

Stand und Aussichten der technischen Elektrolyse

von Jean Billiter.

(1. VI. 36.)

Es sind nun etwa 70 Jahre vergangen, seitdem man zum ersten Male eine elektrochemische Anlage für fabrikatorische Zwecke errichtet hat. Sie wurde schon zwei Jahre nach Erfindung der Dynamomaschine von *Elkington* in England errichtet und diente der Kupferraffination. Und es sind fast genau 50 Jahre her, dass man, fast gleichzeitig in Frankreich und in den Vereinigten Staaten, daran ging, Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse herzustellen.

Diese zwei Fabrikationen zählen heute zu den wichtigsten, und sie sind beide für die elektrochemische Gross-Industrie typisch geblieben. Die erste hat es ermöglicht, eines der wichtigsten Metalle in reinerer und gleichmässigerer Form abzuscheiden, dabei kleine, aber wertvolle Verunreinigungen des Rohmetalls fast mühelos als Nebenprodukte zu gewinnen, die früher verloren gingen, die zweite Fabrikation hat der Technik einen, seitdem unentbehrlich gewordenen Werkstoff, den Haupt-Repräsentanten der Leichtmetalle erst zugeführt, indem sie seine Herstellung genügend verbilligte.

Diese zwei Merkmale: reineres Produkt zu liefern und wirtschaftlicher zu arbeiten sind für viele elektrochemische Methoden charakteristisch geblieben. Ihre Leistungen beschränken sich aber nicht nur darauf, sie haben der Technik auch neue Produkte und neue Metalle zugeführt, haben z. B. Calcium, Magnesium, Beryllium, Rhenium erst zugänglich gemacht.

Die zwei zuerst genannten Metalle Kupfer und Aluminium zählen (nebst Silber) zu den besten elektrischen Leitern, sie werden vorzüglich zum Bau von elektrischen Generatoren, zur Herstellung elektrischer Leitungen etc. herangezogen. Indem man sie auf elektrischem Wege abschied, führte man die elektrische Energie dazu, selbst die Baustoffe herzustellen, welche zu ihrer Erzeugung und Fortleitung dienen.

Heute ist uns diese Herstellungsweise vertraut, ja fast selbstverständlich, früher war es anders: das Elektrolytkupfer war anfangs gar nicht beliebt, es führte sich schwer ein, erzielte sogar geringeren Preis. Erst nach und nach trat es zutage, dass es besser war, und da setzte es sich allgemein durch. Heute kann man sagen, dass das gesamte Kupfer, welches für elektrische und für elektrische Leitungszwecke verwendet wird, mindestens einmal durch eine elektrolytische

Anlage gegangen ist. Mit der Ausdehnung, welche die elektrischen Industrien angenommen haben, sind aber die jährlich verarbeiteten Kupfermengen ungeheure geworden.

Der Welt-Kupfer-Verbrauch betrug im Jahre:

1900 erst 485 352 Tonnen;

1915 1 061 000 Tonnen;

1927 1 758 058 Tonnen; er erreichte sein Maximum im Rekordjahr

1929 mit 2 076 844 t, sank dann jäh infolge der Krise, belief sich

1932 auf 1 082 018 t, um dann langsamer

1934 auf 1 486 012 t,

1935 auf 1 876 000 t (geschätzt) wieder anzusteigen.

Etwa die Hälfte der Gesamt-Kupfer-Produktion der U. S. A. wird in der elektrischen Industrie verbraucht, etwa 12% in der Automobilindustrie, 6% für Giessereizwecke.

Die Methodik der elektrolytischen Kupferraffination, welche 1900 schon gut durchgebildet war, hat in den letzten zwei Jahrzehnten keine besonders durchgreifenden, aber doch vielerlei kleine Veränderungen erfahren. Nach wie vor werden das Multiplen-System mit monopolaren und das Serien-System mit bipolar geschalteten Elektroden nebeneinander verwendet. Letzteres zwar nur in zwei Anlagen, aber zwei der allergrössten der Welt, die allein fast ein Drittel des Kupferbedarfes decken könnten.

Der Raumbedarf von Serienzellen beträgt nur rund 60% der Fläche (nämlich rund 7,2 m² für 1 ton Elektrolyt-Kupfer täglich), die von Multiplenbädern bedeckt wird (ca. 12 m²), es fallen die schweren Kupferschienen für den Stromtransport fort, zugleich die Kontaktfehler und die Leitungswiderstände, welche Spannung verzehren. Trotz geringerer Stromausbeute (ca. 75% gegen 90–95% beim Multiplensystem) ist der Energieverbrauch beim Seriensystem wesentlich geringer, er beträgt (gleichstromseitig gerechnet) etwa 175 kWh pro 1 t Cu, während man beim Multiplensystem mit allermindestens 200, gewöhnlich aber mit 225—275 kWh rechnen muss und bei Anwendung höherer Stromdichte (z. B. in Great Falls) sogar mit 360.

