

Braun hat unsere Kenntnisse dadurch bereichert, daß es ihm gelang, die Konstitution der Seitenketten als aliphatische Carbonsäuren verschiedener Länge weitgehend sicherzustellen⁷⁷⁾).

Die weitere Entwicklung der Mineralöl-industrie

Ist zur Zeit vor allem bedingt durch den Verbrauch an Motortreibstoffen. Solange flüssige Kraftstoffe als Treibmittel Verwendung finden, ist demnach eine wesentliche Änderung in den Verarbeitungsverfahren nicht vorzusehen. Immerhin beginnen sich aber bereits Bestrebungen geltend zu machen, Motoren für gasförmige Kraftstoffe zu betreiben, und in Frankreich hat man nach dieser Richtung mit Kraftgasen verschiedener Art beachtenswerte Versuche angestellt, insbesondere unter Benutzung von drahtarmierten Stahlblechzylindern von hohem Druckwiderstand und verhältnismäßig geringem Gewicht. In Deutschland ist I. Bronn, Charlottenburg, betreibt Methan als Treibstoff für schwere Automobilwagen einzuführen⁷⁸⁾. — Von den Möglichkeiten, solche Gase aus Kohle zu gewinnen, bzw. Abgase von Kokereien, Hochöfen usw. für solche Zwecke zu verwenden, kann im Rahmen dieses Berichts nicht gesprochen werden. — Bei der Anpassungsfähigkeit, zu welcher der Crackprozeß heute entwickelt ist, würde eine Umstellung von der Erzeugung flüssiger auf gasförmige Treibstoffe durchaus im Rahmen des technisch Erreichbaren liegen. Überhaupt scheint dieser Prozeß zur Durchführung der weiteren Entwicklung der Mineralölindustrie nach der Seite der „angewandten Chemie“ berufen zu sein. In welchem Umfang diese Entwicklung bereits eingesetzt hat und für eine nahe Zukunft zu erwarten ist, hat Egloff⁷⁹⁾ kürzlich ausgeführt. In großtechnischem Umfang wird bereits aus

⁷⁷⁾ Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle, 1928, 13.

⁷⁸⁾ Ebenda 25, 654 [1928].

⁷⁹⁾ Oil Gas Journ. v. 18. 10. 1928, S. 285; Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle, 1929, S. 26.

dem Äthylen der Crackgase Glykol hergestellt. Durch Regulierung der Verfahren können auch Propylene, Butylene usw. erhalten und z. B. durch Chlorierung in wertvolle Lösungsmittel oder in Alkohole umgewandelt werden, was in großtechnischem Umfang bereits bei Äthyl- und Isopropylalkohol der Fall ist. Aus der Reihe der Diolefine ist das Butadien (das zum Kautschuk führt) isoliert worden. Diolefine sind ferner zu Harzen für Isolierzwecke usw. polymerisierbar. Aromatische Kohlenwasserstoffe wurden bereits im Kriege durch Cracken in großem Umfang dargestellt und können natürlich auch zu friedlichen Zwecken mannigfaltigste Verwendung finden. Auch aus den Pentanen des Erdgases werden bereits großtechnisch in einer Anlage in der Nähe von Charleston durch Chlorierung Amylchloride und aus diesen Amylalkohol und andere Lösungsmittel hergestellt. Durch Oxydation der Petroleum-Kohlenwasserstoffe gelangt man zu höheren Fettsäuren; es bestehen vorläufig noch wirtschaftliche Bedenken, ob z. B. die Seifenindustrie ihre Rohprodukte aus dieser Quelle decken soll. Als Rohmaterialien zur Herstellung von Estern, Benetzungsmitteln u. dgl. würden die Oxydationsprodukte immerhin in Betracht kommen.

So sieht man, daß die Erdölindustrie bestrebt ist, die kostbaren, der Erde entströmenden Güter nicht nur in mehr oder weniger verschwenderischer Weise als Kraftstoffe zu verbrennen, sondern auch erfolgreich bemüht ist, sie in hochwertigere Werkstoffe überzuführen. Und man darf dieses Streben als wirtschaftlich richtig bezeichnen. Die in absehbarer Zeit ins Ungeheuerliche gesteigerte Verwendung von Kraftstoffen muß früher oder später zur Erschöpfung der Erdöllager führen. Deshalb ist Ersatz der Kraftstoffe, sei es durch Gas, sei es durch den aus der Elektrolyse des Wassers unter Druck gewonnenen Wasserstoff oder andere Mittel zu erstreben, damit die Technik nicht genötigt wird, das unwiederbringliche Kapital der Erdschätze, wie Sombart die Mineralien bezeichnet, vorzeitig zu vergeuden.

[A. 71.]

Elektrolytische Metallgewinnung.

Allgemeine Grundlagen und Gesichtspunkte für die praktische Durchführung der Verfahren¹⁾.

Von Dr.-Ing. GEORG EGER, Berlin-Charlottenburg.

(Eingeg. 6. Mai 1929.)

