

Die (weitaus wichtigsten) Verdampfungsverluste entstehen weniger durch die in den Endgasen noch vorhandenen Metallmengen¹⁾ (engl. stack loss), als durch Undichtigkeiten der Apparatur (Öfen, Retorten, Kondensation). Sie sind prozentual natürlich um so größer, je ärmer das Vorlaufen ist. Im großen Durchschnitt rechnet man bei älteren Anlagen mit 10% des Vorlaufens (Idria: Schüttöfen 14,4%, Fortschaufler 9,05%, Schachtöfen je nach Gehalt der Erze 6 bis 9%). Für Werke mit modernen Kondenseinrichtungen rechnet man mit wesentlich niedrigeren Zahlen; so betragen die Verdampfungsverluste der New Idria-Hütte (San Benito County, Calif.) bei einem Hg-Gehalt des Vorlaufens von 0,7% nur 0,4% und die der Oceanic-Hütte (San Luis Obispo County, Calif.) bei dem abnorm niedrigen Gehalt des verarbeiteten Erzes von 0,3% 1,2% des Vorlaufens.

Infolge der häufig recht ungleichmäßigen Zusammensetzung und der niedrigen Gehalte der Erze, bei deren Bestimmung geringe Fehler schon zu bedeutenden Differenzen führen können, ist eine genaue Ermittlung des Verlustes oft nicht möglich.

6. Literatur.

- Cástek in Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chemie Bd. 9. Berlin und Wien 1921, Urban & Schwarzenberg. — Behandelt in erster Linie europäische Verhältnisse in mustergültiger Weise.
- R. Sterner-Rainer, Der derzeitige Stand des Quecksilberhüttenwesens in Europa. — Öst. Z. f. Bg.- u. Hüttenwesen **62** (14) S. 529/44 u. 563/73. — Anschauliche Beschreibung der spanischen und italienischen Werke.
- L. H. Duschak & C. N. Schuette, The Metallurgy of Quicksilver. — Bull. 222 des Bureau of Mines, Washington 1925. — Behandelt vor allem die neueste Entwicklung des Quecksilberhüttenwesens in den Ver. Staaten.

¹⁾ Diese setzen sich zusammen aus der zur Sättigung der austretenden Gase erforderlichen (in erster Linie von der Temperatur abhängigen, s. S. 499 Anm. 1) und deren Volumen proportionalen Dampfmenge (engl. vapor loss) und der als Nebel (also in bereits kondensierter Form) mitgerissenen Menge (engl. mist loss); diese kann 30 bis 40% des gesamten Essenverlustes betragen und ist in weitgehendem Maße von der Gasgeschwindigkeit abhängig.

Kapitel XI.

Nickel.

1. Geschichtliches und Verbreitung.

Der Name „Nickel“ oder „Kupfernickel“ bedeutet ursprünglich einen Schimpfnamen, den sächsische Bergleute dem Rotnickelkies (NiAs) gaben, weil es nicht gelang, aus ihm, den sie wegen seiner roten Farbe für ein Kupfermineral hielten, Kupfer herzustellen; sie glaubten daher, durch einen Kobold (= Nickel) irregeführt zu sein. Von dem nickelführenden Mineral wurde der Name durch den ersten Darsteller des Metalls (Cronstedt) auf das Metall selbst übertragen und darauf in alle Kultursprachen übernommen.

Mit anderen Metallen legiert wurde Nickel bereits sehr lange gewonnen, ohne daß man die selbständige Natur des Metalls erkannt hätte; so sind Cu-Ni-Münzen (mit 78% Cu, 21% Ni) schon aus vorgeschichtlicher Zeit bekannt, und auch die Kenntnis des „Packfong“ der Chinesen (d. i. eine Cu-Ni-Zn-, also Neusilber-Legierung mit 40% Cu, 32% Ni, 25% Zn) geht auf uralte Zeiten zurück. Im Jahre 1751 gelang es zuerst dem Schweden Cronstedt, das Metall als solches, wenn auch noch in unreinem Zustande, darzustellen, während das erste Reinnickel 1804 von Richter gewonnen wurde. Seit 1824 diente es in kleinem Maßstabe zur Erzeugung von Neusilber (Geitner in Schneeberg und Aue im Erzgebirge). Die Herstellung der ersten Nickelmünzen durch Zusammenlegieren von Ni und Cu erfolgte auf Vorschlag der deutschen Firma Fleitmann, Iserlohn, 1850 für die Schweiz, es folgten 1856 die Ver. Staaten, 1860 Belgien, 1873 Deutschland; von da an stieg die Nachfrage stark und wurde weiter gewaltig gesteigert, als man die Verwendungsmöglichkeit des Metalles zum Galvanisieren eiserner Gebrauchsgegenstände und vor allem (seit 1889) zur Veredlung von Stahl sowie zum Plattieren (auch anderer Metalle) erkannte.

Als Ausgangsmaterial für die Nickelgewinnung dienten zunächst Nickelерze Deutschlands und Österreichs, so daß diese Länder bis über die Mitte des 19. Jahrhunderts die Führung besaßen; später folgte die Entdeckung der Erzlager Skandinaviens, um das Jahr 1865 die des Vorkommens auf der französischen Südseeinsel Neu-Kaledonien durch Garnier, welches eine Zeit lang den Markt beherrschte. 1883 schließlich wurden die Nickel und Kupfer führenden Magnetkieslagerstätten von Ontario in Canada (Sudburydistrikt) erschlossen, welche heute über 90% der Weltausbeute liefern. Damit ging auch die Gewinnung dieses Metalles aus deutschen und französischen mehr und mehr

in englische und amerikanische Hände über. Die einzige deutsche Nickel-erzgrube in Frankenstein i. Schles. wurde 1920 zugleich mit der Hütte geschlossen, so daß sich die Gewinnung von Nickel aus deutschen Erzen heute auf die Verarbeitung von Speisen beschränkt, die als Nebenprodukt von der Verarbeitung Ni enthaltender Kupfer- und Bleierze gewonnen werden. Minder wichtige Vorkommen sind aus Madagaskar, Rußland, Südafrika und anderen Ländern bekannt (s. Übersichtskarte Tafel XXIV).

Hauptgewinnungsstätten für das Metall, dessen Legierungen und Oxyd sind heute die Ver. Staaten und Kanada (International Nickel Co.) sowie England (Mond Nickel Co. zu Clydach b. Swansea), die sämtliche kanadischen Erze und Zwischenprodukte verarbeiten; ferner in bedeutend geringerem Umfange Frankreich und seine Kolonien (Neu Kaledonien) sowie neuerdings wieder Norwegen, während in Deutschland nur noch die beiden sächsischen Blaufarbenwerke zu Aue i. Erzgeb. und Oberschlema mit verhältnismäßig geringen Mengen in Betracht kommen.

2. Produktion.

Über die Hüttenproduktion sind verlässliche Zahlen nicht zu erhalten. Die Bergwerksproduktion ergibt sich aus beifolgender Aufstellung der Metallgesellschaft AG. in Frankfurt a. M. Seit 1927 hat Norwegen die Gewinnung nickelhaltiger Magnetkiese wieder aufgenommen, doch stehen die Produktionszahlen noch nicht fest. Auch die deutschen Zahlen sind in der Aufstellung nicht enthalten, da die betreffenden Erze deshalb statistisch nicht als Nickelerze erfaßt werden, weil Ni nur einen akzessorischen Bestandteil bildet.

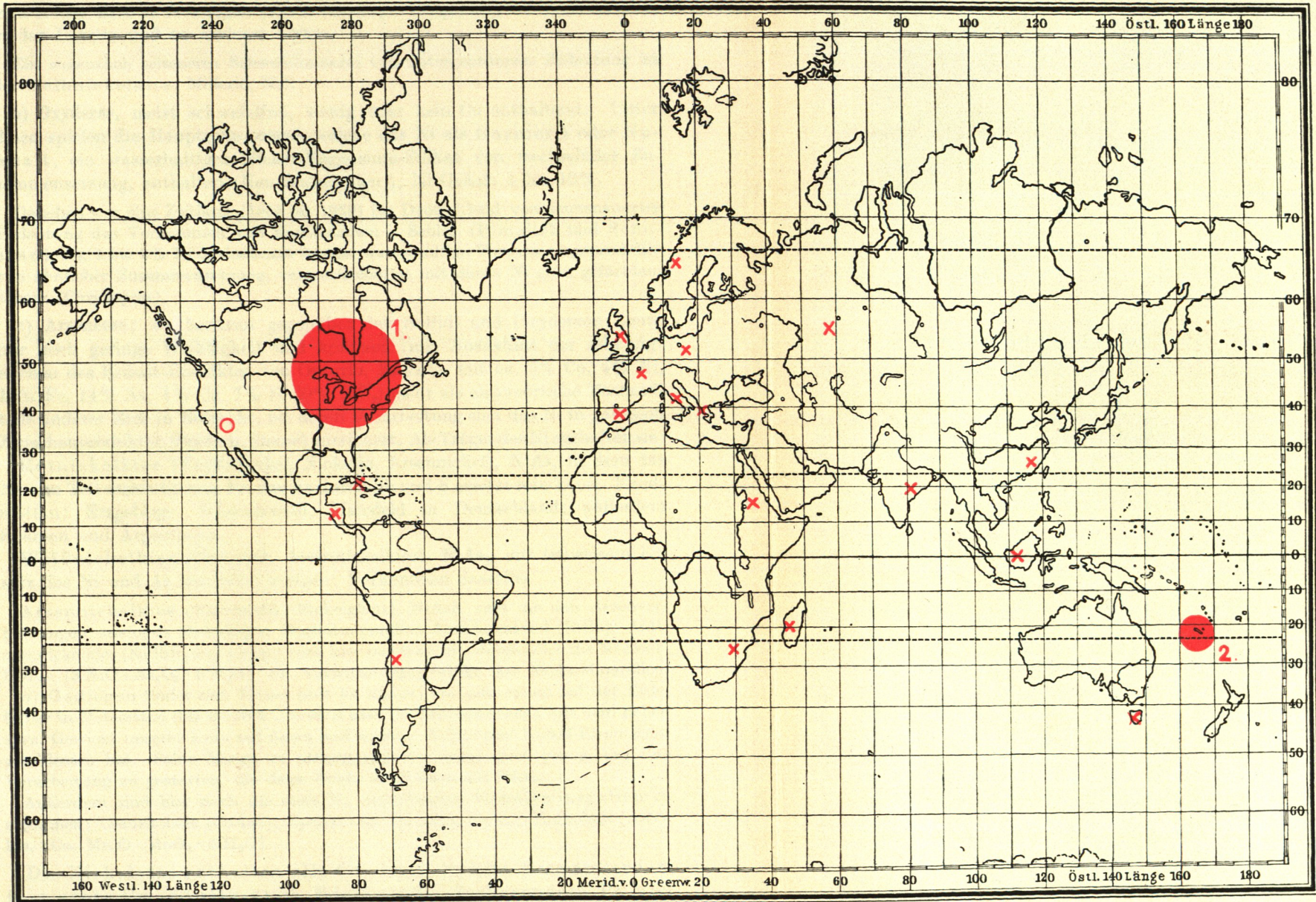
Bergwerksproduktion von Nickel.

	1913		1927	
	1000 t	%	1000 t	%
Deutschland	0,8	2,6	—	—
Norwegen	0,7	2,3	—	—
Europa	1,5	4,9	—	—
Kanada	22,5	72,8	35,9	91,1
Ver. Staaten	0,2	0,6	0,3	0,8
Amerika	22,7	73,4	36,2	91,9
Australien (Neu-Kaledonien)	6,7	21,7	3,2	8,1
Gesamt-Produktion	30,9	100,0	39,4	100,0

3. Ausgangsmaterialien.

a) Schwefelerze, in der Hauptsache aus Magnetkies bestehend, enthalten das Ni vorwiegend als Eisennickelkies, Pentlandit, $(\text{Fe}, \text{Ni}) \text{S}$, daneben stets noch Cu (als Kupferkies, CuFeS_2) in wechselndem Verhältnis, nach der Teufe zu häufig zunehmend.

1. Sudbury-Distrikt. 2. Neu-Kaledonien.



- × unter 1% der Weltproduktion
- ca. 1% der Weltproduktion
- über 1% der Weltproduktion

die Flächeninhalte der Kreise sind den Metallgehalten der Produktion proportional.

Hierher gehört als weitaus wichtigstes Vorkommen das des Sudbury-distriktes in Kanada mit 1 bis 5% Ni, $1\frac{1}{2}$ bis $4\frac{1}{2}$ % Cu. Außerdem findet man solche Erze in Norwegen (Flaat bei Evje, Ringerike), im Schwarzwald, in der Lausitz und an anderen Orten.

Ein wesentlich selteneres Schwefelmineral von untergeordneter Bedeutung ist der Gelbnickelkies, Millerit, NiS.

b) Oxyderze, meist schwefelfrei, wenig oder kein Cu enthaltend. Unter ihnen spielen die Hauptrolle solche, welche das Ni als Garnierit oder Numeait, ein wasserhaltiges Nickel-Magnesium-Silikat von wechselnder Zusammensetzung, enthalten (Neu Kaledonien!); Ni-Gehalt 4 bis 10%.

Daneben war eine Zeitlang (1903 bis 1920) für Deutschland von nennenswerter Bedeutung das Vorkommen von Frankenstein i. Schles. (Pimelith und Schuchardt), 1 bis 3% Ni enthaltende tonige, wasserhaltige Verwitterungsprodukte von ähnlicher Zusammensetzung, vergesellschaftet mit durch Ni grün gefärbtem Quarz (Chrysopras).

c) Arsenerze; sie besitzen gegenüber den Sulfid- und Oxyderzen heute nur noch geringe Wichtigkeit und kommen (mit Ausnahme der sehr Agreichen des Kobalt-Distriktes von Ontario, Kanada, mit ca. 5% Co, 4% Ni, 10% Fe, 14% As, 1% Cu, 7% S, 20% SiO₂) mehr als akzessorische Bestandteile anderer Erze in Betracht, bei deren Verarbeitung sich das Ni in gewissen Zwischenprodukten (Speisen, Steine) anreichert. Als Träger des Ni enthalten sie:

Rotnickelkies (Kupfernichel, Nickelin, Arsennickel), NiAs, in dem das Ni zum Teil durch Co und Fe, das As durch Sb und S ersetzt sein kann. Fundstätten: Erzgebirge, Schwarzwald, Mansfeld in Deutschland; außerdem Spanien und Argentinien.

Weißnickelkies (Chloantit, Arsennickelkies), NiAs₂, mit teilweisem Ersatz des Ni und As wie beim vorigen; Vorkommen dasselbe.

Arsennickelkies (Gersdorffit, Nickelglanz), NiAsS, und die den Arsenverbindungen analogen Sb-haltigen Begleitminerale Antimonnickel (NiSb), Antimonnickelkies (NiSbS) und andere seien hier nur erwähnt; desgleichen die Nickelblüte ($3\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), ein Verwitterungsprodukt der Ni-As-Mineralien.

d) Gediegen findet sich Nickel (mit Fe legiert) nur sehr selten auf der Erde, ferner in Meteoriten (bis zu 20%), woraus man im Zusammenhang mit dem hohen spez. Gewicht unserer Erde auf deren und anderer Weltkörper Nickel-Eisen-Kern geschlossen hat. Seine Menge ist naturgemäß nur selten groß genug, um eine Verarbeitung zu gestatten, die dann direkt zu Nickelstahl führt.

Außerdem sind hier noch die stets Ni enthaltenden Kobaltminerale zu erwähnen: Glanzkobalt (CoAsS); Speiskobalt (Smaltin, CoAs₂); Erdkobalt [Asbolan, (Co, Mn)O · MnO₂ · 4 H₂O].

Die Nickelerze enthalten alle Co, die S- und As-Erze außerdem fast stets Cu, häufig auch Edelmetalle, insbesondere Pt und die Metalle dieser Gruppe, in mehr oder weniger großer Menge.

Außer aus Erzen gewinnt man das Nickel aus gewissen Zwischenprodukten, welche bei Verarbeitung anderer Erze, die Ni nur als Nebenbestandteil enthalten, entstehen und in denen sich das Metall (zusammen mit Co) anreichert. Infolge seiner großen Verwandtschaft zum As, welche die aller anderen

hier in Betracht kommenden Metalle (mit Ausnahme von Co) übertrifft, sind es in erster Linie die Speisen, die als Nickelträger dienen, daneben (in Gegenwart von S) die Steine. Auch Schlacken und Rohmetalle können Träger des Ni sein, so z. B. Raffinadschlacken von der trocknen Raffination des Kupfers, und Anodenkupfer, bei dessen elektrolytischer Raffination Ni + Co in die Endlaugen gehen.

4. Die für die Gewinnung wichtigsten Eigenschaften des Nickels und seiner Verbindungen¹⁾.

a) Metallisches Nickel.

Chemisch einerseits dem Kobalt und Eisen, andererseits dem Kupfer nahe-
stehend.

Spez. Gewicht: 8,8.

Schmelzp.: 145°.

Siedep.: 3075° (bei 760 mm Hg-S.)

Spez. Wärme: 0,1142 (30 bis 250°).

Schmelzwärme: 73 cal/g.

Leitfähigkeit für Wärme: $\lambda = 0,148$ (100°), 0,132 (500°), 0,144 (700°); für elektrischen Strom: $10^{-4} \kappa = 14,5$ bis 15,2 (0°), d. i. ca. 23% von der des reinen Cu.

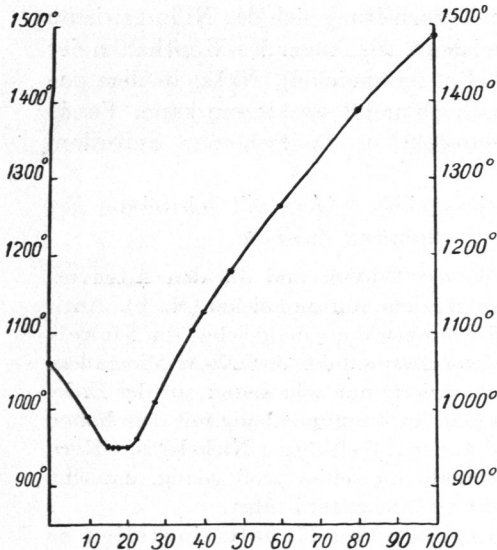


Fig. 156. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Gold.
Nach Fränkel u. Stern.
Ztschr. anorgan. Chemie 151.

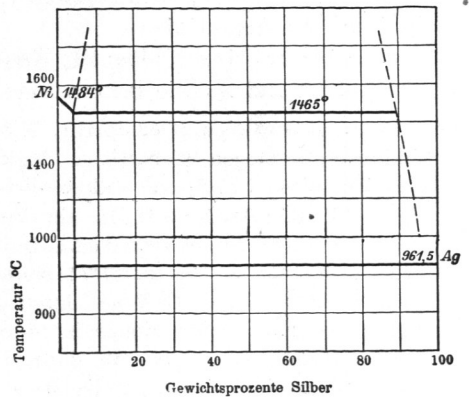


Fig. 157. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Silber.
Nach Petrenko.
(Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

Bei ca. 350° findet Umwandlung der bei niedrigeren Temperaturen magnetischen in die unmagnetische Modifikation statt.

¹⁾ Die physikalisch-chemischen Daten sind zum Teil dem 1. Ergänzungsband (1927) von Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, entnommen.

Legierbarkeit mit den meisten Metallen gut, nicht oder nur sehr begrenzt mit Ag, Tl und Pb.

Von Interesse sind hier in erster Linie die Legierungen mit Platinmetallen; sie scheinen, soweit bis jetzt bekannt, in flüssigem und festem Zustande vollkommen mischbar zu sein. Nickel und seine Verbindungen mit S und As sind die besten Sammler für Pt-Metalle.

Gold (Fig. 156): vollständige Löslichkeit in flüssigem und nach den neuesten Untersuchungen auch in festem Zustand. Minimum der Schmelzkurve bei 950° und 15 bis 20% Ni.

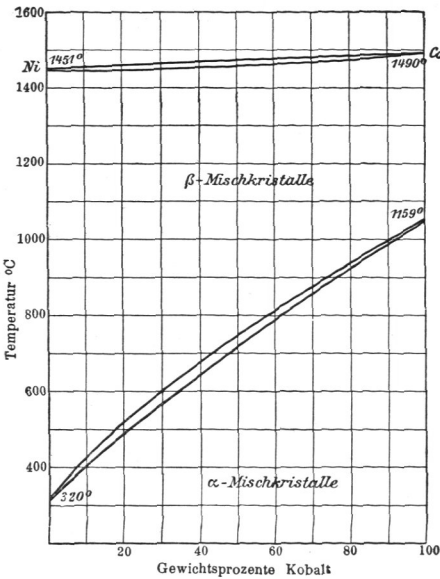


Fig. 158. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Kobalt. Nach Gürtler u. Tammann. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.)

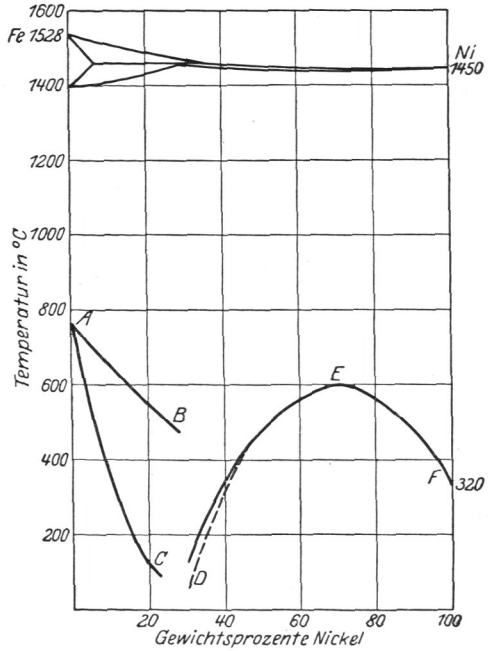


Fig. 159. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Eisen. Nach Vogel u. a. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Erg.-Bd.) A-B Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen; A-C Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Erkalten; D-E-F reversible magnetische Umwandlung.

Silber (Fig. 157): Mischungslücke in flüssigem Zustand zwischen ca. 4 und 89% Ag. Schmelzpt. der Ni-reichen Schicht: 1465°, der Ag-reichen: 961,5°. Löslichkeit des Ag in festem Ni ca. 4%.

Kobalt (Fig. 158): vollkommene Mischbarkeit in flüssigem und festem Zustand. Für die mechanische Verarbeitung des Nickels ist Co im allgemeinen unschädlich; es erhöht die Festigkeit.

Kupfer (s. Bd. I, S. 297, Fig. 118): vollkommene Mischbarkeit in flüssigem und festem Zustand. Ein geringer Cu-Gehalt ist nur bei Verwendung des Nickels in der Galvanoplastik unangenehm.

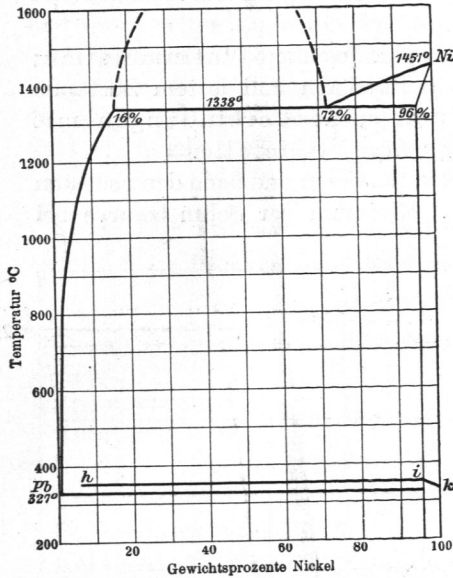


Fig. 160. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Blei. — Nach Voss. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.) Bei *h-i-k* magnetische Umwandlung.

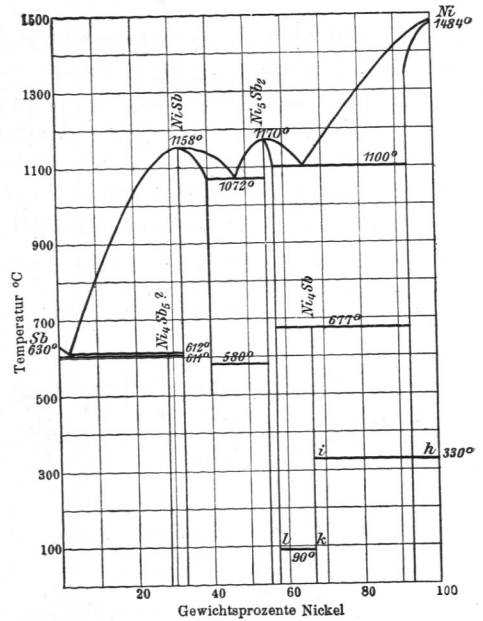


Fig. 161. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Antimon. — Nach Lossev. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.) Bei *h-i* und *k-l* magnetische Umwandlung.

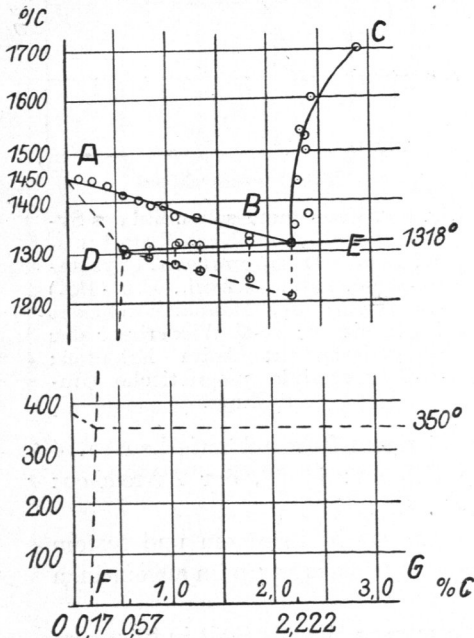


Fig. 162. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Kohlenstoff. — Nach Kasé. *A-B* primäre Ausscheidung von Mischkristallen der Zusammensetzung *A-D*; *B-C* primäre Ausscheidung von Ni₃C (bzw. Graphit und Ni); *D-E* Ausscheidung von Mischkristall-Ni₃C-Eutektikum.

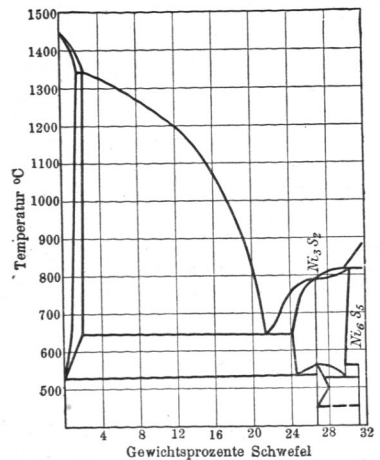


Fig. 163. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Schwefel. — Nach Bornemann. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

Eisen (Fig. 159): die Verhältnisse sind noch nicht vollkommen geklärt; Untersuchungen mit Röntgenstrahlen haben ergeben, daß in festem Zustand nicht, wie das Erstarrungsdiagramm zeigt, eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bestehen kann. Geringer Fe-Gehalt ist für die mechanische Verarbeitung des Nickels verhältnismäßig unschädlich, doch erhöht Fe dessen Oxydationsgeschwindigkeit.

Blei (Fig. 160): Mischungslücke im flüssigen Zustand zwischen 16 und 72% Ni. Schmelzp. der Ni-reichen Schmelze: 1338°, der Pb-reichen: nahe an 327°. Festes Ni löst bis zu 4% Pb.

Antimon (Fig. 161): vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustande. Zwei Verbindungen: Ni_5Sb_2 (Schmelzp. 1170°) und NiSb (Schmelzp. 1158°), die nach Erstarren der Schmelzen zum Teil in Ni_4Sb bzw. Ni_4Sb_5 (?) übergehen. Drei Eutektika mit ca. 65% Ni (Schmelzp. 1100°), ca. 47% Ni (Schmelzpunkt 1072°) und ca. 3% Ni (Schmelzp. 612°). Festes Ni enthält ca. 7% Sb gelöst; geringe Mengen Sb sind daher für die mechanische Verarbeitung des Nickels weniger schädlich als S.

Verhalten gegen Nichtmetalle. Reines Ni reagiert in der Hitze leicht mit C, P, S, Se, As, J, Br, Cl_2 , F_2 , Si, O_2 .

Kohlenstoff (Fig. 162): vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand soweit untersucht. Eutektikum mit 2,2% C; Bildung eines Carbids (Ni_3C); bis zu 0,17% C in festem Ni löslich; höhere Gehalte sind, wohl auch wegen des leichten Zerfalls von Ni_3C in Graphit und Ni, für die Verarbeitung des Nickels schädlich.

Schwefel (Fig. 163): soweit das System untersucht wurde (bis 31% S), vollständige Löslichkeit in flüssigem Zustand. Beim Erstarren scheidet sich primär nur eine Verbindung (Ni_3S_2 , Schmelzp. 787°) aus; Legierungen mit höherem S-Gehalt zerfallen nach dem Erstarren, vielleicht unter Bildung einer zweiten Verbindung, Ni_6S_5 . Eutektikum mit 21,5% Ni, Schmelzp. 644°. Keine Löslichkeit von S in festem Ni; deshalb und wegen des niedrigen Schmelzpunktes des spröden Eutektikums, das sich beim Erstarren S-haltigen Nickels an den Korngrenzen abscheidet, führt S schon in geringster Menge (von 0,005% ab) zu Kalt- und Rotbrüchigkeit. Die Affinität des Ni zu S liegt zwischen der des Cu und des Fe. (Über die Ni-Sulfide s. weiter unten.)

Arsen (Fig. 164): soweit das System untersucht wurde (bis 55% As) vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand. Zwei primär erstarrende Verbindungen: Ni_5As_2 (Schmelzp. 998°) und NiAs (Schmelzp. 968°); zwei Eutektika mit ca. 27,8% As (Schmelzp. 898°) und ca. 43,3% As (Schmelzp. 804°); eine dritte Verbindung, Ni_3As_2 , bildet sich nach Erstarren der As-reicheren Schmelzen. Festes Ni enthält bis zu 5,5% As gelöst; geringe Mengen As sind daher weniger schädlich als S.

Die Affinität des Ni zu As ist geringer als die des Co, übertrifft die des Cu und Fe. (Über die Ni-Arsenide s. weiter unten.)

Silicium (Fig. 165): Vollständige Löslichkeit in flüssigem Zustand; beim Erstarren Ausscheidung von zwei Verbindungen, Ni_2Si (Schmelzp. ca. 1310°) und NiSi (Schmelzp. ca. 1000°); diese bilden untereinander und mit Ni bzw. Si drei Eutektika mit 10,6% Si (Schmelzp. ca. 1155°), ca. 27,3% Si (Schmelzp. ca. 958°) und

ca. 38% Si (Schmelzp. ca. 972°). Nach dem Erstarren teilweise Umsetzung unter Bildung von Ni_3Si , Ni_3Si_2 und Ni_2Si_3 (?). Festes Ni löst kein Si. Infolge der feinen Verteilung des Ni-reichsten Eutektikums im festen Nickel, das zudem bei

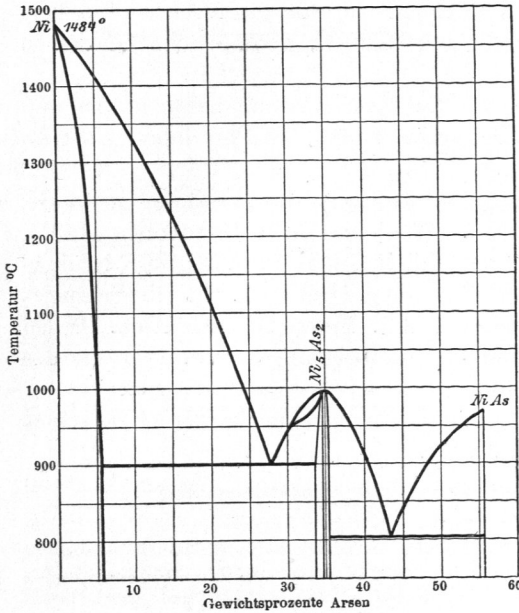


Fig. 164. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Arsen. — Nach Friedrich. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

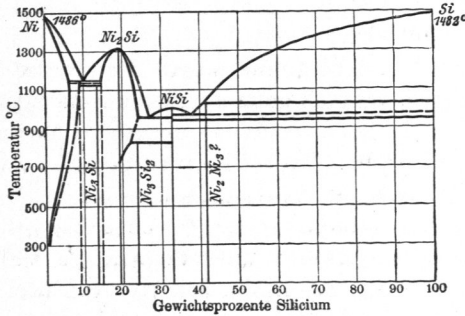


Fig. 165. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Silicium. — Nach Tammann. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

sie größer als die des Cu. Sie wird durch geringe Mengen von Verunreinigungen gesteigert; so oxydiert sich ein Nickel mit mehr als 1% Fe, Mn oder Si bereits $2\frac{1}{2}$ mal so rasch wie reines Elektrolytnickel. Feinstverteiltes, „hoch disperses“ Ni ist pyrophor, d. h. es vermag sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu entzünden. Wasserdampf beginnt erst oberhalb 400° Ni langsam zu oxydieren.

Walztemperatur bereits gelöst ist, ist Si für die mechanische Verarbeitung des Nickels verhältnismäßig unschädlich; doch erhöht Si die Oxydationsgeschwindigkeit.

Sauerstoff: das System ist noch nicht näher untersucht; doch wird NiO von geschmolzenem Ni (wie Cu_2O von Cu) weitgehend gelöst und bildet mit Ni ein Eutektikum, welches in festem, O_2 -armem Nickel in feiner Verteilung vorliegt und daher für dessen mechanische Verarbeitung weniger schädlich ist, als man bisher annahm, jedenfalls bedeutend weniger als S. Nickel mit bis 1,1% NiO ist noch hämmerbar.

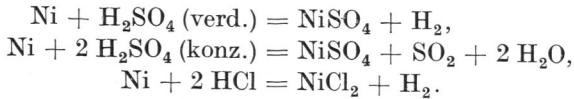
Die Affinität des Ni zu O_2 ist geringer als die des Co, die noch unter der des Fe liegt. (Über das Verhalten des Ni beim Erhitzen an der Luft und über die Ni-Oxyde s. weiter unten.)

In geschmolzenem Zustande besitzt Ni Lösungsvermögen für Gase (H_2 , CO , N_2 und andere), die es jedoch nahe dem Erstarrungspunkt zum größten Teil wieder abgibt.

Chemisches Verhalten. Beim Erhitzen an der Luft ist die Oxydationsgeschwindigkeit von reinem Ni entsprechend seiner Affinität zu O_2 (s. oben) geringer als die des Co, diese noch geringer als die des Fe, jedoch ist

Das entstehende Oxyd ist stets NiO, das nur wenig an dem Metall haftet und daher keinen Schutz gegen weitere Oxydation bildet. (Die höhere Oxydationsstufe, Ni₂O₃, entsteht nur bei Einwirkung starker Oxydationsmittel.)

