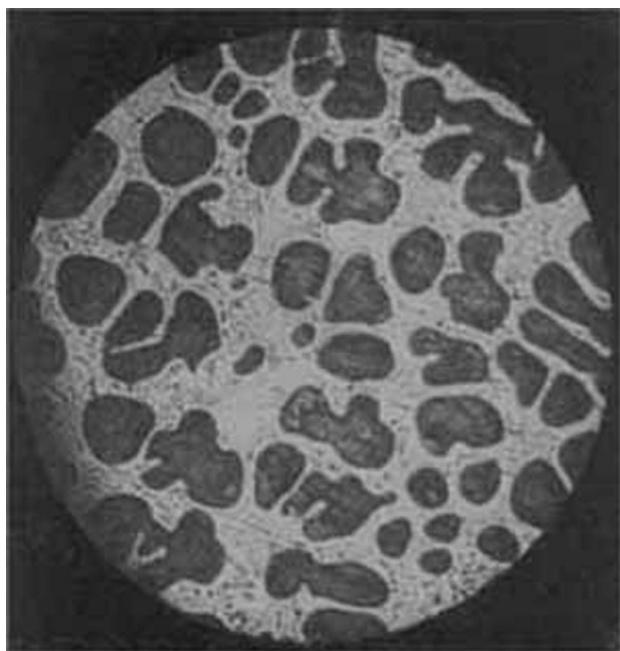


Fig. 3. Schliffbild einer Legierung mit 60 Gew.-Proz. Ag + 40 Gew.-Proz. Cu. Kupferreiche Mischkristalle mit Eutektikum. Langsam abgekühlt. Vergrößerung und Ätzung wie Fig. 2.

jede der Komponenten nur eine begrenzte Menge der anderen in fester Lösung aufnehmen. Das System zeigt eine Mischungslücke zwischen 6–93 Gewichtsprozent Silber und einen eutektischen Punkt bei 71,8 Gewichtsprozent Silber und 779°. Entsprechend einfach sind auch die Dreistofflegierungen aufgebaut. Erreichung des

³⁾ Über die Zweistoffsysteme siehe die kritischen Abhandlungen in: Guertler, Handbuch der Metallographie, Teil I.

inneren Gleichgewichts durch entsprechend langsame Abkühlung vorausgesetzt, bestehen auch diese zum großen Teil aus festen Lösungen oder homogenen Mischkristallen. Die Kurve A B C schließt an der Silber-Kupferseite des Diagramms ein begrenztes Konzentrationsgebiet ein, innerhalb dessen die Legierungen zwei Kristallarten bilden. Die Ergebnisse der Diagramme sind durch die Schliffbilder Figg. 2, 3, 4 und 5 noch näher erläutert.

Die erwähnte Tatsache, daß fast alles in der Natur vorkom-



Fig. 4. Schliffbild einer Legierung mit 59,1 Gew.-Proz. Ag + 20,4 Gew.-Proz. Au + 20,5 Gew.-Proz. Cu. Legierung aus dem Konzentrationsgebiet des heterogenen Gefüges innerhalb A B C der Fig. 1. Kokillenguß. Vergrößerung und Ätzung wie Fig. 2.

mende Silber mehr oder weniger goldhaltig ist, ergab schon frühzeitig die Notwendigkeit einer Scheidung. Die Anwendung der hierzu dienenden Salpetersäure, welche das Silber löst, das Gold im Rückstand läßt, dürfte bis ins frühere Mittelalter zurückreichen und

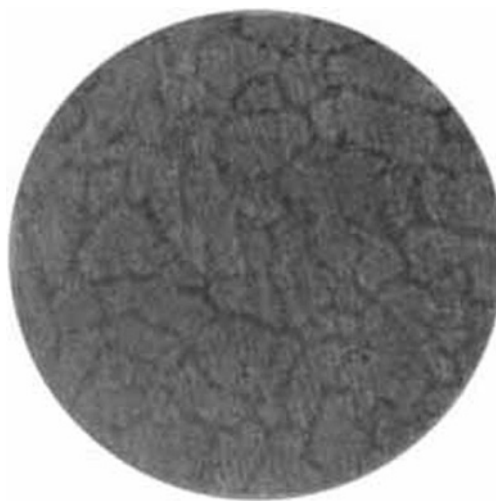


Fig. 5. Schliffbild einer Legierung mit 96,5 % Ag, 3 % Cu, 0,5 % Au. Konzentration nahe der Linie B C (Fig. 1). Gefüge noch nicht völlig ausgeglichen. Vergrößerung etwa 100fach. Elektrolytisch geätzt.

wurde nachweislich im größeren Maßstab im 15. Jahrhundert angewendet⁴⁾. Das Verfahren wurde später durch die seit Anfang des 19. Jahrhunderts zur Anwendung gelangte „Affination“ verdrängt, d. h. der Scheidung mittels kochender Schwefelsäure von 60° Bé, in welcher Silbersulfat löslich, Gold unlöslich ist⁵⁾.

⁴⁾ Über die geschichtliche Entwicklung der Scheideverfahren siehe z. B. Schiffner, Die Entwicklung der Gold-Silberscheidung. Aus der Festschrift zum 50jährigen Bestehen der Deutschen Gold- u. Silberscheidanstalt, vorm. Roeßler (1923); kurzer Auszug in: Chem. Ztg. 47 [1923]; Heft 45, chem. techn. Übersicht 102.

⁵⁾ Über dieses Verfahren siehe z. B.: Kern, Refining of silver and gold alloys, Met. and Chemical Eng. 9, 443–446 [1911].

Schon frühzeitig war ferner bekannt, daß die Scheidung des Goldes vom Silber mittels Salpetersäure an ein bestimmtes Mengenverhältnis beider Metalle zueinander geknüpft war, sei es nun, daß diese Scheidung im großen oder nur zum Zwecke des Probierens, d. h. zum Zwecke der analytischen Untersuchung goldhaltigen Silbers diene. Das Verfahren erhielt die Bezeichnung „Quartation“ oder „Scheidung durch die Quart“, da man zunächst annahm, daß mindestens das Verhältnis 1 Au : 3 Ag zu wahren sei. Bei letzterem Gehalt behält unter anderm das zu einem Blech „ausgeplattete“ zu probierende Silberkorn beim Herauslösen des Silbers seine ursprüngliche Form. Wenn auch die neueren elektrolytischen Methoden gegenüber diesen rein chemischen Scheideverfahren Sieger geblieben sind, so dürfen wir an dieser Stelle doch die tiefere Erkenntnis der zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten nicht übergehen, wie sie sich durch die Tammannschen Forschungen über die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen offenbaren⁶⁾.

