

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 As₂O₅ 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 konkurrensfähig.

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 Nickelelektrolyse 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 Nickelelektrolyse.

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.

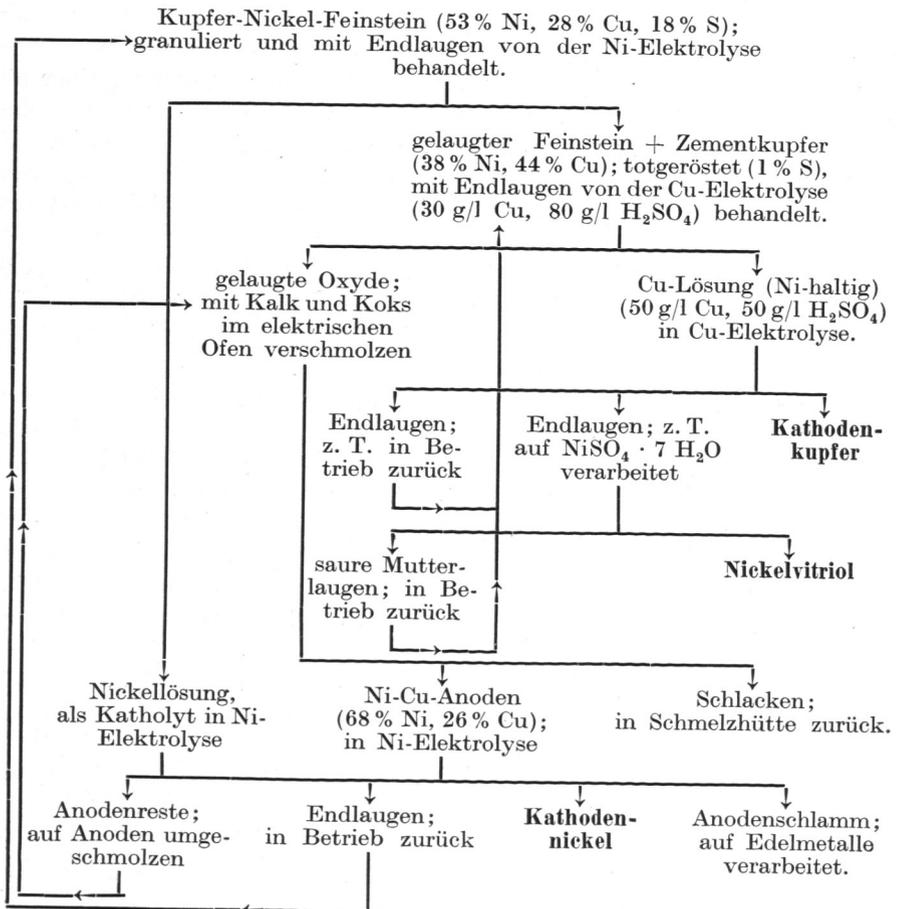
Der verwendete Elektroofen wird von Dreiphasenstrom (60 Per.) gespeist und besitzt eine Leistung von 55 t Anoden in 24 Std.

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.

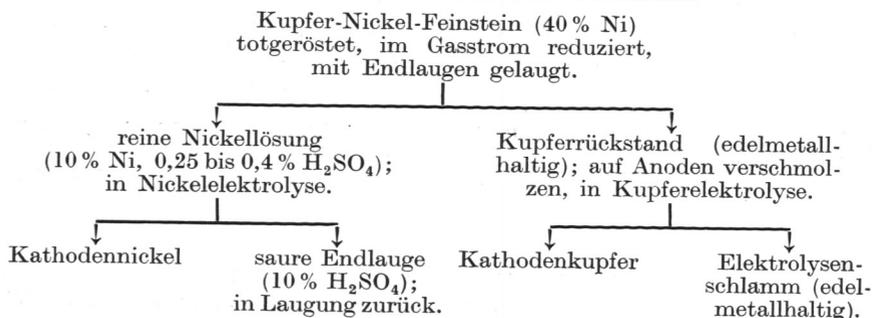
Bei dem Mohr-Heberlein-Verfahren¹⁾ (s. auch S. 573) wird auf 2% S abgerösteter Feinstein mit 40% Ni durch Wassergas vollständig reduziert. Bei Behandlung des so gewonnenen Produktes mit verdünnter H₂SO₄ bzw. sauren Elektrolyse-Endlaugen und Luft geht infolge Wechselwirkung zwischen gelöstem CuSO₄ und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

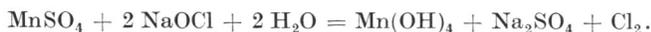
Die Ausfällung der Metalle der Eisengruppe (Al, Fe, Mn, Co) erfolgt grundsätzlich (nach Verjagen von überschüssigem H_2S durch Erhitzen auf 80 bis 90°) nach Oxydation bzw. Überführung dieser Metalle in die dreiwertige Form, soweit sie nicht, wie Al und meistens auch Fe, bereits in dieser vorliegen. In 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

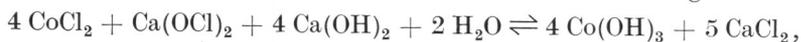
Verfahren von Barton und McGhie: Eindampfen der salzsaurer Lösung bis zur Ausscheidung von Kristallen an der Oberfläche; nach Abkühlung werden die Co-reichen Kristalle entfernt, die an Ni angereicherte Mutterlauge wiederholt zur Sättigung eingedampft, die so gewonnenen Kristalle in die Ausgangslösung