Das Ziel aller Verfahren der elektrolytischen Metallgewinnung ist, von einigen Ausnahmen abgesehen, ein möglichst hochwertiges, d. h. reines Metall unter Verwendung elektrischer Energie in wirtschaftlichster Weise zu gewinnen. Hierbei werden die Gesamtkosten der einschlägigen Verfahren nicht nur von den Kosten der verbrauchten elektrischen Energie allein, sondern auch von einer Reihe anderer Faktoren abhängen. Dies sind beispielsweise die Anlagekosten und die sich daraus ergebenden Beträge für Amortisation und Verzinsung, die aufzuwendenden Löhne und Gehälter, der Verbrauch an Betriebsmaterialien, die Verkaufskosten des raffinierten Metalles, dessen Bewertung im Rohstoff, die Kosten der Aufarbeitung oder die Bewertung gewisser Neben- und Zwischenerzeugnisse, die Beträge für Versicherungen, Steuern usw.

¹⁾ Teilauszug aus einem Vortrag des Verfassers über: „Elektrolytische Metallgewinnung“ am 21. 2. 1929 im Bezirksverein Rheinland-Westfalen des Vereins deutscher Chemiker in Duisburg. Ein weiterer Auszug dieses Vortrages, soweit er die Verfahren selbst behandelt, erscheint demnächst in der „Chemischen Fabrik“.

Dies bedingt, daß bei den verschiedenen Betriebsmöglichkeiten eines Verfahrens die Mindestenergiekosten nicht immer gleichbedeutend mit einem Höchstmaß von Wirtschaftlichkeit sein müssen. Um hierfür die günstigsten Gesamtbedingungen festzulegen, sind deshalb Prüfungen der verschiedensten Art erforderlich, die nicht nur von dem Verfahren als solchem abhängen.

So ist z. B. manchmal das eigentliche Verfahren mit mehr oder weniger umfangreichen Nebenbetrieben zwangsläufig verbunden, z. B. mit der Gewinnung von Laugen für den eigentlichen Zweck der Elektrolyse und dergleichen.

Sind alle sonstigen Bedingungen geklärt, so muß man in dem dadurch gegebenen Rahmen auf einen Mindestenergieverbrauch, gerechnet auf die Gewichtseinheit des fertigen Metalles, hinstreben.

Das Mindestpotential, das man z. B. zur Abscheidung des Kupfers braucht, ist gleich dem Potential, das dieses Metall beim Eintauchen in die gleiche Lösung annimmt. Hierfür gilt die bekannte Nernstsche Formel:

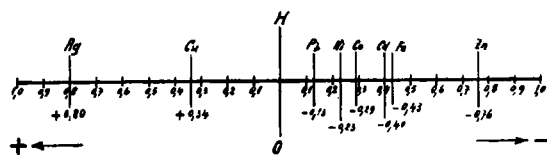
$$\varepsilon = \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{P}{p}$$

oder einfacher
$$\epsilon = \frac{0,0002 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt,}$$

$$\varepsilon = \frac{0,0002 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt,}$$

wobei R die sogenannte Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die Wertigkeit der Ionen des abgeschiedenen Metalles und F das elektrochemische Äquivalent, 96 500 Coulomb, sind.

Diese Potentiale werden gemessen, indem man aus der in die Lösung tauchenden Metallelektrode und einer sogenannten Normalelektrode ein galvanisches Element bildet und die Potentialunterschiede zwischen den beiden Elektroden mißt, wobei man diese Unterschiede auf die jeweils verwendeten Vergleichsunterschiede bezieht, deren Potential als Nullpunkt dient. Wählt man hierfür die sogenannte Wasserstoffelektrode, ferner die Vorzeichen der Potentiale nach dem Ladungssinn der in die Lösung tauchenden Elektrode selbst, so ordnen sich für eine Lösung der Ionenkonzentration 1 die wichtigeren Metalle zahlenmäßig zu der bekannten Spannungsreihe (Abb 1). Sie zeigt, vom Potential der



Potentiale der Metalle

Abb. 1. Stromdichte-Potentialkurven der wichtigeren Metalle.

Wasserstoffelektrode ausgehend, nach beiden Seiten die Potentialunterschiede für einige der wichtigeren Metalle. Nun scheidet aus der Lösung der Strom bei steigender Spannung zunächst das edlere Metall aus. So wird er beispielsweise aus einer Kupfersulfatlösung die Kupferionen eher entladen als die Wasserstoffionen, da es ja sonst an der Kathode in praxi stets nur zu einer Wasserstoffentwicklung, doch nie zu einer Kupferabscheidung käme.

Wir sehen ferner, daß beispielsweise in dem Elektrolyten des bekannten Kupferraffinationsverfahrens sich die Ionen der unedleren Metalle, wie Eisen, Nickel, Kobalt und Zink, anreichern können und daß Ähnliches auch für das Kupfer im salpetersauren Elektrolyten der Silberscheidung gilt, zumal im letzteren Falle die Potentiale $\text{Ag}/\text{In-AgNO}_3 = +0,771 \text{ V}$ und $\text{Cu}/\text{In-Cu(NO}_3)_2 = +0,308 \text{ V}$ verhältnismäßig weit voneinander entfernt liegen.