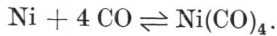
Löslichkeit: in verdünnter HNO₃ bedeutend unter Bildung von Ni(NO₃)₂, während in konz. HNO₃ Passivierungserscheinungen auftreten. In verd. und konz. H₂SO₄ und HCl löst es sich nur langsam:



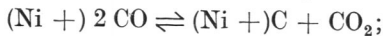
Außerordentlich gesteigert wird die Lösungsgeschwindigkeit in H₂SO₄ (sowie in halogen- oder cyanhaltigen Lösungen) unter dem Einfluß von Gleich- oder Wechselstrom.

In KOH- und NaOH-Lösung findet keine Lösung statt, auch nicht oder nur wenig beim Erhitzen bis 80°; geschmolzenes NaOH greift Ni weniger an als Fe. Dagegen wird es durch Ammoniaklösung in Gegenwart von Luft gelöst.

Mit Kohlenoxydgas bildet fein verteiltes Ni bei Temperaturen bis 150° Nickelkarbonyl, Ni(CO)₄, das bei Gewinnung des Metalles (nach dem Langer-Mond-Prozeß) eine wichtige Rolle spielt (s. weiter unten):



Bei mäßigen Temperaturen (oberhalb 350°) wird CO durch fein verteiltes Ni (wie durch Fe) katalytisch zerlegt in C und CO₂:



der ausgeschiedene C ist sehr reaktionsfähig gegenüber H₂O-Dampf, CO₂ und H₂.

b) Verbindungen mit Sauerstoff.

1. Nickeloxydul, NiO (nat. Bunsenit) mit rechnermäßig 78,57% Ni. Wichtigste Sauerstoffverbindung des Nickels. Farbe grün, in der Hitze gelb.

Schmelzpunkt: nicht bestimmt, jedenfalls außerordentlich hoch; kaum flüchtig, dissoziiert bei den praktisch erreichten Temperaturen nicht.

Durch Reduktionsmittel (CO, C, H₂) leichter als CoO, dieses leichter als FeO reduzierbar; Reduktion schon weit unterhalb des Schmelzpt. des Metalles (durch CO von 120° an, bei 445° vollständig; durch H₂ von 118° an¹⁾, doch ist die Temperatur des Reduktionsbeginnes von der jeweiligen Erzeugungstemperatur des NiO abhängig).

Beim Erhitzen an der Luft findet keine Weiteroxydation statt.

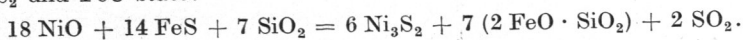
Wird durch ein Gemisch von SO₂ und O₂ (Kontaktwirkung? Anwesenheit von CO₂ wirkt dabei günstig), in schwächerem Maße durch SO₃, in NiSO₄ übergeführt; Beginn der Reaktion 350°, lebhaft bei 475°.

In met. Ni im Schmelzfluß weitgehend löslich, scheidet sich beim Erstarren (ganz analog dem Cu₂O in Cu) aus. Näheres über Grenze der Lös-

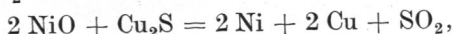
¹⁾ Reduktionsdauer (nach Gallo) z. B. bei 500° 5 Std., bei 700° 15 bis 17 Min.

lichkeit, Zusammensetzung und Schmelzp. des Ni-NiO-Eutektikums noch nicht bekannt.

Mit FeS in Gegenwart eines Verschlackungsmittels erhitzt findet Umsetzung zu Ni_3S_2 und FeO statt:



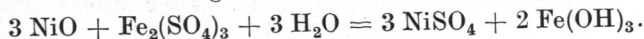
Reaktion mit Ni_3S_2 (bzw. NiS) unter Abscheidung von met. Ni erfolgt nicht oder nur sehr langsam, ein Reaktionsschmelzen wie beim Kupfer und Blei ist daher nicht möglich; dagegen findet Umsetzung mit Cu_2S statt nach der Gleichung:



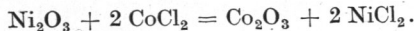
worauf mit die Möglichkeit des Verblasens Cu-haltigen Nickelsteines zurückzuführen ist.

Mit SiO_2 und Fe_2O_3 bildet NiO Silikate und Ferrite: besonders ausgeprägt ist das Vereinigungsbestreben mit Fe_2O_3 .

In verd. und konz. HCl und H_2SO_4 nur langsam und nur in der Wärme, in verd. HNO_3 rascher, jedoch ebenfalls nur beim Erwärmen löslich, unlöslich in Essigsäure, NH_4Cl - (?) und NaOH-Lösung, löslich in $\text{NH}_4(\text{OH})$ - (z. B. Gaswasser) und Ferrisalzlösungen:



2. Nickeloxyd, Ni_2O_3 , mit theoretisch 70,97 % Ni. Farbe schwarz oder schwarzgrün. Sehr unbeständige Verbindung, dissoziiert beim Erhitzen zu NiO und O_2 , wird auch durch Oxydulverbindungen anderer Metalle leicht reduziert, z. B.:



Spielt, ebenso wie die anderen Oxydationsstufen des Ni (das Suboxyd, Ni_2O , dessen Existenz noch zweifelhaft ist; das Oxyduloxyd, Ni_3O_4 , das Peroxyd, NiO_2 , und andere), keine Rolle bei der Nickelgewinnung (Gegensatz zu dem stabilen Kobaltoxyd, Co_2O_3). Beginn der Reduktion durch H_2 zu NiO: 95° .

c) Verbindungen mit Schwefel.

1. Nickelsulfid, NiS (nat. Millerit), mit theor. 64,7% Ni, 35,3% S. Farbe messing- bis bronzegelb; wenn durch H_2S aus wässriger Lösung gefällt, braunschwarz bis grünlich. Dissoziiert vor Erreichung des Schmelzp. nach:



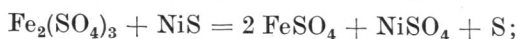
NiS kann daher, entgegen älteren Literaturangaben, in solchen Produkten, die einen Schmelzprozeß durchgemacht haben, nicht mehr vorhanden sein.

Beginn der Abröstung im Luftstrom je nach Korngröße zwischen 513° (unter 1 mm) und 616° (über 2 mm); Glühbeginn ca. 600° (unter 1 mm).

Durch Chlorgas in der Kälte nicht, in der Hitze nur langsam zersetzt. Mit Wasserstoff findet leicht und bei nicht zu hoher Temperatur Umsetzung zu met. Ni und H_2S statt: $\text{NiS} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{Ni}$.

Nur in oxydierenden Säuren (HNO_3) löslich, in anderen (HCl, H_2SO_4) kaum und auch in der Hitze nur wenig; dies gilt auch für das aus wässriger Lösung gefällte Produkt (letzteres wird in ammoniakalischer Salzlösung durch Luftsauerstoff in lösliches Ni-Salz und elementaren Schwefel zerlegt).

Mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung erfolgt glatte Umsetzung nach



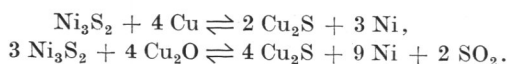
die Reaktion wird durch Erwärmen begünstigt.

2. Nickelbisulfid, Ni_3S_2 , mit theor. 73,3% Ni, 26,7% S.

In der Natur nicht vorkommend, entsteht bei allen Schmelzprozessen in Gegenwart einer genügenden Schwefelmenge (s. Fig. 163, S. 514); wichtigster Bestandteil geschmolzenen Nickelsteines! Schmelzp. 787° .

Im Gegensatz zu den natürlich vorkommenden Sulfiden findet Sinterung schon weit unterhalb des Schmelzp. statt (z. B. bildet ein gemahlener Stein mit 80% Ni, 20% S schon bei 520° große Klumpen).

Reagiert (ebenso wie NiS) nicht oder nur sehr träge mit NiO; wohl erfolgen aber Reaktionen mit met. Cu und Cu_2O :



Beginn der Abröstung im Luftstrom zwischen 700° (unter 1 mm) und 880° (über 2 mm); Glühbeginn: 853° (unter 1 mm). Diese Temperaturen liegen wesentlich über den entsprechenden des NiS.

Über die sonstigen Eigenschaften des Ni_3S_2 ist nicht viel bekannt, sie mögen denen des NiS entsprechen; doch weiß man, daß es möglich ist, durch Behandeln von Ni-Cu-Stein mit heißer oder gasförmiger HCl bis zu 90% des an S gebundenen Ni unter H_2S -Entwicklung und Hinterlassung des Cu als Cu_2S in Chlorid überzuführen.

3. Nickel-Eisen-Sulfide [nat. Pentlandit, Ni-Fe-Kies, (Ni, Fe)S].

Auch über die chemischen Eigenschaften des Ni-Fe-Kieses ist nur bekannt, daß er sich abrösten läßt unter Bildung von NiO und Fe_2O_3 und daß er in HNO_3 und Ferrisalzlösungen, nicht aber in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich ist. Das Verhältnis Ni:Fe schwankt innerhalb enger Grenzen.

Beim Schmelzen eines Ni-Fe-Steines entsteht eine Verbindung $\text{Ni}_3\text{S}_2 \cdot 2 \text{FeS}$ (Schmelzp. 840°).

Bei ungenügendem S-Gehalt soll neben unverändertem FeS auch noch eine S-ärmere Ni-Verbindung, Ni_2S , entstehen, die angeblich ebenfalls mit FeS eine Doppelverbindung, $\text{Ni}_2\text{S} \cdot 2 \text{FeS}$, eingeht, welche unterhalb des Erstarrungspunktes in FeS und $2 \text{Ni}_2\text{S} \cdot 3 \text{FeS}$ zerfällt; dieses soll sich bei noch tieferen Temperaturen mit überschüssigem FeS zu $\text{Ni}_2\text{S} \cdot 4 \text{FeS}$ vereinigen. Indessen stehen diese Befunde im Widerspruch mit der Tatsache, daß eine Verbindung Ni_2S im System Ni-S nicht festgestellt wurde; dagegen spricht ferner der Umstand, daß das Ni_3S_2 -Ni-Eutektikum seiner Zusammensetzung nach ungefähr gerade dem Atomverhältnis 2 Ni:1 S entspricht. Jedenfalls harren diese Verhältnisse noch der Aufklärung. Wohl kann angenommen werden, daß, sobald die S-Menge nicht mehr ausreicht, um alles (Ni + Fe) zu schwefeln, in reduzierender Atmosphäre zunächst Abscheidung von met. Fe erfolgt, das sich in Ni_3S_2 löst, und bei weiterem Abnehmen des S-Inhaltes schließlich in geschmolzenem Zustand eine Lösung von met. (Fe + Ni) in Ni_3S_2 entsteht, die beim Erstarren Fe-Ni-Mischkristalle in einem (Fe + Ni)- Ni_3S_2 -Eutektikum ausscheidet.

4. Nickel-Kupfer-Sulfide als Doppelverbindungen existieren nicht. Der bei Gewinnung des Nickels aus Schwefelerzen nach Verschlackung und Abscheidung des Fe fallende Kupfer-Nickel-Feinstein enthält das Cu als Cu_2S , das Ni als Ni_3S_2 (und Metall); er bildet in flüssigem Zustande eine homogene Schmelze, aus der sich beim Abkühlen die beiden Komponenten ausscheiden; beide bilden ein Eutektikum mit 22,5% Cu_2S (Schmelzp. 745°).

Die Zusammensetzung des Feinsteines läßt darauf schließen, daß er nicht unbeträchtliche Mengen an met. Ni und Cu gelöst enthält; hierauf deutet auch die Tatsache, daß es durch Behandeln mit H_2SO_4 in Gegenwart von Luft möglich ist, das Ni zum Teil in Lösung zu bringen; d. h. es löst sich zunächst Cu, aus dessen Lösung das wesentlich elektronegativere Ni das Cu wieder ausfällt unter gleichzeitiger Bildung von löslichem NiSO_4 .

Über das Verhalten gegenüber heißer oder gasförmiger HCl vgl. oben (Ni_3S_2).

d) Verbindungen mit Arsen.

In der Natur kennt man die Arsenide NiAs (Nickelin) und NiAs_2 (Chloantit), außerdem noch Doppelverbindungen mit Sulfiden („Sulfosalze“). Beim Zusammenschmelzen von met. Ni und As erhält man ebenfalls (s. oben S. 516) NiAs und außerdem noch eine Ni-reichere Verbindung, Ni_5As_2 (neben dem Zerfallsprodukt Ni_3As_2). Es ist daher anzunehmen, daß NiAs in der Hitze die beständigere von den natürlichen Verbindungen ist und daß NiAs_2 beim Erhitzen zunächst in dieses übergeht; d. h. die als Sammler für Ni und As dienenden Speisen werden je nach dem Verhältnis Ni:As aus den Verbindungen NiAs und / oder Ni_5As_2 (bzw. Ni_3As_2) und deren Gemischen einschließlich des Eutektikums bestehen. Übersteigt der As-Gehalt den der Verbindung NiAs , so vermag der Überschuß, abgesehen vom Co, Cu und Fe zu binden. Außerdem können diese Metalle als solche (sowie deren Sulfide) in Lösung zugegen sein.

1. NiAs_2 (nat. Chloantit).

Über den Beginn der Abröstung ist nichts Genaues bekannt; doch erfolgt sie mit großer Wahrscheinlichkeit bei noch tieferen Temperaturen, als die von NiAs (s. d.). Sublimation von As, also Dissoziation zu NiAs , findet erst bei höheren Temperaturen statt. Löslich in konz. HNO_3 unter Abscheidung von As_2O_3 .

2. NiAs (nat. Nickelin, Rotnickelkies).

Beginn der Abröstung bei ca. 470° , Entzündung bei ca. 500° . Beginn der Dissoziation: 800° unter Abgabe von As und Bildung von Ni_3As_2 . Löslich in HNO_3 unter Abscheidung von As_2O_3 , in Königswasser ohne Rückstand.

3., 4. Ni_3As_2 und Ni_5As_2 . Nur als Bestandteile von Ni-As-Schmelzprodukten (also der Speisen) bekannt. Beginn der Abröstung bei 600 bis 650° bzw. zwischen 800 und 1000° .

Löslichkeit von Ni_3As_2 der des NiAs analog; wird durch S und Cl_2 leicht angegriffen; schmelzende Alkalien und Alkalikarbonate greifen nur langsam an.

Bei der Röstung von Nickelarseniden geht As nur zum Teil in flüchtiges As_2O_3 (und As-Suboxyd?) über, während der Rest zu nicht flüchtigem

As_2O_5 oxydiert, das mit NiO Arsenate verschiedener Zusammensetzung bildet, die sich unter dem Einfluß der Hitze an der Luft nicht weiter verändern. Zur vollständigen Entfernung des As ist daher anschließende Reduktion zu As_2O_3 bzw. As erforderlich mit folgender nochmaliger Röstung. Die Oxydation eines Gemisches der verschiedenen Arsenide erfolgt stufenweise, d. h. die Abröstung der Verbindung mit dem nächst höheren Ni-Gehalt beginnt erst nach weiterer Temperatursteigerung. Das Röstprodukt ist voluminös, apfelgrün, sehr locker und leicht abfallend, verhindert daher ein Fortschreiten der Reaktion nicht.

e) Nickelsalze.

In ihnen ist das Nickel stets zweiwertig vorhanden.

1. Nickelsilikate. Unter diesen sind vor allem die in der Natur vorkommenden wasserhaltigen Silikate (Garnierit, Pimelith, Schuchardtite usw.) von Wichtigkeit, bei denen es sich stets um Vergesellschaftungen mit anderen Silikaten (hauptsächlich des MgO) handelt. Zusammensetzung sehr schwankend, das Verhältnis NiO:SiO₂ liegt offenbar zwischen 1:1 und 2:3.

Löslichkeit in kochender 10proz. H_2SO_4 nur unvollständig, etwas besser in HCl und HF-Lösung ohne zu gelatinieren; unlöslich in $\text{NH}_4(\text{OH})$; in Ferrisalzlösungen erfolgt Aufschließung nur langsam und in der Hitze unter gleichzeitiger Abscheidung von Fe_2O_3 . Im SO_2 -Strom (1 SO_2 :4 Luft) findet Sulfatisierung statt (Temperaturoptimum: 475°), nicht jedoch durch SO_3 .

Über künstliche Nickelsilikate (Schlacken) ist so gut wie nichts bekannt. Es ist anzunehmen, daß in ihnen Ni, wenigstens soweit es sich um normale Schmelzprozesse handelt, analog dem FeO als Singulosilikat (2 NiO · SiO₂) vorliegt und aus der Verbindung mit SiO₂ durch stärkere Basen, wie z. B. CaO, verdrängt wird.

2. Nickelsulfat, NiSO₄. Farbe: Wasserfrei hellgelb; wasserhaltig je nach der Kristallisationstemperatur (15 bis 20°) mit 7 Mol. H_2O (Nickelvitriol) dunkel smaragdgrün, bzw. (30 bis 40°) mit 6 Mol. H_2O bläulich. An der Luft verliert $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ schon bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol., durch Trocknen bei 103° das übrige Wasser bis auf 1 Mol., das erst bei 280° entweicht.

Dissoziation beginnt bei 690°, Dissoziationstemperatur ca. 885°:



Beim Erhitzen mit C auf dunkle Rotglut soll Ni-Sulfid (NiS?) und etwas met. Ni entstehen, durch Reduktion mit CO oder H_2 ebenfalls Ni-Sulfid. Mit trockenem NH_3 -Gas entsteht unter Erwärmung $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{NH}_3$.

Löslichkeit in Wasser gut, besser als die von CoSO_4 (100 Tle. lösen bei 15° 34,2 Gew.-Tle., bei 99° 67,7 Gew.-Tle. NiSO_4).

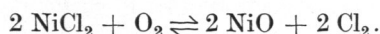
Aus der Lösung eines Gemisches mit CuSO_4 scheidet sich bei der Kristallisation ein Doppelsalz, $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{NiSO}_4 \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$, ab, das leichter löslich als CuSO_4 aber schwerer löslich als NiSO_4 ist.

Fällung erfolgt aus neutraler oder schwach saurer Lösung durch den elektrischen Strom als Metall, durch H_2S und Na_2S als NiS, durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als $\text{Ni}(\text{OH})_2$, durch Alkalikarbonat als basisches Karbonat, z. B. $3 \text{NiO} \cdot 2 \text{NiCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Ni fällt dabei erst nach dem Fe, dieses nach dem Al) und aus konz.

schwefelsaurer Lösung durch Ammonsulfat als schwer lösliches Nickelammonsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Trennung von Co, Fe und Cu). Durch NaOCl und $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ werden dreiwertiges Fe und Co vor dem Ni als Hydroxyd gefällt. Erdalkal karbonate (z. B. CaCO_3) fallen nicht oder nur sehr unvollkommen.

3. Nickelchlorid, NiCl_2 . Farbe: Wasserfrei gelb, wasserhaltig (mit 6 Mol. H_2O) grün, geht schon beim Eindampfen der Lösung zur Trockne über $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in das Anhydrid über.

Sublimiert bei Luftabschluß unzersetzt, geht bei gelindem Glühen an der Luft schließlich vollkommen in NiO über:



Mit NH_3 bildet das Anhydrid die Verbindung $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$.

Löslichkeit in Wasser gut, bis 40° besser als die von CoCl_2 (100 Gew.-Tle. lösen bei 10° 60 Gew.-Tle., bei 96° 88 Gew.-Tle. NiCl_2). Im Gegensatz zu dem entsprechenden Sulfat ist das Doppelsalz mit Ammoniumchlorid, $\text{NiCl}_2 \cdot (\text{NH}_4)\text{Cl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, sehr leicht löslich.

4. Nickelselenat (nat. Nickelblüte). Die Zusammensetzung des Röstproduktes von Ni-As-Materialien schwankt zwischen $3 \text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ (gelb) und $5 \text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ (grün). Bildet ein lockeres, voluminöses apfelgrünes Pulver, das sich beim Erhitzen an der Luft nicht weiter verändert. Bei der Reduktion entsteht Ni-Arsenid. Bildet beim Schmelzen mit KOH Kaliumarsenat und NiO , mit Schwefel As_2S_3 und Nickelsulfid. Über die Löslichkeit ist nichts bekannt.

5. Nickelkarbonat. Das beim Ausfällen des Ni durch Alkalikarbonat entstehende apfelgrüne Produkt ist von schwankender Zusammensetzung, die ungefähr der Verbindung $3 \text{NiO} \cdot 2 \text{NiCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ entspricht; es verliert beim Erhitzen CO_2 und geht schließlich in ein Gemisch von NiO und Ni_2O_3 über (ca. 300°), das bei stärkerem Erhitzen reines NiO ergibt; um Rückoxydation zu verhindern, muß die Abkühlung jedoch in indifferenten Atmosphäre (N_2) erfolgen. In Säuren leicht löslich.

f) Nickelcarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Schmelzp.: -25° .

Siedep.: 43° beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur zu verdampfen. Bildet bei Zimmertemperatur eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft leicht zu NiCO_3 , bei Anwesenheit von Wasserdampf auch zu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ oxydiert. Brennt mit helleuchtender Flamme; kann bei Gegenwart von O_2 oder Luft explodieren. Zerfällt bei 180 bis 200° in met. Ni und CO ; wahrscheinlich wird, wie beim Eisencarbonyl durch Fe, der Zerfall durch Berührung mit met. Ni beschleunigt.

In Wasser und verd. Säuren unlöslich; konz. HNO_3 wirkt oxydierend; durch Alkalilaugen nicht zersetzt, auch nicht durch Metalle oder Salze; Cl_2 bildet NiCl_2 und COCl_2 .

5. Die Gewinnungsmethoden.

Allgemeine Gesichtspunkte.

Wie wir gesehen haben, zerfallen die Nickelerze in der Hauptsache in zwei Gruppen: Schwefelerze vom Typ der Sudbury-Erze mit mehr oder weniger hohem Kupfergehalt und kupferfreie Oxyderze vom Typ der Garnierterze Neu-Kaledoniens; daneben existieren noch meist Co-reiche Arsenerze, jedoch in mehr untergeordnetem Maße. Alle diese Erze sind durchweg sehr arm und lassen sich bis jetzt nicht oder nur unvollkommen (Sulfid- und Arsenerze bis zu 4% Ni) aufbereiten. Nasse Verfahren kämen in erster Linie für die Oxyderze in Betracht; doch ist gerade deren Laugung im allgemeinen zu kostspielig wegen der geringen Löslichkeit des als Silikat vorliegenden Nickels und wegen der gleichzeitigen Löslichkeit von Bestandteilen der Gangart; bei Verarbeitung der Schwefelerze spielt die direkte Laugung deshalb keine Rolle, weil das als Chalkopyrit darin enthaltene Kupfer in dem wichtigsten in Betracht kommenden Lösungsmittel, Ferrisulfat, fast unlöslich ist. Aber auch die Laugung nach sulfatisierender Röstung hat aus den S. 557 auseinandergesetzten Gründen keinen Eingang in die Praxis gefunden. Es ist daher aus den bereits im Kapitel „Kupfer“ angestellten Überlegungen (s. Bd. I, S. 165ff.) grundsätzlich zunächst auf trockenem Wege eine Anreicherung des Nickelinhaltes der Erze in einem als Sammler dienenden Zwischenprodukt unter gleichzeitiger Abscheidung der Gangart in einer möglichst nickelarmen Schlacke anzustreben.

Pyrochemisch verhält sich das Nickel beinahe genau wie Kobalt, so daß man auf trockenem Wege stets beide Metalle zusammen erhält¹⁾; will man sie trennen, was mit Rücksicht auf den Verwendungszweck nur selten erforderlich ist, so muß dies daher auf nassem Wege geschehen²⁾. Ferner steht das Nickel bezüglich seines Verhaltens bei hoher Temperatur dem Eisen und Kupfer sehr nahe, und zwar jenem vielleicht noch etwas mehr als diesem. Seine Verwandtschaft zum Schwefel liegt zwischen der beider Metalle, während das Fe in der Verwandtschaftsreihe zum Arsen hinter dem Ni steht. Als Sammler kommt also in erster Linie für (Ni + Co) die Speise in Betracht; daß trotzdem in weitaus den meisten Fällen der Stein diese Rolle übernimmt, liegt, abgesehen von der kostspieligen und umständlichen Verarbeitung der Speisen, daran, daß Ni-As-Erze gegenüber den Schwefelerzen durchaus in den Hintergrund treten.

Die sich aus dieser Überlegung ergebende Ähnlichkeit der Verarbeitung geschwefelter und oxydischer Nickelerze mit der schwefelhaltiger Kupferverbindungen erstreckt sich auch auf die Weiterverarbeitung des Steines,

¹⁾ Im folgenden ist daher, soweit nichts anderes bemerkt, stets Ni + Co gemeint, auch wenn nur von Ni die Rede ist.

²⁾ Auch der eine Mittelstellung einnehmende Langer-Mond-Prozeß liefert Co-freies Nickel.

jedoch nur bis zur Erzeugung eines Fe-freien Produktes, des sog. Feinsteines. Von da ab gehen die Wege auseinander, teils wegen der Unmöglichkeit eines Reaktionsschmelzens, teils weil die Verfahren ja gerade die Trennung vom Cu bezwecken.

Abgesehen von dem eine gewisse Zwischenstellung zwischen trockenen und nassen Prozessen einnehmenden Langer-Mond-Verfahren liefern die trockenen Methoden der Weiterverarbeitung des Feinsteines kein vollkommen reines Produkt; es reicht zwar für gewisse Verwendungszwecke aus, wird aber durch die reinen, heute in großen Mengen in den Handel gebrachten Sorten immer mehr verdrängt. Zur Erzielung reinen Nickels ist man daher auf den gen. Langer-Mond-Prozeß oder auf nasse Methoden angewiesen. Mit Rücksicht auf den grundlegenden Unterschied sowohl bei der anfänglichen Behandlung des Erzes, als auch bei Verarbeitung des angereicherten Produktes wollen wir die trockenen Methoden der Nickelgewinnung aus geschwefelten, oxydischen und arsenhaltigen Erzen getrennt behandeln.

Es ergibt sich dann folgende Einteilung:

A. Trockene Verfahren:

- I. Verarbeitung Ni-Cu-haltiger Schwefelerze.
- II. Verarbeitung Cu freier Oxyderze.
- III. Verarbeitung von As-haltigen Erzen und Speisen.

B. Nasse Verfahren.

Die eine sehr untergeordnete Rolle spielenden Raffinationsverfahren werden zum Schluß in einem besonderen Abschnitt behandelt.

A. TROCKENE VERFAHREN.

I. Die Verarbeitung nickel-kupferhaltiger Schwefelerze.

Hierbei handelt es sich in erster Linie um die edelmetallhaltigen Magnetkiese von Sudbury mit wechselndem Gehalt an Ni und Cu (1 bis 5% Ni, 1,5 bis 4,5% Cu, 35 bis 45% Fe, 18 bis 26% S, 12 bis 24% SiO₂, Rest Al₂O₃, CaO, MgO) und die ähnlich zusammengesetzten, jedoch ärmeren norwegischen Kiese mit 1,2% Ni und 0,5% Cu, die, wie bereits erwähnt, durch Flotation auf 4% Ni und 3% Cu konzentriert werden können.

Die Verarbeitung dieser Erze auf Rohstein unterscheidet sich kaum von der eines entsprechenden Kupfererzes (s. Bd. I, S. 179/81), d. h. es ist möglich, auch das Ni fast quantitativ (zusammen mit dem Cu) in einem Stein anzusammeln und eine Verschlackung weitgehend zu verhindern, wenn man die Konzentration des Steines an (Ni + Cu) so wählt, daß beide Metalle bestimmt als Sulfide vorliegen bzw. stets noch ein Überschuß an Eisen in geschwefelter Form im Stein vorhanden ist. Wegen der leichteren Oxydierbarkeit des Ni muß der das Metall vor Oxydation und damit vor Verschlackung schützende S-Überschuß größer sein als beim Kupfer, d. h. der erzeugte Stein ist ärmer. Da ferner die dabei fallende Schlacke das Nickel nicht nur in verschlackter Form aufzunehmen vermag, sondern es vor allem als Sulfid in suspendierter

(und gelöster?) Form enthält, so hängt ihr Nickelgehalt in erster Linie von dem des Steines ab; d. h. je reicher dieser ist, um so höher ist die in Form von Stein in der Schlacke enthaltene Nickelmenge. Auch aus diesen Gründen wird man mit der Steinkonzentration nicht an die obere mögliche Grenze gehen, sondern sich darauf beschränken, zunächst einen verhältnismäßig armen Stein zu erzeugen, um dafür die Möglichkeit zu haben, die gesamte Gangart und die Hauptmenge des Eisens in Gestalt einer sehr armen Schlacke abzusetzen. Die bei Weiterverarbeitung dieses Steines fallende Menge an reicher Schlacke ist so gering, daß die Kosten für ihre Repetition wirtschaftlich keine große Rolle spielen; außerdem dient sie als willkommener Eisenzuschlag beim Erzschnmelzen.

Da das Vereinigungsbestreben des Nickels mit Schwefel zwischen dem des Kupfers und Eisens liegt, so besteht die Methode der Anreicherung, genau wie beim Kupfer, zunächst in einer teilweisen Abröstung des Erzes mit anschließendem Verschmelzen, wobei der noch vorhandene Schwefel in erster Linie das Kupfer, dann das Nickel bindet, der Rest das Eisen, dessen übrige Menge verschlackt wird.

Die Weiterverarbeitung des so gewonnenen Rohsteines erfolgt heute wohl allgemein zunächst in der Weise, daß man ihn durch Entfernung des FeS zu sog. „Feinstein“ konzentriert, der nur noch aus Ni_3S_2 und Cu_2S (neben met. Ni und Cu) besteht, also dem Spurstein der Kupfergewinnung entspricht. Für die Gewinnung von Metall aus Feinsteine stehen nun verschiedene Wege offen, z. B. Totrösten mit anschließendem Reduzieren im Schmelzfluß; man erhält dann eine handelsfähige sog. natürliche Ni-Cu-Legierung, das Monelmetall; dieses Verfahren verdient dann den Vorzug, wenn das Verhältnis Ni:Cu im Erz einen bestimmten Wert besitzt und der Edelmetallgehalt so niedrig ist, daß er preisgegeben werden kann. Ein anderer Weg ist der der Trennung von Ni und Cu, entweder nach dem Orford-Prozeß durch Verschmelzen mit Na_2S , wodurch man einen Cu- und einen Ni-haltigen Stein erhält; oder nach dem Langer-Mond-Verfahren auf dem Umweg über das Nickelkarbonyl. Welchem dieser beiden Verfahren der Vorzug zu geben ist, ist schwer zu entscheiden, da sie beide mit schwerwiegenden Vor- und Nachteilen behaftet sind.

Von großer Wichtigkeit und unter Umständen für die Wahl des Verfahrens ausschlaggebend ist der Gehalt der Schwefelerze an Edelmetallen, besonders an Platin, die sich ebenfalls im Stein ansammeln (z. B. Evje 3 g/t, Ringerike 2,6 g/t) und unter Umständen ein wertvolles Nebenprodukt bilden.

Aus dem Gesagten ergibt sich als Verarbeitungsschema für nickel-kupferhaltige Schwefelerze:

1. Erzeugung eines Rohsteines.
2. Erzeugung eines Feinsteines.
3. Weiterverarbeitung des Feinsteines:
 - a) auf Monelmetall oder
 - b) nach dem Orford-Prozeß oder
 - c) nach dem Langer-Mond-Prozeß.

1. Die Erzeugung des Rohsteines.

Da es sich, streng genommen, um nichts anderes handelt, als um die Verarbeitung eines Kupfererzes, das als wichtigste Verunreinigung Nickel enthält, ein Metall, das sich in diesem Zusammenhang wie Kupfer verhält, so kann man alles über die Erzeugung von Rohstein aus Kupfererzen Gesagte ohne weiteres auch hier anwenden; d. h. es gilt beinahe wörtlich das, was dort (Bd. I, S. 181) über die Steinarbeit ausgeführt wurde und braucht daher nicht wiederholt zu werden.

Die Erze werden nur zum Teil geröstet, zum Teil roh zusammen mit dem Röstgut auf einen verhältnismäßig armen Stein verschmolzen; doch kommt auch reine halbpvritische Arbeit ohne vorhergehende Abröstung vor. Eine weitgehende Konzentration des Steines empfiehlt sich wegen der leichten Verschlackbarkeit des Nickels, wie bereits oben ausgeführt, nicht.

a) Die Röstarbeit.

Sie erfolgt teilweise (International Nickel Co.), soweit Stückerze (von über 18 mm Korngröße) in Betracht kommen, noch in sehr primitiver Weise in Haufen (s. Bd. I, S. 186); doch soll diese Arbeitsweise in allernächster Zeit aufgegeben werden.

Die Haufenröstung wird möglichst so ausgeführt, daß die Hauptröstperiode mit der stärksten Entwicklung von Röstgasen in den langen kanadischen Winter fällt. Grundfläche eines normalen Haufens: 18 × 30 m, Höhe 2,40 m. Inhalt: 3600 bis 4500 t; Röstbett: ungefähr 360 cbm Holzwellen von 1,20 m Länge, 90 cm hoch geschichtet. Darauf kommt zunächst das Groberz in regelmäßigem Haufen und schließlich eine möglichst gleichmäßige, 30 cm starke Schicht Feinerz, welche übermäßigen Zug hemmt und ein ungleichmäßiges Abrösten verhindert.

Nach Entzündung des Holzes muß in der ersten Woche sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Deckschicht dicht bleibt; darauf überläßt man den Haufen mehr oder weniger sich selbst. Gesamte Röstdauer: 8 bis 10 Monate, von der Höhe des Haufens abhängig. Abröstung auf (7 bis) 10 % S. Beschieken durch Kippen von einer Hochbahn aus, Abtransport durch Dampfschaukeln von 1,9 cbm Inhalt.

Die Verluste durch Auslaugen der ungeschützt im Freien liegenden Haufen werden mit 1,5 bis 2,0% angegeben.

Für Abröstung der Feinerze und feinen Aufbereitungsprodukte verwendet die International Nickel Co. Wedge-Öfen (s. Bd. I, S. 199), die Mond Nickel Co., bei der alle Stückerze roh in den Schachtofen wandern, Dwight-Lloyd-Apparate ohne Vorröstung (s. S. 63 und Bd. I, S. 209ff.).

Die Wedge-Öfen besitzen 7 Herde von 6,86 m Durchmesser. Durchsatz: 60 bis 100 t/24 Std. Abröstung von 25 auf 10 bis 12 % S. Zur Zerlegung gebildeter Sulfate wird den unteren Herden etwas Feinkohle zugesetzt. Das Röstgut wandert noch heiß in die Flammöfen.

Die Dwight-Lloyd-Röstanlage der Mond Nickel Co. zu Coniston besteht aus 4 Bandapparaten von 1,07 × 6,70 m; Tagesleistung je 90 t Agglomerat. Abröstung eines Gemisches von Feinerz, Konzentraten und Flugstaub von ca. 17 auf ca. 7 % S. Das Röstgut wird zusammen mit rohem Stückerz im Schachtofen verschmolzen.

b) Die Schmelzarbeit

findet je nach Stückgröße des zur Verfügung stehenden Materials im Schacht- oder Flammofen statt. Der letztere liefert im allgemeinen einen Fe-ärmeren Stein.

Die Schachtofenarbeit.

