

des Kupfers eine Wiedergewinnung des Ammoniaks, das in Wasser aufgefangen und mit Kohlensäure behandelt oder bei längerem Stehen an der Luft wieder das ursprüngliche Lösungsmittel ergibt. Das erzeugte Kupferoxyd kann nach dem Abfiltrieren und Trocknen für sich mit Reduktionskohle im Flammofen auf met. Kupfer verschmolzen oder z. B. bei Beginn des Raffinationsprozesses als willkommenes Oxydationsmittel zugesetzt werden.

## II. Die elektrolytische Kupferraffination.

(Von Dr. H. Wohlwill.)

Die aus dem Flammofen gegossenen Anoden wandern in die Kupferelektrolyse, deren Endzweck einerseits die Erzeugung reinsten Kupfers ist, wie es namentlich in der Elektrotechnik verlangt wird, andererseits die Gewinnung der in den meisten Kupfersorten enthaltenen, mehr oder weniger erheblichen Mengen an Edelmetall. Dieser Prozeß, der vor gerade 50 Jahren fast gleichzeitig mit der Einführung der Dynamomaschine in die Praxis als erster elektrochemischer Prozeß in Deutschland in industriellem Maßstab zur Einführung gelangte und im Laufe dieser Periode der unentbehrliche Abschluß des Verhüttungsganges für fast alle in der Welt vorkommenden Kupfererze geworden ist, erscheint uns heute als das denkbar einfachste Verfahren in der gesamten Hüttentechnik. Und doch beruht er auf einem in der gesamten Chemie und Hüttenkunde, d. h. in der Chemie aller Temperaturgebiete, einzigartigen Vorgang, der darin besteht, daß durch Aufwendung von Energie bestimmter Form in zugemessener Menge aus einem Rohmetall, das noch geringfügige Beimengungen zahlreicher Fremdmetalle enthält, die letzteren praktisch quantitativ ausgeschieden und das Hauptmetall in reinsten Form gewonnen wird. So verwickelt eine solche Aufgabe dem nicht mit dem Rüstzeug elektrochemischer Methoden ausgestatteten Chemiker vorkommen mußte, so einfach erscheint uns die Lösung, die sich der heutigen Technik in dem Weg der elektrolytischen Scheidung bietet. Das im Flammofen erzeugte Rohkupfer, das 98 bis 99% Cu, daneben aber wechselnde Mengen sämtlicher Schwermetalle enthalten kann (und meistens enthält), also Zn, Fe, Ni, Pb, As, Sb, Sn, Bi, Au, Ag, Pt, dient als Anode in einem elektrolytischen Bade, dessen Elektrolyt aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfervitriollösung besteht, während als Kathode reinstes Kupferblech zur Anwendung kommt. Unter der Einwirkung des elektrischen Stroms löst sich die Anode auf, während sich gleichzeitig an der Kathode ausschließlich Kupfer abscheidet, so daß das erzeugte Elektrolytkupfer frei oder fast frei ist von sämtlichen Begleitmetallen des Rohkupfers. Ihrem Verhalten nach lassen sich die letzteren in 4 Gruppen teilen:

1. Solche Metalle, die anodisch vollständig unangegriffen und deshalb im Rückstand (Anodenschlamm) bleiben, wie alle Edelmetalle, Au, Ag, Pt und Pt-Metalle.

2. Solche Metalle, die zwar angegriffen werden, aber ausschließlich oder vorwiegend unlösliche Verbindungen mit den Bestandteilen des Elektrolyten bilden, wie Pb, Sb, Sn, Bi, die als Sulfate oder Oxyde im Anodenschlamm zurückbleiben.

3. Solche Metalle, die zum Teil in Form unlöslicher Verbindungen im Anodenschlamm zurückbleiben, zum Teil aber gelöst werden, ohne sich mit dem Kupfer abzuscheiden, wie vor allem Arsen und Ni.

4. Solche Metalle, die praktisch vollständig gelöst, aber nicht kathodisch niedergeschlagen werden, wie Zn, Fe.

#### THEORETISCHES.

Betrachtet man die in Frage stehenden Metalle in der oben angegebenen Reihenfolge der verschiedenen Gruppen, so fällt zunächst die angenäherte Übereinstimmung mit der Reihenfolge auf, in der diese Metalle in der sog. Spannungsreihe der Metalle stehen. Ziffernmäßig findet diese Reihenfolge ihren Ausdruck in der Folge der Potentialsprünge dieser Metalle gegenüber ihren Lösungen.

Auf das Potential einer Wasserstoffelektrode in einer Lösung von  $1/1$  n  $H_2$ -Konzentration = 0 bezogen, betragen diese Potentialsprünge für

$Zn/1/1$ n $ZnSO_4$ :	— 0,801	Volt
$Fe/1/2$ n $FeSO_4$ :	— 0,66	„
$Ni/1/1$ n $NiSO_4$ :	— 0,45	„
$Pb/1/1$ n $Pb(NO_3)_2$ :	— 0,162	„
$H_2/1/1$ n $H_2SO_4$ :	$\pm$ 0	„
$As/AsCl_3$ :	+ 0,29	„
$Bi/Bi_2(SO_4)_3$ :	+ 0,35	„
$Sb/SbCl_3$ :	+ 0,47	„
$Cu/1/1$ n $CuSO_4$ :	+ 0,308	„
$Ag/1/1$ n $AgNO_3$ :	+ 0,771	„

In dieser Zusammenstellung bezeichnet das Vorzeichen den Ladungszustand des Metalles gegenüber der Lösung, die ihrerseits demgemäß die entgegengesetzte Ladung annimmt.

Wie man sieht, stehen die unedlen Metalle, die mit dem Kupfer in Lösung gehen, sich aber nicht abscheiden, am negativen Ende der Reihe. Sie erfordern zu ihrer Abscheidung eine hohe elektromotorische Kraft (EMK), vor allem im Vergleich zum Kupfer. Am anderen Ende stehen dagegen die edlen Metalle, die im Vergleich zum Kupfer eine größere EMK erfordern, um in Lösung gebracht zu werden. Von diesen an den beiden Enden der Potentialreihe stehenden Metallen gehen daher auch unter den praktisch vorliegenden Verhältnissen kaum mehr als Spuren in das Elektrolytkupfer, und zwar nur als mechanische Einschlüsse von Lauge oder Anodenschlamm, nicht aber als elektrolytischer Niederschlag.

Für die in der Mitte der Reihe stehenden Metalle, namentlich As, Sb und Bi, sind die Potentialmessungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da die Ionenkonzentrationen in den untersuchten Lösungen unbekannt sind. Jedenfalls stehen sie aber ihrem elektromotorischen Verhalten nach dem Kupfer nahe. Dieses sind daher diejenigen Metalle, deren Trennung von Kupfer auf dem Wege der Elektrolyse die Einhaltung bestimmter Bedingungen voraussetzt.

### Der technische Verlauf des Prozesses

wird also bestimmt durch alle diejenigen Faktoren, die das Potential von Anode und Kathode beeinflussen, und es ergibt sich die Aufgabe, die Bedingungen der Arbeit so zu wählen, daß ein hinreichender Abstand des Anodenpotentials von dem der edlen Metalle und des Kathodenpotentials von dem der weniger edlen Metalle aufrechterhalten wird.

#### Allgemeines.

Die Frage, unter welchen Bedingungen am günstigsten gearbeitet wird, läßt sich jedoch nicht nur vom wissenschaftlich-technischen Gesichtspunkt aus beantworten. Mindestens ebenso wichtig ist vielmehr die Frage nach den wirtschaftlich günstigsten Bedingungen. Die Wirtschaftlichkeit des Prozesses wird bedingt in erster Linie durch Kraftverbrauch, Löhne, Zinsen,

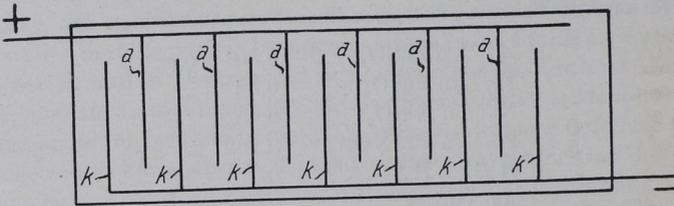


Fig. 139. Schema des Multiple-Systems.  $a, a, a \dots$  Anoden;  $k, k, k \dots$  Kathoden.

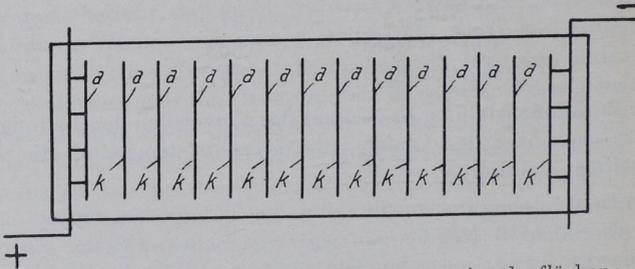


Fig. 140. Schema des Seriensystems.  $a, a, a \dots$  Anodenflächen;  $k, k, k \dots$  Kathodenflächen.

also Zeitaufwand, und Anlagekosten, also Raumbedarf. Da diese Hauptbestandteile der Kosten zumeist durch die gleichen Faktoren beeinflusst werden wie der technische Erfolg, so lassen sich beide Fragen nur im Zusammenhang behandeln und beantworten.

Vorausgeschickt sei ein Hinweis darauf, daß in der Praxis zwei verschiedene Systeme der Elektrolyse in Anwendung stehen: das sog. Multiplesystem und das Seriensystem.

**Multiplesystem** (Fig. 139). Das Kennzeichen des Multiplesystems, des älteren und auch heute noch ganz überwiegend in Anwendung stehenden Systems, besteht darin, daß zwischen je 2 Anoden  $a$  immer ein Kathodenblech  $k$  hängt, und daß alle in einem Bade hängenden Anoden ebenso wie alle in dem Bade hängenden Kathoden unter sich parallel geschaltet sind.

Seriensystem (Fig. 140). Demgegenüber hängen beim Seriensystem in jedem Bad nur Platten einer Sorte, d. h. Rohkupferplatten, die auf einer Seite als Anode, auf der anderen als Kathode wirken. Die Platten eines Bades sind also alle hintereinander geschaltet.

Wenn auch die Richtung, in der die wesentlichen Faktoren den Verlauf und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses beeinflussen, naturgemäß für beide Abarten die gleiche ist, sollen sich doch die folgenden Überlegungen zunächst nur auf das an erster Stelle genannte Multiplesystem erstrecken, das wir als das Normalsystem bezeichnen möchten.

