

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.

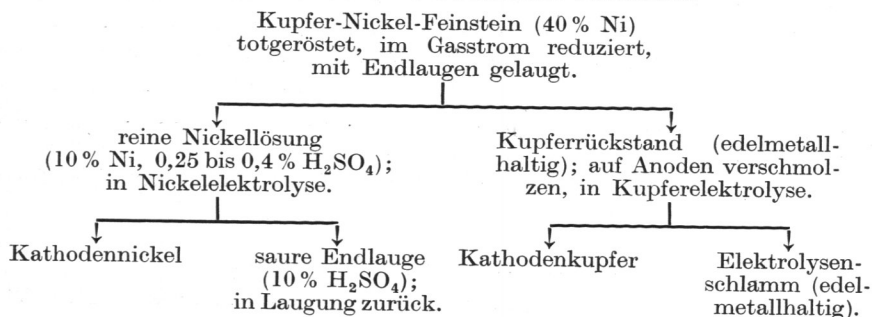
Bei dem Mohr-Heberlein-Verfahren¹⁾ (s. auch S. 573) wird auf 2% S abgerösteter Feinstein mit 40% Ni durch Wassergas vollständig reduziert. Bei Behandlung des so gewonnenen Produktes mit verdünnter H₂SO₄ bzw. sauren Elektrolyse-Endlaugen und Luft geht infolge Wechselwirkung zwischen gelöstem CuSO₄ und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

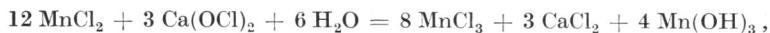
Kommen nur geringe Mengen der Metalle dieser Gruppe in Betracht, so wird man im allgemeinen vorziehen, sie zusammen mit denen der Eisengruppe nach vorausgegangener Neutralisation der Laugen auszufällen.

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

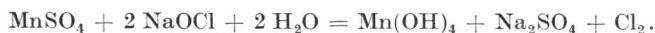
Die Ausfällung der Metalle der Eisengruppe (Al, Fe, Mn, Co) erfolgt grundsätzlich (nach Verjagen von überschüssigem H_2S durch Erhitzen auf 80 bis 90°) nach Oxydation bzw. Überführung dieser Metalle in die dreiwertige Form, soweit sie nicht, wie Al und meistens auch Fe, bereits in dieser vorliegen. In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

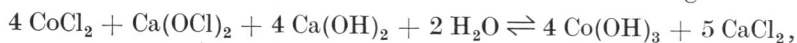
Verfahren von Barton und McGhie: Eindampfen der salzsaurer Lösung bis zur Ausscheidung von Kristallen an der Oberfläche; nach Abkühlung werden die Co-reichen Kristalle entfernt, die an Ni angereicherte Mutterlauge wiederholt zur Sättigung eingedampft, die so gewonnenen Kristalle in die Ausgangslösung

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.

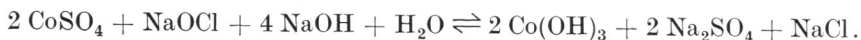
Enthält die ursprüngliche Lösung Alkalisalze, so empfiehlt sich auch für dieses Verfahren deren vorhergehende Entfernung durch Ausfällen und Wiederauflösen von Co + Ni (s. oben).

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:



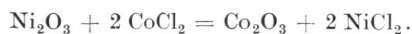
Das als Hydroxyd ausfallende Kobalt wird zur Entfernung wasserunlöslichen basischen Sulfates nach dem gründlichen Auswaschen mit einem Alkali erhitzt, nochmals ausgewaschen und geglüht; man erhält reines 70 %-Oxyd („RKO“) oder, bei stärkerem Glühen, möglichst unter Luftabschluß, „graues Oxyd“ mit etwa 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 Erdalkalikonarbonates 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