Die Spannungsreihe zeigt ferner, daß das Zink an sich ein unedleres Potential gegenüber dem Wasserstoff hat, so daß sich hiernach aus einer sauren Zinksulfatlösung scheinbar nur Wasserstoff abscheiden sollte, wodurch die heute in großem Maßstabe ausgeübte elektrolitische Zinkgewinnung mit Hilfe unlöslicher Anoden unmöglich wäre, wenn nicht der Wasserstoff einer Reihe von Metallen, darunter am Zink, einer erheblichen sogenannten Überspannung zu seiner Abscheidung benötigte.

Der Wert des Potentials verschiebt sich mit der Abnahme der Ionenkonzentration der Lösung nach der unedleren Seite zu. Dies tritt z. B. ein, sobald durch mangelhaften Umlauf oder mangelhafte Rührung in den Bädern die Umgebung der Kathode an Metallionen verarmt, oder wenn, wie in komplexen Salzlösungen, das abzuscheidende Metall nur zu einem kleinen Teil in Form freier Ionen anwesend ist.

Um also in den elektrolytischen Bädern der Technik mit Hilfe unangreifbarer Elektroden ein Verfahren durchzuführen, muß man sowohl Kathode wie Anode zum mindesten auf das Potential bringen, das die daran abgeschiedenen Ionen gegenüber der Lösung besitzen.

Wir müssen also an die Klemmen des Bades eine entsprechend hohe Spannung legen. Dies gilt, wie gesagt, für die Arbeiten mit Hilfe unlöslicher Anoden, d. h. für alle diejenigen Verfahren, bei welchen Lösungen, die beispielsweise vom Laugen von Erzen stammen, von ihren Metallen zu befreien sind. Das Anion, z. B. SO_4 , wandert dabei in einer dem kathodisch abgeschiedenen Metall chemisch äquivalenten Menge zur Anode und wird hier entladen. Es bildet sich freie Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoff an der Anode, so daß sich dadurch die vom Metall befreite und an freier Säure wieder angereicherte Lösung erneut zum Laugen neuen Rohstoffes verwenden läßt.

Arbeiten wir, wie bei den sogenannten Raffinationsverfahren, mit Hilfe löslicher Anoden, so wird an diesen die an den Kathoden zu leistende Arbeit wieder gewonnen. Es fällt also dem elektrischen Strome nur die Bewegung der Metallionen zur Kathode bzw. zur Anode, d. h. die Überwindung des Ohm'schen Widerstandes zu, und als Polarisation tritt höchstens eine Konzentrationspolarisation auf, d. h. ein meist nur geringes Potential, das sich im Elektrolyten an den mehr oder weniger scharf ausgebildeten Grenzflächen von Elektrolytteilen verschiedener Konzentration ausbildet.

Für die Zwecke der Technik ist weiterhin der Verlauf der Potentiale bei veränderlicher Stromdichte, d. h. bei einem veränderlichen Verhältnis zwischen Amperezahl je Elektrode und wirksamer Elektrodenoberfläche, von besonderer Wichtigkeit. Ferner sprechen die Konzentrationen des Elektrolyten an freien Ionen, die Rührgeschwindigkeit bzw. Umlaufgeschwindigkeit im Bade sowie die Temperatur der Lösung mit. Von den Stromdichte-Potential-Kurven, die sich sowohl für die Anode als auch für die Kathode aufnehmen lassen, zeigt Abb. 2 ein Beispiel. Man sieht am Nullpunkt

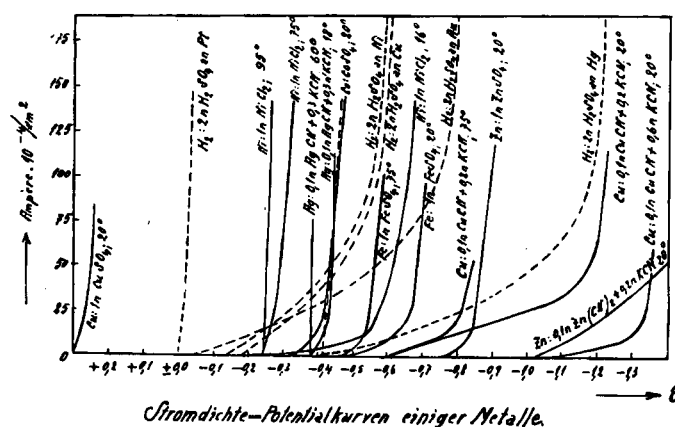


Abb. 2.

wiederum die Wasserstoffkurve, dann links die Kurve des Kupfers und rechts vom Nullpunkt diejenige der unedleren Metalle. Man sieht ferner, daß in Komplexsalzlösungen das Potential des Silbers, das in Abb. 1 noch links vom Kupfer lag, nach rechts bis über das Potential des Wasserstoffs hinausgerückt ist, und daß der Wasserstoff an verschiedenen Metallelektroden die schon für den Sonderfall des Zinks erwähnte Überspannung zeigt^{1a)}.