Berechnungen, die verschiedenseitig angestellt wurden, ergeben ziemlich übereinstimmend, dass das Serien-System etwas billiger arbeitet. Die Ersparnis dürfte, wenn man für und gegen abschätzt, etwa der Grössenordnung nach 3 sfcs pro Tonne Kathodenkupfer betragen. Trotzdem ist es verständlich, dass seine Anwendung beschränkt, und zwar auf ganz grosse Werke beschränkt geblieben ist; denn es ist weniger anpassungsfähig, es erfordert besonders gut und vor allem gleichmässig gut vorgereinigtes Anodenkupfer und — was oft in die Wagschale fällt —: die Edelmetallverluste sind grösser als beim Multiplensystem (für Silber etwa 2,5% gegen 0,9%, für Gold 1,7% gegen 0,35%). Bei der Verarbeitung edelmetallarmen Anodenkupfers

in ganz grossem Masstabe scheint es aber das rationellere Verfahren geblieben zu sein.

Die Serien-Anlage in Laurel Hill verwendet Anodenkupfer, das nur 0,084% Ag und 0,002% Au einschliesst und gewinnt damit ein Kathodenkupfer mit 0,00206% Ag und 0,000034% Au. Bei so geringem Edelmetall-Gehalt spielen die Verluste (rund 20 g Ag/t, rund 0,34 g Au/t gegen ca. 10 g Ag/t und 0,1 g Au/t beim Multiplensverfahren) nur eine untergeordnete Rolle.

Beim Multiplensystem wird Einzelschaltung nicht mehr angewendet; doch stehen Doppelbäder in Kaskadenstellung (z. B. in Great Falls) noch in Gebrauch, wenn auch die *Walker*-Schaltung heute die allgemeiner gebräuchliche geworden ist, bzw. ihre Abänderungen, die sie durch *Whitehead* (das *Whitehead-One-Contact-System*) und durch die *American Smelting and Refining Co.* (den *Baltimore-Kontakt*) erfahren hat. Bei der *Walker*-Schaltung vereinigt man eine grössere Anzahl von Bädern zu einem Block, in welchem die Bäder durch gemeinsame Trennungswände abgeteilt sind. Auf diesen ordnet man kurze Dreikantschienen an, welche den Strom von den Kathoden des einen Bades zu den Anoden des angrenzenden Bades leiten und die entsprechend schwach dimensioniert werden können. Der *Whitehead*- und der *Baltimore-Kontakt* machen selbst diese Dreikantschienen dadurch überflüssig, dass sie die Kathodensaugen direkt auf verlängerten Anodenflügeln aufrufen lassen.

Diese Kontaktsysteme verbilligen die Anlagen, lassen an Raum sparen, führen Spannungsgewinne herbei, aber sie erschweren das Arbeiten an den Bädern.

Um eine gleichmässiger Temperaturverteilung in den Bädern herzustellen, sind mehrere Werke dazu übergegangen, auf die Kaskadenaufstellung der Bäder ganz zu verzichten und den Elektrolyten nach Durchlaufen eines einzigen Bades wieder zum Vorwärm-Reservoir und der Pumpe zurückzuführen. Es ist dann ein grösseres Flüssigkeitsquantum in Bewegung zu halten, aber es ist leicht zu erreichen, dass die abfliessende Lösung eine nur um höchstens 2 Grad tiefere Temperatur aufweist, als die zufließende, während bei zwei Bädern in Kaskade schon Temperatur-Unterschiede bis zu 4 Grad auftreten. Temperaturabnahme hat aber leicht die Abscheidung von Antimonoxyd in Form wohlbekannter komplexer Antimon-Arsen-Verbindungen zur Folge, die treibende Schlämme bilden, durch welche Antimon in das Kathodenkupfer gelangen kann. Die Aufrechterhaltung konstanterer Temperatur wirkt sich also in einer Verringerung des Antimongehaltes im Elektrolytkupfer aus.

Freilich kann man dasselbe Ziel auch auf andere Art erreichen. So kühlt die *Nichols Copper Co.* die aus ihren grossen Serienbädern kommende Lösung, um eine teilweise Abscheidung von Antimon-

Arsenverbindung herbeizuführen, und filtriert dann die Lösung, ehe sie sie in das Vorwärmreservoir zurückleitet.