Ihr werden die von der Haufenröstung und vom Dwight Lloyd-Apparat stammenden stückigen Röstprodukte unterworfen. Wegen des zum Teil hohen Gehaltes der Sudbury-Erze an Tonerde, die eine schwerschmelzige Schlacke liefert, wird heute dort von der Anwendung des eigentlichen halbpyritischen Schmelzens (s. Bd. I, S. 260ff.), das für die Stückerze in erster Linie in Betracht käme, meist Abstand genommen¹⁾. Doch setzt man stets noch ungeröstetes Roherz, zum Teil in erheblicher Menge, zu; infolge der großen eingeblasenen Windmenge findet dann noch ein recht bedeutender Schwefelabbrand (30 bis 50%) vor den Düsen statt, so daß man wohl von einer gemischten halbpyritisch-reduzierenden Arbeit reden kann.

Um aus einem Erz mit z. B. 2,5% Ni und 1,5% Cu einen Stein mit 20% (Ni + Cu) zu gewinnen, muß der S-Gehalt der Beschickung unter Berücksichtigung des Abbrandes im Ofen dem Verhältnis S:(Ni + Cu) im Stein von der gewünschten Zusammensetzung entsprechen. Dieser enthält das Cu als Cu_2S , das Ni als Ni_3S_2 , den Rest des S als FeS; seine Zusammensetzung läßt sich dann, wenn das Verhältnis Cu:Ni gleich bleibt, auf folgende Weise ermitteln:

$$\text{Sein Ni-Gehalt ist } 20 \cdot \frac{2,5}{2,5 + 1,5} = 12,5\%, \text{ sein Cu-Gehalt } 20 - 12,5 = 7,5\%.$$

Die an Ni und Cu gebundene S-Menge ist $4,55 + 1,89 = 6,44\%$. Der Rest des Steines von 73,56% sei FeS mit 25,79% S, 47,77% Fe. Die Zusammensetzung des gewünschten Rohsteines ist dann:

12,5% Ni
7,5% Cu
47,8% Fe
32,2% S

Ohne Berücksichtigung eines Schwefelabbrandes müßte also das Verhältnis S:(Ni + Cu) in der Beschickung gleich sein 32,2:20 und bei 30% S-Verlust im Schachtofen $\frac{32,2}{20,0}:0,7$ bzw. 2,3:1,0.

Die verwendeten Wassermantelöfen (s. Bd. I, S. 215ff.) besitzen meist rechteckigen Querschnitt und gleichen vollkommen den zum Kupfererzschmelzen dienenden. Die Höhe ist im allgemeinen etwas bedeutender (Tiegelsohle bis Gicht 6 bis über 8 m) mit Rücksicht auf die schwierigere Reduzierbarkeit des Ni gegenüber Cu. Spurofenzustellung unter Verwendung großer Vorherde. Wegen des besonders stark korrodierenden Charakters des armen nickelhaltigen Steines müssen Tiegel und Vorherd mit einem sehr widerstandsfähigen Material ausgekleidet werden; als solches kommt Magnesit oder besser noch Chromit in Betracht (s. auch Bd. I, S. 240). Die Kühlkästen reichen zweckmäßig bis zur Grundplatte.

¹⁾ Eine Ausnahme machte die Hütte der 1924 liquidierten British-American Nickel Corp., s. weiter unten.

Als Zuschlagsmaterialien dienen Quarz und Schwerspat¹⁾. Der Koksverbrauch schwankt zwischen 10 und 15% der Beschickung.

Beispiele: 1. International Nickel Co. (früher Canadian Copper Co.) zu Copper Cliff. Die verwendeten Öfen besitzen 4 Reihen Kühlkästen, von denen die unteren beiden aus Gußeisen mit eingegossenen Kühlschlangen bestehen, die oberen aus Schmiedeeisen; StICKkasten aus Kupfer. Abmessungen in der Formebene $5,18 \times 1,27$ m und $7,78 \times 1,27$ m entsprechend 7,896 und 9,877 qm; Höhe über Sohlenplatte: 8,80 m; Düsendurchmesser: 153 mm; Gesamtdurchsatz der größeren Öfen (ohne Koks) in 24 Std.: 500 t, d. i. 50,5 t je qm Formebene; Windmenge: ca. 2600 cbm je t Beschickung; Pressung: 110 cm W.-S.; Verbrauch an Kühlwasser: 4,5 cbm/Min. Vorherde oval, 5×6 m, 1,68 m tief.

Beschickung:

	Gew. t	(Cu + Ni) %	Fe %	S %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO + MgO %
Röstgut v. Haufen	5,35	67	5,5	40,0	10,0	17,5	4,75
Rohes Stückerz .	1,85	23	5,7	43,5	25,0	16,0	5,50
Konverterschlacke	0,80	10	5,0	42,0	3,5	26,0	2,75
	8,00	100	5,5	41,0	12,8	18,0	4,7
Koks	0,84	10,5					

Produkte:

Stein	2,15	—	23,0	45,5	26,5	—	—	—
Schlacke	6,50	—	0,48	44,0	2,2	31,0	7,5	6,0 ²⁾
Flugstaub	0,21	—	5,25	35,0	9,0	20,0	4,5	5,1

Nach Abschaffung der Haufenröstung wird auch dieses Werk das Flammofenschmelzen einführen.

2. Mond Nickel Co. zu Coniston. Verarbeitung von D. L.-Agglomerat zusammen mit rohem Stückerz. Ofenabmessungen in der Formebene: $6,10 \times 1,27$ m entsprechend 7,747 qm Querschnitt. Gesamtdurchsatz (ohne Koks): 381 t, d. i. 49,2 t je qm Formebene. Windmenge: 2675 cbm je Tonne Beschickung, Pressung: 140 cm W.-S. Koksverbrauch 10,2% der Beschickung. Vorherde rund, 4,57 m Durchmesser.

Schmelzprodukte:

	Cu %	Ni %	Fe %	S %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %
Stein	9,0	11,0	48,0	25,0	—	—	—	—
Schlacke	0,17	0,22	26,6	0,9	34,7	10,1	13,7	5,3

entsprechend einem 1,35-Silikat.

3. British-American Nickel Corp. zu Deschenes, Quebec (1924 stillgelegt). Ofenabmessungen: $9,14 \times 1,27$ m entsprechend 11,617 qm Querschnitt in der Formebene. 48 Düsen von 114 mm Durchmesser.

Das Erz mit ca. 25% SiO₂, 35% Fe, 3,7% CaO, 4,3% MgO, 6% Al₂O₃ und 19% S wurde ungeröstet verschmolzen, d. h. es handelte sich hier um reines halbpyri-

¹⁾ Baryt, BaSO₄, soll die Verschlackung des Fe besonders wirksam unterstützen, wahrscheinlich nach der Reaktion

$2 \text{BaSO}_4 + 4 \text{FeS} + 6 \text{SiO}_2 + 3 \text{O}_2 = 2 (\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2) + 2 (2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2) + 6 \text{SO}_2$;
die erzeugte Ba-Fe-Silikatschlacke zeichnet sich durch große Dünflüssigkeit aus.

²⁾ Entspricht einem 1,1-Silikat.

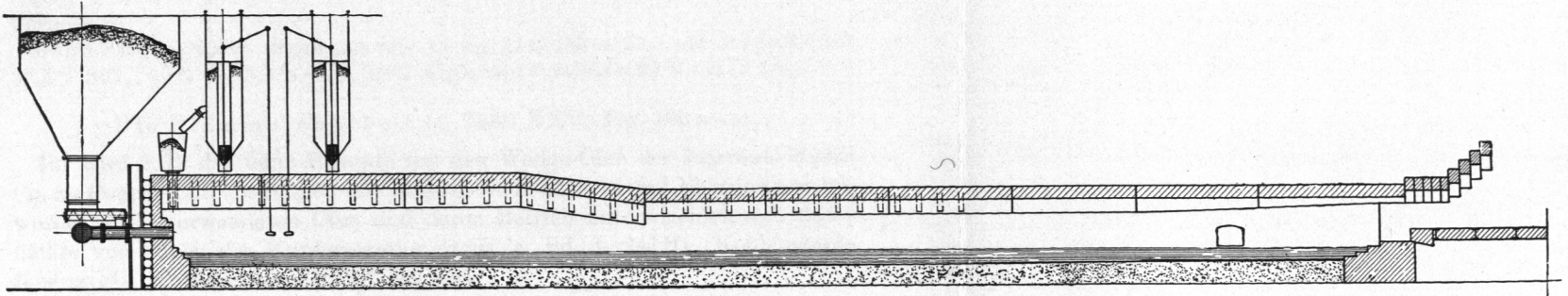


Fig. 166 a.

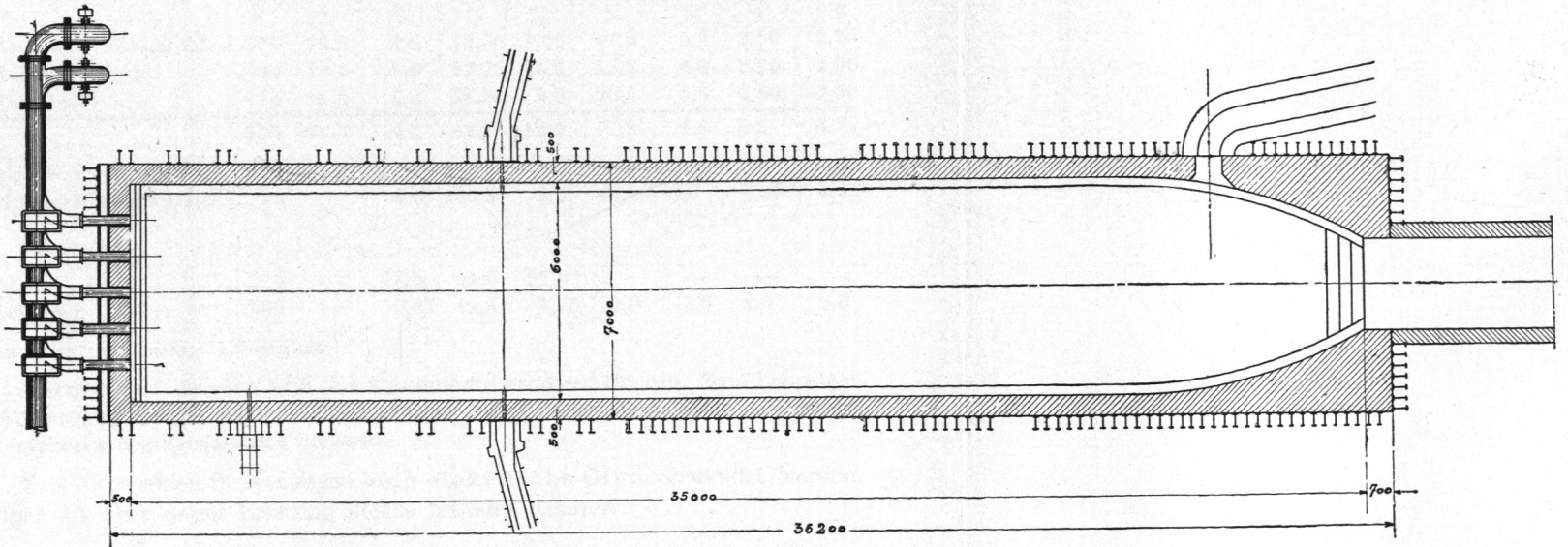


Fig. 166 b.

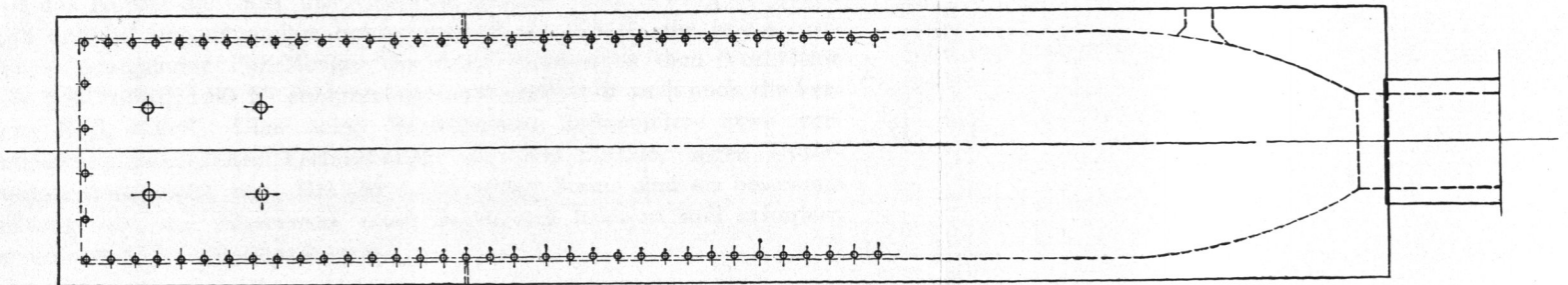


Fig. 166 c.

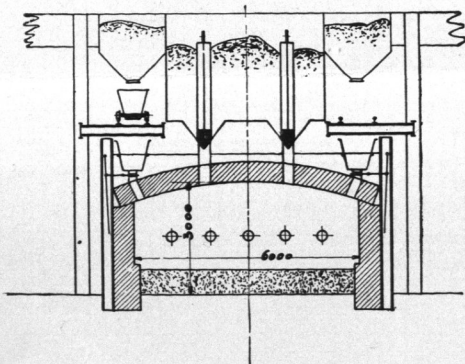


Fig. 166 d.

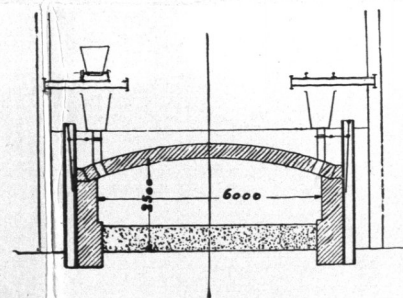


Fig. 166 e.

Fig. 166a—e. Flammofen mit Kohlenstaubfeuerung der Canadian Copper Co. (Aus Borchers, Nickel.)
Fig. 166a Längsschnitt; Fig. 166b Horizontalschnitt in Höhe des Fuchses; Fig. 166c Aufsicht auf das Gewölbe; die 4 größeren Füllöffnungen am Feuerungsende sind für Erz, die kleineren Öffnungen längs der Seitenwände für den sauren Zuschlag bestimmt; Fig. 166d Querschnitt durch einen der Erzbunker (in der Mitte) und die Bunker für den sauren Zuschlag; Fig. 166e Querschnitt durch zwei der Einrichtungen für Seitenbeschickung.

tisches Schmelzen. Die Beschickung bestand zu 70 bis 75 % aus Erz und zu 25 bis 30 % aus Konverterschlacke mit 16 % SiO_2 , 52 % Fe, 3,5 % CaO und 3,5 % Al_2O_3 ; Brennstoffverbrauch: 10,5 %. Durchsatz: 364 t/Tag, d. i. 31,3 t je qm Formebene.

Schmelzprodukte: Stein mit nur 11 bis 13 % (Ni + Cu) und Schlacke mit 35,5 % SiO_2 , 30 % Fe, 5,5 % CaO, 13 % Al_2O_3 und 0,24 bis 0,34 % (Ni + Cu).

Die Flammofenarbeit (s. Tafel XXV, Fig. 166 a—e).

Ihr wird z. B. das feine Röstgut von den Wedge-Öfen der Internat. Nickel Co. zu Copper Cliff zusammen mit ungeröstetem Feinerz und Flugstaub unterworfen. Die verwendeten Öfen und deren Betrieb unterscheiden sich durch von denen des Kupfererzschmelzens (s. Bd. I, 241 ff). Kohlenstaubfeuerung¹⁾; Kohleverbrauch 13,7 bis 16 %.

Beschickung:

	Gew.		(Cu + Ni)	Fe	S	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
	t	%							
Röstgut v. Wedge-Ofen	370	70,5	6,5	43,50	10,5	17,0	5,0	2,50	2,75
Rohes Feinerz	80	15,2	5,9	42,75	25,8	15,3	4,5	2,25	2,50
Flugstaub	75	14,3	5,2	34,50	9,0	20,5	4,5	2,50	2,50
	525	100,0	6,2	42,1	12,6	17,2	4,8	2,5	2,7
Kohle	72	13,7							
Konverterschlacke (fl.)	75	—	4,5	45,8	2,5	28,0	3,0	1,25	1,5

Produkte:

Stein	200	—	16,5	51,0	27,0	—	—	—	—
Schlacke	380	—	0,47	42,5	1,75	32,0	6,0	3,0	3,0

entsprechend einem 1,2-Silikat.

Herdabmessungen: $34,2 \times 5,8$ m entsprechend ca. 198 qm. Zum bequemen Abtransport der Schlacke stehen die Öfen 3,40 m über Hüttensohle, die Sockel bestehen aus aufgegossener Schlacke.

Seit 1914 sollen in Norwegen auch elektrische Öfen verwendet werden, doch ist über deren Leistung nichts Näheres bekannt.

Die Schmelzprodukte.

Der Rohstein ist, wie wir gesehen haben, im allgemeinen sehr arm; er enthält das Kupfer als Cu_2S , das Nickel als Ni_3S_2 (s. oben S. 519), das Eisen als FeS und bei ungenügendem Schwefelgehalt als Metall. Bei (meist vorhandener) genügender FeS-Menge, die dann mindestens dem Verhältnis 0,63 Fe (als Sulfid):1,00 Ni entsprechen muß, enthält er auch noch die Verbindung $\text{Ni}_3\text{S}_2 \cdot 2 \text{FeS}$. Über seine Konstitution, insbesondere etwa vorliegende pseudoternäre Verbindungen der drei Sulfide, liegen Untersuchungen noch nicht vor. Die (Ni + Cu)-armen Steine sind als besonders dünnflüssig und das Mauerwerk stark angreifend bekannt und erfordern daher besondere Vorsichtsmaßregeln.

¹⁾ Es waren dies seinerzeit die ersten Großflamöfen mit Kohlenstaubfeuerung in Amerika.

Der Kobaltgehalt ist nur gering (0,3 bis 0,4%) und wird meist nicht getrennt vom Nickelgehalt angeführt.

Die Schlacke enthält als Base in der Hauptsache FeO. Infolge des häufig recht hohen Tonerdegehaltes ist sie manchmal zäh und dickflüssig und dann schwer arm zu gewinnen. Außerdem ist der Nickelgehalt weitgehend von dem des Steines abhängig; so betrug er in einer Schachtofenschlacke z. B. bei einem Gehalt des Steines von

	15	20	25	30	35% Ni
	0,37	0,41	0,48	0,56	0,64%,

das entspricht rechnermäßig einer Menge von ca. 0,1% verschlacktes Ni und 1,5% des Ni-Gehaltes des Steines als Sulfid.

Nach Untersuchungen von Robie in Copper Cliff (E. Mg. J. 108, 1919, S. 265) über den Einfluß verschiedener Faktoren auf den (Cu + Ni)-Gehalt der Schachtofenschlacke besteht ein solcher der Durchsatzgeschwindigkeit nicht; mit steigendem Gehalt des Steines findet anfangs (von 15 auf 17%) schwache Abnahme, von da ab regelmäßige Zunahme statt; der (abnorm niedrige) Gehalt der Schlacke stieg z. B. von 0,02 auf 0,08% bei einer Zunahme des Steingehaltes von 17 auf 27%. Bei Zunahme des SiO₂-Gehaltes der Schlacke von 30 auf 37% sank ihr (Cu + Ni)-Gehalt z. B. von 0,12 auf nahezu 0%. Eine erhöhte Austrittstemperatur hatte merkwürdigerweise eine Zunahme des Gehaltes der Schlacke zur Folge (0,03% bei 1190°, 0,06% bei 1275°).

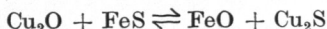
2. Die Erzeugung des Kupfer-Nickel-Feinsteines.

Die Möglichkeit, den Nickel- und Kupferinhalt des Rohsteines weiter anzureichern, beruht auf der Tatsache, daß diese beiden Metalle ein größeres Vereinigungsbestreben mit dem Schwefel besitzen als das die wichtigste Verunreinigung bildende Eisen; wenn also eine so weitgehende Entfernung des Schwefels erfolgt, daß dieser gerade noch ausreicht, um (Ni + Cu) zu binden, so ist es möglich, das gesamte Fe zu verschlacken und so zu entfernen; übrig bleibt ein das Cu als Cu₂S und das Ni als Ni₃S₂ (bzw. zum Teil als Ni) enthaltender „Feinstein“, der also dem Spurstein der Kupferverhüttung entspricht. Über das Weiterblasen auf Metall vgl. später S. 532.

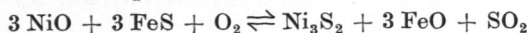
Die praktische Ausführung

kann analog der Bd. I, S. 284, beschriebenen Konzentrationsarbeit des Kupfersteines durch gesondertes Abrösten des gemahlten Cu-Ni-Rohsteines und Verschmelzen in einem Spur- oder Schachtofen erfolgen; doch steht heute ganz allgemein das Verblasen im Konverter (Bessemern) in Anwendung (s. Bd. I, S. 267ff.).

Beim Verblasen eines Gemisches von Sulfiden des Ni, Cu und Fe findet theoretisch zunächst nur eine Oxydation des Fe statt, d. h. etwa gebildetes NiO und Cu₂O werden so lange durch FeS unter Bildung von FeO wieder geschwefelt, als noch FeS vorhanden ist. Da indessen die hierbei in Betracht kommenden Reaktionen



und



umkehrbar sind und dem Massenwirkungsgesetz unterliegen, so findet gegen Ende des Prozesses, d. h. mit Steigen der FeO-Konzentration, in zunehmendem Maße auch Oxydation und damit Verschlackung von Ni und Cu statt; dies würde in weit stärkerem Maße der Fall sein, wenn nicht FeO durch Verschlackung in statu nascendi ständig entfernt und so das Gleichgewicht zugunsten eines Verlaufes der Reaktion von links nach rechts gestört würde. Es ist daher möglich, trotz der leichten Oxydierbarkeit des Ni, mit verhältnismäßig geringen Verschlackungsverlusten auch an diesem Metall zu arbeiten (s. auch Fig. 167, S. 533); außerdem scheint ausgeschiedenes met. Ni, das im Stein gelöst ist, der Oxydation weitgehend entzogen zu werden. [Bei einem Verhältnis 9 Cu:11 Ni enthält ein Stein mit 80 % (Cu + Ni) theoretisch 45,1 % Cu_2S , 40,9 % Ni_3S_2 , 14,0 % met. Ni.] Dagegen enthält die Schlacke stets Steinteilchen suspendiert, und zwar um so mehr, je saurer, d. h. je zähflüssiger sie ist.

Als Konvertoren verwendet man ganz allgemein heute die liegende Trommelform vom Peirce-Smith-Typ (s. Bd. I, S. 276, Fig. 112) mit basischer Auskleidung und zum Teil außerordentlich großen Abmessungen; gerade für den armen Cu-Ni-Rohstein wäre die Verwendung sauren Futters wegen dessen rascher Zerstörung vollkommen ausgeschlossen. Die in Betracht kommenden amerikanischen Anlagen sind ganz modern und für großen Durchsatz eingerichtet. Als besonders zweckmäßig hat sich auch hier ein Überziehen des Futters mit Magnetit nach Wheeler & Krejež (s. Bd. I, S. 277) erwiesen. Wegen des leicht vorkommenden Kaltblasens empfiehlt sich Anbringen einer Zusatz-(Öl-)Feuerung. Da eine Beurteilung des Prozesses nach der Flammenfärbung (wie beim Kupfer) nicht möglich ist, ist das Verblasen nicht ganz einfach.

Beispiele.

1. Intern. Nickel Co. zu Copper Cliff. Der aus dem Schachtofenvorherd oder Flammofen nach Bedarf in 7,2 t-Gießkübel abgestochene Stein mit ca. 23 % (Cu + Ni) gelangt flüssig in die Peirce-Smith-Konvertoren; Abmessungen: 11,285 m lang, 2,75 m Durchmesser i. L. (neuerdings gelten als Normaltyp solche von $9,1 \times 4$ m); Düsendurchmesser: 30 mm, -abstand 175 mm. Windpressung: 0,84 kg/qcm.

Einsatz: 70 t Stein, 10 t saurer Zuschlag (Sand, saures Erz oder Quarz). Nach $\frac{3}{4}$ Std. Blasen und Abgießen der leichtflüssigen Schlacke werden 5 bis 6 t Stein und die entsprechende Menge Zuschlag nachgesetzt und dies so lange wiederholt, bis der Konverter mit ca. 117 t Feinstein gefüllt ist; dieser enthält 75 bis 80 % (Cu + Ni), 20 % S, 0,3 bis 0,5 % Fe. In 50 bis 60 Std. werden so ca. 408 t Rohstein mit 138 bis 145 t Zuschlag und gegebenenfalls 14 bis 18 t Abfällen verblasen. Schlackenmenge ca. 363 t. Die Magnesit-Auskleidung hält 6 bis 9 Monate; Magnetitverbrauch: 5,4 kg/t Stein.

Der fertige Feinstein wird in Formen gegossen, in handliche Stücke zerschlagen und abtransportiert. Die Schlacke wandert noch flüssig zum Teil in den Schachtofenvorherd, wo ihr Gehalt von ca. 1 bis 1,5 % Cu auf 0,16 % und von ca. 3 % Ni auf 0,32 % abnimmt, zum Teil in den Flammofen, der Rest in fester Form in den Schachtofen. Sie enthält 42 bis 45,8 % Fe, 26 bis 28 % SiO_2 , 2,75 bis 3 % Al_2O_3 , 1,25 % CaO und 1,5 % MgO.

2. Mond Nickel Co. zu Coniston. Peirce-Smith-Konvertoren von $7,625 \times 3,05$ m. Windpressung: 0,7 kg/qcm; Windmenge: 140 bis 200 cbm/Min. Der

erzeugte Feinstein wird auf 25 mm zerkleinert und in Fässer verpackt. Er enthält ca. 41 % Cu, 41 % Ni, 0,6 % Fe, 17 % S, die Schlacke 0,7 % Cu, 1,3 % Ni, 45,4 % Fe, 1,4 % S, 32,1 % SiO₂, 2,4 % Al₂O₃, 1 % CaO, 1,1 % MgO.

Die Konvertergase werden nach dem Kontaktverfahren unter Verwendung von Platinasbest auf Schwefelsäure verarbeitet.

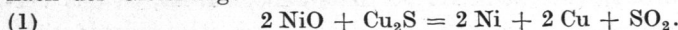
3. Brit. Am. Nickel Corp. Der erblasene Feinstein mit 80 bis 82 % (Cu + Ni), Sp. Fe, gelangte hier in einen ölgeheizten Ofen, wurde dann abgestochen und mit Wasser granuliert. Die große Menge an Schlacke enthielt abnorm wenig SiO₂ (bis unter 13 %). Sie wurde zum Teil den Schachtofenvorherden zugesetzt, zum Teil in flache, aus rohem Feinerz hergestellte Betten gegossen, wo eine gewisse Entschwefelung des Erzes erfolgte unter Erzeugung eines porösen Kuchens, der mit rohem Stückerz in den Schachtofen wanderte.

3. Die Weiterverarbeitung des Kupfer-Nickel-Feinsteines (engl. refining)¹⁾.

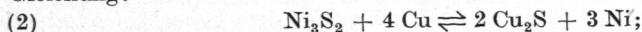
a) Die Herstellung von Monelmetall.

Wie bereits oben S. 518 erwähnt, ist es möglich, einen Feinstein, der neben Nickel auch noch Kupfer enthält, durch fortgesetztes Verblasen im Konverter nach Entfernung des Eisens auf Metall zu verarbeiten, was mit reinem Nickel-Feinstein nicht möglich ist. Der Kupfergehalt muß dabei erfahrungsgemäß mindestens ein Drittel der gesamten (Cu + Ni)-Menge, also mindestens die Hälfte des Nickelgehaltes betragen.

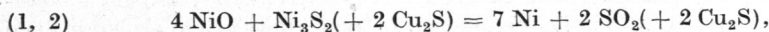
Der Grund für dieses auffällige Verhalten ist jedenfalls darin zu suchen, daß nach Entfernung des Fe zunächst entstehendes NiO mit unverändertem Cu₂S reagiert nach der Gleichung:



Ferner reagiert das so entstandene Cu mit noch unverändertem Ni₃S₂ nach der Gleichung:



faßt man beide Reaktionen zusammen:



so fällt Cu₂S heraus, und man sieht, daß es lediglich dazu dient, die Vereinigung des an Ni gebundenen S mit O₂ zu vermitteln. Daneben findet natürlich noch die Reaktion zwischen Cu₂S und Cu₂O statt, vielleicht auch die oben S. 519 noch angeführte Reaktion zwischen Ni₃S₂ und Cu₂O.

Daß trotz der Möglichkeit, in Gegenwart von Cu₂S auf met. Ni zu verblasen, kein Gebrauch von diesem zunächst in Betracht kommenden Verfahren gemacht wird, liegt in erster Linie daran, daß bis jetzt keine Ausmauerung die erforderliche hohe Temperatur auszuhalten vermag; ferner an der sofort nach Entfernung des Fe einsetzenden Verschlackung von Ni; d. h. die Menge des dabei in die Schlacke übergehenden Ni ist so groß, das Ausbringen an met. Ni so gering, daß ein wirtschaftlicher Vorteil bei diesem Verfahren nicht herauspringt.

Fig. 167 zeigt die von Browne aufgestellten Kurven, aus denen die Abnahme des Ni-, Fe- und S-Gehaltes während des Verblasens eines Steines mit ursprüng-

¹⁾ Der sonst die Raffination von Rohmetallen bezeichnende Ausdruck wird in der amerikanischen Literatur allgemein auch für die Weiterverarbeitung des Feinsteines gebraucht.

lich 35 % (Cu + Ni) in Abhängigkeit von dem jeweiligen (Cu + Ni)-Gehalt des Verblaseproduktes dargestellt ist. Man erkennt, daß das Verhältnis Ni:Cu bis ca. 78 % (Ni + Cu) konstant bleibt, d. h. bis zur fast vollständigen Entfernung des Fe, und daß es sich mit dem Einsetzen der eigentlichen Reaktionsperiode (charakterisiert durch den Knick in der Entschwefelungskurve) rasch zuungunsten des Ni ändert. (Das Ansteigen des Ni-Gehaltes kurz vor dessen Abnahme ist unwesentlich und wohl auf Ungleichmäßigkeiten der Konzentration innerhalb der Schmelze zurückzuführen.)

Da also die heute üblichste Methode der Herstellung von Rohkupfer aus Kupferstein (durch Bessemeren) hier nicht anwendbar ist, und aus dem gleichen Grunde nicht die Röstreaktionsarbeit im engeren Sinne, so muß auf das alte Verfahren der oxydierenden Röstung bis zum vollständigen Entfernen des Schwefels, also der Totröstung, mit anschließendem Reduzieren des gebildeten Oxydgemisches zurückgegriffen werden.

Die Röstarbeit ist entsprechend der hohen Dissoziationstemperatur des NiSO_4 (885°) bei verhältnismäßig hoher Temperatur (bis 1100°) und sehr sorgfältig auszuführen, da jeglicher Schwefelgehalt des Endproduktes schädlich ist. Näheres über die verwendeten Öfen ist nicht bekannt, indessen ist anzunehmen, daß sich die Arbeit kaum von der Abröstung des Nickelfeinstones (s. S. 546) unterscheidet.

In Huntington (Int. Nickel Co.) erfolgt Röstung in Öfen vom Edwards- oder Merton-Typ mit 11 t Tagesleistung auf 0,05 % S.

Die Reduktion des totgerösteten Feinstones findet heute fast ausschließlich in Flammöfen mit reduzierender Flamme statt, die mit Öl oder Kohle geheizt werden, daneben in elektrischen Öfen. Mit Rücksicht auf den hohen Schmelzp. des Endproduktes ist Erreichung hoher Temperaturen und gute Wärmeausnutzung Vorbedingung für wirtschaftliche Arbeit. Leider ist auch über Bau und Arbeitsweise der hier verwendeten Öfen so gut wie nichts bekannt. Natürlich kann auch das später (S. 547) geschilderte Verfahren zur Herstellung von Würfelnickel Anwendung finden, doch dürfte es zu teuer sein.

Copper Cliff: Flammöfen von 18 t Einsatz (Oxyd + Holzkohle) mit Naturgas- oder Ölfeuerung; Ausmauerung: hochwertige Silikasteine mit sehr geringem Fe-Gehalt. Abhitzeverwertung in Dampfkesseln; Gießen mit auf 1600° angewärmten Pfannen von 45 kg Inhalt nach Zusatz von 28 g Mg zur Desoxydation und Vermeidung weiterer Oxydation.

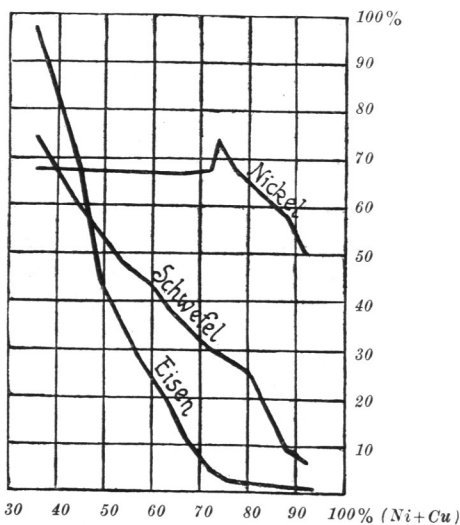


Fig. 167. Kurven der Ni-, Fe- und S-Gehalte beim Überblasen von Nickel-Kupferstein. Nach Browne.

(Aus Borchers, Nickel.)

Die Ordinaten zeigen die Gehalte, bezogen auf den jeweils auf der Abszisse angegebenen Gehalt an (Ni + Cu).

In Huntington mischt man das heiße Röstgut mit 12 % Holzkohle, durch die bereits ein Teil des Ni reduziert wird. Fertigreduktion in mit Naturgas geheizten Öfen unter Zugabe von weiteren 15 % Kohle, 20 % Walzblechabfällen und (zur Desoxydation und Entschwefelung) 0,1 % Mg zum Schluß.

Das Endprodukt dieses Prozesses ist eine Kupfer-Nickel-Legierung, deren Zusammensetzung von der des als Ausgangsmaterial dienenden Feinsteines abhängt. Man kann es elektrolytisch auf met. Kupfer und Nickel weiterverarbeiten, wobei gleichzeitig die darin enthaltenen Edelmetalle gewonnen werden. Indessen wird dieser Weg nicht oder nur in besonders gelagerten Ausnahmefällen beschritten, da es billigere Verfahren gibt, um aus dem Kupfer-Nickel-Feinstein direkt beide Metalle getrennt zu gewinnen (Mond-, Orford-, Hybinette-Verfahren u. a.). Große Bedeutung hat der Prozeß jedoch erlangt, um aus edelmetallarmen Steinen geeigneter Zusammensetzung eine direkt verkaufsfähige Legierung, das Monelmetall, zu erzeugen, bei dem also eine Trennung von Kupfer und Nickel nicht erforderlich ist.