Die Tammannschen Untersuchungen lehren, daß die Einwirkungsgrenzen chemischer Agenzien auf eine Reihe von Mischkristallen im allgemeinen und von Gold-Silber und Gold-Kupfer im besonderen bis zu bestimmten, scharf zu ermittelnden Goldgehalten reichen, welche, ausgedrückt als Bruchteile aller vorhandenen Atome, ganzzahlige Vielfache von $\frac{1}{8}$ sind. Wie Tammann am Eingang seiner Arbeit mit Recht bemerkt, hätte die Entdeckung dieser Gesetzmäßigkeit schon längst erfolgen können, wenn man den Gründen für die Gold-Silberscheidung durch die Quart nachgegangen wäre.

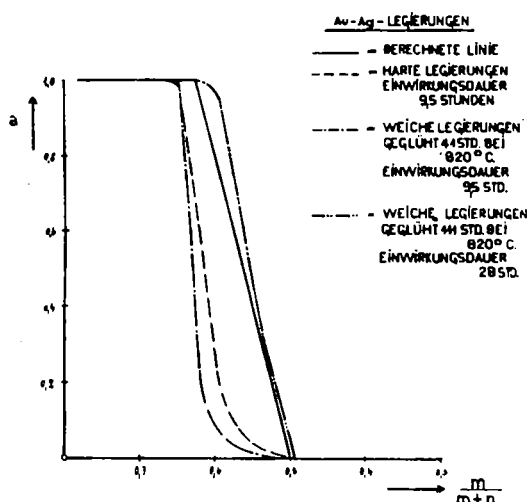


Fig. 6.

Tammann ging einen etwas anderen Weg, indem er die Ergebnisse seiner Untersuchungen an einem binären Glas, welches einen Bestandteil in einem Lösungsmittel verliert, auf das allerdings abweichende Verhalten metallischer Mischkristalle übertrug.

Wie bekannt, sind die Atome der Kristalle zu gewissen Raumgittern geordnet. Nach Untersuchungen von Bragg⁷⁾ und Vegard⁸⁾ besetzen die Atome in Gold- sowie auch in Kupfer- und Silberkristallen das kubische 14-Punkt-Gitter. Die Tammannschen Forschungen, welche hier nur kurz gestreift werden können, deuten nun die Einwirkungsgrenzen auf Grund der Verteilungen zweier Atomarten in dem letztgenannten Gitter von Mischkristallen. Vorbedingung hierbei ist, daß kein oder wenigstens kein merklicher Platzwechsel beider Atomarten im Raumgitter auftritt.

Aus den umfangreichen Untersuchungen seien hier nur die praktischen Ergebnisse über die bei der Behandlung von Gold-Silber- und Gold-Kupferlegierungen mit Salpetersäure verbleibenden Rückstände hervorgehoben⁹⁾. Die Legierungen wurden in Form gewogener kleiner Plättchen von $2 \times 4 \times 0,01$ cm nach sorgfältiger Reinigung mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,3 bei 115° gekocht, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und durch erneute Wägung auf ihren Verlust an Silber oder Kupfer untersucht. Die Einwirkungs-

grenzen werden, wie die erhaltenen Werte für „harte“, d. h. direkt von der Walze kommende, und für „weiche“, d. h. ausgeglühte Legierungen zeigten, durch mechanische Vorbehandlung etwas geändert. Die Versuche ergaben ferner, daß zwei Reaktionen, eine schnellere und eine langsamere, nebeneinander verlaufen. Die Geschwindigkeit

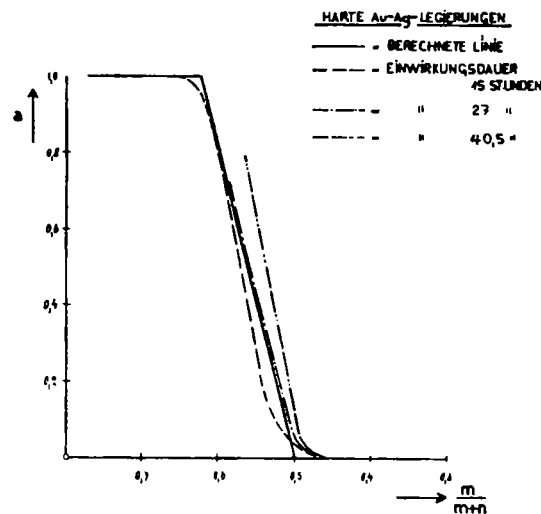


Fig. 7.

der ersteren nimmt ab mit abnehmendem Silbergehalt der Legierungen, die Geschwindigkeit der letzteren ändert sich nur wenig mit der vorhandenen Silbermenge. Die Figg. 6 und 7 geben das Verhältnis $a = \frac{\text{gelöste Silbermenge}}{\text{ursprünglich vorhandene Silbermenge}}$ in Abhängigkeit

von der Molekularkonzentration $\frac{m}{m+n}$ des Silbers für weiche und harte Gold-Silberlegierungen (m = Gesamtzahl der Silbermoleküle, n = Gesamtzahl der Goldmoleküle). Fig. 8 gibt das Verhältnis der gelösten Kupfermenge zur ursprünglich vorhandenen Kupfermenge in ähnlicher Abhängigkeit von der Molekularkonzentration des Kupfers in den Gold-Kupferlegierungen. Die ausgezogene Kurve jedes Bildes zeigt die Änderung von a , wie sie sich unter Annahme einer normalen Verteilung der Gold-Silber- und Gold-Kupferatome im Raumgitter errechnet. Die beobachtete Einwirkung verläuft längs der entsprechenden Kurven.