Die Zellengefässe, welche früher durchwegs aus Holz mit Bleibelag gebaut wurden, werden jetzt vielfach aus Eisenbeton hergestellt, den man gleichfalls mit Bleiblech auskleidet. Das Bleiblech hat meist 3,5 mm Stärke und ist durch 4—6% Antimon gehärtet, es liegt in Betongefässen besser an, als an Holzwänden, die doch stets etwas „arbeiten“. Beim Auftreten undichter Stellen wird der Beton (dem vorzugsweise viel Quarzsand beigemischt wird¹⁾) weniger schnell angegriffen, als Holz, das sich bald mit schwefelsaurer Lösung vollsaugt und dann nach und nach verkohlt.

Der Elektrolyt wird jetzt vorzugsweise durch Zentrifugalpumpen aus Hartblei in Zirkulation gehalten, welche die Emulseure oder Mammutpumpen immer mehr verdrängen. Man liess ihn früher an einer Seite des Bades unten einfliessen und zog ihn an der gegenüberliegenden Seite oben ab. Jetzt zieht man es vor, ihn auf einer Seite oben einfliessen zu lassen und ihn auf der andern, nahe dem Boden der Zelle, durch ein Siphonrohr abzuleiten. Die Absetzung des Anodenschlammes wird erleichtert, wenn der Elektrolyt von oben nach unten durch das Bad fliesst.

Seitdem *Betts*, wohl als erster, Kolloidzusätze bei der Bleiabscheidung verwendet hat, hat es sich nach und nach auch bei der Kupferelektrolyse eingebürgert, Leim, Gelatine, Sulfitablaugen („goulac“) dem Elektrolyten zuzusetzen, deren Gehalt auf ca. 0,002—0,003 g/L gehalten wird. Das Kupfer fällt dann in glatterer Form aus, aber die Spannung wird um 3—4% erhöht, und es gelangt etwas Kolloid in den Kathodenniederschlag, der etwas kohlenstoffhaltig wird (s. w. u.). Man muss deshalb ständig etwas Kolloid nachsetzen (nach *Kejn* z. B. 5—6 g Gelatine und 10—12 g Goulac pro 1000 kg Kathodenkupfer).

Mit der Vervollkommnung der Technik und der Betriebsführung konnte dem Bestreben nach Vergrösserung der Zelleneinheiten weiter Rechnung getragen werden. Man stösst dabei auf eine praktische Grenze, wenn eine weitere Vergrösserung nach dem Zeitstande der Technik neue Erschwerungen zu verursachen beginnt. Die grössten Bäder, welche gegenwärtig (in Montreal East) in Dienst stehen, haben eine Stromkapazität von 15,000 Amp.; doch ist man im allgemeinen der Ansicht, dass eine Vergrösserung über rund 10,000 Amp. hinaus keine Vorteile bietet, weil die Manipulation erschwert wird, wenn die Zahl der zu einem Bädersatz vereinigten Elektroden zu gross wird (in Montreal East 42 bzw. 43, in den

¹⁾ In El Paso wurde z. B. ein Gemisch von 2 Gew. Teilen gebrochenem Quarzit und 1,5 Quarzsand mit 1 Zement verwendet.

andern grossen Raffinerien 28 bis 38). Die Elektroden werden auch verzogen und lassen sich dann nicht parallel anordnen, wenn ihre Grösse ein gewisses Mass überschreitet (etwa 0,9—1 m Länge, 0,7—0,95 m Breite).

Selbst die grössten Zellen haben also nur eine Kapazität von etwa 4 kW, die Bipolarbäder (Seriensystem) von rund 7 kW.

Die Netzspannung lässt sich weniger leicht erhöhen, wie dies bei anderen Elektrolysen der Fall ist: einesteils ist die Zersetzungsspannung des Kupfersulfats relativ nieder, und das befördert die Bildung leitender metallischer Brücken durch vagabundierende Ströme aus verstreuten Elektrolytanteilen, andernteils ist die Spannung, die an jeder einzelnen Zelle zur Wirkung gelangt, sehr nieder (0,18—0,4 Volt). Nur beim Seriensystem, in welchem rund 12 mal soviel Anoden bipolar in einem Bad vereint werden (in Laurel Hill 510 Bipolarplatten), erreicht sie 15—18 Volt.