Unter Monelmetall versteht man sog. natürliche, d. i. direkt aus Erzen erzeugte, Cu-Ni-Legierungen verschiedener Zusammensetzung, von denen eine solche mit ungefähr 67 % Ni, 28 % Cu und 5 % anderer Metalle, in der Hauptsache Fe und Mn, am gebräuchlichsten ist. Schmelztp. ca. 1360°. Infolge seiner günstigen mechanischen und chemischen Eigenschaften, die denjenigen des Nickels in mancher Beziehung nahe stehen, wird es in den Ver. Staaten häufig als billiger Ersatz für dieses verwendet; es besitzt die Farbe des Nickels und läßt sich wie dieses polieren, es läßt sich walzen, ziehen, schweißen und gießen, ist sehr korrosionsbeständig, widerstandsfähig gegen gasförmiges und flüssiges Ammoniak, geschmolzene und gelöste Alkalihydroxyde und -karbonate, organische Säuren, Seewasser und andere Salzlösungen (soweit sie kein Ag enthalten), Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure, trockenes Chlorgas usw. Angegriffen wird es nur durch stark oxydierende Substanzen oder solche, die leicht reduzierbare Bestandteile enthalten, durch HCl, HNO₃, SO₂- und Fe₂(SO₄)₃-Lösung sowie durch geschmolzenes Blei und Zink. Oxydation erfolgt erst von 800° ab. Besonders bekannt ist seine Anwendung als Bedachungsmaterial von Eisenbahnstationen, doch wird es auch im Schiffbau und zur Herstellung von Pumpen im Bergbau, in der chemischen, elektrotechnischen und Lebensmittelindustrie sowie wegen seines nickelartigen Aussehens zur Herstellung von Haushaltungsgegenständen usw. benutzt.

Seine Gewinnung erfolgt heute wohl ausschließlich in dem Werke der Intern. Nickel Co. zu Huntington, W. Va. (U. S. A.), aus Feinstein, der aus den Erzen der wichtigsten Grube dieser Gesellschaft im Sudbury-Distrikt, der Creighton-Grube, hergestellt wird; diese Erze enthalten nicht nur ein für diesen Zweck günstiges Verhältnis Ni:Cu, sondern auch so wenig Edelmetalle, daß deren Verlust gegenüber den Vorteilen der Gewinnung dieser „natürlichen“ Legierung nicht ins Gewicht fällt¹⁾. Kupfer- und edelmetallreichere Erze kommen dagegen nicht in Betracht. Für diese, sowie dann, wenn man reines Nickel gewinnen will, muß daher eines der folgenden Verfahren angewendet werden.

¹⁾ Für Deutschland besitzt die alleinigen Verkaufsrechte die Monel-Metall-Ges. m. b. H. zu Frankfurt a. M.

b) Der Orford-Prozeß

(„Kopf-Boden-Schmelzen“, engl. tops and bottoms smelting).

Sehr altes, schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts bei Vivian & Co. zu Swansea ausgeführtes, ursprünglich auf Rohstein angewendetes Verfahren, nach dessen abgeänderter Arbeitsweise heute ein großer Teil des kanadischen Nickels hergestellt wird (Anlage der Intern. Nickel Co. zu Port Colborne).

Beruhet auf der Tatsache, daß Cu_2S (und FeS), nicht aber Ni_3S_2 , mit Schwefelnatrium (Na_2S) leicht schmelzbare Doppelsulfide bildet, die beim Behandeln mit Wasser wieder zerfallen und sich außerdem durch ihr niedriges spez. Gewicht von dem unveränderten Ni_3S_2 unterscheiden. Beim Zusammenschmelzen von Fein- (oder Roh-)Stein mit Na_2S scheidet sich also das flüssige Schmelzprodukt beim Stehen in zwei scharf getrennte Schichten, einen „Boden“ (engl. bottom) aus Ni_3S_2 , durch wenig Cu_2S (und FeS) verunreinigt, und einen „Kopf“ (engl. top), bestehend aus einem durch wenig Ni_3S_2 verunreinigten Na_2S -Stein, der fast das gesamte Cu (und Fe) enthält. Die Trennung erfolgt das erstemal noch nicht quantitativ und muß daher, will man reine Produkte erzielen, wiederholt werden. Bei der praktischen Ausführung verwendet man meist nicht Na_2S als solches, sondern man erzeugt es erst während des Schmelzens durch Reduktion des billigeren Glaubersalzes, Na_2SO_4 , im Flamm- oder Schachtofen. Über Einzelheiten, Analysen der Zwischenprodukte usw. ist leider nur sehr wenig bekannt.

Praktische Ausführung.

Der zu Port Colborne verarbeitete Feinstein enthält ca. 54% Ni, 26% Cu, 20% S und 0,3% Fe. Er wird unter Zuschlag von Glaubersalz und Köpfen vom zweiten Durchstechen der Böden in einem normalen Wassermantelofen verschmolzen. Der in große spitzkonische, elliptische Töpfe abgestochene Stein läßt sich nach dem Erstarren und Auskippen leicht von Hand in Köpfe und Böden trennen.

Die Köpfe enthalten ungefähr 90% des vorgelaufenen Cu bzw. werden, wenn ärmer, nach dem Laugen nochmals zusammen mit Glaubersalz in Schacht- oder Flammöfen verschmolzen. Es erfolgt dann Behandlung mit Wasser, wobei Na_2S und überschüssiges Na_2SO_4 in Lösung gehen, die nach dem Eindampfen wieder Verwendung im eigenen Betrieb finden. Das unlöslich zurückbleibende Cu_2S (und FeS) wird in Peirce Smith-Konvertoren direkt auf Blasenkupfer verblasen. Bei der Elektrolyse der daraus gewonnenen Anoden wandert das darin noch enthaltene Ni in die Endlaugen, aus denen man es als Nickelvitriol gewinnt.

Die nickelhaltigen Böden müssen noch ein- bis zweimal mit Glaubersalz verschmolzen werden; die hierbei fallenden, einen Überschuß an Na_2S und außerdem etwas Ni sowie Cu enthaltenden Köpfe gehen in das erste Schmelzen zurück. Die so angereicherten Böden enthalten ca. 70% Ni, 0,9% Cu, 0,25% Fe, Rest S. Sie gelangen nach dem Mahlen in einer Kugelmühle in die Laugerei (mit Holz ausgekleidete, mit doppeltem Boden versehene Betonbehälter), wo mechanisch anhaftendes Na_2S durch Wasser, Fe und Cu durch verdünnte H_2SO_4 entfernt werden. Es folgt eine chlorierende Röstung (s. Bd. I, S. 359ff.)

unter Zusatz von Kochsalz, wobei die letzten Reste an Cu und das Pt zum Teil in lösliche Form übergehen und ausgewaschen werden können; daran schließt sich noch eine zweite Röstung mit kalz. Soda, ebenfalls mit anschließender Laugung zur Entfernung der letzten in lösliche Form übergeführten Schwefelreste.

Als Endprodukt erhält man ein schwarzes Nickeloxydul mit 77,6% Ni, 0,1% Cu, 0,25% Fe, 0,1% Si, 0,015% S. Es wird in ölgefeuerten Flammöfen mit Holzkohle unter Zusatz einer geringen Menge an Magnesium (als Desoxydationsmittel) zu Blocknickel, Granalien oder Anoden reduziert oder verkauft; daneben gewinnt man noch Legierungen, z. B. solche mit 12% Si.

Nach einem gegenwärtig in großem Maßstabe ausprobierten neuen Verfahren, das wesentlich wirtschaftlicher arbeiten und eine höhere Edelmetallausbeute ergeben soll, röstet man die angereicherten Böden oxydierend tot und reduziert sie direkt in einem mit Kohle geheizten Flammofen zu Anoden-nickel, das in die Elektrolyse wandert und hier ein Metall mit 99,92% Ni (einschließlich 0,5% Co), 0,04% Fe, 0,02% Cu, Sp. C und S enthält.

Es soll ferner möglich sein, die angereicherten Böden direkt zu elektrolysieren, wobei die Platin- und anderen Edelmetalle in den Schlamm gehen, aus dem sie in bekannter Weise gewonnen werden.

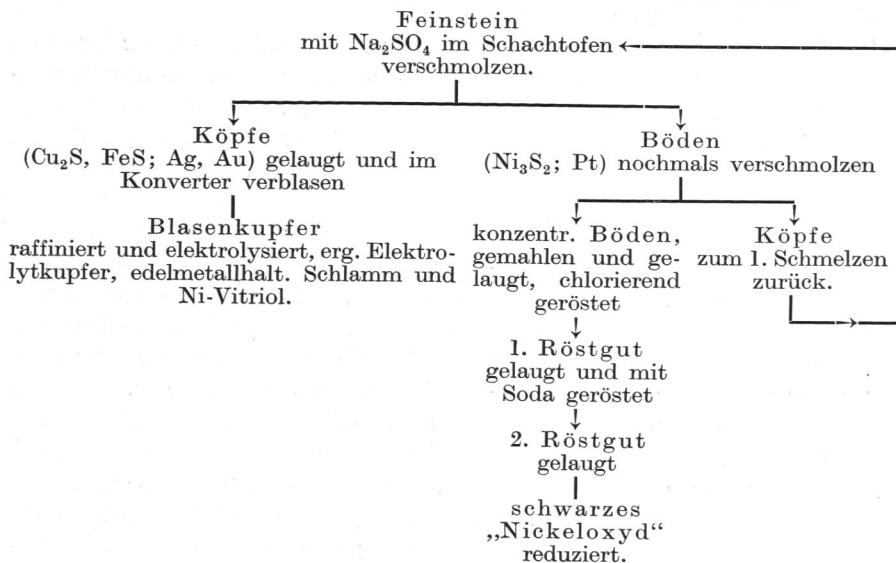
Von den Edelmetallen gehen Au und Ag in der Hauptsache in die Köpfe, während sich die Platinmetalle in den Böden anreichern. Enthalten diese nennenswerte Mengen davon, so ist eine elektrolytische Raffination des daraus gewonnenen Nickels notwendig; man gewinnt dann die Platinmetalle, soweit sie nicht bereits durch chlorierende Röstung in lösliche Form übergeführt wurden, zusammen mit etwas Au und Ag aus den Elektrolysen-schlamm (s. auch oben).

Bei dem älteren, auf Rohstein angewendeten Verfahren werden die einen wesentlich höheren Fe-Gehalt besitzenden Köpfe stets ein zweites Mal durchgeschmolzen, nachdem man sie durch Liegenlassen an der Luft und Anfeuchten mit Endlaugen von der Behandlung der chlorierend gerösteten Böden zum Verwittern gebracht hat. Als Zuschlag dient hierbei Rohstein. Die so an Cu angereicherten Köpfe werden zur Rückgewinnung eines Teiles des Na_2S mit Wasser gelaugt, die Lösung eingedampft und das durch kolloidal darin gelöste Schwermetallsulfide verunreinigte Salz beim ersten Schmelzen wieder zugesetzt. Der Rückstand, in der Hauptsache aus edelmetallhaltigem Cu_2S bestehend, wandert in eine Kupferhütte.

Nach einem A. Monell geschützten Verfahren soll das Verschmelzen eines konzentrierten Steines im basischen Flammofen mit 60% seines Gewichtes an „nitro cake“ (stark saures, Na_2SO_4 -haltiges Abfallprodukt von der Salpetersäurefabrikation) und 15% Koks erfolgen. Durch Polen der eingeschmolzenen Beschickung mit frischem Holz während 4 bis 5 Stunden will er vollständige Trennung beider Schichten in einer Schmelze erreichen; das Abstechen der Kopfschicht erfolgt getrennt von der Bodenschicht.

Das Orford-Verfahren ist sehr umständlich, vor allem in seiner bisherigen Ausgestaltung; außerdem ist das Hantieren mit dem leicht zersetzlichen, hygroskopischen und stark ätzenden Schwefelnatrium nicht gerade angenehm.

Stammbaum des Orford-Prozesses der International Nickel Co.



e) Der Langer-Mond-Prozeß.

Das Verfahren beruht auf der 1889 durch Dr. L. Mond gemeinsam mit Dr. C. Langer und Dr. Fr. Quincke entdeckten Erscheinung, daß man beim Überleiten von Kohlenoxydgas über feinst verteiltes Nickel („Nickelschwamm“) bei einer unter 150° (Optimum 50°) liegenden Temperatur flüchtiges Nickelcarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, erhält, das abdestilliert und beim Erhitzen auf 180 bis 200° wieder in met. Nickel und Kohlenoxyd zerfällt. Die Erzeugung des Nickelschwammes erfolgt durch Reduktion von NiO in festem Zustande durch Wassergas. Dabei ist von besonderer Wichtigkeit, daß die Reduktionstemperatur so niedrig gehalten wird, daß von den ebenfalls Carbonyl bildenden aber schwerer reduzierbaren Metallen Co und Fe^1) möglichst nichts reduziert wird; dies gelingt bei 250 bis 350° , doch ist bei dieser Temperatur auch die Reduktionsgeschwindigkeit des NiO noch so gering, daß beim jedesmaligen Passieren des Reduktionsapparates stets nur ein Teil davon reduziert wird. Die Ausbeute an Carbonyl in einem Arbeitsgang ist daher schlecht und das Material muß deshalb die Apparatur wiederholt passieren. Nur so ist es möglich, die einen großen Vorteil des Verfahrens bildende Trennung des Ni nicht nur von Cu und Fe , sondern auch von Co fast quantitativ durchzuführen, während andererseits die häufige Repetition des Gutes und die auch dann nur unvollständige Extraktion des Ni eine starke Verteuerung des Prozesses bedeutet. Die Innehaltung der genannten niedrigen Reduktionstemperatur bietet andererseits den Vorteil, daß der erzeugte Nickelschwamm außerordentlich feinkörnig ist, während bei höherer Temperatur leicht ein Zusammenschweißen der Nickelteilchen erfolgt, was eine

¹⁾ Das Eisencarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, entsteht bei 150 bis 200° und zerfällt in Berührung mit met. Fe vollständig bei 200° . Schmelztp. -20° , Siedep. $102,7^\circ$.

Verkleinerung der wirksamen Oberfläche und damit wieder eine Verlangsamung der Karbonylbildung zur Folge hat.

Die Ausführung des Verfahrens, nach dem ein großer Teil der heutigen Weltproduktion an Nickel gewonnen wird, erfolgt ausschließlich in den Werken der Mond Nickel Co. zu Clydach bei Swansea, Wales, und zwar aus in Kanada in eigenen Hütten erzeugtem Feinstein. Über Einzelheiten, vor allem der heutigen Ausbildung, ist leider nur wenig bekannt.

Praktische Ausführung.

Ausgangsmaterial: Feinstein mit ca. (25 bis) 41% Ni, 41% Cu, 15 bis 17% S und 1% Fe. Er wird in Kugelmöhlen auf eine Maschenweite von 24/cm (60 Maschen je Zoll) gemahlen und in mechanischen zweierdigen Röstöfen zunächst bei 700 bis 800° totgeröstet, darauf zur Entfernung eines Teiles des Cu in mit Blei ausgekleideten Rührbottichen mit verdünnter (10proz.) Schwefelsäure bei 85° gelaugt: ca. 80% des Cu gehen neben etwas Ni in Lösung unter gleichzeitiger Anreicherung des Ni im Rückstand auf ca. 60%, Abnahme des Cu auf ca. 15%. Die noch heiße Trübe passiert nun ein rotierendes Vakuumfilter (s. Bd. I, S. 37), die abfiltrierte Lauge einige ebenfalls mit Blei ausgekleidete Rührbottiche; hier kristallisiert die Hauptmenge des gelösten Cu als Kupfervitriol aus, während die abfiltrierte Mutterlauge zum Behandeln frischen Röstgutes zurückwandert.

Die Weiterbehandlung des rohen Vitriols erfolgt durch Auflösen und Umkristallisieren, Reinigen der Kristalle durch Waschen mit Wasser und Trocknen; neben Kupfervitriol gewinnt man so schließlich verkaufsfähigen Nickelvitriol. Auch ein Ausfällen des Ni als Nickelammonsulfat, das ebenfalls verkauft wird, findet statt.

Die Verarbeitung des getrockneten Ni-haltigen Laugerückstandes auf met. Nickel geschieht nun in drei Stufen: Reduktion, Erzeugung des Karbonyls, Zerlegung des Karbonyls. Als Ausgangsmaterial zur Erzeugung der Reduktions- und Heizgase und des CO dient Anthrazitkohle. Die Anlage besteht aus mehreren, getrennt in sich arbeitenden Einheiten, so daß eine Erweiterung der Gesamtanlage leicht durchführbar ist. Die schematische Übersicht einer solchen Einheit zeigen die Figuren 168a und b, Tafel XXVI, wobei allerdings zu bemerken ist, daß sie weder bezüglich der Anordnung noch der Einzelheiten der Apparate den heutigen Verhältnissen genau entspricht.

Die Reduktionsarbeit.

Der verwendete Apparat (engl. reducer) (s. Fig. 168, e), hat große Ähnlichkeit mit einem Mehretagen-Tellerröstofen; es ist ein aufrecht stehender Eisenzylinder von ca. 12 m Höhe, in dessen Innerem sich 24 Herde mit hohlem Boden befinden, in welche die Heizgase einer Generatorgasfeuerung geführt werden, derart, daß jede Etage für sich auf genau regelbarer Temperatur (max. 350°) gehalten werden kann.

Die getrockneten Oxyde gelangen auf den obersten Herd und werden durch an Armen befestigte Krähle allmählich von Etage zu Etage nach unten weiter befördert. Gleichzeitig strömt Wassergas (mit ca. 56% H₂, 25% CO) dem Oxydstrom entgegen. Nach dem ursprünglichen Patent werden die untersten

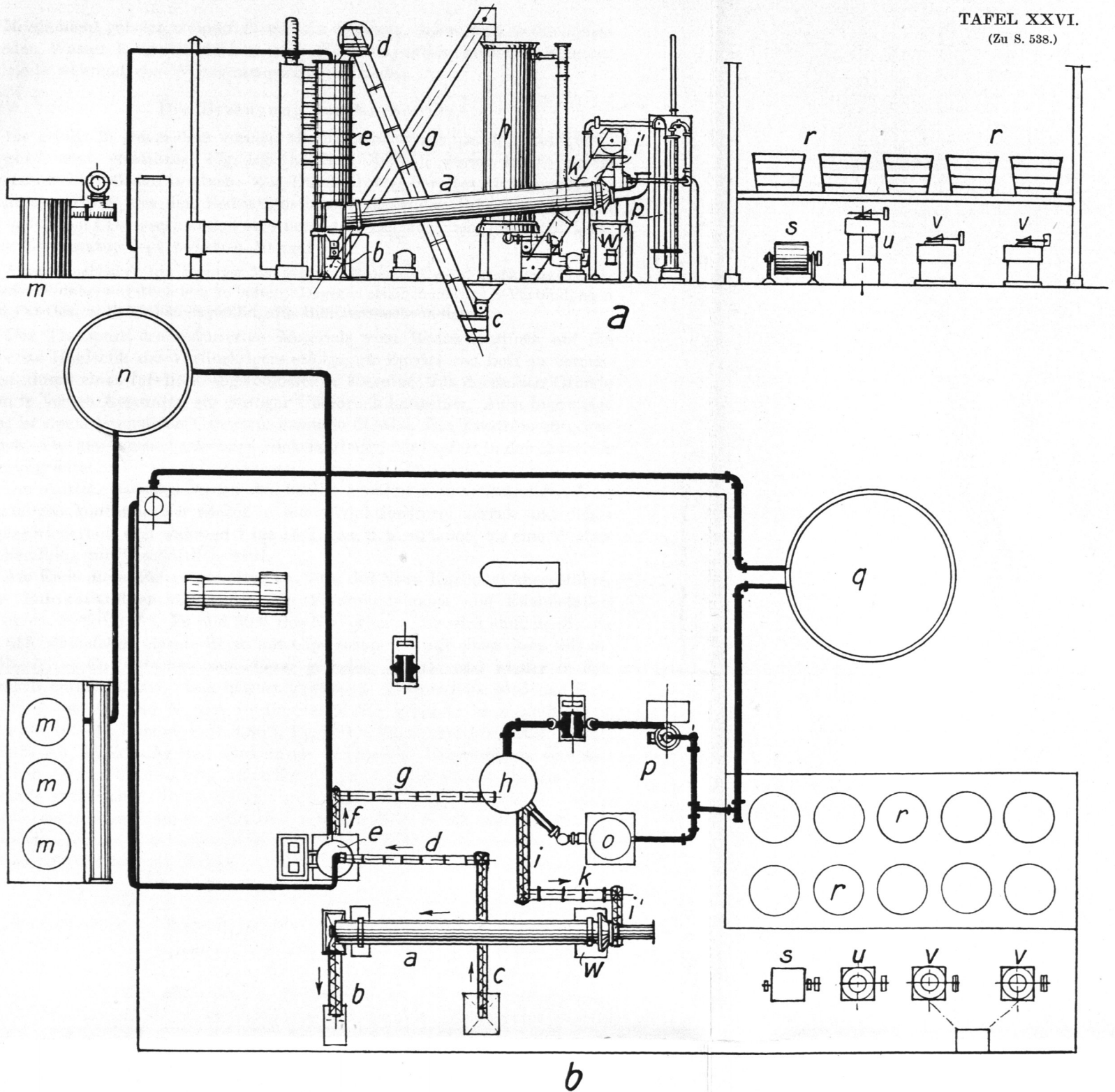


Fig. 168a und b. Schematischer Auf- und Grundriß einer Langer-Mond-Anlage. — Nach Borchers.

Der Röstofen *a* trägt in die Schnecke *b* aus; Schnecke *c* transportiert das gelaugte Röstgut in den Elevator *d*, der es in den Reduktionsapparat *e* bringt; von hier gelangt das Gut durch Schnecke *f* und Elevator *g* in den Verflüchtiger *h*, von wo es durch Schnecke *i*, Elevator *k* und Schnecke *l* in den Vorratsbehälter *w* transportiert wird; das aus *h* entweichende Karbonyl passiert ein Filter *o* und strömt dann in den Zersetzer *p*; das hier entweichende CO dient zum Teil zum Heizen von *h*, zum Teil nach Passieren des Behälters *q* zum Reduzieren in *e*; *m, m, m* Wassergas-Generatoren; *n* Behälter für Wassergas; *s* Kugelmühle; *u* Mischer; *v, v* Laugerei; *r, r* Kristallisierbottiche.

5 Herde nicht geheizt, sondern dienen zur Kühlung, indem man in die hohlen Böden Wasser leitet; es wird so eine Wiederoxydation heißen reduzierten Nickels während des Weitertransportes vermieden.

Die Erzeugung des Karbonyls.

Sie erfolgt in einem dem vorigen ähnlich gebauten Apparat („Verflüchtiger“, engl. volatilizer; Fig. 168, h, Tafel XXVI), dessen Herde jedoch keinen hohlen Boden besitzen. Zur Durchführung der Reaktion genügt die fühlbare Wärme des den Reduktionsturm verlassenden Produktes und des eingeführten CO-Gases, so daß eine besondere Heizung nicht erforderlich ist. Die Temperatur liegt zwischen 50 und 80°.

Anwesenheit auch nur geringer Mengen von Sauerstoff wirkt stark verzögernd; dieser ist daher ängstlich fern zu halten. Dagegen erhöhen gewisse S-Verbindungen im CO-Gas, z. B. Kohlenoxysulfid, die Bildungsgeschwindigkeit.

Der Transport des reduzierten Materials vom Reduktionsturm auf die oberste Herdsole des Verflüchtigers erfolgt, um Zutritt von Luft zu vermeiden, durch einen luftdicht abgeschlossenen Elevator; aus demselben Grunde soll in beiden Apparaten ein geringer Überdruck herrschen. Auch hier steigt das in einem besonderen Generator erzeugte CO-Gas dem Erzstrom entgegen hoch. Das gewonnene gasförmige Nickelkarbonyl wird sofort in den Zersetzer weitergeleitet.

Der Austrag wandert wegen der bereits erwähnten unvollständigen Umsetzungen kontinuierlich wieder in den Reduktionsturm zurück und dieses Spiel wiederholt sich während 7 bis 15 Tagen, d. h. so lange, bis eine Weiterbehandlung unwirtschaftlich wird.

Am Ende dieses Zeitraumes sind ca. 70% des Ni in Karbonyl übergeführt, der Rückstand enthält außer den Verunreinigungen und Edelmetallen noch ca. 30% Cu, 5% Fe und 30% des Ni-Vorlaufs. Er wird ähnlich wie die S. 542 behandelten Garnieriterze mit Gips zusammen auf einen Stein mit ca. 80% (Ni + Cu) verschmolzen, dieser geröstet, gelaugt und wieder in den Prozeß zurückgeführt. Das hierbei gewonnene Endprodukt wird zur Entfernung von Cu und Ni mit verdünnter H_2SO_4 gelaugt; es enthält dann (1 t auf 16000 t Roherz) z. B. 1,85% Pt, 1,91% Pd, 0,39% (Jr + Rh + Ru), 0,56% Au, 15,42% Ag und wird durch verbleiendes Verschmelzen und Abtreiben des Reichbleies, evtl. unter Zusatz von Ag, auf ein die übrigen Edelmetalle enthaltendes Rohsilber mit mindestens 86% Ag verarbeitet, dessen Weiterverarbeitung durch Affination usw. (s. Bd. I, S. 133 und 139) erfolgt. Ausbringen an Edelmetallen: 95% der im Endprodukt von der Nickelgewinnung enthaltenen Menge.

Die Zerlegung des Karbonyls (engl. decomposition).

Die Zersetzung des Nickelkarbonyls findet in einem dritten Apparat, dem Zersetzer (engl. decomposer) statt (Fig. 168, p, Tafel XXVI, Fig. 169): Ein aus einzelnen niedrigen Zylindern zusammengesetzter Turm *A*, der im Innern ein mit Austrittsöffnungen für das karbonylhaltige Gas versehenes Rohr *B* besitzt, das an die Gasleitung *C* angeschlossen ist. Der Turm ist mit Nickel-

granalien (engl. shot) gefüllt, auf deren Oberfläche sich das ausgeschiedene Nickel in konzentrischen Schalen absetzt; man erzielt so gleichzeitig eine handliche Form des Endproduktes, für das eine Zerkleinerung nicht mehr nötig ist. Um ein Aneinanderhaften der Körner zu vermeiden, befindet sich der Inhalt

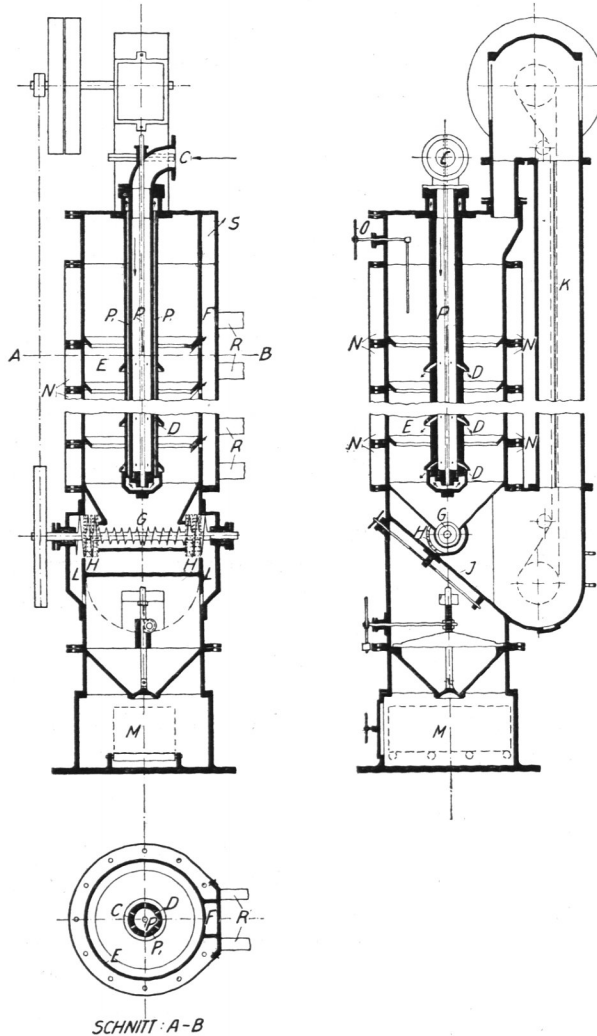


Fig. 169. Zersetzer für Nickelkarbonyl. — Nach Borchers.

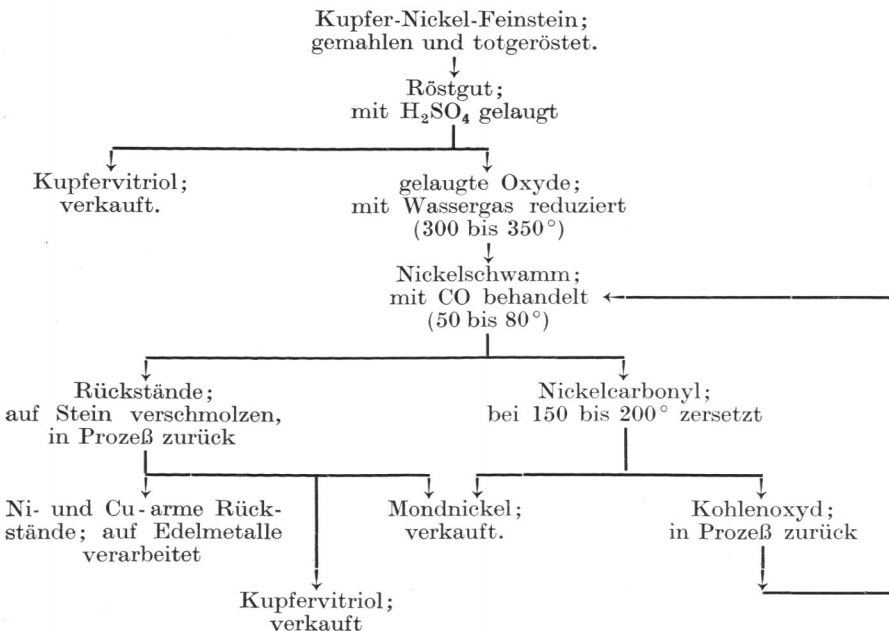
Das bei *C* einströmende Karbonyl gelangt durch Öffnungen *D, D* in dem Zentralrohr in den mit Nickelgranalien gefüllten Turm *E*; das Zentralrohr wird mittels Wasser gekühlt, welches durch Rohr *P* zugeführt wird und in den engen Kanälen *P₁, P₁* hochsteigt; *N, N* Dampfmantel von *E*; *R, R* dessen Dampfzuleitung; das freigewordene *CO* steigt in *F* hoch und verläßt den Apparat bei *S*; die Nickelkugeln werden durch Schnecke *G* nach der Peripherie transportiert; das Unterkorn fällt durch Siebe *H, H* über die Rutsche *J* in den Elevator *K*, der es in den Apparat zurückleitet; das Überkorn fällt durch *L* in den Sammeltrichter, aus dem es in den Wagen *M* gelangt; *O* Sonde zur Feststellung der Beschickungshöhe.

des Turmes in ständiger Bewegung; man erreicht dies durch eine am Boden angebrachte Schnecke, unter welcher sich ein Sieb befindet. Die dieses passierenden kleineren Körner gelangen über die Rutsche *W* in einen Elevator, der sie in ständigem Kreislauf so lange in den Apparat zurückbefördert, bis sie die nötige Größe erreicht haben, d. h. nicht mehr durch das Sieb fallen. Sie werden dann vermittels der Schnecke durch seitliche Öffnungen in eine darunter angebrachte Sammeltasche entleert. Da jedes abgesplitterte Nickelstäubchen als Bildungszentrum für neue Granalien dient, ist ein weiteres Beschicken des Apparates nach Inbetriebsetzung nicht mehr nötig, der Prozeß verläuft kontinuierlich.

Heizung durch Feuerungsgase, die den Heizmänteln der einzelnen Zylinder gesondert zugeführt werden, so daß die Temperatur der einzelnen Einheiten leicht auf 150 bis 200° gehalten werden kann. Um ein Ansetzen von Nickel in und an dem Mittelrohr zu vermeiden, wird dieses durch Wasser gekühlt, das in den Kanälen *P'*, *P'* zirkuliert. Die CO-haltigen Abgase verlassen den Apparat durch seitliche Öffnungen und das Rohr *F* und wandern in den Verflüchtigungsturm zurück.

Die Größe der erzeugten Kugeln (engl. pellets) hängt, abgesehen von der Maschenweite des Siebes, von der Zeit ab, während der sie mit dem Karbonyl in Berührung gebracht werden; diese beträgt für solche von $\frac{1}{8}$ " (ca. 3 mm) Durchmesser ca. 2 Monate, für solche von $\frac{3}{8}$ " (ca. 9,5 mm) Durchmesser ca. 6 Monate. Zur Erzielung eines gleichmäßigen marktfähigen Produktes findet noch eine Klassierung durch Absieben statt. Verpackung in Leinenbeuteln von 28 lb. (12,7 kg) Inhalt.

Stammbaum des Langer-Mond-Prozesses.



Die erzeugte Handelsware enthält 99,8 bis 99,9% Ni, 0,06% Fe, kein Cu, Sp. S und Si, 0,09% C, ist also außerordentlich rein und praktisch Co-frei.

Der gesamte Nickelverlust soll nur 0,5% betragen.

Der Prozeß ist sehr umständlich und erfordert viel Zeit und peinlich genaue Überwachung durch ein gut eingearbeitetes Personal. Andererseits ist das so gewonnene Produkt außerordentlich rein, und die Metallverluste sind sehr gering.

II. Die Verarbeitung von (kupferfreien) Oxydzerzen.

Es handelt sich hierbei in erster Linie um Gewinnung des Nickels aus den Garnieriterzen von Neukaledonien mit 4 bis 10% Ni (ausnahmsweise bis zu 35%), 0,1 bis 0,5% Co, 6 bis 16% Fe, 12 bis 24% MgO, 0 bis 1% CaO, 26 bis 44% SiO₂, 0 bis 0,5% Al₂O₃ und 5 bis 9% gebundenes H₂O, 15 bis 30% Nässe; ferner gehören hierher die ähnlich zusammengesetzten, jedoch ärmeren Erze von Frankenstein (das allerdings seit 1920 wegen Erschöpfung der Grube stillsteht) und gewisse kleinere Vorkommen, z. B. im Schwarzwald und auf Madagaskar; alle diese Erze zeichnen sich durch große Reinheit aus; so fehlen z. B. Cu, As, Sb und S meist ganz, und auch der Gehalt an Edelmetallen ist so gering, daß auf deren Gewinnung keine Rücksicht zu nehmen ist.

Sieht man von dem auch hier zweifellos anwendbaren Langer-Mond-Verfahren (s. oben, S. 537) sowie von dem ebenfalls (weiter unten S. 551) erwähnten direkten reduzierenden Verschmelzen des Erzes auf eine Ni-Fe-Legierung ab, so bleibt, da eine zufriedenstellende aufbereitungstechnische Anreicherung bis heute nicht gelungen ist, will man reines Nickel gewinnen, auch für diese Erze nur eine Konzentration des Nickelinhaltes in einem Stein übrig. Diese Arbeitsmethode ist allerdings insofern unvorteilhaft, als dadurch eine ursprünglich fehlende Verunreinigung, der Schwefel, in den Prozeß hineingetragen wird, die dann wieder mit großen Kosten entfernt werden muß. Doch bietet sie andererseits den großen Vorteil einer weitgehenden Abscheidung der Gangart in Gestalt absetzbarer Schlacke, so daß man jenen Nachteil als das geringere Übel gerne in Kauf nimmt. Immerhin liegt die untere Grenze des Nickelgehaltes, bei welcher noch eine Verarbeitung wirtschaftlich ist, reichlich hoch; sie wird für die Garnieriterze Neukaledoniens mit 5 bis 6% angegeben.