### 1. Das Multiplesystem.

Arbeitsbedingungen. Die technischen Bedingungen des Prozesses lassen sich ableiten aus den Gesetzmäßigkeiten, die Nernst für die an der Berührungsstelle eines Metalles mit seiner Lösung auftretenden elektromotorischen Kräfte aufgefunden und durch die Formel  $E = RT \ln \frac{P}{p}$  ausgedrückt hat; in ihr bedeutet:  $E$  den Potentialsprung Lösung/Metall;  $R$  die Gas-konstante;  $T$  die absolute Temperatur;  $\ln$  den natürlichen Logarithmus;  $P$  den sog. Lösungsdruck, eine spezifische Konstante des Metalles;  $p$  den der Konzentration proportionalen osmotischen Druck der Ionen des Metalles in der Lösung. Für Lösungen gleicher Ionenkonzentration geben also die Werte von  $E$ , die Potentialwerte, ein relatives Maß für die Größe von  $P$ . Aus der aufgestellten Potentialreihe<sup>1)</sup> (S. 375) ergibt sich also, daß beispielsweise für Kupfer  $P$  sehr klein sein muß, da  $E$  einen erheblichen negativen Wert hat, während für Zink sich ein großer Wert für  $P$  ergibt. Ferner ergibt sich, daß das Potential des Kupfers gegen seine Sulfatlösung vor allem abhängig ist von der Konzentration der Cu-Ionen in der die Elektrode bespülenden Lösungsschicht.

Stromdichte. Unter der Einwirkung eines elektrischen Stroms, den man durch eine  $\text{CuSO}_4$ -Lösung unter Verwendung einer Kupferanode und Kupferkathode schickt, wird in der die Anode bespülenden Grenzschicht des Elektrolyten eine Anreicherung an  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen eintreten, ebenso in der kathodischen Grenzschicht eine Verarmung. Diese Konzentrationsverschiebungen werden je nach den herrschenden Bedingungen durch Diffusion mehr oder weniger, aber niemals vollkommen ausgeglichen werden. Dadurch verschiebt sich offenbar das Potential der Anode nach der positiven Seite, d. h. das anodische Potential wird edler, entsprechend wird das kathodische Potential unedler gegenüber dem Ruhepotential des Kupfers gegen seine Sulfatlösung. Es ist einleuchtend, daß diese Veränderungen im Potential um so stärker in die Erscheinung treten werden, je mehr Strom auf die Flächeneinheit der Elektroden fällt, d. h. je höher die Stromdichte ist. Je höher die Stromdichte ist, um so mehr nähert sich also das Anodenpotential demjenigen der in der Potentialreihe auf der positiven Seite des Kupfers stehenden Metalle, also z. B. des Silbers, das Kathodenpotential demjenigen der auf der negativen Seite des Kupfers stehenden Metalle, also z. B. des Arsens.

<sup>1)</sup> In der allerdings, um den Ladungszustand des Metalles zu kennzeichnen, die Vorzeichen umgekehrt sind.

Die auf diese Weise entstehenden Potentialdifferenzen sind praktisch nicht sehr groß. Immerhin ergibt sich, daß der Zweck der Elektrolyse, die Trennung des Kupfers von seinen Begleitmetallen, um so sicherer erreicht wird, je geringer die Stromdichte ist.

Zugleich ergibt sich, daß mit steigender Stromdichte sich zwischen Anode und Kathode eine zunehmende Potentialdifferenz herausbildet. Würde eine solche Polarisationsspannung nicht auftreten, so würde sich die an der Anode zu leistende Arbeit der Auflösung des Kupfers und die an der Kathode gewonnene Arbeit der Abscheidung von Kupfer aufheben. Unter den dargelegten Verhältnissen kann dieser Ausgleich nicht vollständig sein, es resultiert vielmehr ein Arbeitsaufwand von der Größe  $(\varepsilon_a + \varepsilon_k)J$ , wenn  $\varepsilon_a$  und  $\varepsilon_k$  die anodische respektive kathodische Polarisationsspannung darstellen,  $J$  die Stromstärke. Der Betrag dieses Arbeitsaufwands ist im allgemeinen gering, kann aber größere Werte annehmen, wenn Bedingungen vorliegen, die den Ausgleich der an den Elektroden auftretenden Konzentrationsverschiebungen behindern (z. B. starke Verunreinigung der Anode, Bildung stärkerer Schlamm-schichten auf der Anode).

Die Gesamtspannung  $E$  eines Bades setzt sich nun zusammen aus der Polarisationsspannung  $\varepsilon$  und dem Spannungsverlust auf dem Stromweg von Anode zu Kathode  $JW$ , wobei  $W$  den Widerstand der zwischen Anode und Kathode liegenden Flüssigkeitsschicht bedeutet. Bei gegebener Zusammensetzung, also auch spezifischer Leitfähigkeit der Lösung, und gegebener Entfernung der Elektroden, also Länge des Stromwegs, ist die Größe  $W$  nur abhängig von dem Querschnitt, d. h. von der Fläche der Elektroden, mit der sie sich in umgekehrter Proportion verändert. Das heißt: der durch den

Ohmschen Spannungsverlust bedingte Kraftverbrauch ist  $= c \cdot \frac{J}{q} = c \cdot D$ ,

wenn  $D$  die Stromdichte bezeichnet. Er wächst also ebenso wie die Polarisationsspannung mit der Stromdichte. Der Kraftverbrauch wird also von der Stromdichte in derselben Richtung beeinflußt wie der technische Erfolg.

Es wirken aber andere, wirtschaftliche Momente in entgegengesetzter Richtung. Je höher die Stromdichte ist, um so schneller wird der Prozeß verlaufen, um so kürzere Zeit wird das Kupfer im elektrolytischen Bade hängen, um so geringer wird der Vorrat an Kupfer sein, der dauernd in der Anlage zu halten ist, um so geringer wird der Zinsaufwand sein. Wenn beispielsweise 1 t Kupfer im Werte von 1400 M. 1 Monat zinslos im Bade hängt, so bedeutet das bei 6proz. Verzinsung einen Aufwand von 7 M. monatlich. Bei doppelter Stromdichte würde das Kupfer nur  $\frac{1}{2}$  Monat im Bade hängen und der Zinsaufwand die Hälfte betragen. Bei den praktisch angewandten Stromdichten von 150 bis 250 Amp. je qm bewegt sich der Zinsverlust innerhalb der angeführten Grenzen. Innerhalb dieser Grenzen wird die Auswahl der Stromdichte wesentlich von dem Reinheitsgrad der Anoden und von den Kosten der Kraft abhängen.

Nicht außer acht zu lassen sind bei der Festlegung der Stromdichte die Anlagekosten. Es liegt auf der Hand, daß mit der Stromdichte im umgekehrten Verhältnis bei gleicher Größe des Einzelbades die Anzahl der hinter-

einander zu schaltenden Bäder und damit die Grundfläche und Kosten der Anlage sich verändern. Auch dieser Umstand hat dazu beigetragen, daß man im Laufe der Zeit von den kleinen Stromdichten, mit denen die ersten europäischen Anlagen arbeiteten (50 Amp./qm) auf die jetzigen Durchschnittswerte von 150 bis 250 Amp./qm in die Höhe gegangen ist.

Elektrolyt. Die vorausgehenden Ausführungen ergaben, daß der Einfluß der Stromdichte auf den technischen Verlauf und den wirtschaftlichen Effekt des Prozesses zu einem erheblichen Teil begründet sind in deren Einfluß auf die von den Konzentrationen der Lösung in den Grenzschichten abhängigen Elektrodenpotentiale und auf die Größe des von dem Widerstand der Laugensäule zwischen den Elektroden abhängigen Spannungsverlusten  $JW$ . Es müssen deshalb von gleichartigem Einfluß alle diejenigen Bedingungen sein, die außer der Stromdichte diese Größen beeinflussen. Vor allem wird natürlich die an den Elektroden auftretende Potentialverschiebung um so weniger gefährlich für den technischen Verlauf des Prozesses sein, je höher von vornherein die Gesamtkonzentration des Elektrolyten an  $\text{CuSO}_4$  ist. Selbst in reinen Elektrolyten besteht bei den praktisch angewandten Stromdichten eine Gefahr der Mitabscheidung von Wasserstoff, sofern der Elektrolyt nicht mindestens 15 g Cu im Liter enthält. Durch die Gegenwart von Arsen in der Lauge wird die gefährliche Konzentrationsgrenze nach oben verschoben, so daß man in der Praxis nicht gut unter 25 g, im Durchschnitt mit 25 bis 35 g Cu, entsprechend 100 bis 140 g Kupfervitriol, im Liter arbeitet. Außer dem Gehalt der Lösung sind natürlich alle Umstände von Einfluß auf die Konzentrationsverschiebungen in den Grenzschichten, die die Diffusion beeinflussen. Günstig wirkt also eine Bewegung der Lauge. In den ältesten Anlagen wurde diese wünschenswerte Bewegung durch Einblasen von Luft bewirkt. In modernen Anlagen läßt man die Lauge durch die Bäder zirkulieren, und zwar mit einer Geschwindigkeit entsprechend einer Erneuerung des Badinhaltes innerhalb 2 bis 6 Stunden.

Ferner erhöht sich die Diffusion und verringern sich infolgedessen die Konzentrationsverschiebungen in den Grenzschichten mit der Temperatur. Man arbeitet daher heute in der Praxis durchweg mit einer Temperatur des Elektrolyten von 50 bis 55° C. Höhere Temperaturen verbieten sich mit Rücksicht auf die erheblichen Heizungskosten.

Konzentration und Temperatur der Laugen sind aber nicht nur von Einfluß auf den technischen Verlauf, sie beeinflussen auch den Widerstand des Elektrolyten, und zwar in gleicher Richtung. Der Einfluß der  $\text{CuSO}_4$ -Konzentration ist nicht sehr erheblich. Dagegen ist der Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten bedeutend. Er beträgt 0,7 bis 0,8% je °C. Noch stärker wird das Leitvermögen des Elektrolyten beeinflusst durch einen Zusatz von freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Jedoch liegt in einer Steigerung des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehaltes über 130 g im Liter kein großer Vorteil mehr wegen der gegenseitigen Beeinflussung der Dissoziation der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und der anderen in der Lösung enthaltenen Sulfate. Auch wächst mit steigendem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt der Säureverbrauch infolge chemischer Auflösung von Kupfer. Man arbeitet daher

meist mit Gehalten von 100 bis 130 g freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Liter, in einzelnen Anlagen allerdings auch mit 160 bis 170 g.

Als Grundbedingungen für die der heutigen Praxis entsprechende Durchführung des Verfahrens sind also zu betrachten:

Stromdichte: 150 bis 250 Amp./qm;

Elektrolyt: Cu 25 bis 35 g im Liter,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100 bis 130 g im Liter,

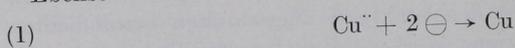
Temperatur 50 bis 55° C;

Zirkulation: Erneuerung des Badinhaltes in 2 bis 6 Stunden.