Das praktische Hauptergebnis der Untersuchungen ist zunächst, daß Legierungen mit mehr als $0,50$ ($\frac{4}{8}$) Mol. Au bei 115° ankochende Salpetersäure nur noch geringe, aber doch noch bestimmbare, bei tieferer Temperatur allerdings nicht mehr nachweisbare Silber- oder Kupfermengen abgeben. Legierungen unter $0,375$ ($\frac{3}{8}$) Mol. Au ver-

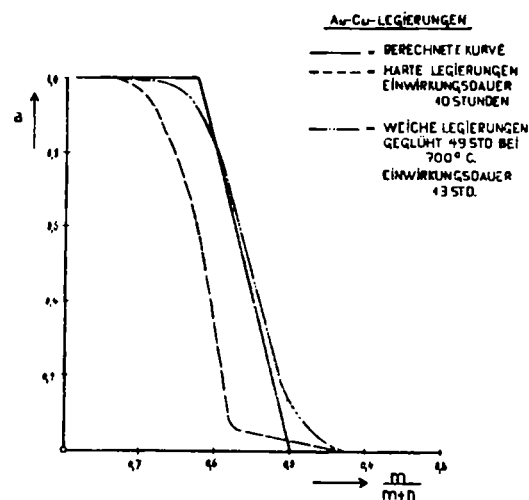


Fig. 8.

lieren praktisch alles Silber und Kupfer, während bei Legierungen zwischenliegender Gehalte sich der Verlust mit dem Goldgehalt ändert. Die Scheidung durch die Quart verlangt einen Goldgehalt von 25 %, entsprechend nur 0,1 Mol. Au in einer Gold-Silber- und 0,15 Mol. Au in einer Gold-Kupferlegierung. Wie man sieht, kann der Goldgehalt beim Scheiden erheblich gesteigert werden, wenn auch auf Kosten der Geschwindigkeit der Scheidung.

⁶⁾ Tammann, Chem. u. galvanische Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung. Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 107, 1–239 [1919].

⁷⁾ W. L. Bragg, The crystalline structure of copper. Phil. Mag. (6) 28, 355–360 [1915].

⁸⁾ L. Vegard, Structure of silver crystals, Phil. Mag. (6) 31, 83–87 [1916]; Results of crystal analysis, Phil. Mag. (6) 32, 65 [1916].

⁹⁾ S. Tammann, S. 49–57.

Bei ternären Gold-Silber-Kupferlegierungen muß nach einer Überlegung Tammanns die Schutzwirkung der einzelnen Atome im Raumgitter aufeinander weniger ausgesprochen sein. Ließen sich bei den binären Legierungen die Einwirkungsgrenzen bis auf $\pm 0,005$ Mol. bestimmen und entsprachen diese Grenzen ganzzahligen Vielfachen von $\frac{1}{8}$ Mol., so sind die Grenzen bei den ternären Mischkristallen mehr oder weniger verwischt. Es findet bei den Gold-Silber-Kupfer-

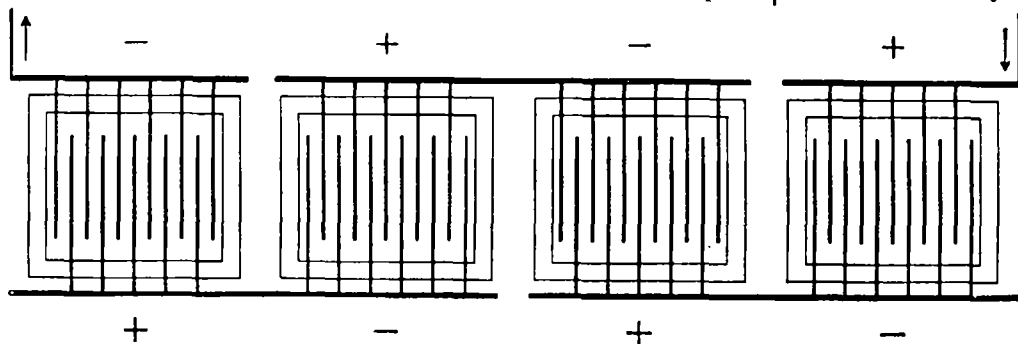
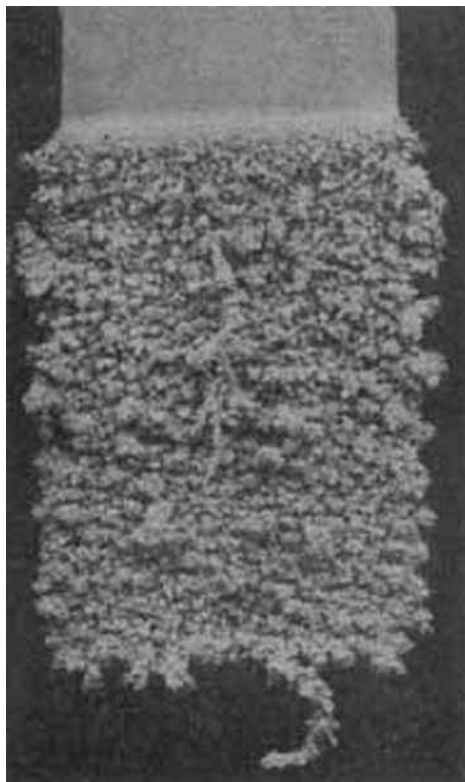


Fig. 9.

legierungen eine tiefere Einwirkung bis 0,35–0,40 Mol. Au statt, während eine oberflächliche Einwirkung über 0,5 und auch über 0,55 Mol. Au zu bemerken ist. Es dürfte an dieser Stelle zu weit führen, auf die weiteren umfangreichen und wissenschaftlich wertvollen Untersuchungen Tammanns auf diesem Gebiete einzugehen, zumal, was die praktische Ausführung der rein chemischen Scheidung anlangt, die erhaltenen Werte gewissermaßen mehr oder weniger theoretische Grenzfälle der Praxis darstellen.

Fig. 10. Kathode mit Silberkristallen
(Maßstab etwa 1:2).

Die elektrolytischen Scheideverfahren, welche schon in Friedenszeiten auf Hüttenwerken und in größeren Scheideanstalten eingeführt waren, haben auch in den übrigen, zum Teil kleineren Betrieben, wegen des geringeren Verbrauches an Chemikalien und Löhnen, wegen der erzielbaren großen Reinheit der Edelmetalle und ihres rascheren Ausbringens die rein chemischen Scheideverfahren, wie bereits oben angedeutet, mehr und mehr verdrängt. Bei allen diesen elektrolytischen Verfahren werden die zu raffinierenden Rohmetalle in die wässrige Lösung eines ihrer Salze, gewöhnlich in Form gegossener Platten, eingehängt und mit dem positiven Pol einer Gleichstromquelle verbunden, d. h. als Anoden geschaltet. Diesen Platten hängen dünne Bleche gleicher Art wie das zu gewinnende Metall, sogenannte Mutterbleche, gegenüber, die mit dem negativen Pol der

Gleichstromquelle verbunden, d. h. als Kathoden geschaltet sind. Unter der Wirkung des elektrischen Stromes löst sich das zu raffinierende Metall der Anode und scheidet sich auf den Mutterblechen ab, wobei die verunreinigenden Begleitmetalle sich teils als Anodenschlamm ansammeln, teils sich im Elektrolyten in gelöster Form anreichern. Fig. 9 zeigt das Schaltbild von vier derartigen hintereinandergeschalteten Bädern mit je fünf Anoden und sechs Kathoden. Je nach dem an der Kathode zu gewinnenden Metall, Silber, Gold oder Kupfer, lassen sich diese Verfahren in drei Gruppen gliedern.