Was das letztere Metall anbelangt, so war schon vor etwa zwei Jahrzehnten, z. B. bei den umfangreichen Ent-

1a) Weitere Kurven geben die bekannten Lehr- und Handbücher, z. B.: **Foerster**, Elektrochemie wässriger Lösungen, **Kreman n**, Elektrochemische Metallkunde (Teilband des Handbuches der Metallographie, herausgegeben von W. Guertler), usw.

wicklungsarbeiten, die die Siemens & Halske A.-G. durchführte, bekannt, daß die Abscheidung mit Hilfe unlöslicher Anoden eine für alle anderen Verfahren der Metallgewinnung unbekannte Reinheit des Elektrolyten zur Vorbedingung hat, sofern sich nicht in Verbindung mit einer mehr oder weniger beträchtlichen Wasserstoffentwicklung an der Kathode ein sogenannter Zinkschwamm bilden soll, der einen ordnungsmäßigen Betrieb unmöglich macht. Man hat nicht mit Unrecht behauptet, daß insbesondere die Zinkzelle gegenüber den Verunreinigungen des Elektrolyten empfindlicher sei als diesen gegenüber die analytischen Bestimmungsmethoden. Als zulässige Verunreinigungen des heute allgemein verwendeten schwefelsauren Zinkelektrolyten kann man in Milligramm je Liter etwa rechnen: Kupfer

Die theoretische Zersetzungsspannung einer 1n-Zinksulfatlösung berechnet sich zu 2,35 Volt. Wie bereits erwähnt, müßte sich auf Grund der Spannungsreihe, also bei der Elektrolyse einer sauren Zinksulfatlösung nur Wasserstoff entwickeln und kein Zink niederschlagen, wenn nicht die Überspannung des Wasserstoffs an Zinkkathoden so hoch wäre, daß sich bei der Elektrolyse solcher Lösungen praktisch nur Zink niederschlägt.

Vom Standpunkte der Überspannung aus wird der im Laufe der Entwicklungsarbeiten der Zinkelektrolyse rein empirisch festgestellte Einfluß der Verunreinigungen der Lösung besonders durch Untersuchungen verständlich gemacht, die in neuester Zeit der englische Forscher Westrip²⁾ ausführte. Er untersuchte die Überspannungswerte des Wasserstoffs an Zinkkathoden nicht nur bei den in der Technik üblichen Stromdichten, die etwa bis zu 1100 A./qm betragen, sondern auch noch weiter hinaus bis zu Werten von 4000 A./qm und ging insbesondere dem Einflusse wechselnder Temperaturen des Elektrolyten, dem Einfluß von Verunreinigungen des Elektrolyten durch Antimon, Eisen und Kupfer, dem Einfluß wechselnder Zinkgehalte und dem Einfluß wechselnder Gehalte an Kolloiden, und zwar Gelatine, nach, d. h. dem Einflusse eines Zusatzes, der in verschiedenen Fällen den Zinksulfatlösungen der Praxis zugegeben wird.

Die Untersuchungen legen deutlich die Verminderung des Überspannungswertes, besonders bei niederen Stromdichten bis zu etwa 500 A./qm dar und ferner eine Erhöhung der Überspannungswerte durch den Kolloidzusatz (siehe hierzu Abb. 3).

An den Kurven (Abb. 2) läßt sich bei einem gegebenen Verfahren das Verhalten der einzelnen Metalle in vielen Fällen veranschaulichen. Insbesondere werden solche Kurven bei der Ausarbeitung neuer Verfahren wichtige, wenn auch nicht allein maßgebende Fingerzeige bilden.

Der andere Faktor der elektrischen Arbeit, die Stromstärke, ergibt sich aus den bekannten Faraday'schen Äquivalentgesetzen.

Wir sehen zum Beispiel, daß bei der Abscheidung des Kupfers aus einer Lösung, die das Kupfer als zweiwertiges Ion enthält, auf eine Amperestunde 1,186 g dieses Metalles entfallen, während bei der Entladung von einwertigen Kupferionen auf eine Amperestunde 2,372 g Kupfer kommen. Wenn also nicht gewisse technische Umstände für die Verwendung der in den heutigen Kupferraffinationsanlagen üblichen Kupfersulfatlösung sprächen, würde das Arbeiten mit einer das Kupfer als einwertiges Ion enthaltenden Lösung vom Standpunkte des Energieverbrauches einen nicht zu unterschätzenden Vorteil bieten. Daß jedoch auch das letztere Verfahren in Sonderfällen seine Berechtigung hat, z. B. bei der Scheidung kupferhaltiger Legierungen, besonders solcher mit größeren Gehalten an Zinn und Nickel, unter Verwendung eines kupferchlorürhaltigen Elektrolyten, sei hier nur nebenbei erwähnt.