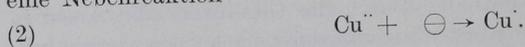
Unter den in bezug auf Stromdichte und Laugenbeschaffenheit dargelegten Bedingungen verläuft der elektrolytische Raffinationsprozeß qualitativ entsprechend der Theorie, quantitativ jedoch mit gewissen Abweichungen von der Theorie infolge von unvermeidlichen Nebenreaktionen.

Anormales Verhalten von Anode und Kathode. An der Anode zunächst geht stets ein Teil des Kupfers in Form einwertiger  $\text{Cu}'$ -Ionen in Lösung entsprechend einer Nebenreaktion, die sich in die Form kleiden läßt:  $\text{Cu} + \oplus \rightarrow \text{Cu}'$ .

Ebenso verläuft an der Kathode neben der Hauptreaktion



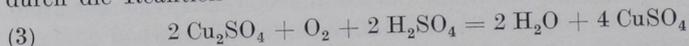
eine Nebenreaktion



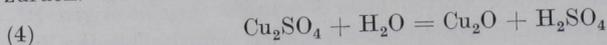
Sowohl an der Anode als auch an der Kathode entstehen also  $\text{Cu}'$ -Ionen, es bildet sich ein Cuprosalz. Die Gleichgewichtsformel für den umkehrbaren Vorgang  $\text{Cu}'' + \text{Cu} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}'$  lautet:

$$\frac{c^2_{\text{Cu}'}}{c_{\text{Cu}''}} = K,$$

wobei die Gleichgewichtskonstante  $K$  eine sehr kleine Größe ist. Erhebliche Mengen  $\text{Cu}'$ -Ionen würden sich also in Gegenwart von  $\text{Cu}''$ -Ionen nicht bilden können, wenn sie nicht durch irgendwelche Reaktionen immer wieder zerstört würden. An der Kathode werden sie bei den in der Praxis angewandten Stromdichten in der Hauptsache durch den Vorgang  $\text{Cu}' + \ominus = \text{Cu}$  beseitigt, der zusammen mit dem Vorgang (2) denselben elektrischen Effekt hervorbringt wie der Vorgang  $\text{Cu}'' + 2 \ominus = \text{Cu}$ . An der Kathode erfolgt also unter den praktisch vorliegenden Verhältnissen annähernd quantitative, dem Faradayschen Gesetz entsprechende Abscheidung des Kupfers. Nur bei abnorm niedrigen Stromdichten wird ein Teil der gebildeten Cuproionen durch die Reaktion



zerstört. Es bleibt in diesem Fall also die Menge des kathodischen Niederschlags hinter der nach dem Faradayschen Gesetz zu erreichenden Menge zurück. In neutraler Lösung wird durch die Reaktion

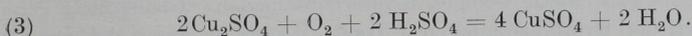


Kupferoxydul gebildet. Tatsächlich ist in neutraler Lösung eine nicht unerhebliche Abscheidung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf der Kathode beobachtet, die das

Kupfer brüchig und unbrauchbar macht. Auch aus diesem Grunde schon ist ein Zusatz von Säure unentbehrlich.

Während sich diese Vorgänge an der Kathode unter den Bedingungen der technischen Elektrolyse kaum bemerkbar machen, spielen sie an der Anode infolge der in ihrer Nähe herrschenden größeren  $\text{Cu}^{++}$ -Konzentration eine größere Rolle. Sie bedingen einen nicht unerheblichen Mehrverlust der Anode gegenüber dem kathodischen Niederschlag (und der nach dem Faradayschen Gesetz für die Überführung von Cu in  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen verlangten Menge). Das gebildete  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  unterliegt jedoch zwei Reaktionen, die es alsbald nach seiner Bildung wieder zum Verschwinden bringen. Die eine Reaktion  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 = \text{Cu} + \text{CuSO}_4$ , führt zur Abscheidung von Kupfer, das als fein verteilter Staub in den Anodenschlamm fällt. Die Menge des in solcher Weise in den Anodenschlamm eingehenden Kupfers ist jedoch gering und beträgt kaum mehr als 0,1–0,2% des aufgelösten Anodengewichts; sie wächst mit fallender Stromdichte und mit steigender Temperatur.

Veränderung der Laugenzusammensetzung. Von erheblicher Bedeutung ist die andere Reaktion:



Sie führt zu einer Anreicherung des Elektrolyten mit  $\text{CuSO}_4$  und einem Verbrauch an  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Letztere muß laufend ersetzt, der Überschuß an  $\text{CuSO}_4$  laufend entfernt werden. Diese Korrektur der Laugenzusammensetzung stellt einen regelmäßig neben der Hauptarbeit herlaufenden Nebenbetrieb dar. Sein Umfang regelt sich jedoch meist weniger nach dem Cu-Gehalt als nach dem Grad der Verunreinigung des Elektrolyten.

Ausbeute. Das Faradaysche Gesetz besagt, daß ein elektrischer Strom von gegebener Stärke aus den Lösungen der verschiedensten Salze an der Kathode die Metalle im Gewichtsverhältnis ihrer Äquivalentgewichte ausscheidet, d. h. ein Grammäquivalent eines beliebigen Metalls erfordert zu seiner elektrolytischen Ausscheidung die gleiche Strommenge von 96 540 Coulomb.

Daraus ergibt sich — um in praktischen Einheiten zu reden —, daß 1 Amp.-Stunde 1,18 g Cu ausscheidet und an der Anode auflöst. Die praktischen Ergebnisse bleiben hinter diesem Wert stets zurück. Begründet ist diese Abweichung in den unvermeidlichen Kurzschlüssen. Sie entstehen zum Teil dadurch, daß Anoden und Kathoden nicht vollkommen parallel hängen. Dort, wo ihr Abstand geringer ist, tritt vermehrter Stromübergang auf; die Folge ist ein stärkeres Bewachsen der Kathode an dieser Stelle, wodurch der Abstand weiter verringert wird, bis schließlich Berührung, also Kurzschluß, eintritt, d. h. es geht nunmehr ein Teil des Stromes statt auf dem Weg durch den Elektrolyten auf dem Wege kleineren Widerstandes über die metallische Verbindung von Anode zu Kathode, natürlich ohne elektrochemische Arbeit zu leisten.

Solche Kurzschlüsse treten natürlich um so leichter auf, je geringer der Abstand zwischen Anode und Kathode ist. Im Laufe der Zeit ist man mit diesem Abstand mit Rücksicht auf den Kraftverbrauch immer weiter zurückgegangen. Während man in den ältesten Anlagen mit Abständen von 8 cm

(von Mitte Anode zu Mitte Kathode gerechnet) arbeitete, beträgt dieser Abstand heute unter normalen Verhältnissen nur 4,5 bis 5,5 cm, ohne daß bei Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln Kurzschlüsse über das unvermeidliche Maß hinaus aufzutreten brauchen.

Derartige durch kathodische Auswüchse hervorgerufene Kurzschlüsse können allerdings auch bei vollkommen ordnungsmäßig und parallel hängenden Elektroden auftreten. Sie treten sogar gelegentlich mit fast epidemischem Charakter gleichzeitig in einer größeren Zahl von Bädern auf und sind dann sicherlich auf kleine, von der Anode stammende, mit dem Auge nicht wahrnehmbare Metallteilchen oder treibende Teilchen von Anodenschlamm zurückzuführen, die sich auf der Kathode absetzen und auf Grund ihres von der umgebenden Kathode abweichenden elektrischen Verhaltens zu einer Kupferabscheidung an diesen Stellen führen. Ob es bestimmte Bestandteile der Anode oder des Anodenschlammes sind und welche, ist bestimmt noch von keiner Seite erwiesen.

Die Folge derartiger Kurzschlüsse ist natürlich ein Fallen der Stromausbeute. In einem Bade, das mit Kurzschluß behaftet ist, wird 1 Amp.-Std. nicht mehr 1,18 g, sondern weniger Kupfer abscheiden. Gleichzeitig geht natürlich auch der Kraftverbrauch pro Tonne Kupfer in die Höhe, jedoch niemals im gleichen Verhältnis, denn der Kurzschluß wirkt in dem Bade wie eine Verminderung der Stromdichte. Infolgedessen geht die Spannung des Bades zurück, ohne daß allerdings ein vollkommener Ausgleich für den Ausbeuteverlust erzielt wird. Zugleich treten aber auch die ungünstigen Folgen einer Stromdichteverminderung ein. Die Leistung des Bades und der gesamten Anlage geht entsprechend dem Ausbeuteverlust zurück, das Kupfer hängt länger im Bade, der Zinsverlust wächst.

Kolloidzusätze. Ferner ist nach dem, was über die Entstehung der Kurzschlüsse gesagt wurde, verständlich, daß vollkommen klare Laugen Vorbedingung für ein gleichmäßiges Wachstum der Kathode und hohe Ausbeuten sind. In dieser Richtung wirken sehr günstig gewisse Zusätze von Kolloidstoffen, insbesondere Gelatine. Derartige Zusätze wirken ähnlich wie bei der Elektrolyse von Blei in kieselflußsaurer Lösung, für die sie von Betts zuerst in Vorschlag gebracht wurden. Hier haben sie die Wirkung, daß das Blei, das ohne die Zusätze nur in Form loser Kristalle gewonnen wird, in kohärenter Form zur Abscheidung kommt. Beim Kupfer haben sie die doppelte Wirkung einer Klärung der Lauge und einer wesentlichen Verfeinerung der Kristallstruktur des abgeschiedenen Kupfers. Die Kathoden erhalten eine bedeutend glattere Oberfläche, an der sich etwa treibende Teilchen des Anodenschlammes weniger leicht absetzen. Kleine Auswüchse, die sich trotzdem gelegentlich bilden, pflegen nicht zu langen Kristallgebilden anzuwachsen, runden sich vielmehr nach ihrer Entstehung sehr schnell ab, ohne stärker anzusetzen als die benachbarte Kathodenfläche. Auch Laugeneinschlüsse, durch die die Kathoden verunreinigt werden, treten in viel geringerem Maße auf, wenn dafür gesorgt wird, daß die Kathode frei von groben Auswüchsen bleibt.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln gelingt es, Stromausbeuten von 90% und mehr im Betriebe aufrechtzuerhalten.

### Betrieb.

Unter Berücksichtigung aller im vorausgegangenen dargelegten und begründeten Bedingungen gestaltet sich der Betrieb einer Kupferelektrolyse in folgender Weise:

Aus dem Raffinierofen werden die Anoden in einer Stärke gegossen, die der gewählten Stromdichte und Arbeitsdauer entspricht. Letztere liegt in den Grenzen zwischen 20 und 26 Tagen. Sie werden sodann in der für ein Bad erforderlichen Anzahl (20 bis 35) in dem für die Badbehängung gewünschten Abstand (9 bis 11 cm) geordnet in einen Wagen gehängt, der sie in den Bäderraum befördert.