Der erzeugte Rohstein kann nicht (wie wir schon früher S. 518 feststellten) durch eine Röstreaktionsarbeit weiter behandelt, also auch nicht verblasen werden; vielmehr ist man auch hier gezwungen, zunächst nur den Eiseninhalt zu entfernen und den gewonnenen Nickelfeinstein auf dem teureren und umständlichen Wege des Totröstens mit anschließender Reduktion auf Metall zu verarbeiten. Das so erzeugte Rohnickel ist stets noch unrein und erfordert daher, falls eine reinere Qualität gewünscht wird, eine anschließende Raffination. Da die verschiedenen Raffinations- und Trennungsmethoden des Rohnickels und der Nickellegierungen in einem besonderen Abschnitt zusammengefaßt sind, zerfällt der vorliegende Prozeß in folgende Arbeiten:

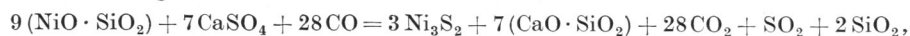
1. Die Erzeugung eines Rohsteines.
2. Die Erzeugung eines Feinsteines.
3. Die Erzeugung von Rohnickel.

Die direkte Erzeugung von Ferronickel ist zum Schluß in einem besonderen Abschnitt behandelt.

1. Die Erzeugung eines Nickelrohsteines.

Sie beruht auf dem reduzierenden Verschmelzen des Roherzes mit einem Schwefel abgebenden Material. Da durch dieses möglichst keine weitere Verunreinigung des Endproduktes erfolgen soll, so verwendet man Schwefelträger, die kein Schwermetall enthalten; als solche stehen zur Verfügung: Gips bzw. Anhydrit, Baryt und CaS-haltige Rückstände von der Le Blanc-Sodafabrikation. Soweit sie aus Sulfaten bestehen, findet nach der bisher üblichen Erklärung beim Verschmelzen Reduktion zu den entsprechenden Sulfiden (CaS, BaS) statt, die sich im Schmelzfluß, wenigstens zum Teil, mit NiO zu Nickelsulfid umsetzen unter gleichzeitiger Verschlackung der Erdmetallbase mit SiO₂.

Die Umsetzung z. B. mit dem gewöhnlich verwendeten Gips erfolgt also nach der Gleichung:



die in folgende Einzelreaktionen zerfällt:

- (1) $\text{CaSO}_4 + 4\text{CO} = \text{CaS} + 4\text{CO}_2,$
- (2) $7\text{CaS} + 9\text{NiO} \rightleftharpoons 3\text{Ni}_3\text{S}_2 + 7\text{CaO} + \text{SO}_2,$
- (3) $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2.$

Von diesen ist die unter (2) genannte umkehrbar und erreicht infolge der im Vergleich zu Ni größeren Affinität des S zu Ca sehr bald einen Gleichgewichtszustand, der allerdings durch die Verschlackung des gebildeten CaO in statu nascendi in einem für den Verlauf der Reaktion von links nach rechts günstigen Sinne gestört wird; immerhin ist ein erheblicher Überschuß an CaS erforderlich, will man praktisch vollständige Umsetzung zu Ni₃S₂ erzielen. Einzelheiten, insbesondere der Einfluß der Temperatur auf die Reaktion (2), sind nicht genauer bekannt.

Einleuchtender als die oben gegebene bisherige Erklärung erscheinen folgende Umsetzungen:

- (1) $\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaSO}_4 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{NiSO}_4,$
- (2) $3\text{NiSO}_4 + 10\text{CO} = \text{Ni}_3\text{S}_2 + 10\text{CO}_2 + \text{SO}_2,$
- (1. 2) $3(\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2) + 3\text{CaSO}_4 + 10\text{CO} = 3(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{Ni}_3\text{S}_2 + 10\text{CO}_2 + \text{SO}_2.$

Das heißt, es findet infolge des größeren Vereinigungsbestrebens von CaO mit SiO₂ direkte Umsetzung nach (1) statt und anschließend Reduktion von NiSO₄ durch CO.

Bei der praktischen Ausführung hat es sich als zweckmäßig für einen gleichmäßigen Ofengang herausgestellt, die miteinander in Reaktion tretenden Beschickungsbestandteile fein zu mahlen (max. 10 mm) und innig miteinander gemischt zu brikketieren (dies ist ohne weiteres verständlich, da ja Umsetzungen zwischen festen Körpern die Hauptrolle spielen). Ferner hat sich ein geringer Zusatz von Flußspat als günstig erwiesen; dieser setzt den Schmelzpunkt der infolge des hohen MgO-Gehaltes sehr schwer schmelzbaren Schlacke

herab, macht sie dünnflüssig und damit nickelarm und verhindert ein Hängen der Beschickung und sich daraus ergebenden sog. Rohgang des Ofens. Die Briketts werden vor dem Setzen an der Luft oder künstlich getrocknet.

Zum Verschmelzen verwendet man rechteckige oder runde Schachtöfen mit Tiegelofenzustellung und von ziemlich bedeutender Höhe zur Erzielung guter Reduktionswirkung. Querschnitt in der Formebene: 1,225 bis 2,270 qm (rund) bzw. $1,5 \times$ bis 5 m; Tiegelsohle 40 bis 50 cm unter Düsenebene. Durchsatz: 25 bis 150 t Erz mit 10% Gips in 24 Std. Kokssatz: 27 bis 40% der Beschickung. Die so erzielte Schlacke enthält noch 0,25 bis 0,7% Ni und wird abgesetzt¹⁾, der Stein 30 bis 50% Ni, 35 bis 50% Fe, 14 bis 16% S; er wird häufig granuliert, um ihn in eine für die Weiterverarbeitung günstige Form überzuführen.

Beispiel: Frankenstein i. Schles. Verarbeitet wurden hier außer eigenen Erzen mit ca. 2,5% Ni in größerem Umfange auch solche aus Neukaledonien.

100 kg Erz wurden mit 22 kg Kalkstein und 10 kg Gips (bzw. 7 kg Anhydrit) auf 10 mm gemahlen und brikettiert, die Briketts bei hoher Temperatur getrocknet.

Beschickung: Briketts mit 8 bis 10% Kupfrofenschlacke von der Konzentrationsarbeit des Steins (s. unten) und 2 bis 3% Flußspat.

Kokssatz: 27 bis 30%; Durchsatz in 24 Std.: 25 t Erz.

Der Schachtofen besaß rechteckigen Querschnitt von 1,75 qm in der Düsenebene, 5 m Höhe; 6 Formen. Windpressung: 80 bis 85 cm WS.; Windmenge: 50 bis 60 cbm/Min.

Rohstein: 30 bis 40% Ni (+ Co), ca. 48% Fe, 16% S; er wurde granuliert.

Schlacke: ca. 45% SiO₂, 17 bis 18% FeO, 22 bis 23% CaO + MgO, 0,7% Al₂O₃, 0,7% S, 0,15% Cu, 0,25% Ni (bildet ungefähr ein Bisilikat). Sie wurde abgesetzt oder auf Schlackensteine verarbeitet. Ausbringen an Ni in Form von Rohstein: ca. 85%.

2. Die Erzeugung eines Nickelfeinstones.

Die Weiterverarbeitung des Rohsteines bezweckt zunächst die möglichst weitgehende Entfernung des Eisens. Es geschieht dies heute, soweit es sich um die hier in erster Linie interessierende Verarbeitung Neukaledonischer Erze handelt, an Ort und Stelle durch direktes Verblasen im Konverter (ein Verblasen auf Metall kommt, wie mehrfach erwähnt, nicht in Betracht — siehe oben S. 518). Bis vor kurzer Zeit wurde noch eine besondere Anreicherungsarbeit zur Erzielung eines „Konzentrationssteines“ eingeschoben, der dann erst verblasen wurde; in dieser Weise arbeitete auch Frankenstein.

a) Die Konzentrationsarbeit.

Sie erfolgte in ähnlicher Weise wie die Anreicherung des Kupfers in einem Spurstein (s. Bd. I, S. 284): teilweise Abröstung des Schwefels mit anschließendem Verschmelzen unter Verschlackung der Hauptmenge des Eisens. Für die Röstung verwendete man den Fortschauflungs- oder einen mechanischen Röstofen bzw. Sinterapparat, für das Verschmelzen des Röstgutes mit saurem Zuschlag meist den Schachtofen. Der erzeugte Konzentrationsstein enthielt dann ca. 65% (Ni + Co), 15% Fe und 20% S. Schlacke stets reich (bis zu 4% Ni), wurde der Rohsteinarbeit wieder zugesetzt.

¹⁾ Die runden Öfen sollen im allgemeinen eine ärmere Schlacke liefern (?).

Beispiel: Frankenstein i. Schlesien. Der granulierten Rohstein wurde zu einem groben Pulver vermahlen und in Huntington-Heberlein Sintertöpfen (s. S. 58) geröstet, das Agglomerat mit 20 % Quarzzuschlag und zusammen mit Konverterschlacke vom Verblasen des Konzentrationssteines in einem kleinen runden Schachtofen (0,75 m Durchmesser in der Düsenebene, 2,25 m hoch) verschmolzen; Kokssatz: 12 bis 14 %.

Konzentrationsstein: 60 bis 67 % (Ni + Co), 12 bis 16 % Fe, 18 bis 21 % S; wurde im Konverter verblasen.

Schlacke: 38 bis 42 % SiO_2 , 33 bis 52 % FeO, ca. 5 % (CaO + MgO), 7,2 % Al_2O_3 , 1,2 bis 4 % Ni; ging ins Rohsteinschmelzen zurück.

b) Das Verblasen auf Feinstein.

In Neukaledonien wird heute der in 100 bis 150 t-Wassermantelöfen erschmolzene Rohstein mit 48 bis 50 % (Ni + Co) in Konvertoeren mit saurem

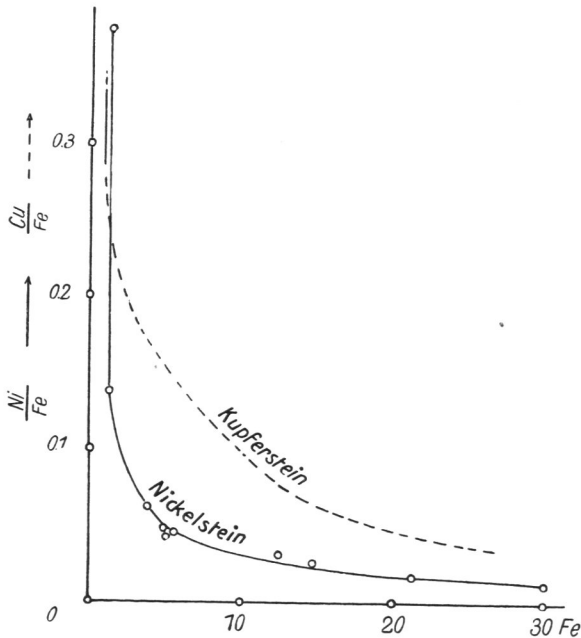
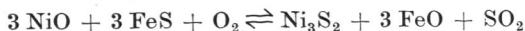


Fig. 170. Verschlacken von Nickel und Kupfer beim Verblasen von Nickel- bzw. Kupferstein. Nach Bogitch.

Zuschlag direkt verblasen; der Betrieb gestaltet sich ebenso, wie die Verblasearbeit von Kupfer-Nickel-Rohstein (s. oben, S. 530) bzw. wie das Bessemern von Kupferstein (s. Bd. I, S. 267 ff.) in der ersten Periode; d. h. es wird abgebrochen, wenn alles Eisen verschlackt ist. Der gewonnene Feinstein enthält 76 bis 79 % (Ni + Co) und nur noch Spuren von Verunreinigungen; er wird nach Europa oder Nordamerika verschifft und hier „raffiniert“, d. h. auf Metall verarbeitet. Die nickelreiche Schlacke geht in das Erzschmelzen zurück. Näheres über den Betrieb ist nicht bekannt.

Wie aus Untersuchungen von Bogitch (s. Fig. 170) hervorgeht, nimmt beim Bessemern die Verschlackung des Ni mit sinkendem Fe-Gehalt des Steines in

starkem Maße zu, was ja durchaus im Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz steht; sie wäre wahrscheinlich noch stärker, wenn nicht durch Verschlackung des gebildeten FeO eine Störung des Gleichgewichtes der Reaktion



zugunsten des Ablaufes von links nach rechts einträte. Außerdem soll eine Rückschwefelung von NiO durch SO₂ im Sinne der Umkehrung der Reaktion



stattfinden, und zwar in weit stärkerem Maße, als eine solche von Cu₂O, was durch die zum Vergleich herangezogene Verschlackungskurve des Cu bestätigt wird. Doch sieht man aus den Kurven, daß die Entfernung der letzten Fe-Spuren aus Nickelstein schwieriger ist als aus Kupferstein.

Über die Konstitution des Ni-Fe-Steines s. oben S. 519.

In Frankenstein dienten zum Verblasen des Konzentrationssteines kleine 300 kg fassende Konvertoren; Verblasedauer: 45 Min.; Zuschläge: Quarz und etwas Baryt.

Feinstein: 77,8 % (Ni + Co), 0,15 (max. 0,18) % Fe, 22,3 % S.

Schlacke: 6 bis 10 % (Ni + Co), ging in die Konzentrationsarbeit zurück.

3. Die Erzeugung von Rohnickel.

Um den praktisch aus reinem Ni(+Co)-Sulfid bestehenden Feinstein auf Metall zu verarbeiten, ist zunächst erforderlich, den gesamten Schwefel durch Totrösten zu entfernen. Das so erzeugte Nickeloxydul muß anschließend reduziert werden. Diese Arbeit kann entweder durch reduzierendes Verschmelzen im Flammofen oder, was häufiger geschieht, in festem Zustande durch Reduktion in der Muffel erfolgen.

a) Totrösten.

Um den eine unangenehme Verunreinigung des Rohnickels bildenden Schwefel restlos zu entfernen, muß die Röstung des feingemahlten Feinsteines in 2 Stufen erfolgen mit dazwischen geschalteter nochmaliger Zerkleinerung. Die Vorröstung kann dabei in einem mechanischen Röstofen stattfinden, während man für die Fertigröstung stets einen Handfortschaufler verwendet, da diese Arbeit sehr gewissenhafte und peinliche Überwachung erfordert und der Wert der Beschickung eine so teure Methode lohnt; häufig wird auch für den ersten Teil dieser Arbeit noch ein Fortschaufler benutzt, jedoch zur Vermeidung eines Schmelzens der Beschickung vor der Entschwefelung ein solcher von wesentlich längerer Herdfläche als bei der Fertigröstung, bei welcher ein Schmelzen nicht mehr zu befürchten ist; es ist so möglich, die Erhitzung, die ja schließlich bis über die Dissoziationstemperatur des NiSO₄ (885°) getrieben werden muß, sehr allmählich erfolgen zu lassen.

Um die letzten Schwefelreste entfernen zu können, wird in der zweiten Stufe unter Umständen noch Soda und Salpeter zugesetzt und das gebildete Na₂SO₄ zum Schlusse ausgelaugt.

Beispiel: Frankenstein i. Schlesien. Der aus dem Konverter in Barren gegossene und in der Kugelmühle gemahlene Feinstein gelangte zunächst in einen Fortschaufler mit einem Herd (2,20 m breit, 6,13 m lang). Röstdauer: 56 Std. Kohlenverbrauch 100 % des Eintrages; Temperatur: anfangs dunkle, später helle Rotglut. Abröstung auf 1 % S.

Zum Totrösten des nochmals fein gemahlene Röstproduktes diene ein zweierdiger, wesentlich kürzerer Ofen. Eintrag jeweils 500 kg. Röstdauer: 48 Std.; Kohlenverbrauch: 150 % des Eintrages. Temperatur von Anfang an lebhaftes Rotglut. Endprodukt: reines NiO mit 77 bis 78 % (Ni + Co), 0,1 % Fe, 0,008 bis 0,01 % S.

b) Das Reduzieren des Nickeloxyduls.

Von den beiden in Betracht kommenden Wegen (Reduzieren im Flammofen [bzw. im elektrischen Ofen] und in der Muffel) liefert der zweite ein reineres Produkt, da eine Wiederverunreinigung durch Schwefelaufnahme aus den Feuerungsgasen vermieden wird; dagegen ist er wegen der wesentlich schlechteren Wärmeausnutzung und umständlicheren Arbeit bedeutend teurer. Wo daher ein niedriger Schwefelgehalt unschädlich, bzw. die dadurch bedingte Wertverminderung geringer ist als die erzielte Ersparnis, wird man der Arbeit im Flammofen den Vorzug geben. Reduktion im Schachtofen kommt wegen dessen starker Reduktionswirkung auf andere Oxyde (z. B. FeO) und die dadurch bedingte wesentliche Verunreinigung des Endproduktes hier nicht in Betracht; außerdem würde durch Überführung des feinen Röstgutes in Stückform (z. B. durch Brikettieren) eine Verteuerung oder wenigstens keine Verbilligung gegenüber dem Flammofenprozeß eintreten.

Die Verteuerung infolge geringerer Wärmeausnutzung beim Muffelprozeß wird zum Teil wieder dadurch ausgeglichen, daß hier kein eigentliches Schmelzen des ja sehr schwerschmelzbaren Nickels erfolgt; vielmehr findet die Reduktion bei einer unter dem Schmelzpunkt des Metalles liegenden Temperatur statt und diese muß nur so hoch getrieben werden, daß ein Zusammensintern der ausgeschiedenen Metallkörner stattfindet. Das Endprodukt enthält zwar keinen Schwefel, ist jedoch kohlenstoffhaltig (0,5 bis 2 % C); in dessen ist der aufgenommene Kohlenstoff für viele Verwendungszwecke unschädlich (s. unten, S. 575).

Der Muffelprozeß.

Bei der üblichen Herstellung von Würfelnickel wird das nochmals sehr fein gemahlene Oxydul nach inniger mechanischer Mischung mit einem organischen Bindemittel (Mehl, Zucker, Melasse u. dgl.) und Kohlepulver unter Wasserzusatz zu einem steifen Teig angerührt und dieser auf einer sog. Nickelwürfelmaschine zu Würfeln von ca. 1 cm Kantenlänge gepreßt (es handelt sich um eine Art kleiner Brikettpresse). Die Würfel werden auf einem erhitzten Blech scharf getrocknet, wobei sie, ohne ihre Form zu verlieren, zu einer porösen Masse zusammenschrumpfen, und in den Reduktionsöfen eingetragen.

Als Reduktionsöfen dienen heute allgemein Flammöfen (Fig. 171 a bis c), in deren Herdraum die zylindrischen röhrenförmigen Retorten senkrecht stehen; und zwar ragen sie oben durch das Gewölbe und unten durch die hohl gelagerte Sohle hindurch. Die Retorten bestehen aus Schamotte; sie sind oben und unten offen, besitzen am oberen Ende einen dichtschießenden Deckel und am unteren einen Schieber. Unterhalb des Schiebers befindet sich eine Verlängerung in Gestalt eines eisernen Rohres von 1,22 bis 1,52 m Länge

Fig. 171 a.

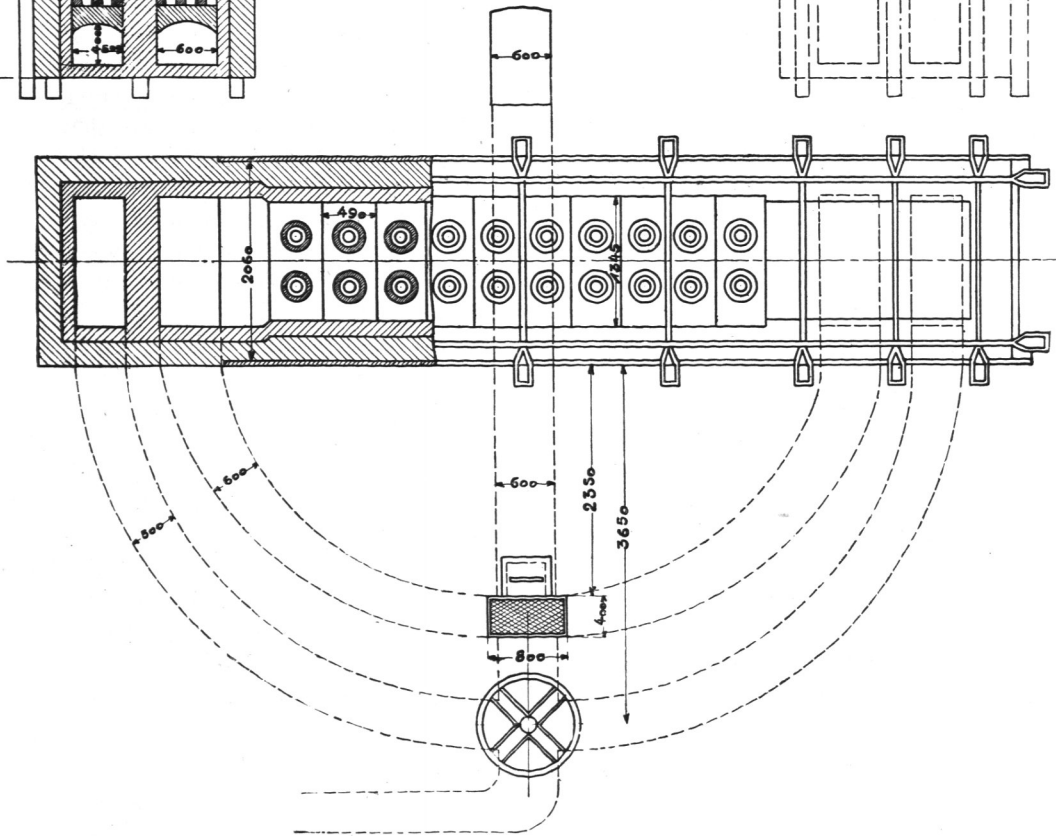
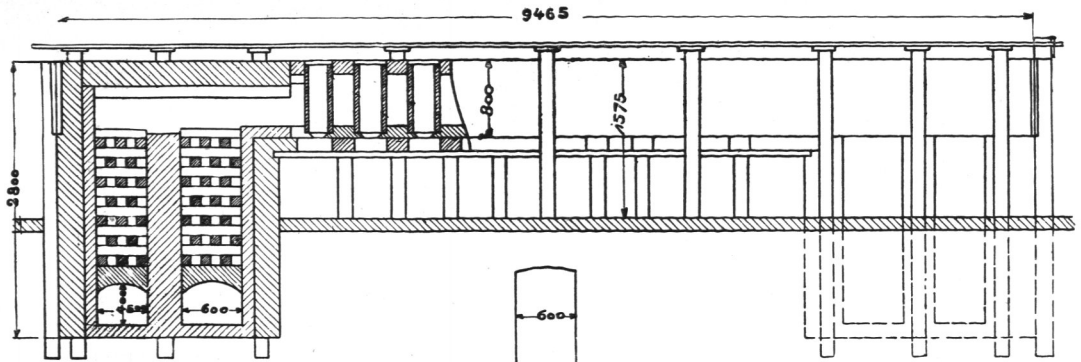


Fig. 171 b.

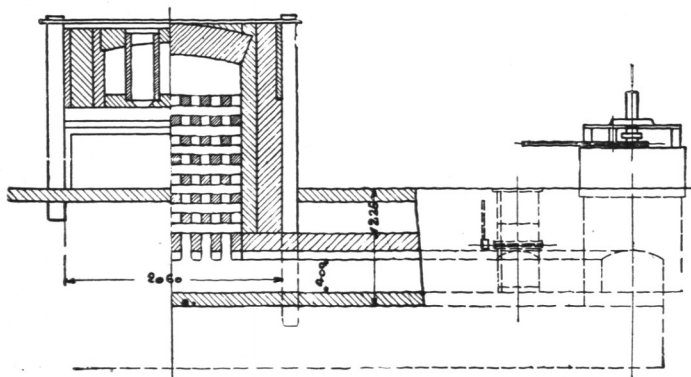


Fig. 171 c.

Fig. 171 a—c. Reduktionsofen für Würfelnickel mit Siemens-Regenerativ-Feuerung; Längsschnitt, Horizontalschnitt bzw. Aufsicht und Querschnitt. Nach Borchers. (Aus Borchers, Nickel.)

mit besonderem Bodenverschluß, in welcher Abkühlung der reduzierten Würfel unter Luftabschluß erfolgt.

Abmessungen der Röhren: 610 bis 800 mm lang, 200 mm Durchmesser i. L., Wandstärke: 2 bis 4 cm. Fassungsvermögen: je ca. 20 kg. Anzahl: 12 bis 20 in 2 Reihen. Die Haltbarkeit ist verhältnismäßig gering. Heizung heute allgemein durch Siemens-Regenerativfeuerung.

Bei Beginn der Arbeit werden die Röhren zunächst mit sehr reiner Kohle oder Holzkohle beschickt und nun auf Rotglut erhitzt; dann erst erfolgt Einsatz eines Gemisches von Oxydwürfeln und 20 bis 30% Holzkohle durch den Verschlußdeckel und Steigerung der Temperatur auf ca. 1260°. Reduktionsdauer: je nach Bauart der Öfen 4 bis 8 Stunden. Durchsatz eines Ofens mit 20 Röhren in 24 Std. 1500 bis 2000 kg. Brennstoffverbrauch: 1500 kg (Koks).

Will man ein vollkommen sauerstofffreies Metall erzielen, so empfiehlt sich ein Zusatz von 3 bis 4% MnO_2 , das ein Produkt liefert, dessen Mn-Inhalt beim Einschmelzen der Würfel darin noch enthaltenes NiO reduziert. Für die Verarbeitung des Nickels ist ein geringerer Manganrest unschädlich. Natürlich hat das Verfahren nur dann Zweck, wenn das Metall keine Bestandteile enthält, die durch Oxydation entfernt werden müssen.

Die Arbeit ist kontinuierlich, indem von Zeit zu Zeit der Schieber gezogen und die Beschickung in die Kühlrohre abgelassen wird; darauf folgt Eintrag einer neuen Ladung. Nach Abkühlung der vorigen Beschickung findet Entleerung der Kühlrohre direkt in Wagen statt.

Zwecks Weiterbehandlung der Nickelwürfel wird zunächst der Staub abgesiebt; darauf passieren sie einen Magnetscheider zur Entfernung kleiner Stücke, die jedoch ebenfalls verkauft werden. Schließlich gelangen sie in eine Poliertrommel, eine drehbare Eisentrommel, in der die Würfel sich aneinander reiben, wobei die unscheinbar graue Farbe verschwindet und das nun verkaufsfertige Produkt Metallglanz erhält.

Das Ausbringen an Nickel, bezogen auf den Gehalt des Feinsteines, betrug in Frankenstein, wo nach der geschilderten Methode gearbeitet wurde, 75%.

Außer den hier beschriebenen Öfen mit senkrecht stehenden Retorten gibt es auch solche mit horizontal gelagerten Muffeln; die Reduktionsdauer wird für diese mit 48 Std. angegeben.

Ältere Öfen arbeiten auch wohl noch mit Tiegeln, die in einem als Muffel ausgebildeten, also von außen geheizten, Heizkanal langsam innerhalb 24 Std. von einem Ende nach dem anderen geschoben werden; indessen erscheint diese umständliche und kostspielige Arbeitsweise gegenüber der oben beschriebenen Methode stark veraltet.

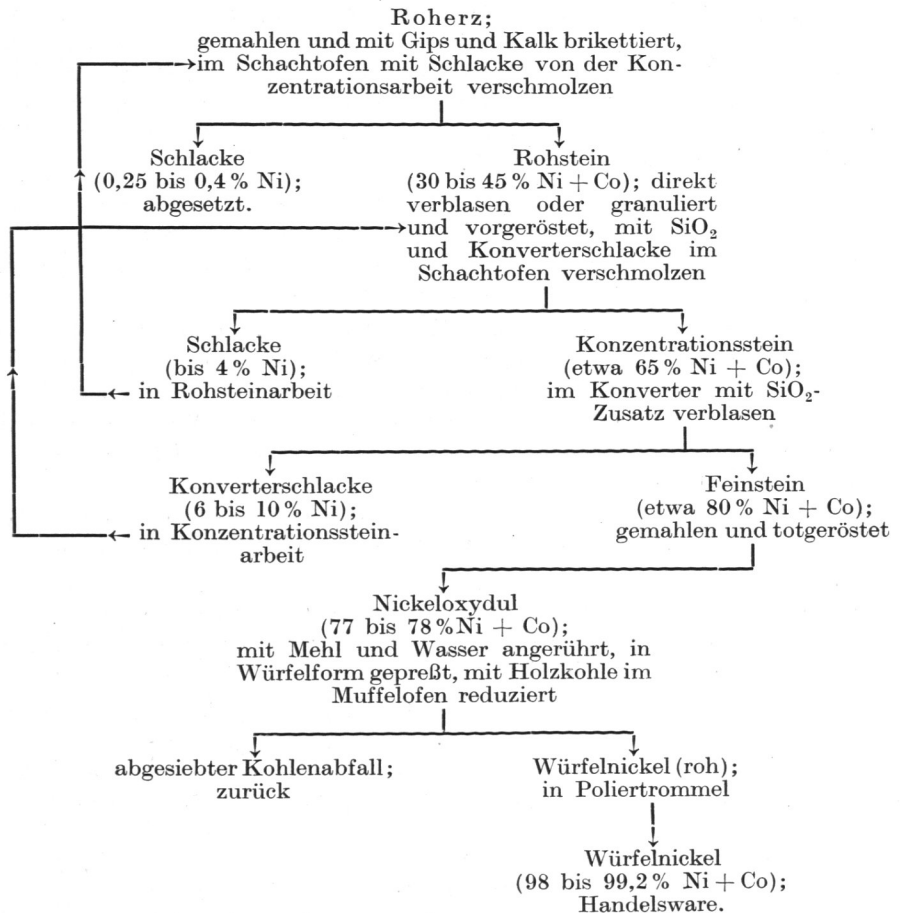
Dagegen erfolgt die Erzeugung von Nickel im Schmelzfluß außer im Flamm- oder elektrischen Ofen ebenfalls in Graphittiegeln von 34 kg Fassungsvermögen, die zu je zwei in einem mit Petroleum und vorgewärmter Luft geheizten Tiegelofen stehen. Schmelzdauer ca. 4 Std.; Zusatz an Holzkohle ca. 16% des NiO.

Außer Würfeln werden so auch „Ronden“ oder „Rondellen“ (franz. rondelles) erzeugt, das sind Zylinder von ca. 32 bis 50 mm Durchmesser,

25 bis 38 mm Dicke. Auch Nickelschwamm kann auf diese Weise hergestellt werden, doch benutzt man dazu keine Röhren-, sondern Tiegelöfen; die Beschickung besteht aus einem innigen Gemisch von Oxydul und Holzkohle; Erhitzung auf mindestens 1200° erforderlich.

Das fertige Würfelnickel enthält je nach der Reinheit des Ausgangsmaterials mindestens 98 (bis 99,25)% (Ni + Co), ferner bis zu 0,5% Fe, 0,3% Cu, 0,2% S, 0,2 bis 0,6% in HNO_3 Unlösliches (C, Si)¹⁾. Es ist für die meisten Legierungszwecke gut geeignet, nicht jedoch zur mechanischen Verarbeitung. Soll es für solche Zwecke verwendet werden bzw. genügt der erzielte Reinheitsgrad nicht, so muß es noch raffiniert werden.

Stammbaum der Verarbeitung oxydischer Nickelerze auf Würfelnickel.



¹⁾ Das in Frankenstein erzeugte Würfelnickel enthielt rd. 98,2% Ni, 0,98% Co, 0,15% Cu, 0,42% Fe, 0,0073% S und 0,20% (C + Si).

Der Flammofenprozeß.

Über diese, offenbar in den Ver. Staaten bzw. in Kanada angewandte Arbeitsweise sowie über das Reduzieren des NiO im elektrischen Ofen ist bisher so gut wie nichts veröffentlicht worden. Mit Rücksicht auf die hierbei erforderliche Überführung des erzeugten Nickels in Schmelzfluß bzw. dessen hohen Schmelzpunkt (1452°) muß die Temperatur wesentlich höher sein, als bei der Steinarbeit im Flammofen oder bei der im übrigen wohl analogen Kupferreduktionsarbeit (s. Bd. I, S. 287). Ferner ist anzunehmen, daß das im Flammofen erzeugte Nickel nicht nur durch Sauerstoff, sondern auch durch Schwefel aus den Heizgasen verunreinigt ist; eine Entfernung des Sauerstoffes kann analog der beim Umschmelzen (s. S. 576) geübten Praxis durch Zusatz einer geringen Menge an met. Magnesium oder einem ähnlich wirkenden Reduktionsmittel beim Vergießen erreicht werden. Das erzeugte Produkt ist sog. Gußnickel.

Die in den Ver. Staaten benutzten elektrischen Einphasenöfen zum Reduzieren und anschließenden Raffinieren des Ni besitzen Graphitelektroden von 7,5 cm Durchmesser; Stromstärke: 1400 Amp.; Spannung: 180 V; Erzeugung: 1000 bis 1150 kg in 13 bis 14 Std., entsprechend 2,2 kWstd. je kg Nickel. Sie liefern ein wesentlich reineres Produkt als der Flammofen.

Die direkte Erzeugung von Ferronickel aus neukaledonischen Nickelerzen.

Schon früher wurde der Versuch unternommen, die Garnieriterze an Ort und Stelle im Schachtofen reduzierend zu verschmelzen; da hierbei zugleich mit dem Nickel auch der Eiseninhalt der Erze reduziert wurde, erhielt man eine Nickel-Eisenlegierung (franz. fonte), die nach Europa zum Zwecke der weiteren Reinigung verschickt wurde. Außer 65 bis 68% (Ni + Co) und 23 bis 29,5% Fe enthielt sie noch 2,5% S (aus den Koks), der die Reinigung außerordentlich kostspielig gestaltete, weshalb das Verfahren wieder aufgegeben wurde; auch Versuche, zur Vermeidung dieses Übelstandes und wegen des hohen Kokspreises im elektrischen Ofen zu schmelzen, lieferten damals kein wirtschaftlich brauchbares Ergebnis.

Die neuerdings von der Société „le Nickel“ in der neuen Hütte von Yaté wieder aufgenommenen Versuche in dieser Richtung scheinen besseren Erfolg zu haben. Man verwendet 1000 kW-Lichtbogenöfen mit Chromitaukleidung, in denen das Erz mit basischen Zuschlägen reduzierend heruntergeschmolzen wird. Stromverbrauch je Tonne Erz: 1100 bis 1200 kWstd., Elektrodenverbrauch: 12 kg. Man erhält eine sehr dünnflüssige Schlacke und ein Ferronickel mit bis zu 90% (Ni + Co), das entweder im Schmelzfluß raffiniert oder nach einem geheim gehaltenen elektrolytischen Verfahren auf Reinnickel verarbeitet wird.

Da die Schlackenmenge geringer und ärmer ist als bei der Steinarbeit, hofft man, auch ärmere Erze so noch mit wirtschaftlichem Erfolg verarbeiten zu können.