Gilt es, eine Anlage für die Zwecke der elektrolytischen Metallgewinnung zu bauen, so berechnet man an Hand der gewünschten Erzeugungsmenge sowie mit Hilfe der bereits erwähnten Äquivalentzahlen die erforderlichen Gesamtampere, die man im Verhältnis der sogenannten Stromausbeute erhöht, die entweder für das Verfahren an sich bekannt oder bei neuen Prozessen durch Vorversuche möglichst genau zu ermitteln ist. Man wählt dann eine durch Stromdichte und Handlichkeit bedingte, jedoch zur Verringerung der Anlagekosten mög-

²⁾ G. M. Westrip, The Hydrogen Overvoltage of Zinc, Journ. chem. Soc. London 125, Teil I, 1112—1121 [1924].

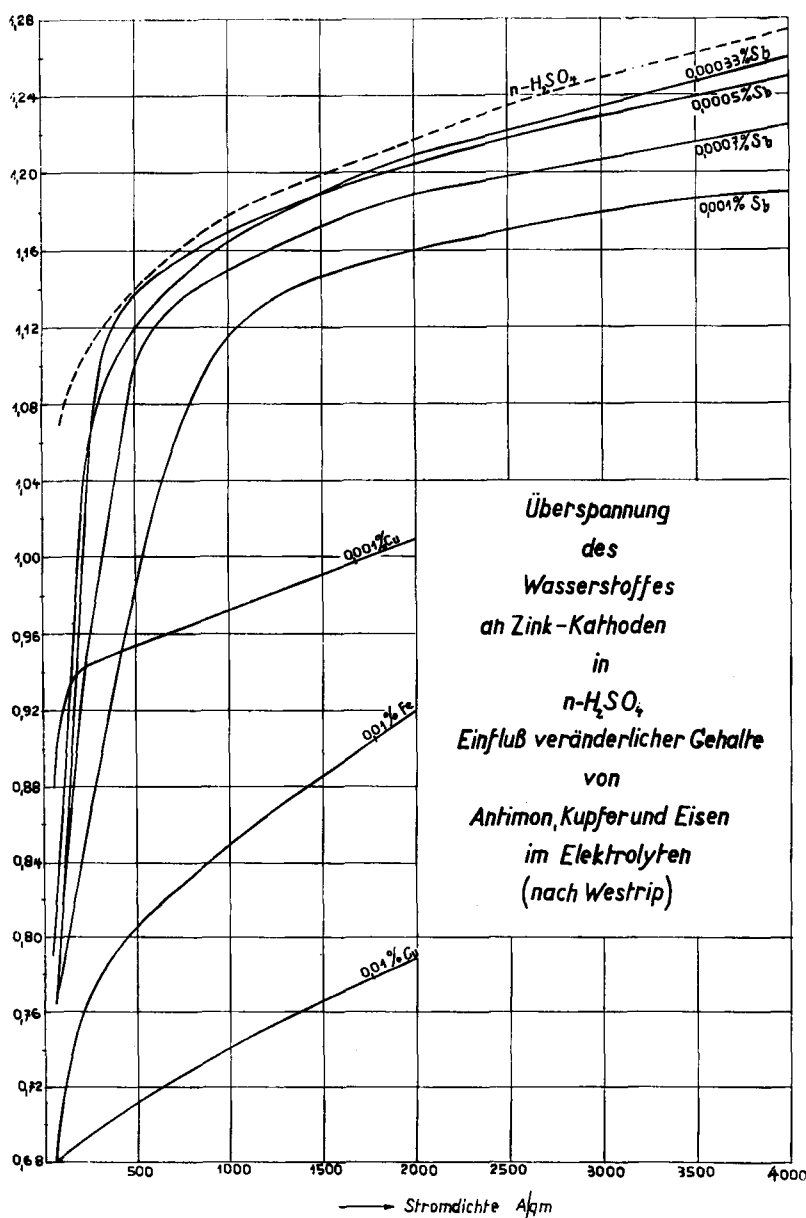


Abb. 3.

10, Arsen 1, Antimon 1, Eisen 30, Kadmium 12, Kobalt 1. Diese Werte liegen nicht genau fest, sondern werden von der Gesamtmenge der jeweils vorhandenen Verunreinigungen beeinflusst. Was insbesondere die schädlichen Elemente Arsen, Antimon und Kobalt anbelangt, so bedeutet der Gehalt von je 1 mg im Liter, das spezifische Gewicht der Lösung der Einfachheit halber zu 1 gerechnet, einen Gewichtsteil dieser Elemente auf eine Million Gewichtsteile Elektrolyt.

lichst große Badeinheit. Dann dividiert man mit deren Amperezahl, die bei technischen Bädern bis zu 8—12 000 A. beträgt, in die Anzahl der oben berechneten Gesamtampere und erhält dadurch die Anzahl aufzustellender Bäder, die man durch eine Anzahl Reservebäder, die sich aus dem Betriebe selbst ergibt, ergänzt. Multipliziert man dann diese Zahl mit der an sich oder durch Vorversuche bekannten Badspannung, so erhält man die Höchstspannung, die man wiederum auf eine vom elektrotechnischen Standpunkt aus zweckmäßige Zahl von Maschinen aufteilt. Man erhält so die Anzahl Stromkreise der hintereinandergeschalteten Bäder. Da in den meisten Fällen Drehstrom vorhanden ist, ist dieser auf Gleichstrom umzuformen, was in den meisten Fällen durch Motorgeneratoren oder Einankerumformer geschieht.