Die Entwicklung der ersten Gruppe, der Refinement des Silbers, ist an den Namen Möbius geknüpft, dessen Verfahren im Anfang der 80er Jahre in Amerika und 1892 in Europa Eingang fand. Der Forderung nach einem Elektrolyten, welcher bei guter elektrischer Leitfähigkeit nicht zu teuer sein und ein leicht in Wasser lösliches Silbersalz enthalten sollte, wurde durch Anwendung einer schwach salpetersauren Lösung von Silbernitrat mit mindestens 1–2 % Silber neben etwa 1 % freier Säure entsprochen.

Nun scheidet sich das Silber aus dieser Lösung nicht, wie z. B. das Kupfer aus dem schwefelsauren Elektrolyten der Kupferraffinerien, in Form fester zusammenhängender Platten, sondern in Form spießiger, ästeliger bis knospiger Kristallaggregate ab, die nur lose am Mutterblech haften (s. Fig. 10: Silberkathode aus salpetersaurer Lösung) und leicht zur Anode herüberwachsen. Die Kristalle werden deshalb bei der praktischen Ausführung des Verfahrens zur Vermeidung von Kurzschlüssen ununterbrochen durch Abstreifer entfernt, deren Antrieb durch einen kleinen Motor erfolgt, sammeln sich hierbei am Boden der Bäder, zweckmäßigerweise in einem hölzernen Einsatzkasten, und werden mit diesem zeitweilig, am besten nach Aufarbeitung jeden



Fig. 11a. Nadeliges oder körniges Kristallgemisch.

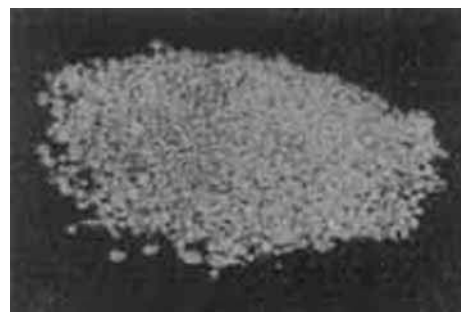


Fig. 11b. Handelsübliche Form der Feinsilbergranalien.

Anodensatzes, aus den Bädern entfernt. Die lockeren Silberkristalle werden hierauf ausgewaschen, getrocknet, eingeschmolzen und durch Gießen in bewegtes Wasser in die handelsübliche Form der Feinsilbergranalien gebracht (Fig. 11). Durch Anwendung anderer starker anorganischer Säuren, z. B. Überchlorsäure, gelingt es, ohne Änderung der sonstigen Bedingungen der Elektrolyse, in einer Möbius-Apparatur auch massive Silberplatten nach Art der Fig. 12 zu erhalten. Wegen des hohen Preises des Elektrolyten hat sich dieses Verfahren jedoch gegenüber dem Verfahren mit salpetersaurer Lösung meistens als im Nachteil gezeigt.

Die Badgefäße bestanden ursprünglich aus innen geteerten Holzkästen, neuerdings vielfach aus säurefestem Steinzeug. Fig. 13 zeigt eine neuere derartige Scheideanlage, und zwar in der von der Sie-

mens & Halske A.-G., Wernerwerk, Abteilung für Elektrochemie, Berlin-Siemensstadt, gebauten Ausführung¹⁰⁾. Die Anlage erzeugt mit vier Bädern von je 280 Amp. Stromaufnahme in acht Stunden insgesamt eine Mindestmenge von 32 kg Feinsilber in einer Feinheit von 999,5–999,8.

Von den Metallen der Rohsilberanoden gehen

- a) die Hauptmenge des Silbers als Feinsilber an die Kathode,
- b) Gold, Platin und Platinmetalle sowie kleinere meist mechanisch abgefallene Silber- und Kupfermengen, ferner bis auf geringe Mengen das Blei als Bleisuperoxyd, ein Teil des Wismuts als Hydroxyd, Zinn als Zinnsäure, sowie etwa vorhandenes Tellur in den Anodenschlamm,
- c) Kupfer, neben meist abwesendem oder nur in geringen Mengen vorhandenem Zink, Eisen, Nickel und Kobalt in den Elektrolyten und bleibt in diesem gelöst.

Während in den Anoden vieler Hüttenwerke, die der Silberaffination den Treibeprozess vorschalten, der Kupfergehalt zurücktritt oder fehlt, haben Scheideanstalten, welche Abfälle der Edelmetalle verarbeitenden Industrien, aufgekauftes Altsilber, Gekrätze und ähnliches nach ihrem unmittelbaren Zusammenschmelzen, natürlich unter

Inwieweit die einmal beobachtete wirtschaftliche Grenze, ein Höchstkupfergehalt der Anoden von 20 %, auch an anderen Orten zutrifft, kann nur fallweise und unter Berücksichtigung der einschlägigen örtlichen Verhältnisse entschieden werden. Eine wirtschaftliche Stütze des mit kupferreicheren Anoden arbeitenden Scheideverfahrens bildet die Möglichkeit einerseits, wie unten noch näher beschrieben, das im Elektrolyten angereicherte Kupfer als hochwertiges Elektrolytkupfer zu gewinnen¹¹⁾ und andererseits die Möglichkeit, den Silberanoden Gold bis zu Gehalten von etwa 30 % zuzuschmelzen. Letzteres kann in Form goldärmerer Legierungen und Gekrätze vorliegen, welche sich nicht ohne weiteres für die Gold-elektrolyse als Rohmaterial eignen. Die oberste Grenze für den Kupfergehalt der Anoden dürfte schon aus technischen Gründen 30 % sein, da kupferreichere Anoden aus dem silberhaltigen Elektrolyten bereits Zementsilber so lebhaft abscheiden, daß dieses von den Anoden abfällt. Dies ist nach dem Zustandsdiagramm Silber-Kupfer (s. Fig. 1) verständlich, da im Gefüge einer Legierung von 70 Gewichtsproz. Ag + 30 Gewichtsproz. Cu primär abgeschiedene kupferreiche Mischkristalle von 94 Gewichtsproz. Kupfer erscheinen, während eine Legierung von 20 Gewichtsproz. Cu im Konzentrations-