Nach einem Vorschlag von Hissink wird das Erz zunächst (wohl zur Vertreibung des Kristallwassers) erhitzt, darauf bei 350° im Gasstrom reduziert und anschließend nach Analogie des Langer-Mond-Verfahrens das Ni in Karbonyl übergeführt. Es besteht kein Zweifel, daß das Karbonylverfahren auch auf der-

artiges Material angewendet werden kann, doch erscheint dessen Wirtschaftlichkeit im Hinblick auf den niedrigen Ni-Gehalt des Ausgangsmaterials problematisch.

III. Die Verarbeitung von arsenhaltigen Erzen und Speisen.

Die gesonderte Verarbeitung reiner arsenhaltiger Nickelerze kommt heute wegen deren durchaus untergeordneter Bedeutung wohl nur selten vor; dagegen spielen arsenhaltige Produkte in der Verhüttung nickelhaltiger Materialien als Nebenerzeugnisse eine nicht unbedeutende Rolle; und zwar entstehen Speisen, welche als Sammler für die arsenophilen Metalle (Co, Ni, Cu, Fe) genau dieselbe Rolle spielen wie der Stein für die sulphophilen (Cu, Ni, Co, Fe); über das Verteilungsprinzip dieser Metalle auf Speise und Stein s. weiter unten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß eine Aufnahme bereits als Silikate oder Ferrite verschlackter Metalle in die Speise, d. h. eine Zerlegung dieser Verbindungen durch As, nicht oder nur in sehr beschränktem Maße möglich ist. Die Konzentration von (Ni + Co) in einer Speise kann also durch vorhergehendes Rösten bei zu hoher Temperatur ganz oder zum Teil verhindert werden. Andererseits schützt die Anwesenheit von Arsen in nicht oxydierter Form die damit verbundenen Metalle in derselben Weise vor Oxydation und damit vor Verschlackung, wie wir das in Bd. I, S. 180 vom Schwefel kennengelernt haben.

Enthält das zur Verschmelzung kommende Erz, wie es meistens der Fall sein wird, außer Arsen auch noch Schwefel, bzw. außer Ni und Co auch noch andere Schwermetalle, dann entscheiden die verschiedenen Verwandtschaftsverhältnisse oder Affinitäten der in Betracht kommenden Metalle zu diesen Nichtmetallen darüber, welche von jenen in die Speise und welche in den Stein eintreten. Co und Ni bilden stets in erster Linie und in der genannten Reihenfolge Arsenide, Cu und Fe Sulfide; und zwar trotz der größeren Verwandtschaft des Ni zum S gegenüber Fe, da seine Affinität zu As überwiegt. Reicht die S-Menge nur zur Bindung des Cu aus, nicht aber zu der des Fe, so geht Cu in den Stein, Fe in die Speise trotz der größeren Verwandtschaft des Cu zu As gegenüber Fe, da in diesem Falle die Affinität zum S überwiegt. Pb geht als Sulfid in den Stein, als Metall wird es von Stein und Speise gelöst; Zn findet sich als ZnS im Stein.

Von den Edelmetallen geht das Pt stets mit dem Ni, wie wir bereits bei Besprechung des Orford-Prozesses betont haben; auch das Au findet sich fast ausschließlich in der Speise, während das Ag, wohl als Ag_2S , vorwiegend in den Stein geht.

Die Verhältnisse werden dadurch kompliziert, daß nach dem Massenwirkungsgesetz die Umsetzungen, z. B. zwischen einem Cu-Arsenid und Ni-Sulfid zu Cu-Sulfür und Ni-Arsenid, nie vollständig verlaufen, die Vollständigkeit der Reaktion außer von den reagierenden Mengen weitgehend von der Temperatur abhängt. Ferner sind Arsenide und Sulfide bis zu einem gewissen Grade im Schmelzfluß ineinander löslich, so daß eine Trennung von Speise und Stein, also Schichtenbildung, nur nach gegenseitiger Sättigung erfolgen kann; auch diese Löslichkeiten hängen von der Temperatur und außerdem von der Zusammensetzung von Speise

und Stein ab (so vermag z. B. ein sehr kupferarmer Stein — *ceteris paribus* — wesentlich mehr Speise zu lösen als ein sehr kupferreicher). Die Folge dieser Erscheinungen ist, daß auch dann, wenn die As-Menge zur vollständigen Bindung von Co und Ni ausreicht, der gleichzeitig fallende Stein von diesen Metallen stets mehr oder weniger große Mengen enthält und umgekehrt die Speise auch dann Cu- bzw. Fe-haltig ist, wenn der vorhandene S zur Bildung von Cu_2S und FeS ausreicht. Schließlich sei noch erwähnt, daß beide Produkte, wie wir es bereits beim Pb gesehen haben, die Fähigkeit besitzen, Metalle als solche aufzulösen.

Eine scharfe Trennung von Ni und Cu auf dem Schmelzwege kann nach dem eben Gesagten auch durch Bildung von Speise und Stein nicht erreicht werden, auch nicht durch wiederholte Konzentrationsarbeit usw. Bei Weiterverarbeitung der Schmelzprodukte auf trockenem Wege werden also reine Metalle nicht erhalten; dagegen gelingt dies auf nassem Wege, der in einem anderen Abschnitt behandelt werden soll. Hier haben wir uns nur mit der Weiterverarbeitung der Speisen auf trockenem Wege zu befassen. Sie erfolgt ganz prinzipiell in derselben Weise wie die des Nickelsteines, d. h. durch Abröstung und anschließende Reduktion des erzeugten Röstproduktes.

Bei der Röstung von Nickelarseniden erinnere man sich, daß (s. S. 520) die Oxydation der verschiedenen Arsenizierungsstufen mit steigender Temperatur absatzweise erfolgt, daß das Endprodukt um so weniger As enthält, je höher die angewendete Temperatur war; es genügt also nicht, die Entzündungstemperatur zu erreichen, will man ein Maximum an Abröstung erzielen. Mit der Temperatursteigerung muß man andererseits vorsichtig sein, damit nicht die Bildungstemperatur von nichtflüchtigem As_2O_5 sowie der Silikate und Ferrite erreicht wird. Es empfiehlt sich daher, bei Abröstung von Ni-As-haltigen Erzen die Rösttemperatur niedrig zu halten, will man nicht beim Verschmelzen des Röstgutes hohe Nickelverluste erleiden, und auch die Konzentration der dabei erzeugten Speise unter Umständen in mehreren Stufen vorzunehmen, so daß die erforderliche Höchsttemperatur erst nach Entfernung des Fe, wenn also Ferritbildung nicht mehr zu befürchten ist, erreicht wird. Diese Vorsichtsmaßregel ist vor allem dort geboten, wo ein Zusatz der reichen Schlacke in eine Steinarbeit nicht in Betracht kommt, da NiO sehr zur Ferritbildung neigt und die Überführung verschlackten Nickels in die Speise nicht oder nur unvollständig gelingt.

Ferner unterscheidet sich die Abröstung der Arsenide von der der Sulfide durch die Natur der Röstprodukte: As bildet eine niedrige Oxydationsstufe, das Arsenitrioxyd oder die arsenige Säure, As_2O_3 , und eine höhere, das Arsenpentoxyd, die Arsensäure, As_2O_5 .

Das Arsenitrioxyd ist flüchtig und beginnt (nach Kahlmeyer) bereits bei 200° zu sublimieren, Siedepunkt ca. 400° . Da es als „Arsenik“, „weißes Arsenmehl“ oder „Giftmehl“ ein recht wertvolles Handelsprodukt bildet, außerdem wegen seiner Giftigkeit nicht ins Freie gejagt werden darf, so sind besonders gute Kondensationseinrichtungen zu seiner Niederschlagung erforderlich. Außerdem muß man sein spezielles Augenmerk darauf richten, daß die damit in Berührung kommenden Arbeiter durch Mundschützer vor Vergiftung bewahrt bleiben; auch auf der Haut wirkt es (wie andere sehr feine

Stäube) ekzembildend, vor allem an stark schwitzenden Körperstellen, z. B. zwischen den Beinen.

Der As_2O_3 -haltige Flugstaub muß meist noch ein oder mehrere Male umsublimiert werden, bis man ein verkaufsfähiges Produkt erhält.

Das Arsenpentoxyd entsteht bei genügendem Luftzutritt, wie er ja für eine gute Abröstung Vorbedingung ist, sowie bei gesteigerter Temperatur. Es ist auch bei den höchsten hier in Betracht kommenden Temperaturen nicht flüchtig. Es hat infolge seines Säurecharakters ferner das Bestreben, mit den entstehenden Metalloxyden Salze, Arseniate, zu bilden, die — im Gegensatz zu den Sulfaten — auch bei hoher Rösttemperatur nicht dissoziieren. Während also bei der Abröstung von Sulfiden die Möglichkeit einer Totröstung in einem Arbeitsgang besteht, ist dies hier kaum der Fall. Man muß zur Erreichung vollständiger Entarsenizierung zwischen je 2 Abröstungen eine Reduktion (z. B. durch Einrühren von Kohle) einschalten und dies je nach Bedarf mehrere Male wiederholen; auch ein Zusatz von Sulfiden (Roherz, Stein) wirkt in diesem Sinne günstig. Daneben besteht die Möglichkeit, die Arseniate durch Verschmelzen mit stärkeren Basen, z. B. CaO , zu zerlegen.

Die verwendeten Röstapparate unterscheiden sich in nichts von den zur Abröstung von Sulfiden benutzten und es kann daher auf den entsprechenden Abschnitt in Bd. I, S. 189ff., verwiesen werden; allerdings kommen nur solche in Betracht, die eine genaue Temperaturkontrolle gestatten, also in erster Linie Fortschauflungsöfen, während Dwight-Lloyd-Apparate nicht geeignet sind. Trommelöfen scheiden wegen der Staubentwicklung (Verunreinigung des As-Staubes) aus. Will man sofort ein reines weißes Arsenmehl erzielen, so sind Muffelöfen am Platze.

Bei Festlegung der Kanalquerschnitte ist auf die starke Staubbildung besonders Rücksicht zu nehmen; ferner ist ein Austreten von Röstgasen in den Arbeitsraum unter allen Umständen zu vermeiden.

Das Verschmelzen des Röstgutes auf angereicherte Speise erfolgt unter allen Umständen reduzierend und mit basischer Schlacke, da die als Arseniate vorhandenen Metalle sonst infolge Verdrängung von As_2O_5 durch stärkere Säuren (SiO_2 , Fe_2O_3) in die Schlacke gehen und einmal verschlacktes Ni bei diesem Prozeß kaum mehr gewonnen werden kann; es muß daher Vorsorge getroffen werden, daß die Reduktion von NiO und die Umsetzungen zwischen NiO bzw. Ni und unzersetzten Arseniden anderer Metalle vor Eintritt der Silikatbildung bzw. vor Erreichung der Temperatur erfolgen, bei welcher Zersetzung der Arseniate durch SiO_2 und Fe_2O_3 eintritt. Eine Reaktion zwischen Arseniden und Oxyden (analog der zwischen manchen Sulfiden und Oxyden) findet offenbar nicht statt.

Es ist ferner nicht bekannt, ob NiO aus den SiO_2 -Verbindungen durch FeO verdrängt werden kann; doch läßt die Tatsache, daß einmal verschlacktes NiO auch bei Anwesenheit von FeO nur schwer wieder aus der Schlacke herausgeht, darauf schließen, daß es nicht der Fall ist, daß vielmehr stärkere Basen, wie CaO oder MgO dazu notwendig sind; indessen ist diese Frage noch nicht geklärt, da z. B. met. Fe Nickel auszuscheiden vermag.

Die genannten Bedingungen werden am besten bei Verwendung eines Schachtofens erfüllt, der daher grundsätzlich Anwendung findet.

Die erzeugte Schlacke entspricht ungefähr einem Singulosilikat mit verhältnismäßig hohem FeO-Gehalt (ca. 30%). Sie ist arm an (Co + Ni) solange die fallende Speise noch 3 bis 4% Fe enthält.

Eine weitere Anreicherung des Nickels in einer Konzentrationspeise kann ebenfalls nach demselben Grundsatz erfolgen, wie die des Kupfers (oder Nickels, s. oben S. 514) im Stein: teilweise Abröstung mit anschließendem Verschmelzen; will man dabei außer Fe, das ja leicht in die Schlacke übergeführt werden kann, auch das Cu, wenigstens teilweise, entfernen, so muß man ihm durch Zusatz von S in irgendeiner Form Gelegenheit zur Bildung eines Steines geben. Die Entfernung gelösten Bleies gelingt so nur unvollständig bzw. in dem Maße, als die aufgenommene Menge durch die mit der Konzentration verbundene Gewichtsverminderung der Speise herabgesetzt wird; es scheidet sich dann zum Teil in metallischer Form aus.

Bei der Röstung sind natürlich alle oben erwähnten Vorsichtsmaßregeln zu beachten. Wegen der leichten Verschlackbarkeit des NiO, vor allem durch Fe₂O₃, erscheint ein Verblasen im Konverter, bei dem Fe₂O₃-Bildung nie zu vermeiden ist, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln nicht zweckmäßig.

Um Bildung von Fe₂O₃ im Konverter zu vermeiden, arbeitet man nach einem Vorschlag von Lellep, sobald der S in der Hauptsache verbrannt ist, mit O₂-armem Wind. Wegen der geringen Verbrennungswärme des As (1 kg As erzeugt bei Bildung von As₂O₃ 0,97 Cal, 1 kg S beim Verbrennen zu SO₂ 2,16 Cal) ist außerdem eine Zusatzfeuerung notwendig.

Auch Versuche, Rohspeise zusammen mit Stein als Brennstoff zu verblasen, ergaben nicht ungünstige Resultate. Verwendet wurde ein saurer Konverter von 590 kg Fassung (72% Speise, 23% Stein, 5% Rohsilber mit 75% Ag) mit Düsen von 11,4 cm Durchmesser, 20 cm über dem Boden. Blasedauer 10 bis 18 Min. Die Temperatur war am Ende höher als am Anfang. Verschlackung von (Co + Ni) trat erst ein, wenn der Fe-Gehalt des Einsatzes unter 3 bis 4% sank. Die dichten entweichenden Rauchwolken bestanden in der Hauptsache aus As₂O₃, daneben enthielten sie Sb-Verbindungen und erhebliche Mengen Ag.

Häufiger als nach dem Röst-Reduktionsverfahren erfolgt die weitere Anreicherung des Nickels durch direktes oxydierendes Verschmelzen mit basischen Zuschlägen (CaO) im Flammofen.

Wahrscheinlich wird dabei sich bildendes As₂O₃ durch CaO als Ca-Arseniat gebunden bzw. es werden Arseniate anderer Metalle wieder zerlegt.

Die dabei verwendeten Öfen sind meist klein und arbeiten wegen der hohen, zum Schmelzen des Endproduktes erforderlichen Temperatur mit Generatorgasfeuerung und Luftvorwärmung (Regenerativ- oder Rekuperativsystem).

Als Endprodukt erhält man schließlich eine konzentrierte Speise mit ca. 70% (Ni + Co), 20% As, 2 bis 3% Cu, 1 bis 2% Fe. Sie kann totgeröstet und das gewonnene NiO auf nassem oder trockenem Wege in derselben Weise auf Handelsware verarbeitet werden, wie das aus oxydischen oder sulfidischen Erzen gewonnene. Für den einzuschlagenden Weg dürfte in erster Linie der Edelmetallgehalt maßgebend sein.

Nach einem Vorschlag von Westcott soll es möglich sein, durch Behandeln mit Chlorgas bei nicht über 600° As und Fe, wohl auch Sb, nicht aber Ni, Co und Ag als Chloride zu verflüchtigen.

Eine andere Möglichkeit, As zu entfernen (Verfahren von Linville), besteht im Zumischen von Soda bei der Röstung und anschließenden Laugen mit Wasser. Es gelingt so, As als Na_3AsO_4 , S als Na_2SO_4 weitgehend zu lösen, während die Edelmetalle, Metalloxyde und etwa gebildetes Na_3SbO_4 ungelöst zurückbleiben. Da die Arsenlaugen stark durch feinste Teilchen des Rückstandes verunreinigt sind, empfiehlt sich die Anwendung eines Eindickers; zur Fällung von fast stets gelösten geringen Cu-Mengen behandelt man außerdem mit Na_2S (0,45 bis 0,9 kg je Tonne Speise), will man die Laugen auf verkaufsfähiges Arsensalz verarbeiten. Nach dem Verfahren wird der Rückstand unter Zusatz von überschüssiger konz. H_2SO_4 im Drehtrommelofen erhitzt, die gebildeten Sulfate anschließend gelöst; durch Verdünnen der Lösung gelingt es, Sb als basisches Salz auszuscheiden, während die Trennung der anderen gelösten Metalle nach einer der S. 562 ff. genannten Methoden zu erfolgen hat.

In einem interessanten Bericht von Harris über die Verarbeitung edelmetallhaltiger Speisen des Kobaltdistriktes wird auch der Versuch eines nach Analogie des Pyritschmelzens ausgeführten „Arsenidschmelzens“ beschrieben, bei dem also As und Fe der Speisen zum Teil als Brennstoff im Schachtofen verwendet werden sollten. Durch Zusatz der erforderlichen Menge an saurem Zuschlag zur Verschlackung des Fe gelang es, den Fe-Gehalt der Speise von 25 bis 30 % auf 10 bis 14 % herabzudrücken; Kokssatz: $8\frac{1}{2}\%$.

Versuche von Rusden & Henderson zur Gewinnung der Edelmetalle aus Speise mit 8,5 % Ni, 8,1 % Cu, 56 % Fe, 3,3 % Pb, 19,5 % As, 4,1 % S, 310 g/t Pt, 100 g/t Au durch direkte Elektrolyse in schwefelsaurem Elektrolyten ergaben ein Ausbringen von 95,7 % der Pt-Metalle und 94,6 % des Au im Anodenschlamm. Es dürfte daher nicht ausgeschlossen sein, auch auf die konz. Speise das Verfahren der direkten Elektrolyse anzuwenden, wobei das Cu kathodisch abgeschieden, Ni in Lösung übergeführt wird.

B. NASSE GEWINNUNGSVERFAHREN.

Die bisher genannten Prozesse liefern, mit Ausnahme des Langer-Mond-Verfahrens, ein verhältnismäßig unreines Produkt, das wohl gehandelt wird, zumeist aber noch weiter raffiniert werden muß, weil es für viele Zwecke nicht zu gebrauchen ist und sein Absatz auf Schwierigkeiten stößt. Will man daher ein höheres Anforderungen an Reinheit genügendes Metall erzeugen, so ist man im allgemeinen auf den nassen Weg angewiesen; dieser gestattet die Gewinnung reinen Nickels aus Lösungen, die mit anderen Metallen verunreinigt sind, oder er bezweckt dessen Überführung in eine andere verkäufliche Form, z. B. Nickelvitriol, und außerdem ermöglicht er die getrennte Gewinnung von Kobalt neben Nickel.

Im Folgenden seien die hierfür in Betracht kommenden Methoden, zunächst mit Ausnahme der elektrolytischen Raffination, erörtert.

Während die direkte Verarbeitung von Nickelerzen nach nassen Methoden bis jetzt nur mit geringem wirtschaftlichem Erfolg versucht worden ist, gehen die wichtigsten und praktisch wertvollsten Arbeitsverfahren von einem auf trockenem Wege erzeugten Feinstein bzw. konzentrierter Speise aus;

dies bietet den großen Vorteil, daß ein großer Teil der Verunreinigungen, insbesondere das sehr störende Eisen und die Gangart, vorher entfernt und die Verarbeitung wesentlich einfacher gestaltet wird.

I. Die Laugung von Schwefelerzen.

Da es sich bei diesen Erzen neben der Gewinnung von Ni auch noch um die von Cu handelt, kommen als Lösungsmittel für das unvorbereitete Erz nur solche in Betracht, die man auch für die Laugung von sulfidischen Kupfererzen anwendet, also in erster Linie Ferrisalzlösungen. Man könnte daher z. B. an die Anwendung der Haufenlaugung (s. Bd. I, S. 348) denken; doch scheidet sie deshalb, wenigstens für die wichtigsten Vorkommen (Kanada und Norwegen), aus, weil dort die Außentemperatur zu niedrig ist und das Cu in ihnen als Chalkopyrit vorliegt, das in Ferrisalzlösungen kaum löslich ist.

Die sulfatisierende Röstung mit anschließender Laugung, an die in zweiter Linie gedacht werden muß, scheint deshalb keinen Eingang gefunden zu haben, weil die Spanne zwischen der Temperatur des Beginnes der Röstung und des der Dissoziation von NiSO_4 zu gering ist, um darauf ein wirtschaftlich brauchbares Verfahren aufzubauen¹). Außerdem ist das neben NiSO_4 entstehende NiO schwer löslich, und die stets vorhandenen Edelmetalle, in erster Linie das Pt, würden eine kostspielige Nachbehandlung des Rückstandes nötig machen. Wohl besteht die Möglichkeit, auf Grund der vergleichsweise niedrigen, für die Sulfatisierung des Cu erforderlichen Temperatur dieses für sich in Lösung überzuführen, doch ist die so erreichbare Trennung von Ni und Cu keinesfalls quantitativ und außerdem bleibt noch die Frage der Lösung von Ni unberührt; es könnte sich bei diesem Verfahren also nur um die Behandlung von Ni-Cu-Feinstein handeln. Dagegen ist es möglich, nach einem von Borchers ausgearbeiteten Verfahren, das sich auch auf Speise anwenden lassen soll, Ni und Cu durch Zusatz eines Sulfatisierungsmittels (Alkalibisulfat, Ferrisulfat, Einspritzen von H_2SO_4) während der Röstung schon bei niedriger Temperatur weitgehend in lösliche Form überzuführen; die Behandlung muß jedoch öfters wiederholt werden und ist daher unverhältnismäßig teuer. Es ist ferner (Verfahren von Borchers & Pedersen) der Vorschlag gemacht worden, der sich allerdings auf die Verarbeitung von Stein bezieht, den Rückstand von der Laugung des bei 600° nur unvollständig sulfatisierend gerösteten Produktes beim Steinschmelzen wieder zuzusetzen; indessen hat dieses, auch bezüglich der Weiterverarbeitung der Laugen recht interessante Verfahren ebenfalls noch keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Die chlorierende Röstung, welche ja bei der Kupfergewinnung nur zur Verarbeitung von Kiesabbränden herangezogen wird, kommt hier nicht in Betracht, da Kiesabbrände mit nennenswertem Nickelgehalt nicht vorkommen.

II. Die Laugung von Oxyderzen.

Die in der Natur vorkommenden Nickel-Magnesium-Silikate sind in Säuren verhältnismäßig schwer löslich, am besten noch in HCl. Dabei gehen außer dem Ni auch noch Co, Fe und vor allem Mg in Lösung, verunreinigen die Laugen und erhöhen den Verbrauch an Lösungsmittel unverhältnismäßig

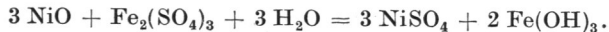
¹) Glühbeginn im Luftstrom (Korngröße unter 0,1 mm): Schwefelkies 410° , Magnetkies 450° , FeS 420° , Cu_2S 440° , Millerit 585° , Ni_3S_2 853° ; Ni-Fe-Doppelsulfid wird bei ca. 600° zum größten Teil sulfatisiert.

stark. Die an und für sich naheliegende direkte Laugung findet daher kaum statt.

Nach einem Verfahren des Madagascar Mining Syndicate, Ltd., löst sich bei Behandlung mit einer zur vollständigen Lösung alles Löslichen unzureichenden Menge an H_2SO_4 ein verhältnismäßig großer Teil des Ni, so daß man, wenn auf Lösung des Restes verzichtet wird, mit einer bedeutend geringeren Säuremenge auskommt.

In Ausnahmefällen kann Sulfatisierung durch ein SO_2 -Luft-Gemisch Anwendung finden; Röstung unter Pyritzusatz ist weniger günstig, da dieser bereits vor Erreichung des Temperaturoptimums (475°) abröstet; Anwesenheit von CO_2 ist eher günstig als schädlich, SO_3 ist unwirksam. Chlorierende Röstung unter Zusatz von NaCl und Pyrit ergab bei 400 bis 650° kein befriedigendes Resultat.

Ferrisulfatlösung soll nach einem Vorschlag von Herrenschmidt, der sich allerdings in erster Linie auf die Verarbeitung von (Co-reichem) Asbolan¹) bezieht, verwendet werden; er röstet das Erz, verwandelt dadurch FeO in unlösliches Fe_2O_3 und behandelt mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bzw. mit FeSO_4 -Lösung unter Einleiten von Luft und Wasserdampf:



Während so Mn und Fe in der Hauptsache unlöslich ausgeschieden werden, gehen (Ni + Co) und wenig Mn in Lösung.

Nach Stores kann man auch Eisenchlorid-Lösung (26,5 %) verwenden; beim Erhitzen auf 185° unter Druck und unter gleichzeitigem Rühren geht Ni nach 5 bis 8 Std. als NiCl_2 in Lösung, während Fe als Fe_2O_3 ausfällt, das unter Umständen als Anstrichfarbe dienen kann.

Nach einem anderen Vorschlag (von Hissink) laugt man mit Gaswasser bzw. freies NH_3 enthaltender $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung unter gleichzeitigem Einleiten von Luft; vorhergehende Reduktion soll günstig sein. Ausfällen des Ni als Hydroxyd durch Verjagen des NH_3 in der Hitze.

III. Die Laugung von Feinstein.

Unter den zahlreichen Vorschlägen, welche sich auf die Verarbeitung von Kupfernickel-Feinstein beziehen, haben wohl nur der der Elektrometallurgischen Gesellschaft zu Papenburg und der von Hybinette sowie vielleicht noch die von Haglund und von Mohr-Heberlein praktische Bedeutung erlangt, wenigstens soweit es sich nicht um die weiter unten angeführten Methoden zur Trennung von Nickel und Kobalt handelt.

1. Das Verfahren der elektrometallurgischen Gesellschaft in Papenburg

(J. Savelsberg) soll auch heute noch praktisch ausgeführt werden. Es besteht (s. auch S. 571) in der Behandlung eines aufgeschlämmten Gemisches von fein gemahlenem Nickelstein, Eisenoxyd und Chlorcalcium mit Chlorgas; dabei gehen (Ni + Co) und Fe in Lösung, während der zunächst als solcher abgeschiedene Schwefel unter dem Einfluß des Chlors H_2SO_4 bildet, die durch CaO (aus dem CaCl_2 oder besonders zugesetztem Kalk) als CaSO_4

¹) Mit 1,0 % Ni, 2,4 % Co, 12,5 % Mn, 21,0 % Fe, 1 % MgO , 5 % Al_2O_3 , 8 % CaO , 8 % SiO_2 .

ausgefällt wird. Lösung von (Ni + Co) erfolgt direkt und durch intermediär entstehendes FeCl_3 . Beim Behandeln von frischem Stein mit der so erhaltenen abfiltrierten Lösung unter gleichzeitigem Einblasen von Luft löst sich weiteres Ni, während Fe als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausfällt und entfernt werden kann. Näheres siehe unten S. 572.

Das ursprünglich auf Rohstein angewendete Verfahren ist nur bei Verarbeitung von Feinstein gegenüber den gebräuchlichen (trockenen) Methoden konkurrenzfähig.

2. Das Hybinette-Verfahren (s. auch S. 573).

Es beruht auf dem Umstand, daß Ni und NiO bedeutend schwerer in verdünnter H_2SO_4 löslich sind als Cu und CuO und daß met. Nickel infolge seines im Vergleich zu Kupfer unedlen Charakters dieses aus seinen Lösungen auszufällen vermag.

Der 53% Ni, 28 bis 29% Cu, 17 bis 18% S, 0,25% Fe, außerdem geringe Mengen Au, Ag und Pt enthaltende Nickel-Kupfer-Feinstein wird granuliert und durch ein Sieb mit 10 Maschen/lfd. Zoll abgesiebt, darauf ohne vorhergehende Röstung mit sauren Endlaugen von der Nickelektrolyse unter Lufteinblasen gelaugt; dabei geht das met. Ni unter Ausfällung einer aliquoten Cu-Menge in Lösung. Erleichtert wird der Vorgang durch schwaches Erhitzen mittels einer Dampfschlange aus Hartblei. Die ablaufenden entkupferten Nickellaugen geben einen Teil ihrer Wärme in einer Art Rekuperator (engl. heat interchanger) an die zur Laugung dienenden Endlaugen ab; sie gehen in die Nickelektrolyse.

Der Laugerückstand enthält noch ca. 38 bis 40% Ni, 42 bis 44% Cu, 17% S; er wandert in achtherdige Wedge-Öfen (s. Bd. I, S. 199), wo Abröstung bei 730° bis 760° (zur Zerstörung von NiSO_4) auf ca. 1% S erfolgt, darauf noch heiß über ein Sieb, wo etwa zusammengebackene Brocken ausgeschieden werden; diese gehen nach Zerkleinerung in die Röstung zurück. Das Unterkorn gelangt in Laugebehälter von ca. 80 t Fassung und wird hier mit sauren Endlaugen von der Kupferelektrolyse mit ca. 30 g/l Cu, 80 g/l H_2SO_4 behandelt. Laugentemperatur, um Lösung von Ni möglichst zu vermeiden, unter 55° . Es findet so eine Anreicherung des Kupfergehaltes der Laugen auf ca. 50 g/l, eine Abstumpfung der Säure auf ebenfalls ca. 50 g/l statt. Nach Passieren konischer Absitzbehälter geht diese Lösung in die Kupferelektrolyse, in welcher der Cu-Inhalt zum Teil (unter Verwendung von Bleianoden) ausgefällt wird.

Die an Säure wieder angereicherte teilweise entkupferte Endlauge verwendet man wieder zum Lösen des Röstgutes. Damit der Gehalt an gleichzeitig gelöstem Ni eine gewisse Grenze nicht übersteigt, zweigt man ständig einen Teil der Kupferlaugen ab, entkupfert sie elektrolytisch vollkommen, dampft teilweise ein und läßt Nickelvitriol auskristallisieren; die dabei fallenden sehr sauren Mutterlaugen gehen ebenfalls in den Laugeprozeß zurück.

Weiterverarbeitung der gelaugten Oxyde durch reduzierendes Schmelzen mit Koksabrieb, Sand und Kalkstein im elektrischen Ofen auf Anoden mit 65 bis 68% Ni, 26 bis 29% Cu, 0,4% Fe und 5% S; sie wandern in die Nickel-elektrolyse.

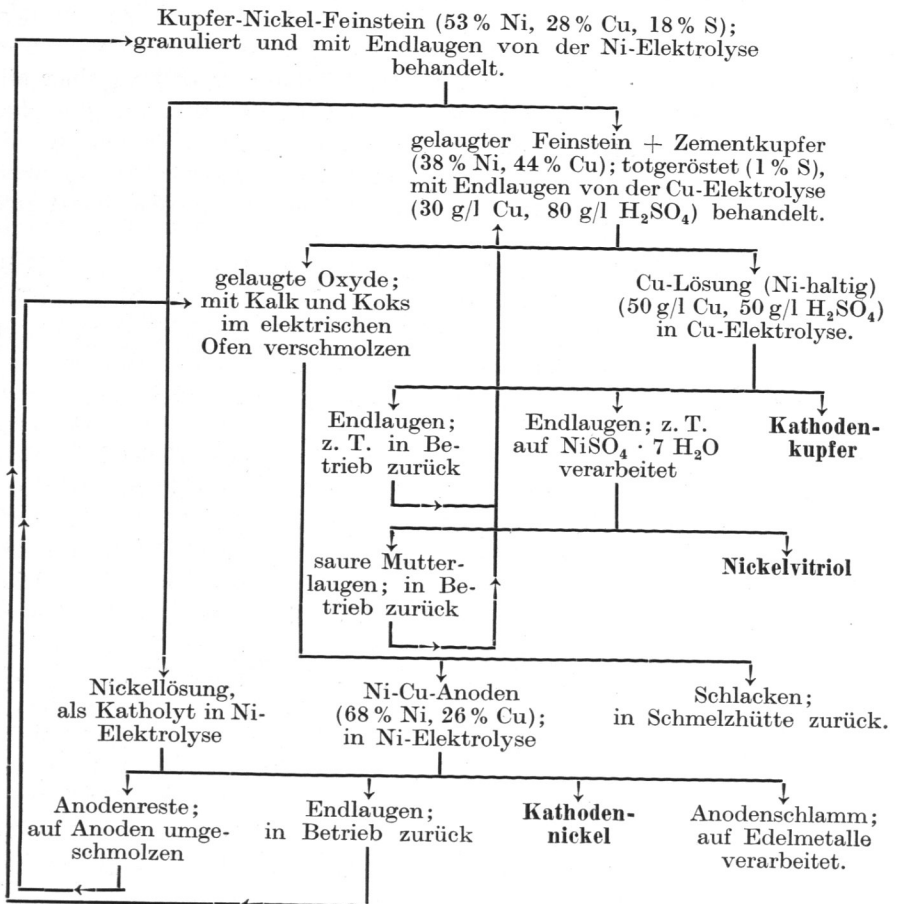
Der verwendete Elektroofen wird von Dreiphasenstrom (60 Per.) gespeist und besitzt eine Leistung von 55 t Anoden in 24 Std.

Die Nickelelektrolyse (s. S. 573) arbeitet mit Kathoden aus Fe oder Cu, die in dem vom Anodenraum durch ein Diaphragma getrennten Kathodenraum, der sog. Hybinette-Zelle, hängen. Die Arbeit mit Diaphragma ist notwendig, um ein Eintreten von Cu-haltigem Anolyt in den unter Überdruck stehenden Kathodenraum und damit eine Verunreinigung des Kathodennickels durch Cu zu vermeiden. Als Katholyt dient die Cu-freie Nickellaugung von der Behandlung des rohen Feinsteines; er wandert durch das Diaphragma in den Anodenraum, der Anolyt in die Steinlaugung zurück.

Die Anodenreste werden umgeschmolzen. Die Schlacken vom elektrischen Ofen gehen in die Schmelzhütte zurück. Die Elektrolysen­schlämme werden auf Edelmetalle verarbeitet (s. Bd. I, S. 111).

Stammbaum des Hybinette-Verfahrens.

(British-American Nickel Co., Deschenes, Que.)



Nach einer anderen Ausführungsform des Verfahrens (Kristiansand) wird der Feinstein (mit ca. 47% Ni, 32 bis 34% Cu, 20% S, 0,25 bis 0,4% Fe) nach dem Granulieren sofort teilweise abgeröstet und mit 10% -H₂SO₄ gelaugt; hierbei löst sich in der Hauptsache Cu und nur wenig Ni; die CuSO₄-Lösung wandert in die Kupferelektrolyse. Die Laugerückstände werden in einem kleinen Schachtofen zu einer Nickel-Kupfer-Legierung mit ca. 65 bis 70% Ni, 25 bis 30% Cu, 5 bis 8% S, Sp. Fe reduziert, diese zu Anoden (91 × 107 × 1¹/₄ cm) vergossen und direkt in die Hybinette-Zelle gegeben. Als Katholyt dient eine Lösung, die 45 g/l Ni und 0,002 bis 0,003 g/l Cu enthält. Im Anodenraum reichert sich der Elektrolyt auf 2 bis 3 g/l Cu an und wird in getrennt aufgestellten Behältern über Anodenreste (ca. 30 bis 40% des ursprünglichen Anodengewichtes) geleitet, wo analog der obenerwähnten Wirkung des met. Ni im rohen Feinstein dieses unter Ausfällen des Kupfers als Zementkupfer in Lösung geht, so daß die Lauge wieder als Katholyt dienen kann. Die durch Waschen vom anhaftenden Zementkupfer befreiten Rückstände der Anodenreste werden zerkleinert, geröstet und gelaugt, die gewonnene Kupferlösung auf Kupfervitriol verarbeitet; die Rückstände bestehen in der Hauptsache aus (edelmetallhaltigem) Nickeloxydul.

