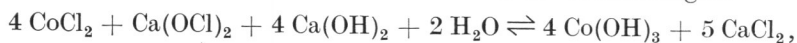


zurückgegeben. Endprodukte: eine Lösung, in der das Verhältnis Ni:Co = 12:1 (ergibt eingedampft ein handelsfähiges Produkt), und Kristalle, die auf 20,5 Tle. Co 4,5 Tle. Ni enthalten. Beim Auflösen von 100 Gew.-Tln. in 53 Gew.-Tln. HCl in der Hitze ergeben diese beim Abkühlen 24,4 Gew.-Tle. eines kristallisierten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

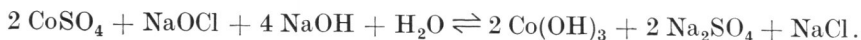
Enthält die ursprüngliche Lösung Alkalisalze, so empfiehlt sich auch für dieses Verfahren deren vorhergehende Entfernung durch Ausfällen und Wiederauflösen von Co + Ni (s. oben).

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 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.

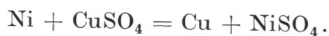
Die Ursache dieser zweiten, für die Technik weit mehr störenden Anomalie im kathodischen Verhalten des Nickels ist noch nicht einwandfrei erklärt. Man kennt aus den Untersuchungen Foersters zwar seit langem das Abhilfemittel, Erwärmung des Elektrolyten auf 50 bis 90°. Auch hat man festgestellt, daß ein 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-

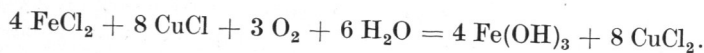
vermögen elektrochemischer Technik mehr angepaßte Aufgabe stellte. Browne verzichtete auf die direkte Behandlung von Erzen oder verhältnismäßig armen Verhüttungsprodukten auf naßmetallurgischem und elektrolytischem Wege. Er ging vielmehr aus von dem schon angereicherten Cu-Ni-Feinstein mit etwa 35 bis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

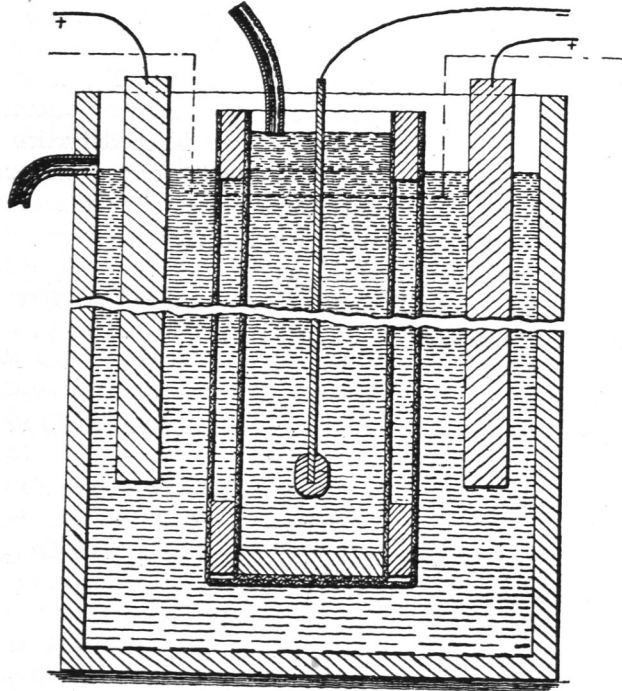


Fig. 172. Hybinette-Zelle, Schema. (Aus White, Nickel.)

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 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.

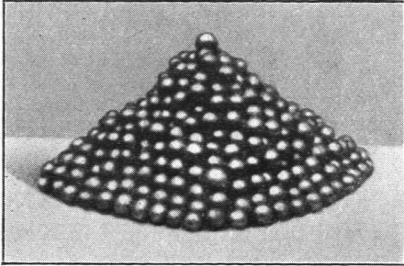
2. Mondnickel, Kugelnickel (engl. pellets, Fig. 173a) vom Langer-Mond-Prozeß. Zeigt im Querschnitt konzentrische Schalenstruktur. Gehört zu den reinsten Nickelsorten, enthält vor allem kein Co und Cu, 99,8 bis 99,9% Ni, 0,06% Fe, 0,09% C, Spuren S und Si.

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).

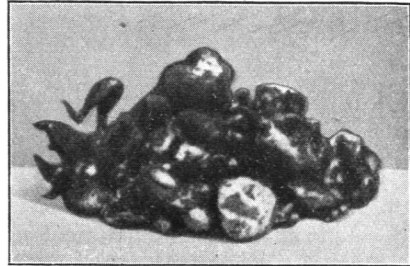
4. Rondellennickel (engl. und franz. rondelles, Fig. 173d), auf dieselbe Art wie Würfelnickel gewonnen; Zylinder von $1\frac{1}{2}$ " bis 2" (= rd. 38 bis 50 mm) Durchmesser, 1" bis $1\frac{1}{2}$ " (= rd. 25 bis 38 mm) Höhe.

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

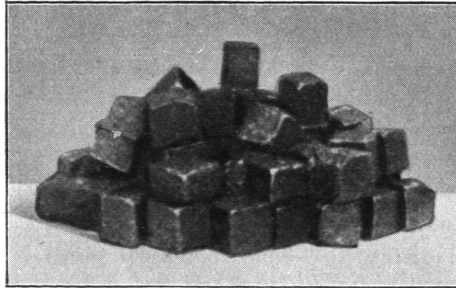
5. **Granaliennickel** (engl. shot, Fig. 173b); entweder durch Umschmelzen von Nickelschwamm von der Reduktion von NiO in festem Zustand oder durch Reduktion oberhalb des Schmelzpt. erzeugt; durch Granulieren des flüssigen Metalles (Eingießen in dünnem Strahl in Wasser) erhält man die für die Hand-



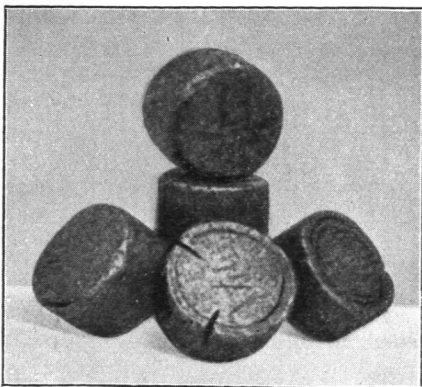
a



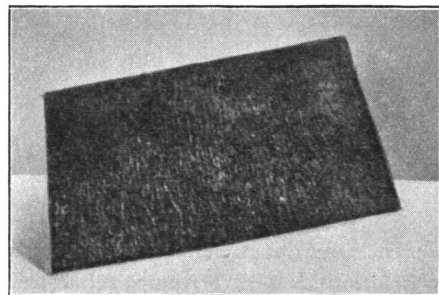
b



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.