Früher wagte man es nicht, Netzspannungen von mehr als 100 Volt bei der Kupferraffination anzuwenden. Sorgfältigere Isolation ermöglicht es heute, unbedenklich auf 150 Volt zu gehen (in Great Falls sogar auf 240 Volt), dazu hat man 300—850! Bäder in Serie zu schalten. Beim Seriensystem schaltet man 20 Bäder bei 320 Volt in Serie. Netzspannungen von 500 Volt, wie sie bei andern Elektrolysen (Zink, Aluminium, Alkalichlorid) angewendet werden, können bei der Kupferelektrolyse noch nicht herangezogen werden, das erhöht die Leitungsverluste sowie die Kosten der Generatoren und erniedrigt den Wirkungsgrad der Gleichrichter.

Der erzielbare Reinheitsgrad des Kathodenproduktes ist eine Funktion des Grades der Vorreinigung des Ausgangsmaterials und der Sorgfalt, welche man bei der Betriebsführung walten lässt. Gutes Produkt enthält nicht mehr als 5—10 g Arsen, 15—20 g Antimon, ca. 10 g Blei pro Tonne, daneben aber meist 350 g Sauerstoff. Die ersten zwei Verunreinigungen erniedrigen die Leitfähigkeit, die zwei letzteren (und Wismut) schädigen die mechanischen Eigenschaften erheblich. Die Angaben der Literatur über den Reinheitsgrad weichen weit voneinander ab (98—99,98%) und wären nachzuprüfen.

Dem steigenden Bedürfnis der Metallindustrie nach reineren Metallen Rechnung tragend, wird Elektrolytkupfer nachträglich desoxydiert. Man versuchte es zuerst mit Calcium. Die *U. S. Metal Refining Co.* bringt neuerdings ein sauerstoffreies Kupfer auf den Markt (OFHC, oxygen-free, high conductivity copper), das, wie es heisst, durch Umschmelzen in sauerstoffreicher Atmosphäre unter besonderen Kautelen entgast, also nicht nur von Kupferoxyd, sondern auch vom Kohlendioxyd und Kohlenoxyd befreit ist, welches Elektrolytkupfer, vermutlich infolge Kolloidzusatz, s. o., immer ein-

schliesst. Als typische Analyse solchen Kupfers führen *Webster, Christie* und *Pratt*¹⁾ die folgende an:

Sb	0,0028%
As	0,0008
Bi	Spur
Cr	0
Fe	0,0015
Pb	0,0004
Ni	0,0016
O	0,000
P	0,0000
Se	0,002
Si	0,0015
Ag	0,002
S	0,0025
Te	0,0011
Cu	99,98
	<hr/>
	99,9962%

Die *Metals Refining Co.* gibt selbst keinen so hohen Reinheitsgrad an, sie belegt jedoch die mechanische Verbesserung durch folgende Tabelle. Die Proben sind an hart und weich gezogenen Drähten von 0,081'' (ca. 0,2 mm) Durchmesser angestellt worden. Die Proben in den zwei Rubriken H waren 30 Minuten lang bei 450° C in Wasserstoff erhitzt worden. Die Unterschiede sind da am allergrössten.

	Leitfähigkeit in %		Draht bricht nach Anzahl von Biegungen			Draht bricht nach Anzahl Torsionen			Bruch nach Anzahl scharfer Biegungen unter 5,25 kg Spannung	
	hart	weich	hart	weich	H	hart	weich	H	0,625 mm	0,5 mm ø
Mittel aus 3 Elektro-Cu-Sorten	98,77	101,14	6,9	13,0	0	72	89	0	28,6	26,1
OFHC-Cu	98,07	100,63	10,4	18,4	10,4	130	163	147	30,4	28,7

Selbst nach 70 Jahren erfolgreichen Bestandes hat die Entwicklung der elektrolytischen Kupfer-Raffination also durchaus noch kein Ende gefunden; die Arbeiten ruhen nicht, sie auf höhere Stufe zu bringen. Dasselbe gilt a fortiori für andere elektrochemische Verfahren, die jüngeren Datums sind; denn man ist und bleibt nicht nur bestrebt, das Bestehende zu verbessern, sondern sucht mit Erfolg neue Anwendungen elektrochemischer Methoden zu finden.

So begnügte man sich bis vor ca. 20 Jahren damit, die Anwendung elektrochemischer Methoden in der Metallurgie des Kupfers auf die letzte Stufe der Isolierung des Metalls zu beschränken; nun versteht man es aber bereits, das Metall in hohem Reinheitsgrade

¹⁾ Amer. Inst. of Mining and Metallurgical Eng., Contribution No. 30, Class E (1933).

direkt aus Erzen herzustellen. Diese Bestrebungen sind zwar schon 50 Jahre alt, aber nach den ersten Misserfolgen wandte man sich von diesem Problem ab. Von zwei kleinen Probeanlagen *Laszczyński's* und einer 1 t-Anlage in Kanada¹⁾ abgesehen, die durch einige Jahre in Betrieb standen, blieb es brach liegen.