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, muß der Elektrolyt einen gewissen Mindestgehalt an dem zu raffinierenden Metall enthalten, d. h. aus einem wasserlöslichen Salz des letzteren bestehen. Hierfür kommen für die meisten Metalle entweder die Sulfat- oder die Chloridlösungen in Frage. Die ersteren haben den Vorteil, daß man die Bäder beim Arbeiten mit unlöslichen

senkrecht zur Anodenfläche geschnittener Kupferkathoden in etwa 40- und 65facher Vergrößerung. Man sieht zunächst das sogenannte Mutterblech und ferner, auf diesem aus schwefelsaurer Lösung abgeschieden, die senkrecht zu seiner Oberfläche gerichteten langgestreckten Kupferkristalle. Ein solches Kupfer läßt sich, wie die beiden

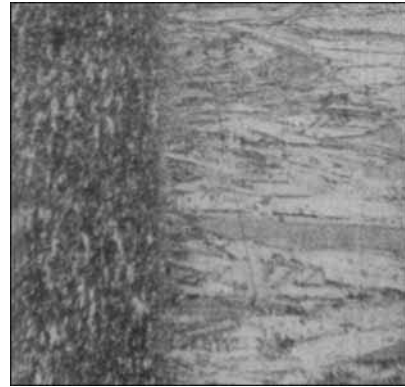


Abb. 6. Kupferkathode mit gewalztem Mutterblech, hergestellt durch das Ablaugenentkupfungsverfahren der Siemens & Halske A.-G. für salpetersaure Ablaugen des Silberscheidungsverfahrens. Schnitt senkrecht zur Kathode. Geätzt mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd. Vergrößerung 56-fach.



Abb. 4. Kupferkathode mit gewalztem Mutterblech. Schnitt senkrecht z. Kathode. Geätzt m. ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd. Vergrößerung 40-fach.

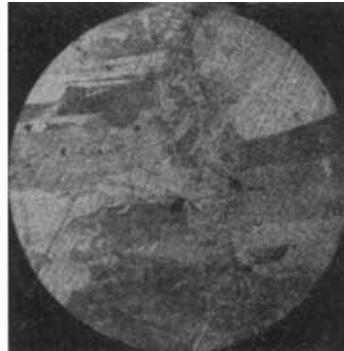


Abb. 5. Kupferkathode mit elektrolytisch dargestelltem Mutterblech. Schnitt und Ätzung wie Abb. 4. Vergrößerung 65-fach.

Anoden offen ausführen kann, da ja die an den letzteren regenerierte Schwefelsäure als solche im Elektrolyten verbleibt, während chloridhaltige Elektrolyte eine Trennung vom Anodenraum und Kathodenraum durch Diaphragmen erfordern, wobei aus dem Anodenraum das Chlor abzuziehen ist. Dies ist an sich ein Nachteil, ganz abgesehen von der Notwendigkeit, einen metallurgischen Betrieb mit der Verarbeitung eines Nebenerzeugnisses wie Chlor zwangsläufig zu verbinden. Daneben sind für eine Reihe anderer Metalle noch andere Elektrolyte im Gebrauch, z. B. der salpetersaure Elektrolyt bei der Refination des Rohsilbers, der kieselfluorwasserstoffsäure Elektrolyt bei der Refination des Bleies usw.

Das Ziel der Verfahren der elektrolytischen Metallgewinnung ist, sofern dies nicht die Verwendung besonderer Elektrolyte, z. B. bei der Silberscheidung die salpetersaure Lösung, ausschließt, nicht allein die Abscheidung eines Metalles in reinsten, sondern auch in zusammenhängender und zwar möglichst plattenartiger Form. Diese letztere Form ist an sich nicht unabhängig von dem angewandten Elektrolyten und läßt sich weiterhin durch Zusätze zum letzteren, wie Kolloide, weitgehend ändern.