Hier werden sie von einem Kran vermittels eines Gehänges mit in entsprechendem Abstand angebrachten Haken aufgenommen und in ein Bad gehängt, das entweder bereits mit Elektrolyt gefüllt ist oder nach fertiger Behängung gefüllt wird. Das Behängen der Bäder erfolgt meist gruppenweise, so daß der Strom erst eingeschaltet wird, wenn eine ganze Gruppe von Bädern behängt ist.

Sind die Anoden eingehängt, so folgt die Behängung mit Kathodenunterlagen. Die Herstellung dieser Unterlagen, die eine der regelmäßigen Hauptarbeiten eines nach dem Multiplesystem arbeitenden Elektrolysenbetriebes darstellt, erfolgt in einer besonderen Gruppe von Bädern in folgender Weise:

Herstellung der Unterlagen. Diese Bäder, die im übrigen von derselben oder annähernd derselben Größe sind wie die Hauptbäder, werden mit normalen Anoden und Kathodenblechen beschickt, von denen sich der Kupferniederschlag leicht abstreifen läßt. Damit das beiderseits wachsende Kupfer am Rand der Platte nicht zusammenwächst, ist der Rand mit einem isolierenden Überzug versehen. Als Material für diese Kathoden, die sog. Mutterbleche, dienen in den ältesten Anlagen Bleiblech. Heute benutzt man allgemein Kupferbleche, die man, um ein Festhaften des Niederschlags zu verhindern, mit einer dünnen Fettschicht bestreicht. Bei geeigneter Stromdichte von etwa 200 Amp./qm ist der Niederschlag auf diesen Blechen innerhalb 24 Stunden so stark geworden, daß man ihn als zusammenhängende Schicht von hinreichender Dicke abziehen kann. Aus einem Teil dieser Bleche werden Streifen geschnitten, die, zu Ohren gebogen und in einfacher Weise an den Blechen befestigt, zu deren Aufhängung an den Kathodenträgern dienen. In dieser Form werden sie als Unterlagen in die Hauptbäder gehängt. Die Zahl der erforderlichen Mutterblechbäder im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bäder ergibt sich aus dem Verhältnis der Wachstumsdauer. Sollen die Kathoden in den Hauptbädern beispielsweise 12 Tage hängen, so ist, da jedes zweiseitig arbeitende Mutterblech zwei Unterlagen gibt, für je 24 Hauptbäder ein Mutterblechbad erforderlich, vorausgesetzt, daß die Unterlagen nach 24stündigem Wachstum abgezogen werden können. Mit Rücksicht auf die Herstellung der Aufhängungsöhren ist die so errechnete Zahl von Mutterblechbädern um  $\frac{1}{6}$  zu erhöhen.

Die in solcher Weise hergestellten und geradegerichteten Unterlagen werden gleichfalls in Badladungen mittels Krans in die Bäder gehängt. Darauf zu achten ist, daß die Bleche sich nicht verbiegen und genau in der Mitte zwischen den Anoden hängen.

Überwachung des Betriebes. Während des Stromdurchgangs besteht die Hauptarbeit in einer sorgfältigen Überwachung der Bäder in bezug auf die Spannung.

Wie bereits dargelegt wurde, ist die Badspannung und der von ihr abhängige Kraftverbrauch von entscheidendem Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Sorgfältigste Bedienung vorausgesetzt, ist die Badspannung durch Stromdichte, Elektrodenabstand und Laugenzusammensetzung bestimmt. Sie soll beispielsweise bei einer Stromdichte von 160 Amp. einem normalen Säuregehalt des Elektrolyten von 130 g/l und einem Abstand von Anodenmitte zu Anodenmitte (bei 3 cm Anodenstärke) von 11 cm nicht mehr als 0,3 Volt betragen<sup>1)</sup>. Bei 90% Stromausbeute würde diese Spannung einem Kraftverbrauch von ca. 280 kW-Std. je Tonne Kupfer entsprechen.

Der angegebene Spannungswert soll auch die unvermeidlichen Verluste an Spannung durch Kontaktwiderstände (zwischen Anode und Schiene, Kathode und Kathodenträger, Kathodenträger und Schiene) einschließen. Addicks, der dieser Frage eine eingehende Untersuchung gewidmet hat, bewertet den normalen Verlust durch Kontaktwiderstände mit 14% der Badspannung, durch Leitungswiderstände mit 16%.

Aufgabe der Betriebsüberwachung ist es also, für Aufrechterhaltung einwandfreier Kontakte durch regelmäßige Spannungskontrolle zu sorgen. Bei zu hohen Spannungen ist das Bad auf Kontaktfehler zu prüfen, schlechte Kontakte sind zu reinigen. Zu niedrige Spannung, die ebenso häufig ist, deutet auf Kurzschlüsse, auf deren gefährliche Beeinträchtigung der Stromausbeute bereits hingewiesen wurde. In einem solchen Bade sind die einzelnen Platten zu untersuchen. Kurzschluß macht sich durch Erhitzung des betreffenden Kathodenträgers oder durch den mit Hilfe eines Millivoltmeters feststellbaren erhöhten Stromdurchgang bemerkbar. Die Untersuchung der Platte ergibt, ob nichtparalleles Hängen der Platten oder Auswüchse den Kurzschluß verursacht haben. In beiden Fällen ist der Kurzschluß leicht zu beseitigen. Jedoch bildet stets diese Überwachung der Bäder und sorgfältige Beseitigung der bestehenden Fehler einen Hauptteil der Bedienungsarbeit in einer Elektrolysenanlage.

Beträgt die Norm für die Arbeitsdauer einer Anodenbehängung 20 bis 26 Tage, so entspricht diese Norm einem Wachstum der Kathoden von halber Dauer. Die Struktur des elektrolytischen Niederschlags ist naturgemäß weniger dicht als diejenige der gegossenen Anode. Würde man also die Kathoden erst nach Aufarbeitung der Anoden herausnehmen, so würde gegen Schluß der Arbeit der Abstand der Elektroden so klein werden, daß erhebliche Ausbeuteverluste entstehen müßten. Man pflegt deshalb allgemein bereits nach Ablauf der Hälfte der Periode, also nach 10 bis 13 Tagen, die Kathoden herauszunehmen und durch neue Unterlagen zu ersetzen. Die herausgenommenen Kathoden werden gewaschen und gehen zum Lager resp. Versand oder zum Wirebarofen.

<sup>1)</sup> Amerikanische Anlagen, die mit 9 statt 11 cm Abstand arbeiten, arbeiten mit entsprechend geringerem Kraftverbrauch, doch empfiehlt sich kleinerer Abstand nicht, wo man mit unreinen Anoden zu rechnen hat.

Nach Ablauf der 2. Halperiode werden nach den Kathoden auch die Anodenreste ausgenommen, die wie die Kathoden gewaschen und durch Abbürsten von anhaftendem Anodenschlamm befreit und dann zum Einschmelzen dem Raffinierofen zugeführt werden. Bei gut und gleichmäßig gegossenen Anoden beträgt der Resteentfall 15 bis 20% des Anodengewichts.

Sind die Elektroden entfernt, so wird auch die Lauge durch die Heber seitlich und unterhalb der Bäder aufgehängte Rinnen abgezogen und den Laugensammelbehältern zugeführt. In eine zweite, in der Mitte unter den Bädern montierte Rinne werden die Anodenschlämme, die sich am Boden des Bades angesammelt haben, durch eine dort befindliche Öffnung entleert. Nach vollständiger Säuberung des Bades wird die Bodenöffnung durch einen Gummistöpsel verschlossen, so daß die Lauge wieder eingefüllt und das Bad frisch behängt werden kann. Die Zusammenfassung der Bäder zu Gruppen wird stets so gewählt, daß die gesamten Operationen des Entleerens und Behängens einer Gruppe keinesfalls länger als 24 Stunden dauern, weil der Produktionsausfall andernfalls zu erheblich würde. Je kleiner die Gruppen, um so geringer ist der Zeitaufwand für die Erneuerung einer Gruppe und der dadurch bedingte Produktionsausfall.

Laugenerneuerung. Neben allen diesen Operationen her läuft die ständige Arbeit der Laugenkontrolle und Laugenerneuerung. Zur Laugenkontrolle und Laugenwartung gehört vor allem die laufende Beobachtung und Regulierung von Temperatur und Umlaufmenge, also die Bedienung der Heizventile und Pumpen. Zur Laugenförderung dienen Zentrifugalpumpen aus Hartblei oder eiserne Pumpen, mit Blei oder Hartgummi ausgekleidet. Auch Mammutpumpen (air-lifts) stehen stellenweise in Anwendung. Die Zirkulationsmenge variiert in den verschiedenen Werken, wie schon an anderer Stelle erwähnt wurde. Sie hängt u. a. von dem Elektrodenabstand ab. Je geringer dieser ist, um so eher werden infolge zu starker Zirkulation aufgewirbelte oder leicht schwimmende Anodenschlammbestandteile die Kathode verunreinigen.

Durch regelmäßige analytische Kontrolle ist der Kupfer- und Säuregehalt des Elektrolyten zu überwachen. Hat man es mit sehr reinem Ausgangsmaterial und infolgedessen reinem Elektrolyten zu tun, so reguliert man den Kupfer- und Säuregehalt am einfachsten dadurch, daß man einzelne Bäder statt mit Kupferanoden mit unlöslichen Hartbleianoden versieht. Die durch solche Bäder zirkulierende Lauge gibt einen Teil ihres Kupfergehaltes ab, während an der Hartbleianode eine äquivalente Menge Säure wieder gebildet wird. Im allgemeinen genügt auf je 80 bis 100 Bäder ein Bad mit unlöslichen Anoden. Um das lästige Verspritzen der sauren Lauge aus diesen Bädern zu verhindern, deckt man sie mit Öl ab.

Hat man es mit unreinen Laugen zu tun, so muß man andere Wege der Laugenerneuerung einschlagen. Die Hauptverunreinigung bildet in den meisten Anlagen das Arsen, in einigen Werken auch das Nickel. Letzteres beeinträchtigt die Leitfähigkeit des Elektrolyten erheblich, 10 g Ni im Liter beispielsweise schon um etwa 6%. Auch wird durch Nickelsulfat die Löslichkeit des Kupfersulfats verringert. Für die Qualität des Kathodenkupfers

wird allgemein das Arsen für gefährlicher gehalten, doch kann man sicher im Arsengehalt weitergehen, als meist angenommen wird.