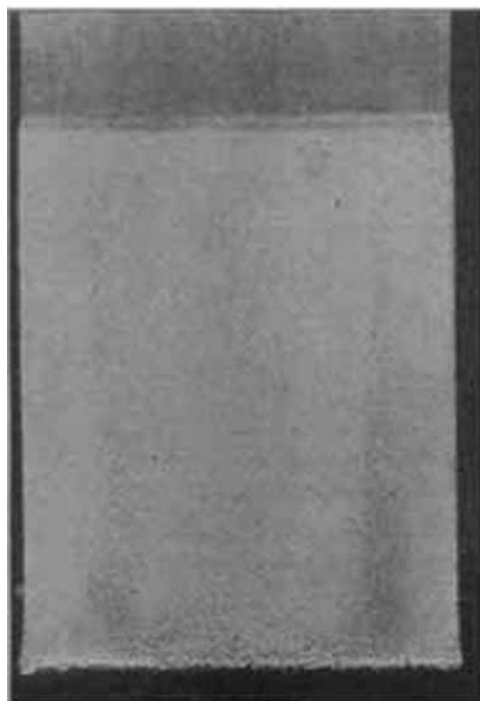


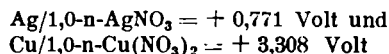
Fig. 12. Kathode mit festem Silberüberzug
(Maßstab etwa 1:2).



Fig. 13.

Berücksichtigung einer entsprechenden Gattierung, verarbeiten, auf den mitunter nicht unerheblichen Kupfergehalt Rücksicht zu nehmen.

Bei dem großen Potentialunterschied



kann sich der Elektrolyt an dem anodisch gelösten Kupfer nicht unerheblich, etwa bis 100 g im Liter, anreichern, ehe das Kathodensilber kupferhaltig wird. Gehen nun an der Anode Kupfer und Silber gemeinsam in Lösung, so wird sich, neben dem aus der Anode gelösten Metall auch eine gewisse, ursprünglich im Elektrolyten enthaltene Silbermenge an der Kathode abscheiden. Diese letztere Menge ist der anodisch in Lösung gegangenen Kupfermenge, welche sich im Elektrolyten angereichert halten soll, elektrochemisch äquivalent. Da die Atomgewichte von Silber und Kupfer 107,88 oder 63,57 sind und ersteres einwertig, letzteres zweiwertig in Lösung geht, so werden für jede anodisch in Lösung gehende Gewichtseinheit Kupfer dem Elektrolyten $\frac{107,88}{63,57} \times 2 \text{ kg} = \text{rund } 3,4 \text{ kg Silber}$ entzogen und an der Kathode mit abgeschieden. Der Elektrolyt muß also so silberreich angesetzt werden, daß bis zur Aufarbeitung eines Anodensatzes der Mindestgehalt an Silber von etwa 1 % nicht unterschritten wird. Diese Tatsache ist wegen des durch sie bedingten Silberstockes bei der Wirtschaftlichkeitsberechnung solcher Anlagen zu berücksichtigen.

¹⁰⁾ Eine ausführlichere Beschreibung einer solchen Anlage siehe unter andern G. Eger, „Elektrolytische Silberscheidung“, Siemens Ztschr. 2, 16–22 [1922].

gebiet primär abgeschiedener silberreicher Mischkristalle von nur 7 Gewichtsproz. Kupfer liegt, so daß hier also nur die feinverteilten kupferreichen Mischkristalle des Eutektikums von 71,8 Gewichtsproz. Silber und 28,2 Gewichtsproz. Kupfer vorwiegend zur Wirkung kommen.

Das Gold und die Platinmetalle der Anoden sammeln sich gemeinsam mit kleineren abgefallenen Silber- und Kupferresten, mit Bleisuperoxyd usw. im Anodenschlamm an, welcher in Säcken aus Baumwolle, Musselin oder Leinen zurückgehalten wird. Diese sind über Holzgestelle gespannt, die die Anoden umgeben. Der Schlamm wird aus den Säcken herausgespült, mit Salpetersäure ausgekocht und bildet nach dem Einschmelzen und Gießen zu Anodenplatten ein brauchbares Material für die Goldelektrolyse¹²⁾.

¹¹⁾ D. R. P. a. der Siemens & Halske A.-G.

¹²⁾ Auf die Ausführung der Silberelektrolyse in salpetersaurer Lösung mit Hilfe der Balbach-Thum-Apparatur, welche in Europa keine Verbreitung gefunden hat, sei aus letzterem Grunde nur kurz hingewiesen. Die Bäder bestehen aus gestreckten Steinzeugtrögen, welche am Boden eine Graphitplatte als Kathode tragen. Über der einen Badhälfte liegt ein Anodenkorb mit Siebboden und darüber befindlichem Filtertuch, auf dem die Anoden liegen. Über Vorzüge und Nachteile gegenüber der Möbius-Apparatur siehe Kern, dieser Aufsatz S. 139 Anm. 5. In einem vereinzeltten Falle hat die Münze zu Ottawa eine Möbius-Apparatur mit rotierenden Kathoden zur Scheidung von Rohsilber angewandt, das durch Reduktion größerer während des Krieges aufgestapelter Chlorsilbermengen erhalten worden war (Eng. and Mining Journal 116, S. 21–22; und: Chem. Zentralblatt 1923. Bd. III/IV. S. 825–826).

Die Raffination des Goldes wurde in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht zuerst von Wohlwill durchgebildet, dessen Verfahren in den inzwischen abgelaufenen D. R. P. 90 276 und 90 511 (1896) niedergelegt ist. Als Elektrolyt dient eine heiße Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure. Die Anwendung hoher Stromdichte gewährleistet ein möglichst rasches Ausbringen des Goldes, vermindert also die Zinsverluste, die Anwendung einer heißen Lösung begünstigt die Abscheidung eines massiven festhaftenden Kathodenniederschlags. Das Gold scheidet sich in einer Feinheit von mindestens 999,5 als zusammenhängender, meist schokoladenbrauner Niederschlag auf 0,1–0,5 mm dicken Mutterblechen aus Feingold ab und wird mit letzteren zusammen eingeschmolzen. Zur Vermeidung einer chemischen Passivität der Anoden und einer damit Hand in Hand gehenden Chlorentwicklung ist für jeden Salzsäuregehalt des Elektrolyten und jede Temperatur eine bestimmte Grenzstromdichte einzuhalten. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte hat sich die Anwendung einer Stromdichte von 1030 Amp./qm sowie eines Elektrolyten von 70° und folgender Zusammensetzung bewährt: 2,5–4 % Au als AuCl_3 , 2–5 % HCl, 1–3 % NaCl und, bei Verarbeitung bleihaltiger Anoden, mit 1–2 % H_2SO_4 . Die Spannung eines Bades beträgt hierbei annähernd 1 Volt.