Erst 1913 wurde es in ganz grossem Maßstabe und diesmal mit durchschlagendem Erfolg wieder aufgenommen. Dies geschah zuerst in Chuquicamata (Chile), weitab von allen Kulturstätten in einer wüsten Gegend auf 2700 m Höhe über dem Seespiegel, in der sich aber ein Erz in Tagbau vorfindet, welches, ohne weitere Vorbehandlung als die mechanische Vorzerkleinerung, mit Schwefelsäure ausgelaugt werden kann. Es ist arm, nitrat- und chloridhaltig, sein Kupfergehalt hält sich zwischen 1,5 und 2%, aber es schliesst nur ganz wenig schädliche Verunreinigungen ein, 90% des Kupfers lassen sich beim Laugen ausbringen.

1915 kam die Anlage mit 150 t Tagesproduktion in Betrieb, 1923 wurde sie verdoppelt, dann auf 400 t vergrößert, als sie in den Besitz der *Anaconda Copper Co.* überging. Sie liefert besonders reines (99,96%) arsen- und antimonarmes Kupfer (1 g As, 2 g Sb/ton).

Schon im Jahre 1917 kam eine zweite derartige Anlage in den Vereinigten Staaten (u. zw. in Ajo, Ariz.) in Betrieb, die täglich etwa 4500 t Erz mit rund 1,5% Kupfergehalt verarbeitete. Etwa 82% lassen sich davon ausbringen, 78% des gelösten Kupfers werden kathodisch mit einem Reinheitsgrad von 99,15—99,85% gefällt, die restlichen 22% werden in Form von Zementkupfer abgeschieden.

1927 wurde eine dritte Anlage in Inspiration (Arizona) in Betrieb gesetzt, die rund 80 t 99,66-proz. Kupfer im Tage erzeugt, 1928 eine weitere Anlage in Potrerillos (Chile) mit rund 110 t Tagesproduktion.

Neben diesen amerikanischen Anlagen erstand im belgischen Kongo-Gebiet eine analoge Fabrikationsstätte, mit 30,000 t Kupfer Jahresproduktion, so dass zur Zeit über 200,000 t Kupfer jährlich auf elektrolytischem Wege direkt aus dem Erz erzeugt werden können.

Alle diese Anlagen gehen von armen Kupfererzen aus; Bemühungen, ähnliche Prozesse auch auf die Kupfergewinnung aus reichen Erzen anzuwenden, sind im Gange. Der Zukunft wird es vorbehalten bleiben, zu entscheiden, ob sie auch dort den Vorzug verdienen.

Das Rohmaterial — die von der Laugerei kommende Lösung — ist durchaus nicht so gleichmässig zusammengesetzt, als dies bei der Kupferraffination der Fall ist, wo die Art der Verunreinigung der Anoden in den verschiedenen Anlagen doch nur wenig vonein-

¹⁾ *International Copper Co.*, Dorchester.

ander abweicht. Deshalb kann der eingeschlagene Arbeitsgang nicht so leicht in Parallele gezogen werden wie bei der Raffination. Schon der Energieverbrauch für die Abscheidung einer Tonne Kupfer (Anwendung gleicher Stromdichte vorausgesetzt) wechselt erheblich. Er wird dann besonders gross, wenn die Lauge verhältnismässig viel Eisensalz einschliesst, welches die Stromausbeuten stark verringert. Die nachfolgende Übersicht lässt diese Unterschiede hervortreten:

Anlage in	Spannung pro Zelle in Volt	Stromausbeute in %	Angewandte Stromdichte pro m ²	Energieverbrauch in kWh pro t Kathodenkupfer
Chuquicamata . .	2,2—2,4	89	107—130	2200
Ajo	1,9	63		2700
Inspiration . . .	2,37	64—65	125	3400
Potrerrillos . . .	(1,9) ber.	91	140	1900
Panda (Katanga).	2	83,3	ca. 100	ca. 2000