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 Erdalkal karbonates 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 abzusecheiden 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, abzusecheiden, 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-

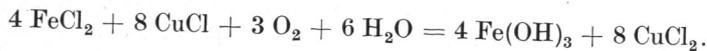
vermögen elektrochemischer Technik mehr angepaßte Aufgabe stellte. Browne verzichtete auf die direkte Behandlung von Erzen oder verhältnismäßig armen Verhüttungsprodukten auf naßmetallurgischem und elektrolytischem Wege. Er ging vielmehr aus von dem schon angereicherten Cu-Ni-Feinstein mit etwa 35 bis 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 Badspeisung 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 Badspeisung 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 Cu⁺-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

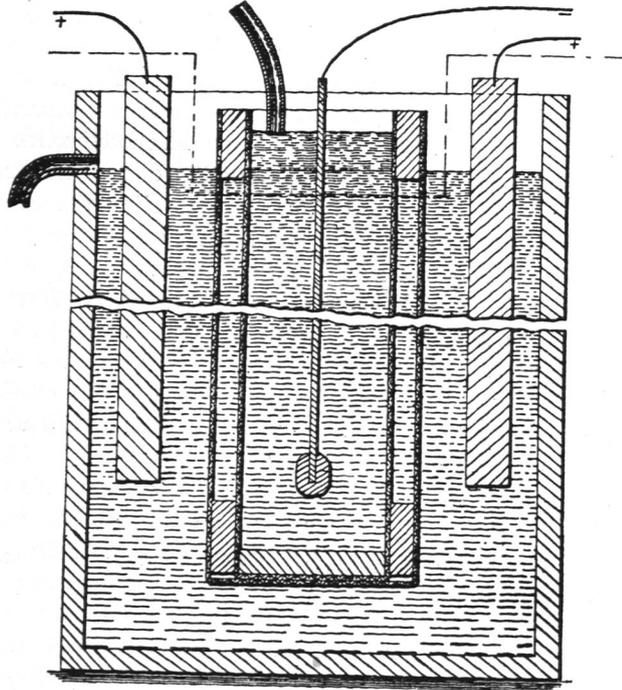


Fig. 172. Hybinette-Zelle, Schema. (Aus White, Nickel.)

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 Schmelzpt. 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 Schmelzpt. 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.

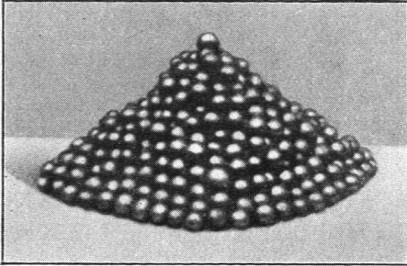
2. Mondnickel, Kugelnickel (engl. pellets, Fig. 173a) vom Langer-Mond-Prozeß. Zeigt im Querschnitt konzentrische Schalenstruktur. Gehört zu den reinsten Nickelsorten, enthält vor allem kein Co und Cu, 99,8 bis 99,9% Ni, 0,06% Fe, 0,09% C, Spuren S und Si.

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).

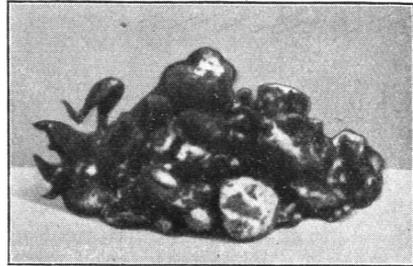
4. Rondellennickel (engl. und franz. rondelles, Fig. 173d), auf dieselbe Art wie Würfelnickel gewonnen; Zylinder von $1\frac{1}{2}$ " bis 2" (= rd. 38 bis 50 mm) Durchmesser, 1" bis $1\frac{1}{2}$ " (= rd. 25 bis 38 mm) Höhe.

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

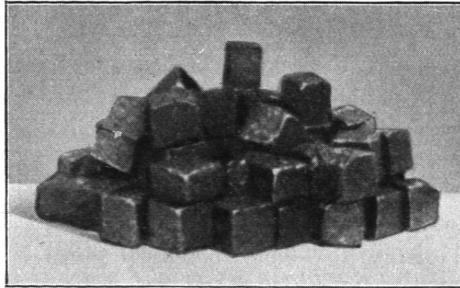
5. **Granaliennickel** (engl. shot, Fig. 173b); entweder durch Umschmelzen von Nickelschwamm von der Reduktion von NiO in festem Zustand oder durch Reduktion oberhalb des Schmelzpt. erzeugt; durch Granulieren des flüssigen Metalles (Eingießen in dünnem Strahl in Wasser) erhält man die für die Hand-



a



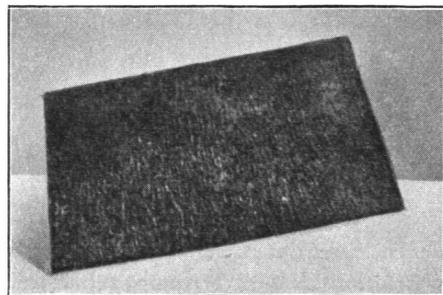
b



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.