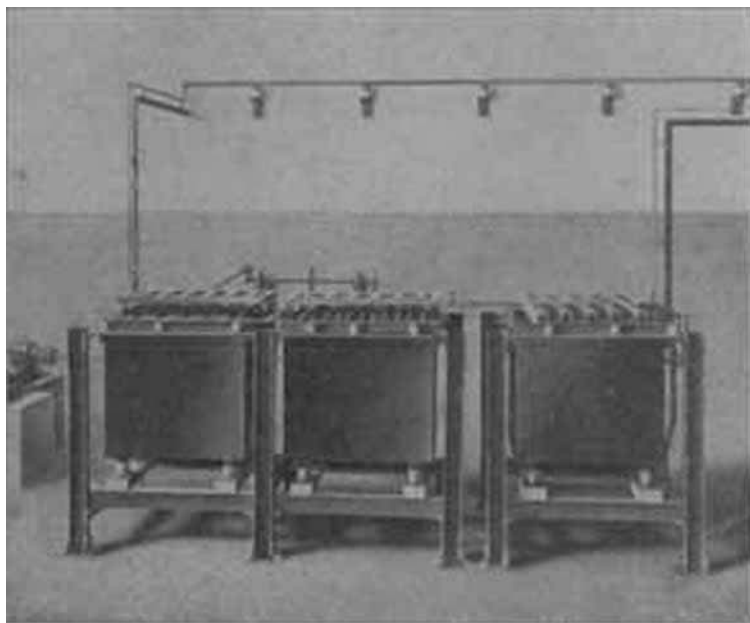


Fig. 14.

Porzellan, die in gas- oder dampfbeheizten Wasserbädern stehen. Die hohe Stromdichte erfordert, um Konzentrationsunterschiede im Elektrolyten auszugleichen, eine gute Durchmischung des letzteren, entweder z. B. bei beschränkter Bäderanzahl, durch Einblasen von Luft oder in größeren Anlagen durch lebhaftes Laugenzirkulation mit Hilfe einer besonderen Laugenpumpe.

Zur Gewinnung des im Anodenschlamm der Silberbäder enthaltenen Goldes wurden Silberelektrolysen, z. B. Anlagen nach Art der Figg. 13 und 14, durch Angliederung mindestens eines mit reinem Gleichstrom arbeitenden Goldbades in letzter Zeit wiederholt ergänzt.

Unter die dritte Gruppe fallen zunächst alle diejenigen Verfahren, bei denen Elektrolytkupfer erzeugt und die Edelmetalle in Zwischenprodukten angereichert werden, die weiter zu verarbeiten sind. Eine mehr geschichtliche Bedeutung besitzt ein von Dietzel im Anfang der 90er Jahre ausgearbeitetes Verfahren, welches in der Hauptsache nur in einer einzigen süddeutschen Anlage Eingang fand und dort ausgeübt wird¹³⁾. Das Scheidegut des hauptsächlich für die Aufarbeitung von Bijouterie- und anderen güldischen Abfällen wechselnder Zusammensetzung bestimmten Verfahrens ruht auf einer stromleitenden Unterlage am Boden der elektrolytischen Bäder, welche die unlöslichen Edelmetalle Gold und Platin zurückhält. Der salpeter-

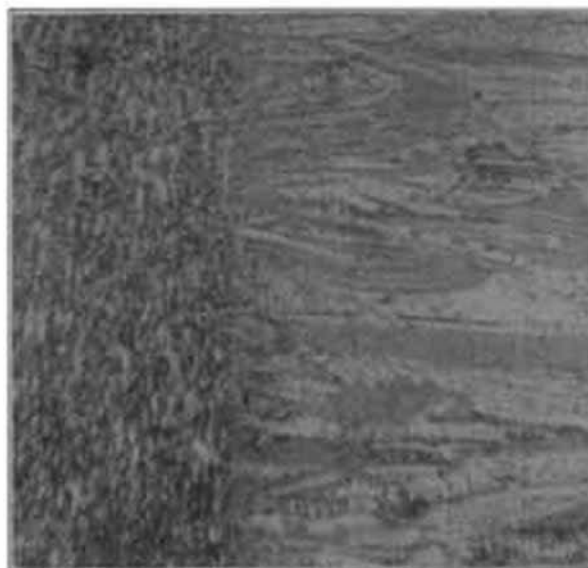


Fig. 15. Schnitt durch eine Kupferkathode. Vergrößerung etwa 80fach. Geätzt mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd.

Von den Begleitmetallen des Goldes gehen Silber als Chlorsilber, Blei als Bleisulfat, sowie Osmium und Iridium neben einer gewissen Menge Gold in den Anodenschlamm, während Platin und Palladium sich im Elektrolyten bis zu einem zulässigen Höchstgehalt von 50–60 g/l bzw. 5 g/l zusammen mit dem Kupfer der Anoden anreichern. Um die Anreicherungsmöglichkeit des Platins, welche das Verfahren besonders für die Verarbeitung platinhaltigen Goldes geeignet macht, im vollen Umfange auszunutzen, ist die Anreicherung des Elektrolyten an Kupfer herabzudrücken, z. B. durch Verwendung kupferarmer oder kupferfreier Anoden. Nach erfolgter Anreicherung an Platin oder an dem in der Menge fast immer zurücktretenden Palladium ist der Elektrolyt abzuführen und nach Ausfällung des Goldes, die z. B. durch Ferrosulfat erfolgt, rein chemisch auf Platin weiter zu verarbeiten. Das gefällte Gold wird bei der Herstellung des neuen Elektrolyten verwendet.

Sofern die Anoden nicht über 5 % Silber enthalten, fällt das anodisch gebildete Chlorsilber ohne Schwierigkeit zu Boden, während bei höheren Silbergehalten sich die Anoden mit festhaftenden, den Stromdurchgang hindernden Chlorsilberüberzügen bekleiden, die zeitweilig abzukratzen sind. Die hierdurch entstehende Unbequemlichkeit läßt sich durch Anwendung eines asymmetrischen Wechselstromes als Elektrolysenstrom vermeiden. Dieser Strom wird z. B. durch Hintereinanderschalten eines Gleichstrom- und eines Einphasenwechselstromgenerators erhalten, dessen effektive Stromstärke mindestens gleich der Stromstärke der Gleichstrommaschine ist. Das Verfahren, welches zugleich den Goldgehalt des Anodenschlammes vermindert, ist in dem D. R. P. 207 555 (1908) der Norddeutschen Affinerie niedergelegt, welches um die Kriegsdauer verlängert wurde.