Es ist nachgewiesen, daß sich selbst aus Lösungen mit 17 g/l As noch einwandfreie Kathoden gewinnen lassen, wenn die Anoden nicht mehr als einige Zehntel Prozent Arsen enthalten. Verunreinigung der Kathoden durch Arsen läßt sich stets auf Schlammeinflüsse zurückführen. Trotzdem ist man natürlich, unabhängig davon, welchen Grenzgehalt an Arsen man einhalten will, von irgendeinem Zeitpunkt ab gezwungen, der Lauge so viel Arsen zu entziehen, wie man ihr mit den Anoden zuführt. Auf je 1000 t Anoden mit 0,5% Arsen, also 5 t Arsen, die fast vollständig in Form von Arsensäure in den Elektrolyten übergehen, müssen dem Laugensystem je nach dessen Arsengehalt, 500 cbm à 10 g/l oder 333 cbm à 15 g/l As, entzogen werden. Gleichzeitig entzieht man dem Laugensystem ein entsprechendes Quantum Kupfer und Säure. Die Menge des ersteren wird in der Regel nicht über den Betrag hinausgehen, der ohnehin zum Ausgleich der Kupferzunahme des Elektrolyten entfernt werden muß. In Ausnahmefällen wird man zuviel entferntes Kupfer durch Zugabe von Kupfervitriol ersetzen müssen. Die den Bädern entzogene Säure muß stets ersetzt werden, und zwar je nach Wahl des Laugenverarbeitungssystems in Form von frischer oder regenerierter Säure.

Frische Säure ist zuzugeben, wenn die Verarbeitung der abgestoßenen Laugen durch Neutralisation mit Kupferoxyd (in Form von geröstetem Zementkupfer) oder mit Cu-Granalien unter Luftzufuhr und Verarbeitung der neutralisierten Lauge auf Kupfervitriol erfolgt ist (s. S. 398).

An vielen Stellen erfolgt jedoch die Aufarbeitung der Laugen auf elektrolytischem Wege. Das Verfahren besteht darin, daß die zu entfernende Lauge in besonderen außerhalb der Hauptanlage aufgestellten Bädern mit unlöslichen (Hartblei-) Anoden elektrolysiert wird. Zweckmäßig läßt man die Lauge durch drei terrassenförmig aufgestellte Bäder hintereinander fließen. Bei richtiger Wahl der Durchflußgeschwindigkeit gelingt es, im ersten Bade einen erheblichen Teil des Kupfers noch mit leidlicher Stromausbeute in Form brauchbarer Kathoden zu gewinnen. Im zweiten Bade sinkt die Stromausbeute schon auf 50%, und man bekommt nur noch unreine Kathoden, die als Rückfälle in den Anodenofen zurückgehen müssen. Im letzten Bade erhält man einen kupfer- und arsenreichen Schlamm, der auf Arsenik verarbeitet werden kann. Die resultierende Lösung mit dem vollen Säuregehalt kann als Elektrolyt wieder Verwendung finden. Man kann sie aber, um auch sonstige Verunreinigungen, wie Eisen und Nickel, zu entfernen, auch noch weiter konzentrieren bis zu einer Stärke, bei der diese Metalle als Sulfate ausfallen. Ferner kann man die beiden Methoden der Aufarbeitung durch Kristallisation und Elektrolyse kombinieren, indem man zunächst auf Kupfervitriol kristallisiert, dann die stark sauren Mutterlaugen elektrolytisch von Arsen befreit und die von Arsen befreite Lauge dem Elektrolyten wieder zufügt.

Anodenschlamm. Zusammensetzung und Menge des Anodenschlammes variieren naturgemäß stark je nach der Zusammensetzung des Ausgangs-

materials. Da von dem Kupfer unter normaler Bedingung nicht mehr als etwa 0,1% in den Schlamm übergeht, so ergibt sich die Menge des Schlammes im wesentlichen aus dem Gehalt der Anoden an Edelmetall und denjenigen Metallen, die, wie das Blei, vollständig oder, wie Sb, Sn und Bi, zum größeren Teil in den Schlamm eingehen. Arsen, von dem nur etwa 10% in den Schlamm gehen, und Ni, das auch nur zum kleinen Teil als NiO zurückbleibt, beeinflussen die Menge nicht wesentlich. Da Blei als Sulfat, Sb, Sn und Bi als Oxyde oder basische Sulfate ausfallen, enthält der Schlamm meist nicht mehr als 60 bis 70% Metall. Ein Anodenmaterial, das 0,3% Silber und 0,3% Pb + Sb + Sn enthält, wird also etwa 0,8 bis 1% Schlamm ergeben. Die Zusammensetzung der Anodenschlämme eines deutschen Werkes schwankte im Laufe eines Jahres in folgenden Grenzen:

Ag . . . . .	16 bis 26%
Au . . . . .	400 „ 1300 g/t
Cu . . . . .	9 „ 16%
Pb . . . . .	3,5 „ 23,75%
Ni . . . . .	0,5 „ 4,2%
Sn . . . . .	1,0 „ 6,2%
Sb . . . . .	4,2 „ 16,2%
As . . . . .	1,3 „ 6,4%

Die Verarbeitung erfolgt in folgender Weise: Die aus den Bädern herausgespülten Schlämme werden durch ein Sieb von den groben Kupferrückständen, in einem Sammelgefäß von überstehendem Elektrolyten befreit und nunmehr direkt in einer Holzfilterpresse abgepreßt und nach oberflächlichem Trocknen im Treibherd in Blei eingetränkt (s. S. 76). Vielfach ist es jedoch üblich, die Schlämme zuvor von dem Hauptteil ihres Kupfergehaltes durch Auslaugung mit verdünnter  $H_2SO_4$  zu befreien. Zu diesem Zweck müssen sie entweder zuvor geröstet werden, oder es wird zwecks Oxydation des Kupfers der Schwefelsäure etwas Salpeter zugesetzt. Die vorherige Entfernung des Kupfers ist empfehlenswert, weil dadurch beim Treibprozeß der Entfall an kupferreichen Zwischenprodukten verringert wird, aus denen das Kupfer nur auf dem Wege eines komplizierten Verhüttungsprozesses wieder zu gewinnen ist.

In Amerika ist es vielfach üblich, die entkupferten Schlämme, anstatt sie einzutränken, direkt in einem Flammofen auf Guldischsilber zu verschmelzen (s. S. 111).

Anlagen. Form und Größe der Anlagen haben im Laufe der Jahrzehnte eine sehr erhebliche Entwicklung erfahren und vielfachste Wandlung durchgemacht. Während eine Jahresproduktion von 2000 t Kupfer in den ältesten europäischen Anlagen bereits als sehr respektabel angesehen wurde, liegt heute die Jahresleistung der führenden amerikanischen Anlagen zwischen 100 000 und 300 000 t, und auch in Deutschland gibt es schon ein Werk mit 50 000 t Jahresleistung. In dieser Steigerung der Leistung liegt auch in der Hauptsache die Änderung in der äußeren Form begründet. Während die ältesten Anlagen durchweg noch mit Handbetrieb arbeiteten, so daß die Größe der Anoden und Bäder sich wesentlich danach richtete, welche Gewichte noch

von Hand gehoben und in welchen Dimensionen die Bäder noch von Hand zu bedienen waren, spielen heute, wo jeder Transport maschinell bewirkt wird, diese Fragen keine Rolle mehr. Maßgebend für die Größenbemessung der Badeinheit ist heute die erreichbare Leistung der Dynamomaschine. Da es heute keine Schwierigkeiten mehr macht, Dynamos mit einer Stromleistung von 10 000 Amp. herzustellen, arbeiten die großen Werke der U.S.A. zumeist mit Stromstärken dieser Größenordnung. Ein Bad, das dieser Stromleistung entspricht, leistet also pro Tag schon etwa 250 kg, im Monat  $7\frac{1}{2}$  t. Die Größe der Einheit wird aber immer in einem gewissen Verhältnis zur Gesamtleistung stehen, da, je größer die Einheit, um so größer auch der Ausfall an Produktion im Verhältnis zur Gesamtproduktion ist, sobald ein Bad oder eine Gruppe von Bädern zwecks neuer Behängung ausgeschaltet werden muß.

Einen Eindruck von der Mannigfaltigkeit der Größenverhältnisse gewinnt man aus der Zusammenstellung von Kapazität und Stromstärke in den größten Werken der Vereinigten Staaten.

	Jahres- produktion t	Stromstärke Amp.
Baltimore Copper Co. . . . .	325 000 <sup>1)</sup>	500 (Seriensystem)
Nichols Copper Co. . . . .	225 000	500 (Seriensystem)
Raritan Copper Works . . . . .	215 000	7000
American Smelting and Refining Co., Perth Amboy	110 000	ca. 9000
U. St. Metals Ref. Co., Chrome . . . . .	165 000	10000
Anaconda Copper & Mining Co. . . . .	100 000	5000
Tacoma Smelting Co. . . . .	90 000	2000, 5000 u. 6000

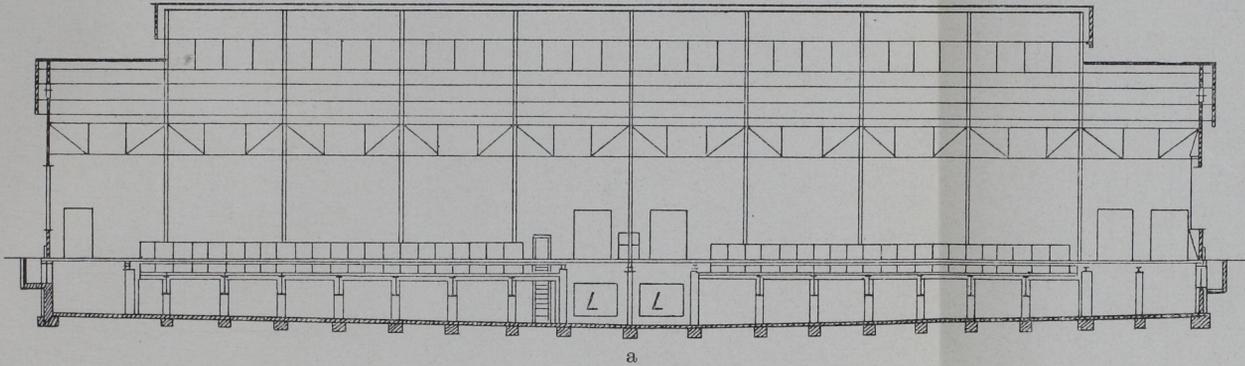
Keine der gewählten Typen und Größen verdient vor der anderen einen grundsätzlichen Vorzug. Die Verschiedenheit erklärt sich vielmehr zumeist aus dem verschiedenen Alter und aus der Entwicklung des Werkes.

Ebenso wie in den Größenverhältnissen findet man auch in der Gesamtdisposition, insbesondere der Bäderanordnung, die mannigfachsten Variationen.