Bei Abwesenheit von Nitraten dient Hartblei als Anodenmaterial, und zwar in Ajo Platten von rund $1,3 \times 1$ m bei 6,5 mm Dicke und 3,5% Antimongehalt, in Inspiration neuerdings 13 mm starke Platten von $0,96 \times 1$ m aus Hartblei mit 8% Antimongehalt, um ein Verziehen der Anoden besser auszuschliessen. In Potrerillos wird eine Legierung mit 15,56% Antimon, 1,7% Arsen und 0,05% Kupfer als Anodenmaterial verwendet. Von Mitte zu Mitte werden die Anoden 120—130 mm weit voneinander angeordnet. Die Bäder sind grösser, als dies bei der Raffination der Fall ist, fassen beispielsweise in Inspiration 84 Kathoden und 85 Anoden, in Ajo 77 Kathoden und 84 Anoden, bei Stromkapazitäten von ungefähr 15,000 Amp. In jedem Bade werden demnach mehr als 30 kW verbraucht.

In Chuquicamata mussten andere Anoden verwendet werden, weil Blei bei Anwesenheit von Nitraten zu schnell aufgezehrt wird, man versuchte es mit Magnetitanoden, ging aber dazu über, die Anoden aus sogenanntem Chilex-Metall herzustellen, einer Legierung aus Kupfer, Eisen und Silicium mit geringen Mengen Blei, Zinn und Mangan, welche von *C. Fink* für diesen Zweck ausgebildet wurde.

Es würde zu weit führen, hier auf die Einzelheiten der Laugerei der Erze einzugehen, welche jeweils der Natur des verarbeiteten Erzes und seiner Verunreinigungen angepasst wird. Allgemein lässt sich feststellen, dass vorzugsweise Sickerlaugung im Gegenstrom gewählt wird, wenn kein staubförmiges Gut vorliegt. Im letzteren Falle wird Rührwerkslaugung angewendet.

Der Elektrolyse wird die Lösung in den chilenischen Anlagen mit einem Gehalt von 40—60 g Cu (in Form von Sulfat) zugeführt, die andern amerikanischen Anlagen verarbeiten solche mit 25—35 g Cu. In letzteren wird die Arbeit durch die Gegenwart von Eisensalz erheblich erschwert. In Ajo suchte man dem durch Ausfällung des Eisenions vor der Elektrolyse beizukommen, entschloss sich aber schliesslich, das Ferri-Eisen mittels eigens hergestellter schwefliger Säure in Absorptionstürmen zu reduzieren. Trotzdem sinkt die Stromausbeute während der Elektrolyse der etwa 20—24 g/L Eisen enthaltenden Lösung so rasch, dass man ihr in den Bädern nur 4—7 g/L Kupfer entzieht (in Chuquicamata 26—45 g/L!), das sind etwa 16% ihres Kupfergehaltes. Sie wird dann der Laugerei wieder zugeführt. Aber da in den Bädern nur Kupfer ausgefällt, bei der Laugerei hingegen auch andere Metall-Salze aufgenommen werden, muss man, um den Gehalt an Fremdsalzen unter bestimmter Grenze (insbesondere an Eisenion nicht über 20 g/L) zu halten, ständig einen Teil der Lösung abziehen und durch Säure ersetzen. Es fallen daher verhältnismässig viel Ablaugen ab, die zum Teile (78%) in getrennten Bädern entkupfert, zum Reste (22%) auf Cementkupfer verarbeitet werden. Die in Ajo vorliegenden Verhältnisse sind besonders schwierig, und es ist bemerkenswert, dass es trotzdem gelang, sie technisch zu überwinden.

Ob die Metallgewinnung aus Erz durch Laugerei und elektrolytische Abscheidung Aussicht hat, auch bei anderen Metallgewinnungen Fuss zu fassen, wird durch die im Spezialfalle gegebenen Vor- und Nachteile der Laugerei, aber auch davon bestimmt werden, ob die Elektrolyse an sich Vorteile bietet. Für die Extraktion armer Erze scheint die Laugerei der gegebene Weg zu sein, aber auch bei der Behandlung reicher Erze kann sie die rationellere Methode bilden (z. B. beim Zink, s. w. u.). Handelt es sich um unedle Metalle, so ist gewöhnlich die elektrolytische Abscheidungsmethode die beste, sobald man es versteht — und das scheint nur eine Frage der Zeit und der aufgewendeten Sorgfalt zu sein — hinreichend reine Lösungen herzustellen, bzw. dieselben von schädlichen Bestandteilen zu befreien. Handelt es sich hingegen um Edelmetalle, wie Silber und Gold, so bleibt die Cementation wirtschaftlicher.

Hat sich aber die Abscheidung von Silber und Gold durch Elektrolyse mit unlöslichen Anoden nicht eingebürgert, so ist die elektrolytische Raffination dieser Metalle wichtig geblieben.