Die Goldelektrolyse wird ausgeführt in Badgefäßen aus weißem

saure silber- und kupferhaltige Elektrolyt strömt vom Boden der Bäder aus in eine besondere Apparatur, wo das Silber mittels Kupfer auszementiert wird. Die silberfreie Lösung fließt hierauf von oben in die Bäder ein, wo sich auf zwei horizontalen, drehenden walzenförmigen Kathoden das Kupfer abscheidet. Durch ein in halber Badhöhe eingespanntes Filter sinkt die Lösung dann in den unteren Teil des Bades, wo sie sich erneut an Silber und Kupfer anreichert. Infolge seiner wagerecht liegenden Elektroden beansprucht das Verfahren einen nicht unerheblichen Raum, der den meisten mittleren und kleineren Scheideanstalten nur schwer zur Verfügung steht, ganz abgesehen von einigen weiteren Unbequemlichkeiten des Verfahrens, z. B. von der Notwendigkeit anodisch beständiger das Anodenmaterial tragender Stromzuleitungen, welche in der bereits erwähnten aus Friedenszeiten stammenden Anlage aus Feingold hergestellt wurden¹⁴⁾.

In gewisser Hinsicht können unter diese Gruppe ferner alle normalen elektrolytischen Kupferraffinerien gerechnet werden, sofern sie, wie in den meisten Fällen, edelmetallhaltiges Schwarzkupfer elektro-

¹³⁾ Bezüglich ausführlicher Beschreibung des Verfahrens sei auf die einschlägigen Spezialwerke, z. B. Borchers, Elektrometallurgie, Billiter, Elektrochemische Verfahren der Großindustrie u. a. m. verwiesen. Man hat Verfahren, welche zur Vorbereitung der Rohstoffe für die eigentlichen Edelmetallelektrolysen dienen, auch als Vorscheidungsverfahren bezeichnet. Vgl. hierzu unter anderem Carl, Über die sogenannte Vorscheidung von Edelmetallelegierungen. Österr. Chem. Ztg. 26, 45 [1923]

¹⁴⁾ Ein Vorschlag von Waeser (D. R. P. 351 410), welcher den salpetersauren Elektrolyten des Dietzel-Verfahrens durch einen halb salpetersauren, halb schwefelsauren Elektrolyten ersetzt und senkrechte Elektroden vorsieht, hat seine Einführung in die Praxis und Bewährung bisher noch nicht gefunden.

schwefelsaurer Kupferlaugen die Wahl eines geeigneten Anodenmaterials verhältnismäßig einfach, indem Anoden aus Hartblei, z. B. in einer der Siemens & Halske A.-G. geschützten Form verwendet werden können¹⁰). Als haltbares Anodenmaterial bei Aufarbeitung der salpetersauren Ablaugen der Silberelektrolysen, wo größere Ansprüche an chemische Widerstandsfähigkeit gestellt werden, kommt jedoch nur Magnetit in Frage. Anoden aus letzterem werden in Form hohler, runder oder rechteckiger, innen verkupfelter und mit eingelöteten kupfernen Kontaktbändern versehener Körper hergestellt.

Fig. 14 zeigt eine neuere, ebenfalls von der Siemens & Halske A.-G. gebaute Silberscheideanlage. Den zwei links sichtbaren Silberbädern ist das rechts sichtbare Ablaugenentkupferungsbad angegliedert. Beide Arten Bäder arbeiten mit der gleichen Stromstärke von 280 Amp., welche einer Stromdichte von 250 Amp. je Quadratmeter wirksamer Kathodenoberfläche entspricht. Die Entkupferung vollzieht sich annähernd folgendermaßen:

Bei 280 Amp.: Entkupferung von 100–15 g Cu/l, d. h. Abscheidung von 85 % des Gesamtkupfergehaltes der Lauge,

bei 220 Amp.: Entkupferung von 15–8 g Cu/l, d. h. Abscheidung von weiteren 7 % des Gesamtkupfergehaltes,

bei 110 Amp.: Entkupferung von 8–2 g Cu/l, d. h. Abscheidung von weiteren 6 % Kupfer.

Da die entkupferte und an der entsprechenden Säuremenge ganz oder bei entsprechender Führung des Betriebes teilweise wieder angereicherte Lauge zum Teil bei der Zubereitung von neuem Elektrolyten der Silberbäder Verwendung findet, genügt in den meisten Fällen die Entkupferung bis herab zu 15 g Cu/l. Bei einer Badspannung von $2\frac{1}{2}$ –3 Volt und einer Stromausbeute von mindestens 95 % des theoretischen Wertes gelingt es, durchschnittlich 90 % des in den Silberanoden enthaltenen Kupfers als Elektrolytkupfer wiederzugewinnen. Hierbei beträgt der Energieverbrauch etwa 2,5–3 Kilowattstunden je Kilo gewonnenen Kupfers. Je nach der Zusammensetzung der Laugen sind natürlich kleinere Verschiebungen der obengenannten Zahlen möglich. Fig. 15 zeigt ein aus einer 10 mm dicken Kathode herausgeschnittenes Kupferstück. Dasselbe zeigt ein dem besten Elektrolytkupfer gleichwertiges Gefüge. Man sieht links das ausgewalzte und hierauf ausgeglühte Mutterblech, auf dem sich die rechts sichtbaren Kupferkristalle senkrecht zur Fläche des Mutterbleches, d. h. in der Richtung der Stromlinien, abgeschieden haben. Wie in den Großbetrieben der Kupferelektrolysen üblich, werden auch hier zweckmäßigerweise die Mutterbleche in den Kupferbädern selbst erzeugt durch Niederschlagen einer etwa 1 mm starken Kupferschicht auf Kupfer-, Messing- oder Aluminiumkathoden und folgendem Abziehen des niedergeschlagenen Bleches.