Als Beispiel hierfür sei das Kupfer angeführt. Die Abb. 4 und 5 zeigen zunächst die Schliiffbilder zweier

Abb. 4 und 5 zeigen, sowohl aus Sulfatlösungen als auch, wie Abb. 6 darlegt, aus einem salpetersauren Elektrolyten gewinnen. Abb. 7 zeigt eine Anzahl in Natur etwa 2 cm langer Kupferknospen, die besonders bei ihrem weiteren Wachstum auf die doppelte bis dreifache Länge in größeren Mengen, infolge Kurzschlußbildungen zwischen den Elektroden, der Schrecken der Betriebsleiter werden können, sich aber durch entsprechende kleine Zusätze von Chlorionen und Kolloiden, z. B. Leim, zum Elektrolyten auf ein den Betrieb nicht mehr beeinträchtigendes Ausmaß beschränken lassen. Durch Steigerung von Stromdichte und Kolloidzusätzen gelangt man, z. B. auch beim Kupfer, allmählich zu immer spröderen Niederschlägen und schließlich sogar zu Kupferpulver. So läßt sich unschwer aus Kupferabfallauren, die z. B. bei der Kunstseidegewinnung nach dem Kupferoxydammoniakverfahren erhalten werden, infolge

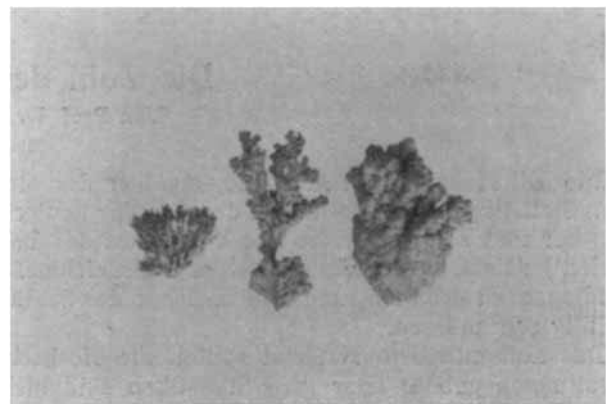


Abb. 7.

eines an sich schon vorhandenen Kolloidgehaltes bei Steigerung der Stromdichte im Dauerbetrieb ein Kupferpulver gleichmäßiger Beschaffenheit an Stelle der sonst üblichen massiven plattenförmigen Kathoden erzielen.

Diese Erscheinung ist leicht verständlich. Auch die elektrolytische Abscheidung von Metallen kann als Kristallisationsvorgang aufgefaßt werden, für dessen

Verlauf das Verhältnis von Kernbildungsgeschwindigkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit maßgebend ist. Werden die eben gebildeten Kristallkerne, wenn wir uns die Auffassung von Grube³⁾ über die Wirkung der Kolloide an den Kathoden elektrolytischer Bäder zu eigen machen, durch dünne Häutchen des zur Kathode wandernden Kolloides kurz nach ihrer Abscheidung wieder umkleidet, so ist das Wachstum gehemmt und zahlreiche neue Kerne müssen sich bilden. Daß für diesen Zweck nur der Zusatz von Kolloiden, die zur Kathode wandern, Zweck hat, braucht wohl nicht besonders dargelegt zu werden.

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, lassen sich die technischen Verfahren ganz allgemein in zwei wichtige Gruppen gliedern, d. h. einerseits in die Gewinnung der Metalle mit Hilfe löslicher Anoden, die sogenannten Raffinationsprozesse, und andererseits in die Verfahren mit Hilfe unlöslicher Anoden.

Bei dem ersteren Verfahren handelt es sich darum, ein Metall, welches durch Vorbehandlung, zum Beispiel thermischer Art, in seinem Metallgehalt weitgehend angereichert wurde, in Form löslicher Anoden so zu raffinieren, daß sich das Hauptmetall in reiner Form abscheidet, während die Verunreinigungen je nach ihrem elektrochemischen Verhalten teils im Elektrolyten gelöst bleiben und sich darin anreichern, teils sich am Boden der Bäder in Form sogenannter Anodenschlämme ansammeln.

Was diese Verfahren anbelangt, so ist die elektrolytische Gewinnung des Kupfers durch Raffination schon kurz nach Erfindung der Dynamomaschine das Hauptverfahren der elektrochemischen Metallgewinnung geworden und bis auf den heutigen Tag geblieben.

Was die Verfahren mit Hilfe unlöslicher Anoden anbelangt, so ist hierbei die Frage eines wirklich unangreifbaren, d. h. im angewandten Elektrolyten nichtlöslichen und unter den vorhandenen Arbeitsbedingungen nicht oder nur in einem die Wirtschaftlichkeit nicht beeinträchtigendem Maße verschleißenden Anodenmaterials von besonderer Wichtigkeit.

Das für Analysenzwecke verwendete Platin scheidet für die Zwecke der Metallgewinnung infolge seines

³⁾ Grube u. Reuß, Die metallographische Untersuchung des elektrolytisch abgeschiedenen Glanzkupfers, Ztschr. Elektrochem. 27, 45–54 [1926].

hohen Preises aus, zumal ja auch schon ältere Versuche über die Zinkgewinnung aus schwefelsauren Lösungen, die gewisse organische Säuren enthielten, zeigen, daß dieses Metall durchaus nicht immer als anodisch unangreifbar gelten kann. Die Kohle ist wohl beständig gegenüber Chlorionen, wird aber als Anode in Sulfatlösungen sehr bald zerstört. Das für diese Lösung naheliegende Material ist das Blei, das ja auch in Form von reinem Blei oder Bleilegierungen, vornehmlich Hartblei, weitgehende Verwendung findet. Dabei sind für Sonderzwecke noch mannigfache Arten von Anoden (z. B. aus Magnetit, aus siliciumhaltigem Eisen, aus Kupfersiliciumlegierungen usw.) in Gebrauch.