Das Zementkupfer schmilzt man in Anodenform und raffiniert es in einer gesonderten Anlage elektrolytisch.

3. Verfahren von geringerer Bedeutung.

Das Haglund-Verfahren (s. auch S. 573) soll eine Verbesserung des vorigen bilden, doch ist, wie auch vom folgenden, nicht bekannt, ob es irgendwo im Großbetrieb ausgeführt wird.

Der geröstete Feinstein wird hierbei nicht vollständig, sondern nur ein Teil davon zu einer Ni-Cu-Legierung reduziert, der Rest mit verdünnter H₂SO₄ bzw. Elektrolyse-Endlaugen gelaugt und die so gewonnene, in der Hauptsache Cu enthaltende Lösung durch die erzeugte Cu-Ni-Legierung zementiert (entkupfert). Oder man reduziert, was auf dasselbe hinausläuft, die gesamte Menge nur zum Teil und behandelt alles mit Säure in Gegenwart von Luft. Der unlösliche Rückstand wird totgeröstet und nach Auslaugen von Cu und Ni auf Edelmetalle verarbeitet. Die Nickellösung wandert in die Elektrolyse, wo, ebenfalls unter Verwendung eines Diaphragmas, Abscheidung des Nickels erfolgt. Als Anoden verwendet man solche aus (unlöslichem) Blei. Der saure Anolyt dient wieder zum Laugen des gerösteten Feinsteines. Liegt ein sehr S-armer Stein (10% S) vor, der viel met. Ni enthält, so kann unter Umständen auf dessen Röstung bzw. Reduktion ganz verzichtet werden.

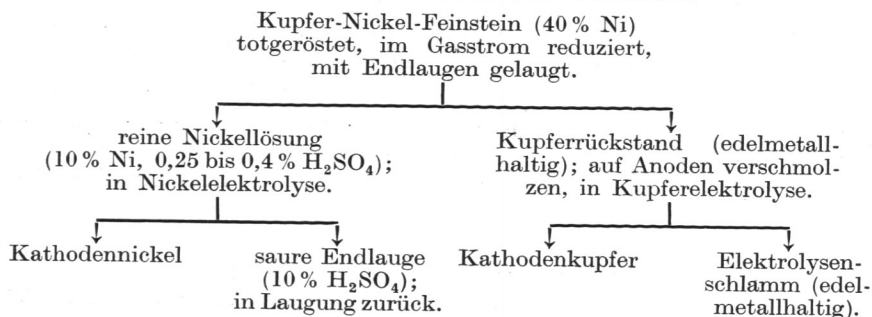
Bei dem Mohr-Heberlein-Verfahren¹⁾ (s. auch S. 573) wird auf 2% S abgerösteter Feinstein mit 40% Ni durch Wassergas vollständig reduziert. Bei Behandlung des so gewonnenen Produktes mit verdünnter H₂SO₄ bzw. sauren Elektrolyse-Endlaugen und Luft geht infolge Wechselwirkung zwischen gelöstem CuSO₄ und met. fein verteiltem Ni dieses allein bis auf 5% in Lösung,

¹⁾ Es handelt sich hier nicht um den Erfinder des Huntington-Heberlein-Prozesses, sondern um einen gleichnamigen Beamten der Mond-Nickel Co., Christian H.

während Cu zusammen mit den Edelmetallen im Rückstand bleibt. Das ungelöste Metall wird auf Anoden verschmolzen und elektrolytisch raffiniert, wobei die Edelmetalle im Schlamm gewonnen werden. Noch darin vorhandenes Ni geht in Lösung und wird anschließend elektrolytisch niedergeschlagen.

Die Cu-freie, 10% Ni, 0,25 bis 0,4% freie Säure enthaltende Nickellösung wird bei einer Temperatur von 25° elektrolysiert; sind Fe, Sb oder As vorhanden, so müssen sie vorher durch $\text{Ni}(\text{OH})_2$ oder ein Alkalikarbonat ausgefällt werden; Chlor darf nicht zugegen sein. Die sauren Endlaugen wandern in die Laugerei zurück. Um eine Ausbeuteverschlechterung an der Kathode infolge Abscheidung von Wasserstoff zu vermeiden, wird auch hier mit Diaphragma gearbeitet.

Stammbaum des Mohr-Heberlein-Verfahrens.



Erwähnt sei noch das ursprünglich auf nickelhaltigen Kupferstein angewendete Verfahren von Höpfner (s. auch S. 570), bei dem die Erzeugung des als Lösungsmittel für Nickelsulfid und Cu_2S dienenden CuCl_2 bzw. FeCl_3 (wie bei dem Verfahren von Siemens & Halske die von Ferrisulfat) im Anodenraum einer mit Diaphragma versehenen Elektrolysezelle erfolgt; es sollte auf Roherz und Rohstein anwendbar sein, konnte sich jedoch auf die Dauer gegenüber den anderen Verarbeitungsverfahren für Feinstein nicht behaupten¹⁾.

Außerdem gibt es noch eine große Reihe von Vorschlägen, die sich in erster Linie auf die direkte Verarbeitung von Nickel-Feinstein beziehen, doch ist von den meisten nicht bekannt, ob heute noch in einem Betriebe danach gearbeitet wird; es sei daher auf die am Ende dieses Kapitels angeführte Literatur verwiesen.

Als Löse- und Fällgefäße verwendet man für neutrale Lösungen am zweckmäßigsten Holz, sonst in der Regel solche mit Bleiauskleidung; auch ein Innenbelag aus säurefesten Steinen, in Säurekitt verlegt, hat sich gut bewährt.

IV. Die Reinigung der Nickellösungen und die Gewinnung des Kobalts.

Die Weiterverarbeitung der Nickellaugen bezweckt die Entfernung von Verunreinigungen bzw. die Gewinnung wertvoller Metalle, die außer dem Ni in Lösung gegangen sind; zu diesen gehören in erster Linie Cu und Co. Die

¹⁾ Eine Verbesserung des Verfahrens (von Brown e) ist unten S. 570 beschrieben.

Verfahren schließen sich zum Teil eng an die bei der analytischen Trennung gebräuchlichen an.

Die Entfernung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, also in erster Linie des Kupfers, daneben, falls sie vorhanden sind, auch des Bleies und Wismuts, erfolgt durch Fälln mittels H_2S , Na_2S oder $\text{Ca}(\text{SH})_2$ in der Kälte und aus stark saurer Lösung; dagegen gestaltet sich die restlose Ausfällung von Arsen und Antimon schwieriger und ist nicht ohne Erwärmung möglich.

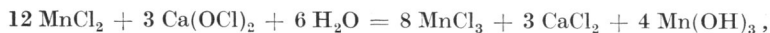
Kommen nur geringe Mengen der Metalle dieser Gruppe in Betracht, so wird man im allgemeinen vorziehen, sie zusammen mit denen der Eisengruppe nach vorausgegangener Neutralisation der Laugen auszufällen.

Der Sulfidniederschlag wird in bekannter Weise auf Kupfer, Blei usw. verarbeitet.

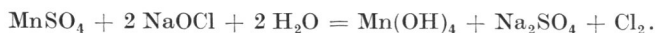
Die Ausfällung der Metalle der Eisengruppe (Al, Fe, Mn, Co) erfolgt grundsätzlich (nach Verjagen von überschüssigem H_2S durch Erhitzen auf 80 bis 90°) nach Oxydation bzw. Überführung dieser Metalle in die dreiwertige Form, soweit sie nicht, wie Al und meistens auch Fe, bereits in dieser vorliegen. In stark schwefelsauren Laugen werden NiSO_4 und CoSO_4 vom Säureüberschuß am besten durch Einengen und Auskristallisieren getrennt; die dabei fallenden Mutterlaugen gehen in den Laugebetrieb zurück.

Als Oxydationsmittel sind weitaus am wichtigsten die Hypochlorite, welche im Zusammenhang mit den Fällmitteln (soweit sie nicht selbst als solche dienen) die Abscheidung der Verunreinigungen in der Reihenfolge ihrer Oxydationsfähigkeit (Al-Fe-Mn-Co-Ni) bewirken.

Die Oxydation z. B. von MnCl_2 durch $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ erfolgt wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



die von MnSO_4 durch NaOCl nach:



Das freiwerdende Chlor kann zur Regenerierung des Fällmittels dienen, am vorteilhaftesten nach dem (patentierten) Verfahren von Neustaßfurt aus NaOH :



Als Fällmittel für Aluminium und dreiwertiges Eisen verwendet man Karbonate (Soda und besonders Kreide) oder Hydroxyde (Ni-Hydroxyd und Kalkmilch), die nach Erwärmung der Laugen und bei richtiger Dosierung eine vollkommene Abscheidung ermöglichen und nickelarme Niederschläge ergeben. Liegen schwefelsaure Laugen vor, so wird man im allgemeinen die Anwendung von Ca-Verbindungen vermeiden, weil der dabei entstehende schwerlösliche Gips sonst die Niederschläge verunreinigt, ihre Menge erhöht und auch bei Weiterverarbeitung der Laugen stören kann; man arbeitet dann am besten mit Soda oder $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Dagegen werden Chloridlaugen wohl ausschließlich mit den billigen Kalksalzen gereinigt.

Eine Überführung der Sulfate in Chloride kann durch Zusatz von NaCl oder HCl erfolgen, Abscheidung des dabei entstehenden Na_2SO_4 , falls erforderlich, durch Ausfrieren; doch bietet dieses Verfahren kaum praktische Vorteile.

Eisen ist in salzsaurer Lösung wohl stets in dreiwertiger Form vorhanden und kann daher ohne Vorbehandlung zusammen mit Aluminium durch Kreide als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausgefällt werden. Schwefelsaure Lösungen und solche, die außer Fe und Al noch andere Verunreinigungen (Mn, Co, Zn, As, Sb) enthalten, müssen vorher oxydiert werden. Dies erfordert große Sorgfalt und bedingt eine nicht unerhebliche Erhöhung der Kosten. Es geschieht bei FeSO_4 durch Einleiten von Luft und Dampf, während bei Anwesenheit anderer Verunreinigungen Eau de Labarraque (NaOCl) oder Chlorkalk, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, in Betracht kommen, daneben auch Ni_2O_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_3$ und Alkalinitrate.

Die Entfernung geringer Manganmengen kann nach Oxydation auf die angegebene Weise durch Kalkmilch erfolgen. Will man anschließend Co getrennt ausfällen (s. unten), so ist die Menge des Zusatzes vorher genau zu berechnen; etwa mit ausgefallenes Co wird nach Wiederauflösen des Schlammes durch Na_2S aus schwachsaurer Lösung gefällt.

Zur Trennung größerer Mengen von Mangan, Eisen und Zink von (Ni + Co) macht man sich auch wohl die bedeutendere Löslichkeit der Sulfide jener Metalle gegenüber NiS und CoS in verdünnten Säuren zunutze (Herrenschmidt-Verfahren):

Beim Einführen eines geringen Überschusses einer nicht zu konzentrierten Na_2S -Lösung in dünnem Strahl und unter Rühren in die schwachsaure, siedend heiße, Co in zweiwertiger Form enthaltende Lösung fallen zunächst (Co + Ni), allerdings durch etwas Mn verunreinigt, quantitativ aus; dabei ist zu beachten, daß bei längerem Stehen etwas Co als Sulfat wieder in Lösung geht. Die Trennung von wenig gleichzeitig mit ausgefallenem Mn erfolgt nach dem oben beschriebenen Verfahren, nachdem man den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag sulfatisierend geröstet und in etwas Säure gelöst hat.

Da nach diesem Verfahren Co und Ni, auf deren Gewinnung es ja ankommt, zuerst ausgefällt und dann wieder in Lösung übergeführt werden müssen, so dürfte das Verfahren recht hohe Kosten verursachen und keine allzu große Aussicht auf Verwendung in der Praxis haben.

Praktischer ist daher das Verfahren von Pring: Ausfällen von Mn, Fe, Zn, Ni und Co durch Na_2S im Überschuß, neutralisieren ohne zu filtrieren und versetzen mit HCl; es bleiben dann NiS und CoS allein ungelöst zurück und können nach Abröstung als Sulfate gelöst und nach einem der folgenden Verfahren voneinander getrennt werden.

Die Trennung von Kobalt und Nickel kann durch Ausfällen des Ni als Nickelammonsulfat erfolgen, doch ist Alkali vorher zu entfernen (Ausfällen von Ni + Co und Wiederauflösen); auch muß in möglichst konzentrierter Lösung gearbeitet werden.

Ferner ist fraktionierte Kristallisation auf Grund der geringeren Löslichkeit von CoSO_4 und CoCl_2 gegenüber den entsprechenden Nickelsalzen möglich, z. B. nach dem

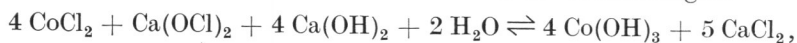
Verfahren von Barton und McGhie: Eindampfen der salzsaurer Lösung bis zur Ausscheidung von Kristallen an der Oberfläche; nach Abkühlung werden die Co-reichen Kristalle entfernt, die an Ni angereicherte Mutterlauge wiederholt zur Sättigung eingedampft, die so gewonnenen Kristalle in die Ausgangslösung

zurückgegeben. Endprodukte: eine Lösung, in der das Verhältnis Ni:Co = 12:1 (ergibt eingedampft ein handelsfähiges Produkt), und Kristalle, die auf 20,5 Tle. Co 4,5 Tle. Ni enthalten. Beim Auflösen von 100 Gew.-Tln. in 53 Gew.-Tln. HCl in der Hitze ergeben diese beim Abkühlen 24,4 Gew.-Tle. eines kristallisierten Handelsproduktes mit Co:Ni = 34:1.

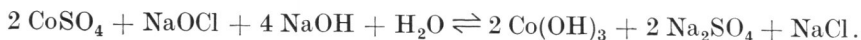
Enthält die ursprüngliche Lösung Alkalisalze, so empfiehlt sich auch für dieses Verfahren deren vorhergehende Entfernung durch Ausfällen und Wiederauflösen von Co + Ni (s. oben).

Die erwähnten Verfahren dürften indessen wenig Eingang in die Praxis gefunden haben, zumal es bei der Gewinnung des Nickels wohl meist auf weitgehendste Entfernung des Kobalts ankommt, die so nicht zu erreichen ist. Für die Trennung beider Metalle kommt daher in der Hauptsache nur die fraktionierte Fällung von Co in dreiwertiger Form nach Oxydation durch NaOCl oder Ca(OCl)₂ in Frage. Sie erfordert große Übung und muß mit genau berechneten Mengen des Fällungsmittels stattfinden, wenn dabei ein nickelarmes Kobaltoxyd entstehen soll. Fällmittel: Soda, Ätznatron oder Kalkmilch.

Die in Betracht kommenden Reaktionen sind für Chloridlaugen:



für Sulfatlaugen:



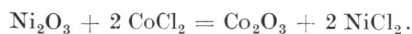
Das als Hydroxyd ausfallende Kobalt wird zur Entfernung wasserunlöslichen basischen Sulfates nach dem gründlichen Auswaschen mit einem Alkali erhitzt, nochmals ausgewaschen und geglüht; man erhält reines 70 %-Oxyd („RKO“) oder, bei stärkerem Glühen, möglichst unter Luftabschluß, „graues Oxyd“ mit etwa 75 % Co; es wird dann noch in einer Kugelmühle gemahlen, gesiebt und in Blechkanister verpackt.

Wichtig für Erzielung eines durch Fe und Mn nicht verunreinigten Co-Niederschlags ist, daß diese Metalle vorher mit genau berechneter Menge des Oxydations- und Fällmittels entfernt wurden.

Nach einem Vorschlage von Harshaw erfolgt die Oxydation von Co durch PbO₂ in der Hitze; dieses entsteht bei Elektrolyse der ein lösliches Bleisalz enthaltenden Lösung an der Anode; anstatt PbO₂ kann auch MnO₂, KMnO₄, SnO₂ oder TiO₂ dienen.

Auch Cl₂ kann in Gegenwart eines Erdalkalikarbonates verwendet werden (Verfahren von Udy und Ralston), doch muß dann die Temperatur unterhalb derjenigen liegen, bei welcher auch Ni ausfällt.

Nach dem bereits erwähnten Herrenschmidt-Verfahren beruht die Trennung von Ni und Co auf der Umsetzung von CoCl₂ mit Ni₂O₃ nach der Gleichung:



Um die erforderliche Menge an Ni₂O₃ herzustellen, wird ein Teil der Lösung, dessen Ni-Inhalt genau dem Co-Inhalt der restlichen Lösung im Verhältnis der Atomgewichte (58,7:59,0) entsprechen muß, mit Kalkmilch versetzt und die erzeugte Hydroxydsuspension mit Chlorgas behandelt. Durch Versetzen des anderen Teiles der Lösung mit dem so gewonnenen Oxydgemisch erhält man das Co als

festes Co_2O_3 , während das Ni in Lösung übergeht. Sulfatlösungen müssen vorher durch CaCl_2 in Chloride übergeführt werden.

Wenn dieses Verfahren auch schließlich zum gewünschten Ziele der Trennung von Ni und Co führt, so gilt hier ebenfalls, was bereits oben gesagt wurde; d. h. es ist zu umständlich und wird daher technisch auf zu große Schwierigkeiten stoßen.

In wesentlich anderer Reihenfolge als nach Behandlung mit Hypochloriten fallen die Metalle bei direktem Zusatz von Hydroxydlösungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle, also ohne vorhergehende Oxydation, aus (Verfahren von Schreiber): zuerst fällt Co, dann Ni und erst zuletzt Mn; durch fortgesetztes getrenntes Wiederauflösen der Niederschläge und nochmaliges Ausfällen erhält man sie schließlich in reiner Form. Auch dieses Verfahren dürfte wegen großer Umständlichkeit keinen Eingang in den Großbetrieb gefunden haben.

V. Die Ausfällung des Nickels.

Aus den von fremden Metallen soweit nötig gereinigten Nickelsalzlösungen, die das Ni als Sulfat oder Chlorid enthalten, kann das Ni durch Soda bzw. Ätznatron oder durch Kalkmilch als basisches Karbonat, $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3$, oder als Hydroxydul, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, gefällt werden. Die Fällprodukte sind gut von den Na- und Ca-Salzen zu reinigen, zu trocknen und durch Glühen in NiO überzuführen, das als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Ni-Salzen in den Handel geht oder auf trockenem Wege auf Metall verarbeitet wird.

Die Ausfällung von Ni als Metall durch elektropositivere Metalle, z. B. Fe, kommt kaum in Frage, da die Gefahr einer Verunreinigung des Produktes durch das Fällmittel vorliegt.

Für die Ausfällung des Ni aus seiner gereinigten Lösung kommt schließlich noch die Elektrolyse in Betracht, welche eingehend in einem besonderen Abschnitt behandelt ist.

Die Entscheidung, welches Fällmittel am besten anzuwenden ist, ist hauptsächlich Sache der Kalkulation, bei welcher die örtlichen Verhältnisse und der Verwendungszweck besonders zu berücksichtigen sind.

Die Nickelgewinnung durch Elektrolyse.

(Von Dr. H. Wohlwill, Hamburg.)

In erfolgreichem Wettbewerb mit den dargestellten Verfahren der Nickelgewinnung auf trockenem Wege, namentlich in deren letzten Stadien, steht heute eine Reihe von elektrochemischen Verfahren. Wenn die Bemühungen zur Heranziehung elektrochemischer Methoden, obgleich ihre Anfänge schon mehr als drei Jahrzehnte zurückliegen, erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit zu einem praktischen Erfolg geführt haben, so liegt der Grund hierfür vor allem in einigen bemerkenswerten Eigentümlichkeiten des Nickels in bezug auf sein elektrochemisches Verhalten, das, vor allem in Vergleich zu demjenigen des Kupfers, als ungünstig bezeichnet werden muß. Dieser Unterschied wird sofort verständlich, wenn man einen Blick auf die

Spannungsreihe der Elemente wirft (s. Bd. I, S. 375), in der das Nickel durch den Potentialwert $-0,45$ gegen die Wasserstoffelektrode gekennzeichnet ist gegenüber dem Wert von $+0,308$ V für Kupfer. Während also Kupfer leichter als Wasserstoff aus seinen Lösungen abzuschcheiden ist, liegen die Verhältnisse beim Nickel umgekehrt; aus Lösungen mit erheblicher H-Ionenkonzentration wird der Wasserstoff wesentlich leichter als Ni abgeschieden. Daraus ergibt sich als praktische Folgerung, daß man Nickel aus Lösungen mit erheblichem Säuregehalt nur mit schlechter Stromausbeute ausscheiden kann. Man ist also auf die Anwendung annähernd neutraler Lösungen angewiesen, deren erheblich größerer Widerstand einen entsprechend größeren Kraftverbrauch bedingt.

Erschwert wird ferner die Gewinnung reinen Nickels durch Elektrolyse durch seine Stellung zum Kupfer, das eines der hauptsächlichsten Begleitmetalle des Nickels in seinen Erzen, Zwischenprodukten und dem Rohmetall ist. In den Anoden enthaltenes Kupfer wird stets zum Teil mit dem Nickel in die Lösung übergehen. Eine Trennung des Kupfers vom Nickel durch Elektrolyse ist also nur möglich in stark saurer Lösung. Aus solchen Lösungen gelingt es, das Kupfer bis auf geringe Spuren, die auf chemischem Wege zu entfernen sind, abzuschcheiden, ohne daß Nickel mitgefällt wird. Nach Entfernung des Kupfers muß auf irgendeine Weise die Säure beseitigt oder neutralisiert werden, damit das Nickel gewonnen werden kann. Ein solches Verfahren ist nur dann lohnend, wenn erhebliche Mengen Kupfer vorhanden sind.

Durch einige weitere Eigentümlichkeiten in seinem anodischen und kathodischen Verhalten unterscheidet sich das Nickel nicht nur vom Kupfer, sondern von den meisten anderen Metallen. Nickelanoden neigen zur Passivität, eine Erscheinung, die in hervorstechendem Maße beim Eisen auftritt und, insbesondere mit Bezug auf dieses, Gegenstand vielfachen Studiums gewesen ist und die mannigfachsten Erklärungen gefunden hat. Sie äußert sich darin, daß sich das als Anode dienende Metall, das sich normalerweise in einer dem Faradayschen Gesetz entsprechenden Menge lösen müßte, in weit geringerem Maße oder auch gar nicht mehr auflöst und daß sich statt dessen Sauerstoff an ihm entwickelt. Die Anode verhält sich also wie eine solche aus edlem Metall und nimmt auch einen durchaus edlen Potentialwert an. Fest steht, daß die Erscheinung vorzugsweise auftritt, nachdem das Metall irgendeiner oxydierenden Einwirkung ausgesetzt war, also der Behandlung mit oxydierenden Reagenzien, wie HNO_3 . Unter Umständen genügt längeres Liegen an der Luft. Sie tritt je nach Beschaffenheit der Anode in verschiedenem Grade auf, an einer solchen aus gewalztem und reinem Nickel stärker als an gegossenen und unreinen Anoden, an glatten Anoden stärker als an rauhen. In praktisch störendem Maße tritt die Passivierung nur in Elektrolyten mit Anionen der Sauerstoffsäuren auf, in Lösungen von Halogensalzen oder Halogenwasserstoffsäuren erst bei viel höheren Spannungen, die in der Praxis kaum in Betracht kommen.

Die Ursache dieser Anomalie ist trotz vielfacher Untersuchungen noch nicht eindeutig aufgeklärt. Der primäre Vorgang bei allen Passivitätserscheinungen

scheint die Überschreitung der Löslichkeit des Metallsalzes in der anodischen Grenzschicht zu sein, also Bildung einer unlöslichen Deckschicht. Diese hat Steigerung der effektiven Stromdichte auf ein Vielfaches der scheinbaren zur Folge und bewirkt sekundär eine Zustandsveränderung im Metall, die sich in Unlöslichkeit der Anode äußert. Auf die Natur dieser Veränderung, über die in neuerer Zeit namentlich Wolf Johannes Müller eingehend begründete Theorien aufgestellt hat, kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Für die Praxis spielt die Erscheinung insofern eine Rolle, als die mit ihr verbundene Ausbeuteverminderung zur Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen in bezug auf Stromdichte, Konzentration und Temperatur der Lösungen zwingt.

Es ist viele Jahre nicht gelungen, stärkere Nickelniederschläge von auch nur einigen Millimetern Dicke zu erzeugen, vor allem deswegen, weil die Ni-Niederschläge, sobald sie eine gewisse Stärke erreicht haben, zum Abblättern oder Abrollen neigen. Außerdem treten bei Nichtbeachtung bestimmter Arbeitsbedingungen statt des metallisch silberweißen Niederschlags häufig schwarze und grüne Abscheidungen auf, die das Erzeugnis unbrauchbar machen. Diese letztere Störung beruht — wie heute zweifellos feststeht — auf der Bildung basischer Salze, der man durch Aufrechterhaltung eines gewissen Säuregehaltes entgegenwirken kann. Jedoch darf man eine gewisse Grenze der Säurekonzentration auch nicht überschreiten, da andernfalls die Stromausbeuten sofort erheblich fallen. Wie Riedel festgestellt hat, sinkt bei 0,07% HCl bereits die Ausbeute auf 80%. Bei Anwendung schwächer dissoziierter Säuren, wie beispielsweise Essigsäure, wird diese Grenze erst bei 1% Zusatz erreicht.

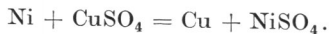
Die Ursache dieser zweiten, für die Technik weit mehr störenden Anomalie im kathodischen Verhalten des Nickels ist noch nicht einwandfrei erklärt. Man kennt aus den Untersuchungen Foersters zwar seit langem das Abhilfemittel, Erwärmung des Elektrolyten auf 50 bis 90°. Auch hat man festgestellt, daß ein erheblicher Eisengehalt des Elektrolyten die Erscheinung in verstärktem Maße auftreten läßt, hat ferner auch eine Erklärung zu finden geglaubt in einer auf dem Ni haftenden Oxydschicht. Zu einer restlosen Erklärung haben diese Beobachtungen aber nicht geführt. Fest steht nur, namentlich nach den Untersuchungen von Riedel, daß ein Zusammenhang der Erscheinung mit der Oberflächenbeschaffenheit der Kathoden besteht. An einer mechanisch oder durch chemische Anätzung gerauhten Kathode tritt auch in kalter Chloridlösung kein Abblättern auf. Auf einer solcherweise hergestellten Unterlage wächst auch ohne weitere Behandlung das Nickel in einer kalten Nickelchloridlösung als glatter festhaftender Niederschlag weiter. Unter sonst gleichen Verhältnissen wirkt Erhöhung der Stromdichte stets günstig. Für die Praxis ist natürlich die Erwärmung des Elektrolyten, die zugleich den Vorteil einer Widerstandsverminderung bedeutet, das einfachste und sicherste Mittel.

Auf Grund der geschilderten Verhältnisse ergeben sich also für die Praxis folgende Bedingungen für eine elektrolytische Nickelgewinnung: Ganz schwach angesäuerter Elektrolyt, aus

Nickelchlorid oder Sulfatlösung bestehend, Erwärmung auf 50 bis 90° C und Stromdichten von 200 bis 400 Amp./qm.

Angesichts der vielfachen Schwierigkeiten einer elektrolytischen Abscheidung des Nickels begnügte man sich in den frühen Anfängen der technischen Elektrometallurgie des Nickels vielfach mit einer anodischen Auflösung von Cu-Ni-Stein oder Cu-Ni-Legierungen unter Abscheidung des Kupfers aus saurer Lösung und anschließender Gewinnung des Ni als Sulfat oder Ammoniumdoppelsalz. Große Bedeutung für die Praxis haben die u. a. hierher gehörenden Verfahren von André (D. R. P. 6048, 1877) und Ulke wohl nie erlangt.

Ein klares Bild über den Verlauf derartiger Verfahren gewinnt man aus der von Borchers in seiner Monographie über „Nickel“ veröffentlichten Darstellung, die E. Wohlwill¹⁾ über seine Anwendung bei der Norddeutschen Affinerie gegeben hat. Als wesentliches Kennzeichen des Verfahrens ergibt sich daraus das Folgende. Wird eine Cu-reiche Nickellegierung als Anode in saurer Cu-Sulfatlösung elektrolysiert, so verarmt die Lösung an Cu um einen dem in Lösung gehenden Nickel äquivalenten Betrag. Will man also durch Elektrolyse der Cu-Ni-Anoden eine Lösung beispielsweise von 50 g/l Ni herstellen, so entzieht man der Lösung gleichzeitig 54 g/l Cu; diese müssen in Form von Vitriol entweder von vornherein oder im Laufe des Prozesses der Lösung zugesetzt werden. Der Prozeß besteht also im wesentlichen in einer Raffination nickelhaltigen Kupfers zu Elektrolytkupfer unter gleichzeitiger Umwandlung von Kupfervitriol zu Nickelvitriol gemäß dem Reaktionsschema



Daß die Anwendbarkeit eines solchen Verfahrens, das auf eine chemische Auflösung von Nickel mit Schwefelsäure auf dem Umwege über CuSO_4 hinausläuft, nur eine recht begrenzte ist, leuchtet ein. Die Erfinder, die wie z. B. André und T. Ulke schon frühzeitig derartige Verfahren sogar für die Verarbeitung von Cu-reichem Rohstein in Vorschlag brachten, glaubten, den wirtschaftlichen Bedenken begegnen zu können, indem sie es ergänzten durch ein anschließendes Verfahren der elektrolytischen Umwandlung des gewonnenen NiSO_4 in Nickel. Aber weder das Verfahren von André, der die Nickellösung mit NH_3 von Fe befreien und die ammoniakalische Lösung auf Nickel elektrolysieren wollte, noch das Verfahren von Ulke, der das gewonnene Nickelsulfat auskristallisieren, durch einen Röstprozeß in NiO überführen, dieses wieder zu Metall reduzieren und das in feinkörniger Form gewonnene Rohnickel elektrolytisch raffinieren wollte, konnte zu einem praktischen Erfolg führen.

Ein Erfolg ist vielmehr der elektrochemischen Technik auf dem Gebiet der Nickelgewinnung erst beschieden gewesen, als sie sich auf die Grenzen ihres Könnens besann. Wie die Erfahrung gelehrt hat, ist jeder Prozeß, der sich die elektrochemische Trennung komplexer Produkte zum Ziel setzt, zur Unwirtschaftlichkeit verurteilt, wenn die zu seiner Durchführung stets benötigten erheblichen Mengen von Chemikalien nicht in einem Kreisprozeß dauernd wieder gewonnen werden. Praktisch verlaufen natürlich auch Kreisprozesse nicht ohne jeden Chemikalienverbrauch. Aus diesem Grund und zugleich auf

1) Vater des Verfassers dieses Abschnittes.

Grund der rein technischen Schwierigkeiten der Herstellung haltbarer Anoden aus komplexen Zwischenprodukten, wie Stein und Speise, hat die Entwicklung dahin geführt, daß man sich mehr und mehr von der Verarbeitung armer Zwischenprodukte abgewandt und die Elektrolyse erst bei stark angereicherten Produkten mehr metallischen Charakters hat eingreifen lassen, oder gar den hüttenmännischen Prozeß bis ins letzte Stadium durchgeführt und nur die letzte Reinigung der elektrolytischen Raffination überlassen hat.

Die zu praktischer Bedeutung gelangten elektrometallurgischen Verfahren der Nickelgewinnung aus stark kupferhaltigem Rohmaterial entsprechen den aufgestellten Grundsätzen und arbeiten nach einem der drei folgenden Systeme:

1. Entweder das Rohmaterial wird mit Chlor bzw. Chlor abgebenden Reagenzien ausgelaugt, das Kupfer aus der gewonnenen Lösung elektrolytisch ausgeschieden unter Verwendung von unlöslichen Anoden oder Anoden aus kupferreichen Nickellegierungen, Gewinnung des Nickels durch nachfolgende nochmalige Elektrolyse mit unlöslicher Anode. Das zur Laugung verwandte Chlor wird anodisch regeneriert (Höpfner-Verfahren in seinen verschiedenen Modifikationen).

2. Das kupferhaltige Rohmaterial wird in Schwefelsäure gelaugt, das mitgelöste Kupfer wird durch Granalien aus dem gleichen Rohmaterial zementiert, und die so vom Kupfer befreite Lösung mit unlöslicher Anode elektrolysiert, so daß die Schwefelsäure anodisch regeneriert wird (Haglund-Verfahren).

3. Oder das kupferhaltige Rohmaterial wird benutzt zur Zementation des Anolyten von einer Nickelelektrolyse, bei der als Anode das durch den Zementationsprozeß bereits teilweise entkupferte Rohmaterial dient, während als Katholyt die vollständig entkupferte Nickelsulfatlösung dient (Hybinette-Verfahren).