Fig. 16 zeigt, in Form eines Stammbaums zusammengestellt, das nach neueren Gesichtspunkten betriebene Silberscheideverfahren in salpetersaurer Lösung, d. h. in Verbindung mit dem Ablaugenentkupferungsverfahren der Siemens & Halske A.-G. und einer mit reinem Gleichstrom und salzsauerm Elektrolyten arbeitenden Gold-elektrolyse. Die Bäder der drei Verfahren, welche in letzter Zeit zu gemeinsamen Anlagen wiederholt vereinigt wurden, sind hierbei elektrisch hintereinandergeschaltet, arbeiten also alle mit der gleichen Stromstärke, z. B. 280 Amp. Bei der im allgemeinen niedrigen Gesamtspannung solcher Anlagen ist die Aufstellung eines besonderen Gleichstromgenerators unvermeidlich. Er wird zweckmäßig auf gemeinsamer Grundplatte mit dem vom vorhandenen Netz aus gespeisten Antriebsmotor direkt gekuppelt. Um einem Wechsel der Rohmaterialien an Menge und Zusammensetzung innerhalb der technisch zulässigen Grenzen Rechnung zu tragen, kann jedes Bad beliebig aus dem Stromkreis ausgeschaltet werden, so daß es allein oder mit den übrigen Bädern der Anlage in beliebiger Reihenfolge zusammenarbeiten kann. Dies bedingt natürlich eine weitgehendste Spannungsregulierung des Gleichstromgenerators, die sich zweckmäßigerweise bis zur Remanenzspannung herab (durchschnittlich 1 Volt) erstreckt. Zu diesem Zwecke ist der Generator fremd zu erregen, sei es von einem vorhandenen Gleichstromnetz aus oder, beim Anschluß an ein Drehstromnetz, mit Hilfe einer angebauten kleinen Erregermaschine.

[A. 235.]

¹⁰) Abbildung solcher Anoden s. z. B.: G. Eger, „Beiträge zur Betriebsüberwachung elektrometallurgischer Anlagen“. Metall u. Erz 22, 406–416 [1923].

Über die Notwendigkeit des Studiums der chemischen Technologie an den Universitäten.

Von AUGUST BERNTHSEN.

Verlesen auf der Herbstversammlung in Jena in der Fachgruppe für chemisch-technologischen Unterricht.

(Eingeg. 18./9. 1924.)

Von befreundeten Fachgenossen bin ich mehrfach aufgefordert worden, meine Ansicht über die Notwendigkeit einer besseren Ausbildung der die Universität besuchenden Studierenden in der chemischen Technologie auf Grund meiner langjährigen Erfahrungen in Wissenschaft und Praxis bekanntzugeben.

Ich bin gern bereit, dieser Bitte zu willfahren, zumal ich frei von dem Verdacht bin, irgendwie pro domo zu sprechen.

Bei oberflächlicher Prüfung könnte man denken, daß es sich erübrige, solche Betrachtungen anzustellen, da ja doch der seitherige Zustand des chemischen Unterrichts an den Universitäten befriedigend funktioniert habe, wie die außerordentlichen Erfolge der chemischen Technik in den Vorkriegsjahren zur Genüge zeigten.

Aber so einfach liegt die Frage doch nicht. Erstens sind diese Erfolge zum großen Teil mit auf frühere Schüler der technischen Hochschulen zurückzuführen, und zweitens, soweit wir sie von ehemaligen Universitätsschülern erreicht sehen, können sie erzielt sein von besonders begabten Persönlichkeiten, die sich eben zufolge ihrer Tüchtigkeit und Tatkraft trotz der bestandenen Schwierigkeiten durchgesetzt haben. Zudem sind solche Persönlichkeiten wesentlich aus der chemischen Großindustrie herausgewachsen, in dieser aber walteten besondere Verhältnisse, weshalb ich die aufgeworfene Frage zunächst mit Rücksicht auf sie behandeln möchte.

Erstens können in einem großen Werk Chemiker ein gutes Unterkommen finden, sei es im analytischen, sei es im Forschungslaboratorium, welche ihrer Anlage oder ihrer Ausbildung nach für den Betrieb ungeeignet sind. Die Arbeitsteilung ist eben hier eine so große, daß ihre Kraft gut und zu ihrer eigenen Befriedigung verwendet werden kann. Auch in einer Patentabteilung können sie sich eventuell vorzüglich bewähren.

Sodann aber kann in den großen Werken der im Laboratorium arbeitende Chemiker durch Selbststudium wie durch persönliche Berührung mit den Ingenieuren oder Betriebschemikern oder durch Einsichtnahme von Betrieben sich allmählich mit den Bedürfnissen der letzteren vertraut machen. Dies wird speziell in dem Fall sich für ihn ermöglichen lassen, daß er erfinderische Ergebnisse erzielt hat, deren Übertragung in den Betrieb nun erfolgen oder versucht werden soll. Er lernt so die Vorbedingungen, die Bedürfnisse des Betriebes, die für die Betriebskalkulation maßgebenden Faktoren genauer kennen und die Frage nach den für die bestimmte Aufgabe erforderlichen Arbeitskräften. Der Betriebsleiter oder Ingenieur wird ihn auf die in Betracht kommenden Apparaturen, die Frage des Materials für diese wie der Materialbeschaffung, auf die Transportmittel, die Motoren und die Frage, mit welchen Heiz- oder Kraftmitteln sie unter den speziellen Verhältnissen zu betreiben sind, hinweisen können.

Die Arbeiterschutzfragen, die sozialen Fragen, Unfallverhütung, Ein- und Verkaufsfragen, Zoll- und Steuerverhältnisse treten an ihn mit heran, er kann gewissermaßen in den Betrieb hineinwachsen und, wenn Verdienst und Glück es zulassen, sich eine leitende Stelle erringen. So sehen wir Männer in hervorragender Stellung, die nur auf der Universität vorgebildet, und doch der ganze Stolz der chemischen Industrie sind. Damit ist aber nicht gesagt, daß ihre Universitätsausbildung an sich die geeignetste gewesen sei.

Die Dinge gewinnen nun ein wesentlich anderes Gesicht, wenn es sich um kleinere Werke oder Betriebe handelt, die nur einen oder wenige Chemiker beschäftigen. Hier wird von dem Anzustellenden von vornherein eine Vertrautheit mit technischen Fragen, eine gewisse Kenntnis der Maschinen und Apparaturen erwartet und muß von ihm erwartet werden. Verfügt er hierüber nicht, so wird er, wenn er dennoch angestellt wird, meist nur an einer untergeordneten Stelle beschäftigt werden, deren Pflichten ihm häufig eine Weiterbildung in technischer Beziehung sehr erschweren. Vielleicht steckt in ihm genügend höheres Streben, und er kann die Schwierigkeiten (unter anderm durch Selbststudium) überwinden; häufig wird er aber auch in der untergeordneten Stellung steckenbleiben und die große Klasse der Unzufriedenen und Enttäuschten vermehren. Bei der Bewerbung wird ihm stets überlegen sein ein Fachgenosse, der durch seine Vorbildung oder frühere Stellung schon Kenntnisse in der Maschinenkunde, in der chemischen Technologie usw. besitzt. Auch wirtschaftliche Kenntnisse kommen in Betracht, ja, im Lauf der Zeit wird ihm sogar in der Betriebs- oder Werkleitung in manchen