Das wichtigste Verfahren, das mit Hilfe unlöslicher Anoden arbeitet, ist wohl derzeit die elektrolytische Gewinnung des Zinkes aus Sulfatlösungen, die man durch das Laugen oxydischer, zinkhaltiger Ausgangsstoffe erhält, sei es, daß es sich hierbei um geröstete Erze oder um Oxyde gewisser hüttenmännischer Verfahren, z. B. sog. Wälzoxys, handelt. Die bereits erwähnte Notwendigkeit, bei dem Verfahren mit einer von fremden Schwermetallen weitgehend befreiten Lösung zu arbeiten, ergab im Laufe der geschichtlichen Entwicklungsarbeiten Vorschläge für die Verwendung der verschiedensten Anodenmaterialien, z. B. aus Bleisuperoxyd und Mangan-superoxyd, bis man erkannte, daß neben der Reinheit der Laugen an fremden Schwermetallen auch eine weitgehende Verringerung des Gehaltes an Chlorionen der Lauge die Vorbedingung für die Verwendbarkeit von Bleianoden bei diesem Verfahren ist. Insbesondere bilden die zahlreichen Patente, die nach dieser Richtung genommen wurden, einen nicht uninteressanten Beitrag zur fortschreitenden Erkenntnis der Grundbedingungen dieses Verfahrens, nach dem heute, beiläufig bemerkt, mehr als 20% des gesamten auf der Welt gewonnenen Zinkes hergestellt werden⁴⁾.

Neben den wässrigen Lösungen sind für die Zwecke der Metallgewinnung noch die geschmolzenen Elektrolyte im Gebrauch. Es sei in dieser Hinsicht besonders auf die Gewinnung des Aluminiums, des Magnesiums sowie der Leichtmetalle verwiesen, von denen besonders das Beryllium an der Schwelle einer verheißungsvollen Entwicklung steht.

[A. 76.]

⁴⁾ Bezüglich weiterer Einzelheiten dieser Fragen siehe: Ralston-Eger, „Zinkelektrolyse und naßmetallurgische Zinkverfahren“, Verlag Wilhelm Knapp, Halle 1928.

Die Zahl der Chemiestudenten.

Von Prof. Dr. F. QUINCKE, Hannover.

(Eingeg. 3. Mai 1929.)

Die Differenzen in den Zahlenangaben der staatlichen Statistik, der Aufstellungen des Vereins deutscher Chemiker und der Nachweise des Verbandes der Laboratorien¹⁾ zeigen wohl, wie schwer es ist, gleichmäßige Grundlagen zu erhalten, und wie unsicher die Schlüsse vorläufig sein müssen.

Das authentischste Material sollten die Hochschulverwaltungen geben; aber ihre Statistiken sind bisher weder detailliert und vollständig genug gewesen, noch durch vergleichende Bearbeitung kontrolliert worden. Nimmt man jedoch die für den Sommer 1928 zum ersten Male genauer aufgestellte „Deutsche Hochschulstatistik der Hochschulverwaltungen²⁾“ als Grundlage und nach

dieser 1911 als Vergleichsjahr, so ergeben sich folgende Studentenzahlen:

	S.-S. 1911	S.-S. 1925	S.-S. 1928
Chemie an Univers.	1524 = 100%	3693 = 242%	2679 = 176%
Chemie u. Hüttenkunde an Techn.			
Hochschulen . .	1671 = 100%	3759 = 225%	2497 = 149%
Summe:	3195 = 100%	7452 = 233%	5176 = 162%
Pharmazie Univers.	954 = 100%	1505 = 158%	742 = 78%
Techn.			
Hochschulen . .	84 = 100%	200 = 231%	122 = 145%
Summe:	1038 = 100%	1705 = 164%	864 = 83%
Zusammen:	4233 = 100%	9157 = 216%	6040 = 143%

Die Summenzahl liefert zunächst das genaueste Material, indem sie die unsicheren Übergänge und Einreihungen an den einzelnen Hochschulen von Pharmazeuten und Hüttenmännern ausschaltet und ein Jahr, für welches Studium und Abgangsverhältnisse vor dem

¹⁾ F. Scharf, Ztschr. angew. Chem. 42, 127, 408, 409 [1929]. H. Biltz, ebenda 42, 407, 409.

²⁾ Deutsche Hochschulstatistik. Herausgegeben von den Hochschulverwaltungen. Sommerhalbjahr 1928. Struppe & Winkler, Berlin.