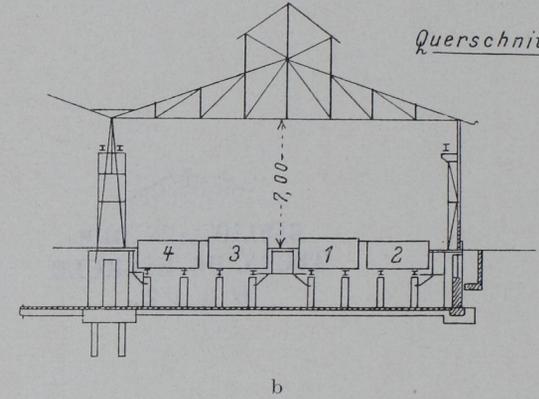
In den ältesten Anlagen hatte die Badanlage das Aussehen, wie durch Fig. 141 dargestellt. Wenn man bedenkt, daß die in der Figur schematisch angedeuteten Stromschienen einen Strom von 5000 Amp. führen sollen, so kann man sich eine Vorstellung machen von den für diese Schienen erforderlichen Kupfermengen. Wesentlich günstiger stellt sich schon das Badschema gemäß Fig. 142 dar. Nach diesem Schema sind jeweils 2 Bäder mit ihren Längsseiten aneinanderstehend angeordnet, so daß die mittlere Schiene als Stromzuleitung zugleich für die Anode des einen und die Kathode des anderen Bades dient. Sie braucht auch nicht die volle, auf 5000 Amp. berechnete Stärke zu haben, da ja jeder Teil der Schiene nur den Teil des Stromes aufzunehmen hat, der von einer Kathode des einen Bades der benachbarten Anode des anderen Bades zufließt. Ein ähnliches System steht in der Great Falls Refinery der Anaconda Copper Mining Co. in Anwendung. Im Verfolg dieser Idee ist man zu einer Anordnung gekommen, die durch das Schema

<sup>1)</sup> Die Baltimore Copper Co. verfügt über ein Multiple- und Seriensystem.

Längenschnitt.



Querschnitt.



Grundriss.

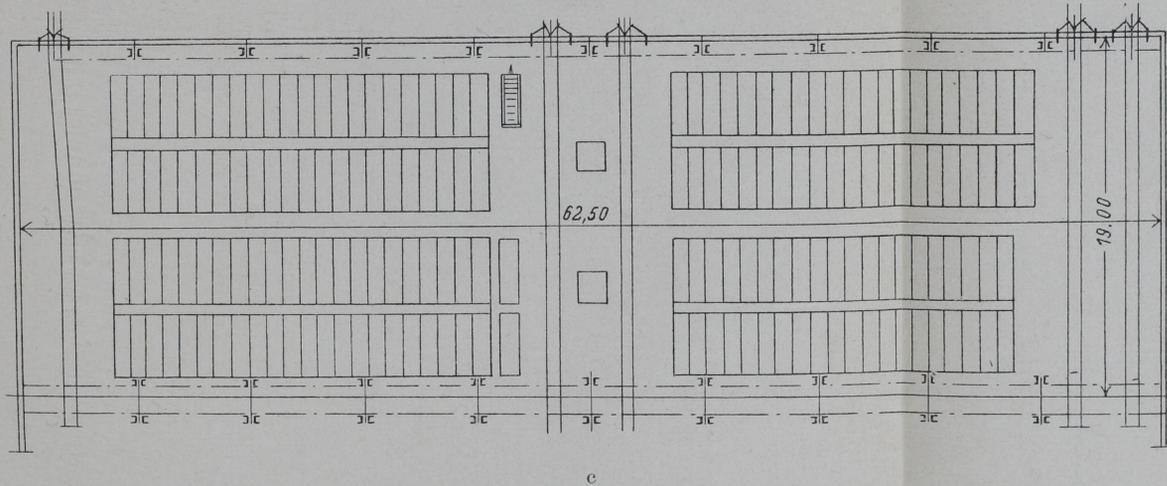


Fig. 143a—c. Grundriß-, Längs- und Querschnittsskizze einer Bäderhalle der Norddeutschen Affinerie A.-G., Hamburg (Multiple-System). Beschreibung im Text.



der Fig. 143 c (Tafel XIII) dargestellt ist. Hier ist eine Reihe von Bädern so angeordnet, daß die zu ihr gehörigen Bäder sämtlich mit ihren Längsseiten aneinanderstoßen, so daß nur die beiden Endbäder mit Zuleitungsschienen von dem vollen, auf 5000 Amp. berechneten Querschnitt von 25, zum Teil 50 qcm versehen sind, während die Zwischenschienen aus Dreikantschienen von 18 mm Seitenlänge bestehen. Diesem sehr erheblichen Vorteil gegenüber, der zur Annahme des nach seinem Erfinder als Walkersystem bezeichneten Systems durch die überragende Zahl der Elektrolytwerke geführt hat, besitzt

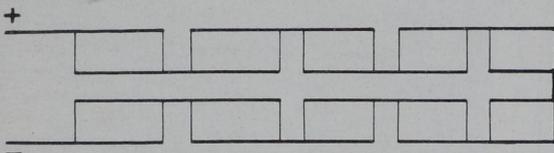


Fig. 141. Schaltschema für die Bäder einer nach dem Multiple-System arbeitenden Anlage, ältere Ausführung; stark ausgezogen: Leitungsschienen.

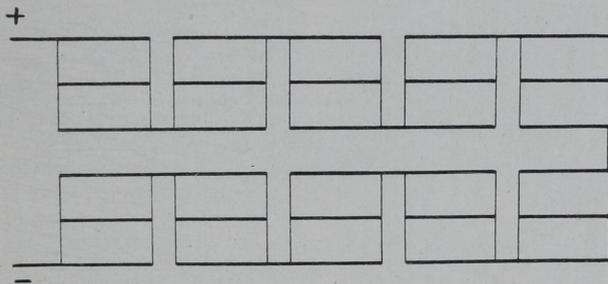


Fig. 142. Badschema einer nach dem Multiple-System arbeitenden Anlage, neuere Ausführung; stark ausgezogen: Leitungsschienen.

es nur einige wenige Nachteile. Die Wartung der Bäder, d. h. die Kontrolle auf Kurzschlüsse und ihre Beseitigung kann nicht mehr wie bei den alten Systemen vom Bedienungsgang aus erfolgen, sondern die Bedienungsleute müssen die Bäder von oben begehen. Ferner ist es bei dieser Anordnung nicht mehr möglich, wie es bei den älteren Systemen der Fall war, einzelne Bäder durch Kurzschlußbügel auszuschalten. Es müssen vielmehr ganze Gruppen von Bädern gleichzeitig behängt, gleichzeitig eingeschaltet und gleichzeitig ausgeschaltet werden. Die Zahl der zu einer Gruppe zu vereinigenden Bäder ist so zu wählen, daß sie in angemessenem Verhältnis zur Gesamtzahl der Bäder steht, d. h. so, daß nicht zu gleicher Zeit ein zu großer Anteil der Gesamtanlage mit der Produktion ausfällt.

Beispiel. Das in den Fig. 143 a—c (Tafel XIII) wiedergegebene Bild entspricht der Anordnung, wie sie bei der Norddeutschen Affinerie in Hamburg in Anwendung steht. Die Gesamtanlage setzt sich aus 8 Hallen zusammen, von denen 7 dem Schema der Fig. 143 c entsprechen, während eine die halbe Größe hat. Die Gesamtkapazität der Anlage beträgt 50 000 t im Jahr. Der dargestellte Teil der Anlage besteht, wie aus Fig. 143 c ersichtlich, aus 160 Bädern, deren lichte Maße

3,20 × 0,80 × 1,30 m betragen. Die Bäder sind mit 3 mm Weichblei<sup>1)</sup> ausgekleidet. Konstruktion und Behängung der Bäder ist aus Fig. 145 zu ersehen. In jedem Bad hängen 24 Anoden 65 × 87 cm, ca. 3 cm stark, und 25 Kathoden 71 × 88 cm, an

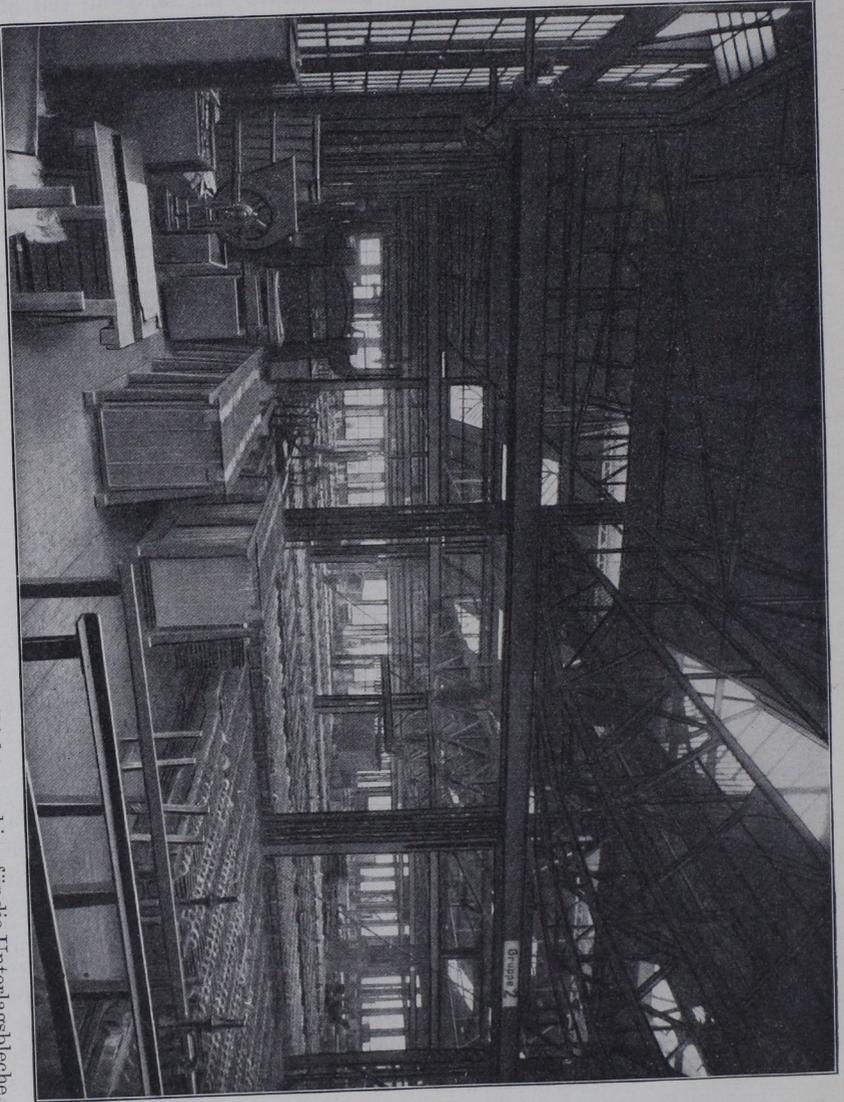


Fig. 144. Blick in dieselbe Anlage wie Fig. 143. Im Vordergrund die Richtmaschine für die Unterlagsbleche, von denen eine größere Anzahl auf den baureiflichen Gestellen hängt. Rechts mehr im Hintergrund ein Satz Unterlagsbleche am Kran hängend, zum Einsetzen bereit.