Eines der Hauptausgangsmaterialien für die Herstellung des Silbers stellen gegenwärtig die Anodenschlämme der Kupferraffinationen vor. Etwa Dreiviertel der heutigen Silberproduktion soll aus diesen stammen. Die Silberraffination stellt somit eine zweite Stufe der Kupferraffination vor, der sich, als dritte, die Goldraffination

(aus den Schlämmen der Silberraffination) anschliessen kann. Da auch sonst Silberabfälle und Rohsilber elektrolytisch raffiniert werden, kann man annehmen, dass gegenwärtig der allergrösste Teil der gesamten Silberproduktion der Welt durch elektrolytische Raffinerien geht.

In viel grösserem Umfange wird die elektrolytische Raffination des Bleis durchgeführt. Fünf ansehnliche Anlagen, die insgesamt etwa 180,000 t jährlich verarbeiten, dienen diesem Zweck, vier derselben stehen in Nordamerika, eine in England (Newcastle-on-Tyne). Auf dem Kontinent wird nur eine kleine Anlage von der Norddeutschen Affinerie in Hamburg betrieben.

Alle Anlagen bedienen sich des *Betts'schen* Verfahrens, welches darauf beruht, kieselfluorwasserstoffsaurer Lösungen mit Gelatinezusatz anzuwenden. *Betts* dürfte von allen der erste gewesen sein, welcher Kolloidzusatz bei der Metallelektrolyse verwendet hat. Bei der Abscheidung des Bleis, bei welchem das Bestreben, Knospen, Äste, Auswüchse usw. zu bilden, besonders stark hervortritt, ist dies wesentlich gewesen. Man hat mindestens 250 g Gelatine pro Tonne Elektrolytblei aufzuwenden, neuerdings verwendet man statt Gelatine auch Sulfonsäuren. Die Elektrolyse liesse sich zwar auch gut im bor-fluorwasserstoffsaurer, im Perchloratbade usw. durchführen; doch sind diese teurer, ohne besondere Vorteile zu bieten.

Die Elektrolyse geht, bei mittleren Stromdichten von 150—180 Amp./m² glatt und mit nahezu theoretischer Stromausbeute vor sich. Der Anodenschlamm bleibt fast zur Gänze an der Anode haften, dies hat zur Folge, dass die Badspannung stufenweise von 0,35 Volt zu Beginn der Elektrolyse auf 0,7 (bei kürzerer Dauer 0,5) Volt steigt. Man hat mit einem mittleren Energieaufwand von 130 kWh pro Tonne Elektrolytblei zu rechnen. Dieses ist leicht mit einem Reinheitsgrad von 99,9% zu gewinnen, es zeichnet sich durch besonders geringen Gehalt an Wismut aus. Er beträgt in Trail, das allerdings wismutarmes Rohblei verarbeitet, nur zehntausendstel Prozente. Das Elektrolytblei erzielt dort deshalb einen Überpreis. Seine Verunreinigung besteht zur Hauptsache in 0,1% Antimon und ganz wenig Zinn. Beide Metalle werden zum grössten Teil durch Behandeln des aus den Kathoden erschmolzenen Metalls mit Pressluft entfernt, so dass man ein 99,99-proz. Produkt erzielt. In andern Raffinerien wird wismutreiches Ausgangsmaterial verwendet (in Omaha enthält es 1,5—3% Wismut).

Die vollständigere Trennung des Bleis vom Wismut herbeizuführen, gibt der elektrolytischen Bleiraffination einen Vorrang. Zweifellos hätte sie weitere Anwendung gefunden, wäre ihr im *Harris-*Verfahren nicht ein Konkurrent erwachsen, welcher praktisch ebensoviel (rund 93%) Reinblei aus Schachtofenblei ausbringt. Einen

Hemmschuh bildet es auch, dass es bisher nicht gelang, eine glatte, einfache und wohlfeile Methode für die Aufbereitung der Anodenschlämme auszuarbeiten, welche meist Antimon, Kupfer, Blei, Arsen, Wismut und Silber nebeneinander enthalten. Ihre Trennung gelingt aber nur auf kostspieligem schmelzmetallurgischem Wege und mittels Abtreiben. Das hierbei gewonnene Silber ist 999,2 fein. Eine Ausnahme bildet die Anlage der *American Smelting Refining Co.* in Omaha, bei der so wismutreiche Anodenschlämme abfallen (ca. 80% Bi), dass man sie direkt zu Wismutanoden gießen kann, die dann zur Trennung des Wismuts vom Blei und Silber in salzsaurem Elektrolyten raffiniert werden.