1. Die mit Chlor arbeitenden Verfahren gehen in ihren Grundzügen alle auf das **Höpfnersche Verfahren** zurück, das schon oben S. 562 und im Kapitel Kupfergewinnung Erwähnung fand. Nach der ursprünglichen Idee des Erfinders bestand es in einer Behandlung Ni- und Cu-haltiger Erze und Zwischenprodukte mit CuCl_2 . Die dabei gewonnene Lösung, bestehend aus NiCl_2 und CuCl mit einem Zusatz von NaCl oder CaCl_2 , wurde der Elektrolyse unterworfen unter Trennung des Anoden- und Kathodenraumes durch ein Diaphragma. Als Anode diente Kohle, als Kathode zunächst Kupfer. An der Anode wurde unter der Einwirkung des Stroms CuCl_2 regeneriert, an der Kathode zunächst nur Cu gefällt. Die anodische Lösung konnte zur Laugung weiteren Rohmaterials verwandt werden, der Katholyt, nachdem er vom Kupfer völlig befreit war, zwecks Gewinnung des Nickels in besonderen Bädern nochmals mit Kohleanoden und Eisenkathoden elektrolysiert werden. Das bei dieser Elektrolyse anodisch entwickelte Chlor wurde gleichfalls zur Laugung verwertet. Es braucht hier nicht auf die Schwierigkeiten der Durchführung dieses Verfahrens eingegangen zu werden, Schwierigkeiten in der Beschaffung geeigneten Anoden- und Diaphragmenmaterials, vor allem aber auch begründet in der Wahl des Ausgangsmaterials. Im wesentlichen überwunden wurden diese Schwierigkeiten durch David Browne (Canadian Copper Co.), der auf den Versuchsarbeiten, die er zum Teil gemeinsam mit Höpfner durchgeführt hatte, ein Verfahren aufbaute, das sich von vornherein eine dem Leistungs-

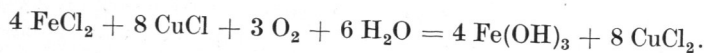
vermögen elektrochemischer Technik mehr angepaßte Aufgabe stellte. Browne verzichtete auf die direkte Behandlung von Erzen oder verhältnismäßig armen Verhüttungsprodukten auf naßmetallurgischem und elektrolytischem Wege. Er ging vielmehr aus von dem schon angereicherten Cu-Ni-Feinstein mit etwa 35 bis 40 % Cu und etwa ebensoviel Ni. Dieser bereits schwefel- und eisenarme Stein wurde nach dem Abrösten reduzierend verschmolzen auf eine Cu-Ni-Legierung mit etwa 54 % Cu und 43 % Ni. Von dieser Legierung wurde eine Hälfte zu Anoden vergossen, die andere Hälfte granuliert. Das Verfahren verläuft ungefähr wie folgt:

Die Granalien werden in Türmen mit einer Kochsalzlösung (zur Lösung von CuCl) berieselt und durch Zuführung von Chlor zur Lösung gebracht, entsprechend der Reaktion $2 \text{Cu} + 2 \text{Ni} + 3 \text{Cl}_2 = 2 \text{CuCl} + 2 \text{NiCl}_2$. Diese Lösung wird der Elektrolyse unterworfen unter Verwendung von aus demselben Ausgangsmaterial hergestellten Anoden und Kathoden aus Kupferblech. Produkt der Elektrolyse sind Kupferkathoden, die durch Umschmelzen in handelsübliche Form gebracht werden, und eine Cu-arme NiCl₂-Lösung (mit NaCl). Die den Verlauf des Prozesses charakterisierenden Daten, wie Stromdichte und Spannung, Konzentration und Temperatur des Elektrolyten, sind niemals zuverlässig veröffentlicht worden. Die das Kupferbad verlassende Lösung enthält nur noch 1 Tl. Cu auf 80 Tle. Ni. Sie wird mit Na₂S von dem Rest des Kupfers befreit, sodann von seinem Eisengehalt durch Oxydation mit Chlor und Ausfällung mit NaOH und schließlich durch Eindampfen soweit konzentriert, daß ein großer Teil des NaCl ausfällt. Es resultiert also eine reine NiCl₂-Lösung, die nunmehr noch heiß mit Anoden aus Acheson-Graphit und Nickelkathoden elektrolysiert wird. Die Anoden hängen in unten offenen Tonzylindern, aus denen das erzeugte Chlor mit guter Ausbeute abgeführt und den Lösungstürmen zugeführt wird. Auf diese Weise werden sehr gute Stromausbeuten von etwa 93,5 % erzielt. Die Badspannung beträgt ca. 3,5 bis 3,6 V. Da das elektrochemische Äquivalent in g je Amperestunde 1,09 beträgt, entspricht dies einem Kraftverbrauch von 3,4 bis 3,5 kWstd. je kg Ni. Demgegenüber erfordert die Kupfergewinnung nur einen verschwindenden Bruchteil des Gesamtkraftverbrauches, da das Äquivalent mehr als doppelt so groß ist und die Badspannung nur 0,3 bis 0,4 V beträgt. Das beschriebene Verfahren ist von der Canadian Copper Co. im großen ausgeführt worden, wenn auch nur kurze Zeit während des Jahres 1902. Das erzeugte Nickel hatte einen ausgezeichneten Reinheitsgrad von durchschnittlich 99,85 % Ni, 0,085 % Fe, 0,014 % Cu, frei von Arsen, Schwefel und Silicium.

Ein ähnliches Verfahren steht noch heute in dem Werk der **Allgemeinen Elektro-Metallurgischen Gesellschaft m. b. H.** in Papenburg (Ems) in Anwendung (s. auch oben S. 558). Nach persönlicher Angabe des Erfinders dieses Verfahrens, Herrn Dr. Josef Savelsberg, verläuft der Prozeß dort etwa wie folgt:

„Der Feinstein (mit einem Gehalt von 50 bis 60 % Ni, 20 bis 30 % Cu, 5 bis 10 % Fe, etwa 15 % S) wird in einer Kugelmühle staubfein gemahlen und in der Laugerei mit Chlorgas gelöst; die aus den Bädern abfließende Lauge wird durch Tonpumpen in großen Rührwerken dem, ebenfalls von den Bädern kommenden, an der Anode entwickelten Chlor entgegengepumpt; es löst sich dabei zunächst das Fe des Steins zu FeCl₃ und ein Teil des Cu zu CuCl₂, die Chloride reduzieren sich in Berührung mit weiteren Mengen Stein oder auch Metall, über das die Lauge hinabrieselt, zu Chlorüren, die durch das Chlor wieder zu Chloriden oxydiert, dann wieder reduziert werden. Zuletzt wird

die Lauge außerhalb des Chlorstromes durch neu zugesetzten Stein vollkommen reduziert und dabei gleichzeitig durch Luft das Fe ausgefällt nach der Gleichung:



Die Lauge darf, da die Stromausbeute für das Cu-Ion doppelt so hoch ist wie für das Cu²⁺-Ion, möglichst kein CuCl₂, sondern nur CuCl enthalten, wenn sie in die Cu-Bäder eintritt, wo Cu mit unlöslichen Anoden aus Graphit an Kathoden aus Cu-Blech abgeschieden wird. Die letzten Mengen Cu können, damit kein Nickel mitfällt, nicht elektrolytisch gefällt werden. Sie werden durch Eisen als Zementkupfer abgeschieden. Die Lauge wird dann durch Chlorkalk und CaCO₃ von Eisen und Kobalt, durch Schwefelwasserstoff von den letzten Spuren Cu und anderen Verunreinigungen befreit und gelangt dann in die Nickelbäder, wo ebenfalls mit unlöslichen Anoden das Nickel abgeschieden wird. Die Lauge fließt mit etwa 80 bis 100 g/l Ni in die obersten von je 10 in vier Reihen kaskadenförmig hintereinander aufgebauten Bädern ein und aus den letzten mit 15 bis 20 g/l Ni in die Laugerei zurück. Zwecks Erhöhung der Leitfähigkeit enthält die Lauge etwa 100 g/l CaCl₂. Das Chlor sammelt sich an der Anode, die von der Kathode durch ein Diaphragma getrennt ist, unter dichten Tonhauben und wird durch eine Bleileitung zur Laugerei geführt.

Die Cu- und Ni-Bäder sind alle hintereinander geschaltet; die Stromstärke beträgt 2000 Amp., die Spannung richtet sich nach der Belastung je Quadratmeter. Die Spannung der Cu-Bäder ist dabei geringer als die der Ni-Bäder, die Ausbeute bei Cu etwa 75%, auf Cu berechnet, bei Ni 95%. — Die Anlage erzeugt etwa 300 t Cu und 700 t Ni jährlich. Das erzeugte Elektrolytnickel ist sehr rein, 99,80% Ni + Co. Das Cu hat eine Reinheit von ca. 99%.

Eine größere Bedeutung als die auf dem Höpfner-Verfahren fußenden mit chloridhaltigen Lösungen arbeitenden Verfahren haben für die heutige Technik die mit Schwefelsäure arbeitenden Prozesse gewonnen. Die Bedingungen für die Erzielung brauchbaren Kathodennickels, wie sie insbesondere von Foerster studiert und festgelegt waren, gelten für diese Lösungen genau wie für Chloridlösungen. Günther hat denn auch frühzeitig sowohl für die Elektrolyse von kupferarmem Konzentrationsstein wie auch gemäß einem Patent von Günther und Franke für die Verarbeitung von Cu-Ni-Stein, Verfahren ausgearbeitet und beschrieben, die sich der schwefelsauren Lösungen bedienen.

Die Trennung von Cu und Ni aus H₂SO₄-Lösung bereitet aber insofern besondere Schwierigkeit als nach Entfernung des Kupfers die Ausfällung des Nickels mit unlöslichen Anoden nur unter Beobachtung gewisser Maßregeln möglich ist, die der Aufrechterhaltung eines maximalen engbegrenzten Säuregehaltes dienen.

Praktisch erprobte Vorschläge zur Lösung dieser Aufgabe liegen nur vereinzelt vor; hierher ist z. B. das Verfahren Haglunds zu rechnen (D. R. P. 331179) sowie das Verfahren von Christian Heberlein (D. R. P. 336842).

Beide bedienen sich eines Diaphragmas zur Trennung von Anode und Kathode und getrennter Umlaufsysteme für den Anolyten und Katholyten.

2. Bei dem Verfahren von Haglund (s. auch S. 561) wird dem Katholyten regelmäßig ein Teil der Lauge entzogen und als Anolyt den Anodenzellen zugeführt. Man hat es dadurch in der Hand, den Katholyten mit der für die Abscheidung des Ni wünschenswerten Intensität zirkulieren zu lassen, während gleichzeitig der Anolyt um soviel langsamer umläuft, daß er den Anodenraum mit einer für die Laugung günstigen relativ hohen Säurekonzentration verläßt.

Das gleiche erreicht Heberlein (s. S. 561) durch vollständig unabhängige Zirkulation der beiden Laugen. Er führt dem als Anodenraum dienenden Bottich und den Kathodenzellen durch Laugung von Nickelmaterial gewonnene Nickelsalzlösung mit ganz geringem Säuregehalt in getrennten Umlaufkreisen derart zu, daß der Katholyt durch die Kathodenzellen eines Bades parallel denen des folgenden Bades zufließt, diese wiederum parallel durchströmend. Gleichzeitig durchströmt ein zweiter Strom von Nickelsalzlösung die Anodenräume der Bäder hintereinander und reichert sich dabei in einem der Nickelabscheidung an der Kathode entsprechenden Maße an Säure an. Die Anreicherung wird nur soweit fortgesetzt, als es möglich ist, zu verhindern, daß durch Diffusion auch der Säuregehalt an der Kathode die zulässige Grenze übersteigt. Nach Heberleins Feststellungen liegt diese Grenze bei etwa 0,2 bis 0,3% Säure; bei 0,37% und einer Stromdichte von 110 Amp./qm sank die Stromausbeute bereits auf 88%, bei 1,5% betrug sie nur noch 45%.

Anoden: Blei mit 10% Sb; Kathoden: Eisenblech. Als Diaphragmenmaterial hat sich Asbestpappe oder mit Wasserglas imprägnierter Pappdeckel bewährt. Spannung: 3 V; Stromdichte: 100 Amp./qm. Übersteigt der Säuregehalt des Anolyten die zulässige Grenze, so geht er in den Laugeprozeß zurück.

Von einer Anwendung dieser beiden Verfahren im Großbetrieb ist nichts bekannt geworden. Ihre Durchführung setzt jedenfalls sorgfältigste chemisch-technische Überwachung voraus.

Das einzige in praktischer Anwendung stehende Verfahren dieser Art, über das einigermaßen zuverlässige Angaben in der Literatur zu finden sind, ist:

3. Das Hybinette-Verfahren in der Form, wie es von der British Am. Nickel Co. in der Raffinerie zu Deschenes, Quebec, bei Ottawa ausgeübt wurde (s. auch S. 559).

Der Feinstein wird hier nach dem früher ausführlich geschilderten Verfahren auf Anoden von der angenäherten Zusammensetzung 65 bis 68% Ni, 26 bis 29% Cu, 0,4% Fe und 5% S verarbeitet. Als Elektrolyt („Katholyt“) dient eine Nickelsulfatlösung mit etwa 50 g/l Ni, 0,5 bis 1,5 g/l H_2SO_4 . Von dem im Stein enthaltenen Eisen geht etwa die Hälfte in die Lösung über. Diese Lösung wird den Kathodenzellen („Hybinette-bags“, s. Fig. 172) zugeführt, die aus mit Leinen doppelt bespannten Holzrahmen bestehen. Zwecks Verringerung seiner Durchlässigkeit wird das Leinen in Wasserglas-

lösung getränkt und dann durch Behandlung mit verdünnter Säure gelatinöse Kieselsäure zur Ausscheidung gebracht, wodurch man es in der Hand hat, die Poren nach Bedarf zu verengern. In dem Kathodenraum wird stets ein gewisser Überdruck aufrecht erhalten, so daß die Lösung vom Kathodenraum zum Anodenraum übertritt und ein Hinüberwandern von Kupfersulfatlösung, das zur Mitabscheidung von Cu führen würde, und ein Diffundieren von Säure aus dem Anodenraum in den Kathodenraum nach Möglichkeit verhindert wird; man erreicht dies dadurch, daß man

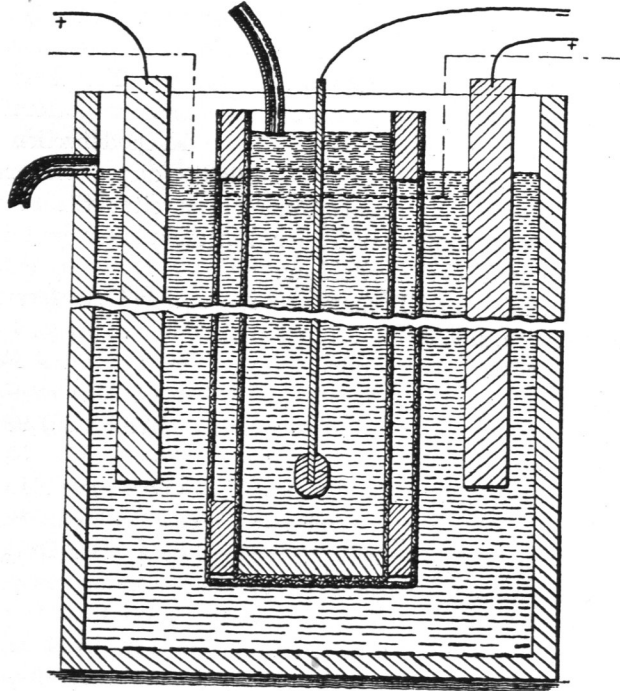


Fig. 172. Hybinette-Zelle, Schema. (Aus White, Nickel.)

das Niveau des Katholyten um $\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ cm höher als das des Anolyten hält. Aus dem Anodenraum wird der kupferhaltige Elektrolyt („Anolyt“) abgezogen. Er passiert zunächst einen Wärmeaustauscher, im Gegenstrom zum frischen Elektrolyten. Hier erwärmt er sich von etwa 50 auf 65°. Sodann durchwandert er einen mit Dampf beheizten Vorwärmer, in dem er auf eine Temperatur von 85 bis 90° gebracht wird. Mit dieser Temperatur gelangt er entweder in den Laugereibetrieb zurück oder zur Zementation, in der mittels Steingranalien das durch anodische Lösung aufgenommene Cu ausgefällt wird. Von ca. 1,5 g/l Cu fällt dabei der Cu-Gehalt auf ca. 0,001 g/l; gleichzeitig wird auch ein Teil etwa gebildeter überschüssiger Säure unter Auflösung von Ni neutralisiert. Die zementierte Lauge fließt wieder den Bädern zu, nachdem sie im Wärmeaustauscher einen Teil ihrer Temperatur abgegeben hat. Die Zementation erfolgt um so vollständiger,

je höher die Temperatur ist und je geringer die Durchflußgeschwindigkeit. Die Grenze der letzteren ist aber vorgeschrieben durch die Bedingung einer Verhinderung des Übertritts von Cu und Säure vom Anolyten zur Kathode.

Als Kathoden werden in der Regel Eisenbleche verwandt, von denen das Kathodennickel abgezogen wird. Zur Verwendung geeignet sind nur glatte Bleche. Erleichtert wird das Abziehen, wenn die Bleche vorher in Schwefelnatriumlauge getaucht werden. Die Verwendung von Al-Kathoden ist über das Versuchsstadium nicht herausgekommen. Nach je 10 Tagen kann eine zusammenhängende Nickelschicht von 13,6 kg je Kathode abgezogen werden. Die Anoden werden in grobleinene Beutel gehängt, um ein Abfallen der Rückstände in das Bad zu verhindern.

Anzahl der Anoden (61×91 cm) in einem Bade: 36, der ebenso großen Kathoden: 35. Anodenraum mit Blei ausgekleidet.

Es wird mit einer Stromdichte von 86 bis 108 Amp./qm gearbeitet. Die übrigen in der Literatur veröffentlichten Daten besagen nichts Wesentliches für den Verlauf des Prozesses. In bezug auf Kraftverbrauch wird nur berichtet, daß die Badspannung 10 mal so hoch ist wie bei der Kupfer-Elektrolyse. Auch gelingt es nicht, so hohe Stromausbeuten zu erzielen wie bei der Kupferelektrolyse; das kathodisch ausfallende Nickel neigt zu baumartigen Auswüchsen, die trotz Diaphragmas zu Kurzschlüssen Anlaß geben, die hohe Badspannung führt leicht zu Verlusten durch Erd- und Nebenschlüsse. Vor allem ist aber nur bei sorgfältigster Überwachung der Laugenzusammensetzung die H-Abscheidung in den nötigen Grenzen zu halten. Unter Beobachtung aller durch diese Verhältnisse gebotenen Vorsicht hat man in der Anlage in Deschenes zuletzt durchschnittliche Ausbeuten von 85% erzielt, während man vorher lange Zeit mit 74% Stromausbeute zufrieden gewesen war.

Das erzeugte Elektrolytnickel („Hybnickel“) wird in verdünnter H_2SO_4 gewaschen, in Öfen umgeschmolzen und zu Ingots oder Granalien mit einem Reinheitsgrad von 99 bis 99,5% vergossen. Die Hauptverunreinigung ist Eisen, das jedoch unter 0,25% gehalten wurde. Sauerstoff wird mit Aluminium entfernt. Die Barren enthalten unter 0,01% O_2 und Al, geringe Mengen S, und sind praktisch frei von C und Si.

Die Anodenreste werden umgeschmolzen, die Schlacken gehen in die Schmelzhütte zurück. Die Elektrolysenschlämme werden auf Edelmetalle verarbeitet.

Die Raffination des Rohnickels.

Für die meisten Verwendungszwecke genügt das nach den beschriebenen trockenen Verfahren erzeugte Rohnickel, d. h. es gilt als handelsübliche Qualität. So ist zur Erzeugung von Nickelstahl ein Reinheitsgrad von 99% (Ni + Co) ausreichend, und zur Herstellung von Legierungen verwendet man sogar unter Umständen ein Nickel mit nur 92 bis 93% (Ni + Co), so z. B. für Neusilber, Nickel-Eisenguß u. a. Handelt es sich aber um die Herstellung von Reinnickelwaren, d. h. soll das Metall als solches gewalzt, gezogen oder gepreßt werden („schmiedbares“ Nickel, engl. malleable n.), so ist eine möglichst

restlose Entfernung der die Dehnbarkeit oder Bruchfestigkeit herabsetzenden Verunreinigungen erforderlich; selbst Elektrolytnickel erweist sich häufig beim Walzen als spröde, wahrscheinlich infolge Aufnahme von mechanisch festgehaltenem Wasserstoff, der bei der Walztemperatur (800 bis 900°) längs der Korngrenzen in Lösung geht. Auch zur Erzeugung hochwertiger Speziallegierungen und von Anoden für die Galvanoplastik ist häufig eine weitgehende Entfernung von Verunreinigungen erforderlich.

Von diesen ist der Sauerstoff nach den neuesten Untersuchungen bedeutend weniger schädlich als der Schwefel, der schon in sehr geringer Menge (von 0,005% ab) zu Kalt- und Rotbrüchigkeit führt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Sulfide des Ni (und Cu) und deren Eutektika mit Ni, welche einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt als das reine Ni besitzen, sich an den Korngrenzen in Gestalt dünner, spröder Säume ausscheiden und so zu einer Entfestigung des Gefüges führen, zumal die in Betracht kommenden Eutektika einen unterhalb der Walztemperatur liegenden Schmelzpunkt besitzen. Sauerstoff dagegen ist als NiO vorhanden, welches sich (ähnlich wie Cu₂O) im flüssigen Nickel löst und beim Erstarren, soweit es sich um die hier in Betracht kommenden geringen Konzentrationen handelt, als fein verteiltes Eutektikum ausscheidet.

Von anderen Verunreinigungen spielen Fe und Mn, die ja meist nur in sehr geringer Menge vorliegen, eine sehr untergeordnete Rolle. Co erhöht eher die Festigkeitseigenschaften, als daß es sie herabsetzt. Auch ein geringer Cu-Gehalt ist für die mechanischen Eigenschaften unschädlich, doch kann es, ebenso wie Zn, in der Galvanoplastik unangenehm werden. C kann in geringen Mengen als Carbid, CO (erzeugt porösen Guß) oder als das Nickel spröde machendes Cyanid vorliegen; bei einem Gehalt von über 0,2% beginnt Ausscheidung von Graphit, der zwar beim Umschmelzen leicht verbrennt, beim Walzen usw. aber schädlich ist. Auch das Silicid als Träger des Si ist spröde, jedoch als Eutektikum sehr fein verteilt bzw. bei der Walztemperatur gelöst. As und Sb bilden in den in Betracht kommenden Mengen feste Lösungen und sind daher ebenfalls lange nicht so schädlich wie Schwefel.

Da die Schmelztemperatur des Nickels sehr hoch liegt, so findet beim Umschmelzen an der Luft bereits eine weitgehende Oxydation der genannten Verunreinigungen statt, die noch durch die Anwesenheit von gelöstem NiO unterstützt wird. S, As, C, Si, Pb, Zn und Fe werden daher in einer für viele Verwendungszwecke genügenden Weise allein durch Umschmelzen entfernt. Genügt der NiO-Gehalt nicht, so kann solches in irgendeiner Form zugesetzt, auch wohl Luft auf das Bad aufgeblasen werden. Zur Entfernung eines NiO-Überschusses dient Magnesium, welches heute seltener allein, vielmehr meist als Mg-Cu- oder Mg-Al-Legierung (50:50) eingeführt wird. Es besitzt den großen Vorteil, daß es zugleich den Schwefel und etwa gelöstes CO entfernt. Ein geringer, im Nickel verbleibender Rest ist unschädlich. Der Eintrag erfolgt in sehr geringer Menge (höchstens 0,125% des Bades) und zur Abhaltung von Luft und Aufnahme des Schwefels unter einer Ca-Silikat-Schlackendecke. Als Desoxydationsmittel sind auch Al und Si vorgeschlagen worden. Hierher gehört ferner das bereits bei der Herstellung

von Würfelnickel erwähnte Verfahren, dem NiO-Teig etwas (3 bis 4%) MnO_2 in Gestalt von Pyrolusit zuzusetzen; das dann in das Nickel übergehende met. Mn gestattet infolge seines reduzierenden Einflusses auf NiO im Schmelzfluß die Erzeugung eines vollkommen O_2 -freien Gusses, verhindert allerdings auch die Oxydation anderer Verunreinigungen. Früher wurde Mn auch als Entschwefelungsmittel verwendet, doch hat sich herausgestellt, daß es selbst interkristalline Sulfidsäume bildet, deren Zusammensetzung durch den Mn-Zusatz also lediglich geändert wird.

Die Entfernung von Pb durch Oxydation soll erleichtert werden, wenn man dem Bade ein anderes, leichter oxydables Element, z. B. Al, Zn oder Si, zusetzt.

Die Apparatur.

Infolge des hohen Schmelzpt. und der hohen Schmelzwärme des Nickels (73 cal./g gegenüber Cu ca. 41 cal/g) ist hohe Temperatur und eine verhältnismäßig große Brennstoffmenge erforderlich. Bei Verwendung festen Brennstoffes muß man daher mit Unterwind arbeiten; besser und bequemer ist jedoch Heizung durch Öl, Gas oder den elektrischen Strom. Schwefelhaltige Feuerungsgase sind durchaus fernzuhalten. Ferner soll die Auskleidung der Schmelzöfen wegen der leichten Angreifbarkeit von SiO_2 durch NiO nicht sauer, sondern basisch sein; wird in Tiegeln geschmolzen, so sind die sonst im Schmelzbetrieb beliebten Graphittiegel ungeeignet, da das Nickel aus ihnen Kohlenstoff aufnimmt. Man verwendet daher solche, die innen mit einer Schicht feuerfesten Tones ausgekleidet sind oder bei denen der Graphit im Innern bereits herausgebrannt ist.

Für das Gießen von Monelmetall gilt dasselbe; seine Schmelzwärme ist mit 68 cal/g fast ebenso hoch, wie die des Ni, sein Schmelzpt. allerdings wesentlich niedriger (ca. 1360° gegenüber 1452°); doch empfiehlt sich auch hier eine Ofentemperatur von 1550° . Dagegen braucht eine Kohlung weniger befürchtet zu werden.

Als Tiegelöfen, die meist verwendet werden, sei der Piat-Ofen von Baumann, Zürich, erwähnt; er ist für Koksfeuerung gebaut und besitzt eine Vorrichtung, welche das Kippen des Tiegels zusammen mit der Heizkammer (um Abkühlung während des Gießens zu vermeiden) gestattet. Auch elektrische Öfen, z. B. vom Typ des Helberger-Ofens (AEG), stehen in Gebrauch; der als Widerstand dienende Kohletiegel muß, wie erwähnt, noch einen Einsatz aus Schamotte erhalten.

In Huntington (Intern. Nickel Co.) verwendet man zum Veredeln des aus Port Colborne kommenden Rohnickels basisch ausgekleidete 7,2 t-Héroult- und 3,6 t-Moore-Elektroöfen. Gießen einer 7,2 t-Charge in 10 bis 12 Min. Der S-Gehalt geht durch den Mg-Zusatz von 0,04 auf 0,025 % herunter.

Die zum Umschmelzen des aus Erzen des Kobalt-Distriktes gewonnenen Nickels verwendeten elektrischen 50 kW-Öfen sind ebenfalls mit Magnesit ausgekleidet. Leistung: 45 kg je Std.; Stromverbrauch: 1,1 kWstd. je kg Nickel.

Außerdem kommen Siemens-Martinöfen mit Generatorgas-Heizung in Betracht.

Will man auf trockenem Wege erzeugtes Nickel oder Monelmetall von Kupfer oder Edelmetallen trennen bzw. ein Metall höchsten Reinheitsgrades, das allerdings noch Co enthält, erzeugen, so kann man den elektrolytischen Weg einschlagen.

Über die elektrolytische Raffination von Rohnickel wurden zuverlässige Daten niemals veröffentlicht. Bekannt ist nur, daß Balbach diese Raffinationsmethode seit vielen Jahren in großem Maßstabe ausführt. Aber selbst was über den hier angewendeten Elektrolyten veröffentlicht wurde, geht über Vermutungen nicht hinaus.

Zur Herstellung Co-freien, sog. chemisch reinen Nickels löst man reines Handelsnickel auf, reinigt die Lösung wie oben beschrieben und fällt elektrolytisch.

Die Handelssorten des Nickels.

Die für Deutschland festgesetzten Handelsnormen für Rohnickel und deren Verwendungsmöglichkeiten sind in beifolgendem Normenblatt DIN 1701 zusammengestellt (s. Anhang XI.)

Die auf dem Weltmarkt überhaupt gehandelten Sorten sind (s. Fig. 173a bis 173e):

1. Kathoden- oder Elektrolytnickel (engl. cathode oder electrolytic nickel, Fig. 173e). Durch Elektrolyse von gereinigten Nickellösungen oder elektrolytische Raffination von Rohnickel gewonnen. Meist nicht ganz so rein wie Mondnickel, da es außer Ni stets noch Co enthält.

Beispiel einer amerikanischen Analyse:

99,4% Ni, 0,4% Co, 0,04% Cu, Sp. C, 0,15% Fe, 0,02% S, Sp. Si. Häufig beim Glühen infolge Wasserstoffaufnahme spröde werdend. Abmessungen der Kathoden: $0,610 \times 0,915$ m (Gewicht 45 kg) bis $0,915 \times 1,067$ m, Stärke ca. 3 mm. Verwendung zur Herstellung hochhaltiger schiedbarer Legierungen.

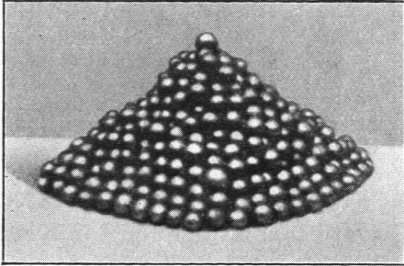
2. Mondnickel, Kugelnickel (engl. pellets, Fig. 173a) vom Langer-Mond-Prozeß. Zeigt im Querschnitt konzentrische Schalenstruktur. Gehört zu den reinsten Nickelsorten, enthält vor allem kein Co und Cu, 99,8 bis 99,9% Ni, 0,06% Fe, 0,09% C, Spuren S und Si.

3. Würfelnickel (engl. cubes, Fig. 173c); durch Reduktion von NiO bei einer unterhalb des Schmelzpt. gelegenen Temperatur gewonnen; enthält mindestens 98% (Ni + Co), bis zu 0,5% Fe, 0,3% Cu, 0,2% S, 0,2 bis 0,6% in HNO_3 Unlösliches (hauptsächlich C, daneben Si). Kantenlänge: $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ " (12,7 bis 6,35 mm).

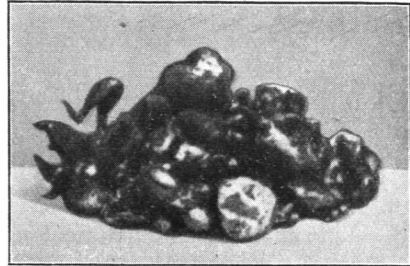
4. Rondellennickel (engl. und franz. rondelles, Fig. 173d), auf dieselbe Art wie Würfelnickel gewonnen; Zylinder von $1\frac{1}{2}$ " bis 2" (= rd. 38 bis 50 mm) Durchmesser, 1" bis $1\frac{1}{2}$ " (= rd. 25 bis 38 mm) Höhe.

Die kleinen, bei der Gewinnung fallenden und abgeseihten Abfallstücke beider Sorten gelangen manchmal unter der engl. Bezeichnung „grain“ (d. i. Kornnickel) auf den Markt.

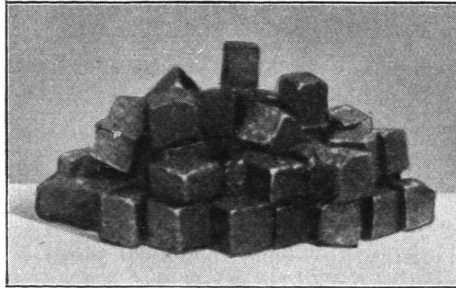
5. **Granaliennickel** (engl. shot, Fig. 173b); entweder durch Umschmelzen von Nickelschwamm von der Reduktion von NiO in festem Zustand oder durch Reduktion oberhalb des Schmelzpt. erzeugt; durch Granulieren des flüssigen Metalles (Eingießen in dünnem Strahl in Wasser) erhält man die für die Hand-



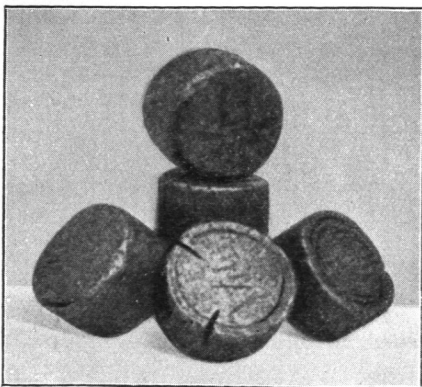
a



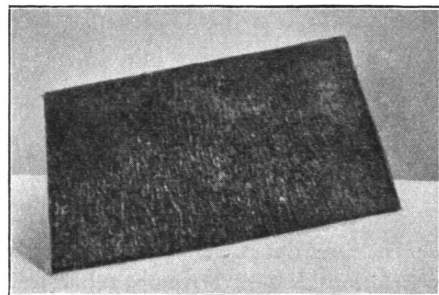
b



c



d



e

Fig. 173a—e. Handelssorten des Nickels. (Aus White, Nickel.)

a Mond-(Kugel-)Nickel; b Nickelgranalien; c Würfelnickel; d Rondellen-Nickel; e Elektrolytnickel-Kathode.

habung bequeme Granalienform, die neben der folgenden in Amerika am häufigsten gehandelt wird. Zusammensetzung verschieden; z. B. stellt eine große amerikanische Firma folgende Qualitäten her:

Bezeichnung	(Ni + Co) %	Cu %	C %	Fe %	Si %	S %	Verwendung für
Shot „X“	99,15	0,18	0,12	0,38	0,10	0,025	Nichteisenlegierungen und Nickel-Tiegelstahl
Shot „XX“	99,45	0,08	0,10	0,25	0,05	0,008	
Shot „A“	98,75	0,18	0,45	0,38	0,22	0,025	Anoden z. Galvanisieren
Shot „F“	91,75	0,20	0,30	1,85	5,75	0,025	

6. Blocknickel (engl. ingots); je nachdem ob es ebenso wie 5. direkt aus NiO hergestellt oder nachträglich noch durch Desoxydieren raffiniert und in Blockform gegossen wurde, ist es nicht schmiedbar oder schmiedbar. Zusammensetzung ebenfalls verschieden; solches der gleichen amerikanischen Firma wie oben (nicht schmiedbar) enthält z. B. 99,20% (Ni + Co), 0,30% Cu, 0,03% C, 0,45% Fe, 0,03% Si, 0,035% S; es wird zur Erzeugung von Nickel-Martin- und -Elektrostahl verwendet.

Daneben gibt es noch andere Produkte, wie z. B. zur Herstellung von Nickelsalzen gebrauchtes leichtlösliches Nickelpulver bzw. Nickelschwamm (engl. reduced nickel oxide) der Intern. Nickel Co. zu Huntington mit 97,8% (Ni + Co) (95,8% löslich), 0,25% Cu, 0,50% C. Es wird durch Reduktion von NiO unterhalb 815° hergestellt. Ferner das aus besonders sorgfältig gereinigten, durch Auflösen von Handelsnickel hergestellten Laugen gewonnene „chemisch reine“ (engl. chemical pure) Nickel.

Für sogenanntes **Nickeloxyd** (NiO) bestehen keine festen Normen. Verlangt wird möglichste Reinheit, insbesondere soll es frei sein von As, Sb und Zn und darf nur wenig Cu, Fe und SiO₂ enthalten. Der Sächsische Blaufarbenwerksverein zu Aue i. Erzgeb. bringt z. B. folgende Sorten auf den Markt:

- FNO mit min. 76% (Ni + Co);
- Graugrünes Nickeloxyd mit min. 74% (Ni + Co);
- Schwarzes Nickeloxyd mit min. 71,5% (Ni + Co);
- Grünes Nickeloxyd mit 46,4% (Ni + Co).

Ferner werden als handelsüblich genannt:

- Nickeloxyd graugrün mit 78% Ni;
- Nickeloxyd schwarz mit 76 bis 77% Ni und
- Nickeloxyd grün (Nickeloxydulhydrat) mit 55% Ni.

In Amerika wird (nach einer persönlichen Mitteilung der „Metallbörse“) Nickeloxyd in 2 Formen gehandelt:

Schwarzes Nickeloxyd mit i. D. 78,3% Ni, 3,7% Feuchtigkeit, 0,25% Fe, 0,1% Cu, 0,013% S (Verwendung zu Emailen und Entfärbungsmitteln in der Glasindustrie).

Grünes Nickeloxyd mit i. D. 77,2% Ni, 6,6% Feuchtigkeit, 0,22% Fe, 0,13% Cu, 0,6% S (Verwendung wie oben, außerdem zu Nickelsalzen).