Hohlträgern aus Kupfer aufgehängt. Mit Rücksicht auf die sehr verschiedene Herkunft und Beschaffenheit der Anoden (es werden Anoden mit durchschnittlich

<sup>1)</sup> In neuerer Zeit wird, ebenso wie in amerikanischen Anlagen, ein Blei mit 3 bis 6% Antimon zur Auskleidung verwandt.

98 bis 98,5% Cu verarbeitet) ist der Abstand reichlich gewählt. Er beträgt von Anodenmitte zu Anodenmitte 11 cm (s. a. Fig. 144).

Die Stromstärke beträgt 5000 Amp., die anodische Stromdichte also maximal 185 Amp./qm.

Die Laugenzirkulation wird durch Zentrifugalpumpen mit verbleitem Gehäuse und hartgummiüberzogenem Flügelrad bewirkt. Der Laugeninhalt eines Bades erneuert sich in 2 bis 3 Stunden.

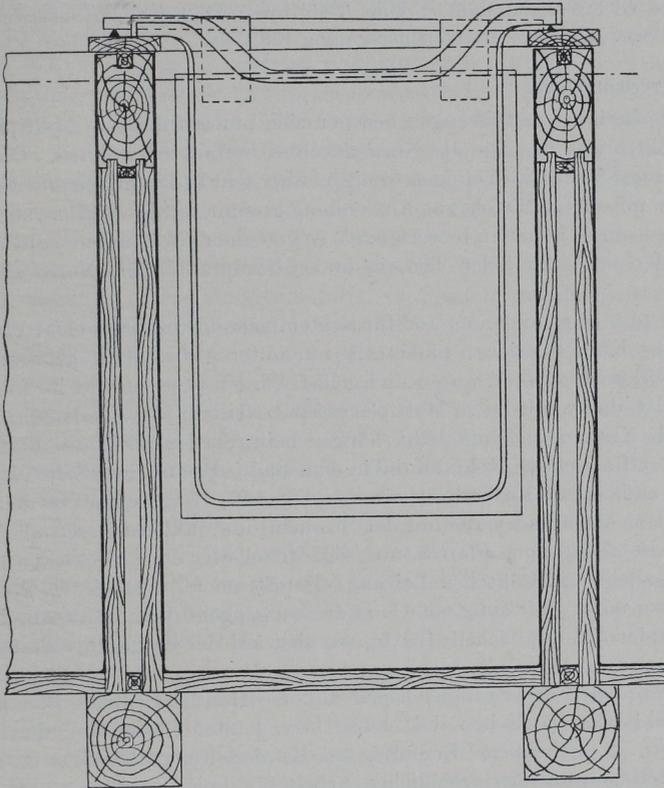


Fig. 145. Schnitt durch ein mit Anode und Unterlagsblech (Kathode) behängtes Bad. Das rechte Ohr der Anode ruht auf der dreieckigen Stromzuführungsschiene auf, das linke auf der (isolierenden) Holzverkleidung des Bades. Der die Kathode tragende Kupferstab steht dagegen links in leitender Verbindung mit der zur Stromzuführung für die Anoden des daneben befindlichen Bades dienenden dreieckigen Kupferschiene. Badauskleidung: 3 mm Hartblei mit 6% Sb.

Das Laugenreservoir *L* (Fig. 143a) im Keller ist mit Heizschlangen aus Hartblei versehen, die mit Zwischendampf von einer Kolbenmaschine und Abhitzedampf von den Raffineröfen gespeist werden. Die Lauge wird durch eine Pumpe und 2 Druckleitungen den Bädern zugeführt; der Zufluß zu den einzelnen Bädern erfolgt durch je ein Steinzeugrohr, mit Hahn regulierbar. Von den Bädern der Reihen 1 und 3

fließt sie den tieferstehenden Bädern der Reihen 2 und 4 durch Steinzeugrinnen zu, von diesen zurück zum Laugenreservoir.

Die Temperatur der Lauge wird auf durchschnittlich  $50^{\circ}\text{C}$  gehalten, Zufluß etwa  $53^{\circ}$ , Abfluß  $47^{\circ}$ .

Eine Gruppe von 2 Reihen à 20 = 40 Bädern bildet eine Stromgruppe, die als Ganzes ein- und ausgeschaltet wird. 2 Stromgruppen bilden eine Laugen-Gruppe. Die Arbeitsdauer der Anoden beträgt 26 Tage, Kathodenwechsel nach 13 Tagen.

Die Stromversorgung erfolgt zum Teil durch direkt mit Kolbenmaschine gekuppelte Gleichstromdynamos, zum Teil durch Drehstrom-Gleichstrom-Motor-Generatoren. Maximale Maschinenspannung 150 Volt.

## 2. Das Seriensystem.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich nur auf das sog. Multiplesystem der Elektrolyse, das wir als Normalsystem betrachten können. Die zweite Ausführungsform, die in einigen wenigen, aber sehr bedeutenden amerikanischen Anlagen mit vollem Erfolg zur Anwendung kommt, ist das Seriensystem. Sein Erfolg ist um so höher zu bewerten, als es von einer Idee ausgeht, die zunächst im Widerspruch zu jeder Theorie und jeder praktischen Norm zu stehen schien.

Diese Idee trägt in den an und für sich einfachen Prozeß der elektrolytischen Trennung Komplikationen hinein, die nur unter Aufwendung hervorragender Ingenieurkunst zu lösen waren und gelöst wurden. Sie besteht im folgenden:

Anstatt, daß wie bei dem Multiplesystem, zwischen je 2 Anoden ein Kupferblech als Kathode gehängt wird, hängen beim Seriensystem nur Platten aus dem zu raffinierenden Rohmaterial in dem Bade, die auf einer Seite als Anode, auf der anderen als Kathode arbeiten (s. Fig. 140). Abgesehen von den beiden Endplatten eines Bades, die mit der Stromzu- und -ableitung verbunden sind, bilden also alle übrigen Platten nur sog. Mittelleiter ohne direkte Verbindung mit irgendeiner metallischen Leitung. Der Strom tritt bei der 1. Platte ein, von dieser unter Auflösung von Cu in die Lauge, geht dann unter Abscheidung von Kupfer auf die nächste Platte, die sich auf der entgegengesetzten Seite auflöst, usw.

Die Vorteile des Systems liegen auf der Hand. 1. Jedes Bad hat nur 2 Kontaktstellen (zwischen der ersten bzw. letzten Platte und den Stromleitungen). 2. Erhebliche Ersparnis an Kupferleitungsmaterial. 3. Fortfall der Unterlagen und der erheblichen Arbeit für ihre Herstellung.

Demgegenüber sind die sehr großen Nachteile nicht zu verkennen, die in folgendem liegen:

1. Der Strom, der sich stets den Weg des kleinsten Ohmschen Widerstandes und geringster elektromotorischer Gegenkraft sucht, geht zu einem erheblichen Teil, ohne chemische Arbeit zu leisten, um die Platten herum, die naturgemäß nicht dicht an die Badwände anschließen. Die Ausbeute muß erheblich unter 100% liegen.

2. Die Rohkupferplatten müssen bis auf den letzten Rest aufgelöst werden, ohne daß bereits abgeschiedenes Elektrolytkupfer wieder aufgelöst wird, oder es müssen zum Schluß der Arbeit die Reste des Rohkupfers von dem elektrolytischen Niederschlag mechanisch getrennt werden.

Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Wahl des Materials für die Bäder. Eine Bleiauskleidung ist natürlich nicht verwendbar, da der Strom auf kürzestem Wege durch die Bleiwand von einem Ende des Bades zum anderen fließen würde. Es galt also, ein nichtleitendes und säurefestes Material für die Bäder zu finden.

Die erste Schwierigkeit ist theoretisch begründet und läßt sich nicht beseitigen. In dem Werk der Nichols Copper Co., wo das System zu großer technischer Vollendung gebracht wurde, erzielt man Stromausbeuten von 65 bis 70%. Dagegen sind aber so erhebliche Vorteile erzielt worden, daß das Verfahren im ganzen mindestens so wirtschaftlich arbeitet wie das Multiplesystem in den bestorganisierten Werken. Ein solches Resultat setzte vor allem die Lösung der beiden anderen angedeuteten Schwierigkeiten voraus. Die saubere Trennung des erzeugten Niederschlags von den Resten des Anodenkupfers bedingt eine ganz besondere Sorgfalt in der Herstellung der Anoden. Sie müssen eine vollkommen homogene Oberfläche, dichtes Gefüge und vollkommen gleichmäßige Stärke haben. In Baltimore, wo das ursprünglich von Hayden erfundene System in Anwendung steht, erreicht man dies, indem man das Anodenmaterial zu Platten von der gewünschten Dimension und Qualität auswalzt. Dieses Verfahren setzt gute Walzbarkeit voraus und ist daher beschränkt auf ein Material von großer Reinheit, das vor allem frei ist von allen die Walzbarkeit ungünstig beeinflussenden Verunreinigungen. Bei der Nichols Copper Co. hat man das gleiche Resultat erzielt durch sorgfältiges Raffinieren. Das Anodenkupfer wird dort genau so sorgfältig raffiniert und gepolt, wie das für die Herstellung von Wirebars bestimmte Elektrolytkupfer. Das Kupfer wird von Hand mit großen, 90 lb. = ca. 40 kg fassenden Löffeln in die auf einem rotierenden Tisch montierten Formen gegossen. Nach diesem Verfahren sollen sich Anoden in der gewünschten Qualität aus einem Material herstellen lassen, das der geringsten Qualität entspricht, wie sie unter normalen Umständen auch in den anderen nach dem Multiplesystem arbeitenden amerikanischen Werken zur Verfügung steht. Um die Loslösung der Reste von dem Kathodenkupfer zu erleichtern, werden die Anoden auf der einen Seite mit einer harzhaltigen Seife bestrichen.

Als Material für die Bäder wurde früher Holz verwandt, das mit einem Asphaltkitt gedichtet und gegen Säureangriff und Stromübergang geschützt wurde. Heute geht die Nichols Copper Co. zu Betonbädern über, die gleichfalls als Säureschutz einen Asphaltkittüberzug erhalten. Während die Holzbäder nur eine durchschnittliche Lebensdauer von 7 Jahren hatten, haben sich an Betonbädern im Laufe von Jahren noch keine Schäden gezeigt, so daß — sorgfältige Behandlung vorausgesetzt — praktisch mit unbegrenzter Haltbarkeit gerechnet werden kann.

Die Arbeit spielt sich nun wie folgt ab: Die Anoden werden in einem Format von  $1,35 \times 0,30$  m und 0,9 cm stark gegossen und an der Luft gekühlt. Sodann wird für die Zwecke der Aufhängung in den Bädern in die angegossenen Ohren ein Loch gestanzt und ein Seite mit Seifenemulsion bespritzt. Die so vorbereiteten Anoden hängt man in Gestelle, die 17 Reihen à 5 Anoden aufnehmen. Mittels Krans werden nacheinander sechs solcher Ladungen in ein

leeres Bad gehängt, die einzelnen Platten sorgfältig ausgerichtet, sodann die Lauge eingefüllt.

Die Bäder sind 4,80 m lang, 1,65 m breit und 1,56 m tief. Der Abstand wird in gewissen Grenzen nach der Qualität der Anoden variiert. Genaue Angaben sind hierüber in der Literatur nicht gemacht. Aus der angegebenen Zahl der Platten (102 bis 125) würde sich ein Abstand von 3,8 bis 4,7 cm ergeben. Es ist aber anzunehmen, daß der tatsächliche Abstand wesentlich geringer ist.

Nachdem die Anoden bis auf 8% aufgezehrt sind, werden die Platten wiederum mittels Krans aus dem Bade gehoben, gewaschen, in fahrbare Gestelle gehängt und in Zugladungen mit Akkumulatorlokomotiven zum Abstreifraum gefahren. Hier zieht man die Anodenreste von den Kathoden ab, und zwar von Hand. Die fertigen Kathoden werden, soweit sie nicht als solche zum Versand kommen, nach dem auf gleichem Niveau mit dem Abstreifraum gelegenen Chargierraum für die Wirebaröfen befördert, von dem aus sie dem tiefer stehenden Ofen durch Schurre zugeführt werden.

Stromdichte. Die angewandte Stromdichte ist ungefähr die gleiche wie beim Multiplesystem. Auch sie wird in gewissem Umfange variiert. Im Durchschnitt beträgt sie etwa 18 Amp. je sq.ft. = ca. 200 Amp./qm.

Elektrolyt. Der Elektrolyt ist grundsätzlich der gleiche wie beim Multiplesystem. Kupfergehalt 26 bis 28 g im Liter,  $H_2SO_4$  160 bis 175 g im Liter. Temperatur 47 bis 52° C. Die Zirkulation ist auffallend gering. Sie beträgt nur ca. 15 l per Minute, entsprechend einer Erneuerung des Badinhalts in 14 bis 15 Stunden.

Auf einen möglichst geregelten Zusatz von Kolloiden, Gelatine und Öl wird großer Wert gelegt, scheinbar noch mehr als in dem normalen System, weil jede Unebenheit der Kathode in Anbetracht der geringen Abstände und der nachteiligen Folgen einer ungleichmäßigen Auflösung der Anoden sich viel ungünstiger auswirkt als beim Multiplesystem. Auch ist es der N.C.C. erst dadurch möglich geworden, auch unreines Anodenmaterial zu verarbeiten. Ferner wird auf Aufrechterhaltung eines gewissen Chlorgehalts (3 bis 6 g im Kubikmeter) Wert gelegt.

Stromstärken. In dem Serienbad repräsentiert jede Reihe quasi ein Bad. Die Badoberfläche beträgt also, entsprechend den Dimensionen der Platte:  $5 \times 1,35 \times 0,3 = 2$  qm. Eine Stromdichte von 200 Amp. entspricht dann einer Stromstärke von 400 Amp. Die tatsächliche Stromstärke wird mit 500 Amp. angegeben. Dabei ist zu beachten, daß, wenn mit 500 Amp. gearbeitet wird, unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Stromverluste die tatsächliche Stromdichte nur 65 bis 70% = 325 bis 350 Amp. auf 2 qm oder 162,5 bis 175 Amp./qm beträgt.

Badspannung. Die Badspannung, d. h. die zwischen zwei benachbarten Platten bestehende Spannung, läßt sich nur angenähert aus den Angaben in der Literatur über Kraftverbrauch und über die Zahl der zu einer Stromgruppe bei gegebener Maschinenspannung zusammengefaßten Bäder errechnen. Aus beiden Angaben ergibt sich die Spannung eines Plattenpaares zu etwa

0,11 Volt, für ein Bad von 100 Reihen also zu 11 Volt, bei 120 Platten zu 13,4 Volt.

**Kraftverbrauch.** Die Leistung wird mit durchschnittlich 341 lb = 180 kg je kW-Tag angegeben, entsprechend einem Verbrauch von 133 kW-Std. je Tonne, also sehr viel geringer als für das Multiplesystem. Dieser Erfolg ist vor allem dem Fehlen aller Verluste in Kontakten, der erheblichen Reduzierung der Leitungsverluste und dem sehr viel geringeren Plattenabstand zuzuschreiben. Nicht zu vernachlässigen ist dabei auch der relativ hohe Säuregehalt des Elektrolyten von 170 g im Liter, der bei Nichols angewandt wird. Auch dies ist bis zu einem gewissen Grade als spezifischer Vorzug des Seriensystems zu werten, das auf Grund der geringeren Abstände mit wesentlich kleineren Laugenmengen im Verhältnis zu dem Kupfergewicht der Bäder arbeitet. Mit diesem Verhältnis sinkt aber auch der Säureverbrauch.

**Anordnung der Bäder.** Ein Stromkreis besteht aus einer Gruppe von 34 Bädern, die von einer Maschine von 1000 Amp. und 225/240 Volt gespeist werden. Die Bäder sind in zwei parallel geschalteten Reihen zu je 17 Bäder angeordnet. Durch jede Reihe fließt also ein Strom von 500 Amp. Pro Bad stehen 13 bis 14 Volt, an der Schalttafel gemessen, zur Verfügung. In einer solchen Bädergruppe können (bei 70proz. Ausbeute und 120 Platten je Bad) täglich 20 t produziert werden.

Eine derartige Gruppe von 17 Bädern, die eine Grundfläche von ca. 135 qm beanspruchen, ergibt also eine Leistung in gleicher Höhe wie die in Fig. 143c dargestellte Anlage, deren 160 Bäder einen Raum von 410 qm beanspruchen. Die Ersparnis an Platz springt in die Augen, auch wenn man berücksichtigt, daß die nach dem Multiplesystem arbeitenden amerikanischen Anlagen auf Grund der Anwendung größerer Badeinheiten und kleinerer Abstände mit geringerem Flächenraum auskommen und daß das Seriensystem noch besonderen Raum für das Abstreifen der Reste von den Kathoden benötigt.

Fassen wir die Unterschiede der beiden Systeme nochmals zusammen, so ergeben sich als Vorteile für das Seriensystem:

1. Erheblich verringerter Kraftverbrauch trotz geringerer Stromausbeute. Der Vorteil beruht vor allem auf dem Fortfall der Kontaktverluste und Verringerung der Leitungsverluste. Der verminderte Abstand, der gleichfalls erheblich zur Verringerung des Badwiderstandes beiträgt, ist erkaufte durch größere und daher sicher auch Kosten verursachende Sorgfalt in der Herstellung der Anoden. Unter gleichen Bedingungen würde wahrscheinlich auch das Multiplesystem kleinere Abstände vertragen, wenn auch, mit Rücksicht auf die Unterlagen, nicht in demselben Maße.

2. Erhebliche Ersparnis an Anlagekosten, sowohl in der Bäderanlage als in der Kraftanlage.

3. Fortfall der Arbeit für die Herstellung der Unterlagen. Auch durch die Notwendigkeit des Abstreifens der Reste von den fertigen Kathoden kann dieser Vorteil nicht ausgeglichen werden.

Diesen Vorteilen stehen ohne Zweifel einige Nachteile gegenüber. Es ist gar keine Frage, daß sich Anoden von so tadelloser Qualität, wie sie das Seriensystem verlangt, nicht aus jedem Kupfermaterial herstellen lassen, wie

es namentlich in Hütten vorkommt, die keine große einheitliche Alimentation haben, sondern Material jeder Herkunft übernehmen müssen. Es mag sein, daß die Nichols Copper Co. im Durchschnitt die gleiche Qualität von Anoden verarbeitet wie die übrigen Werke der Vereinigten Staaten. In europäischen Anlagen muß man aber damit rechnen, daß erhebliche Mengen von sehr unreinem Kupfer vorlaufen, dessen Raffination im Ofen mehr kostet als die Raffination in der Elektrolyse. Sicher ist ferner — und das wird auch von den Verfechtern des Seriensystems zugegeben —, daß infolge der kleinen Abstände die Silberverluste in der Kathode größer werden. Sie betragen nach Morris bei der Nichols Copper Co. im Durchschnitt 2,3 bis 2,4%, beim Multiplesystem sicher nicht mehr als 0,75%. Bei einem Silbergehalt der Anode von 1 kg/t und einem Silberpreis von 90 M. pro Kilogramm bedeutet diese Differenz einen Geldwert von 1,44 M. je Tonne, bei 2 kg/t 2,88 M. je Tonne, bei 3 kg/t 4,32 M. Bei höheren Silbergehalten kann also der Silberverlust allein die Kraftersparnis ausgleichen.

### III. Die Gewinnung von Kupfervitriol.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Kupfervitriol dienen zum Teil Endlaugen von der elektrolytischen Raffination, die wegen ihres Gehaltes an allmählich darin angesammelten Verunreinigungen aus dem Betrieb entfernt werden mußten; früher verwendete man ferner Laugen von der Behandlung edelmetallreichen gerösteten Kupfersteins mit Schwefelsäure, und auch heute werden noch große Mengen edelmetallreichen unreinen Kupfers (z. B. vom Spleißen der Speise) gelaugt und der Kupferinhalt der Laugen auf Vitriol verarbeitet.

Der Vorteil der Gewinnung des Kupfers in Form eines verkaufsfähigen Vitriols beruht in erster Linie auf dem höheren Preis, den das darin enthaltene Kupfer meist gegenüber dem als Handelskupfer gewonnenen erzielt; allerdings ist der Vitriolpreis starken Schwankungen unterworfen, da es sich hier um einen Saisonartikel handelt, dessen Nachfrage (er wird hauptsächlich in Weinbau treibenden Ländern zur Bekämpfung des Erregers der Traubenkrankheit, *Oidium Tuckeri*, verwendet) sehr schwankt. Außerdem sind die Anlagen, vor allem zum Reinigen der Laugen, unter Umständen sehr umfangreich, und zwar um so umfangreicher, je höher der Gehalt an Verunreinigungen ist, so daß man es sich bei sehr unreinen Elektrolysen-Endlaugen genau überlegen muß, ob es nicht lohnender ist, diese einfach mit Eisenschrott auszufällen und die entkupferten Laugen mitsamt den darin enthaltenen Verunreinigungen abzustößen. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß dann auch der gesamte Gehalt an (gebundener und freier) Schwefelsäure verlorengeht, während er im Vitriol, in der Hauptsache wenigstens, gewonnen und bezahlt wird; ferner, daß der Eisenverbrauch wegen des Gehaltes an freier Säure sehr hoch ist und das erzeugte Zementkupfer infolge des Mitausfallens von Arsen und anderen Verunreinigungen sehr unrein; an vielen Orten ist schließlich das Abstoßen derartiger unreiner Laugen in die Flußläufe mit Rücksicht auf die Fischwirtschaft streng verboten und neue Konzessionen werden nur unter sehr strengen Bedingungen in dieser Richtung erteilt.