In der Anlage in Trail wurden auch zuerst Betonbäder mit Asphalt-Bleiblechbekleidung verwendet, die später in der Kupferelektrolyse Eingang fanden. Die *Norddeutsche Affinerie* verwendet für den gleichen Zweck Eisenbäder mit Hartgummiüberzug.

Für Spezialaufgaben, insbesondere für das Ausbringen von Blei aus armen Erzen bietet auch die Elektrolyse von Bleilösungen mit unlöslichen Anoden Interesse. Leider bildet das Blei mit wohlfeilen Anionen nur schwerlösliche Salze, am löslichsten ist noch das Chlorid, von dem man aber bestenfalls doch nur ca. 1-proz. Lösungen herstellen kann. Trotzdem ist es (wohl zuerst von *Sims* und *Ralston*) versucht worden, ein Lauge- und Elektrolysierv erfahren auszubilden, bei welchem Kochsalzlösung als Extraktionsmittel dient.

Tainton hat in dieser Richtung mehr Erfolg gehabt; ein von ihm ausgearbeitetes Verfahren steht in einem peruanischen Bergwerksunternehmen in Kellog in praktischer Verwendung und wird zur Bleigewinnung aus Materialien herangezogen, die auf keinem andern Wege durchführbar ist. Es gelingt ihm, mit grossem Kochsalzüberschuss Bleichloridlösungen mit ca. 3,5% Pb im Liter herzustellen, welche dann in filterpressenartigen Elektrolyseuren von 4000 Amp. Stromkapazität auf ca. 0,1 g Pb entbleit werden. Die Anodenkammern sind von den Kathodenkammern durch Diaphragmen getrennt, die Anoden bestehen aus Graphit, die Kathoden stellen rotierende Scheiben aus Eisenblech vor. Die Elektrolyse wird bei 4,5 Volt Zellenspannung mit hoher kathodischer Stromdichte ausgeführt (1360 Amp./m²). Das Blei scheidet sich in schlechthafter, fein zerteilter Form ab, so dass es mit der Kathodenlösung fortgeschwemmt wird. Man lässt den Niederschlag in Dekantierapparaten absitzen und presst den Bodensatz zu Kuchen, die umgeschmolzen werden können. Als Nebenprodukt fällt Chlor ab, die entbleite Lösung wird der Extraktion wieder zugeführt. Es liegt hier ein beachtenswerter Versuch vor, einen vielleicht häufiger gangbaren Weg zu beschreiten.

Die Elektrolyse wird endlich auch dazu herangezogen, gewisse Bleiverbindungen herzustellen, die Gewinnung von Bleiweiss nach

dem Verfahren *Sperry* wird in East Chicago mit 900 kW durchgeführt und liefert jährlich 10,000 t hochwertigen Produktes.

Beim Nickel hat sich die Anwendung elektrolytischer Methoden nur äusserst langsam vollzogen. Solche standen in drei kleinen deutschen Anlagen in Gebrauch, die aber gegenwärtig alle stillgelegt sind und wohl niemals mehr als insgesamt 1000 t in einem Jahre produziert haben. In Europa dürfte die Nickelraffinerie in Kristiansand (Norwegen) als einzige noch die Elektrolyse anwenden, allerdings steht diese Anlage schon 25 Jahre lang in Betrieb. Da etwa 90% des Gesamt-Nickels seit Jahren in Canada erzeugt werden, musste dieses Land das grösste Interesse an derartigen Verfahren haben. Trotzdem sind es kaum zehn Jahre her, dass die Elektrolyse dort aufgenommen worden ist, dann freilich in recht grossem Massstabe. 1928 wurden bereits 15,000 t Elektrolytnickel produziert, d. h. ein Drittel der Weltproduktion an Nickel. Die eigentliche Veranlassung, zur Elektroraffination des Nickels überzugehen, bildete der Umstand, dass sich die Nickel-Kupfererze als platinhaltig erwiesen und dass man bei der Elektrolyse Anodenschlämme erhielt, aus denen man 1928 rund eine Tonne von Metallen der Platingruppe abscheiden konnte.

Durch das „top and bottom“-Schmelzen gewinnt man aus den Schlacken der Bessemer Converter schliesslich einen Stein, der sich zu Anoden schmelzen lässt und nur noch 3—5% Cu enthält. Die Elektrolyse wird in Nickelsulfatlösungen mit 50—55 g Ni/L bei etwa 50° C durchgeführt, die Spannung beträgt bei Stromdichten von 110—135 Amp/m² 2,3—2,7 Volt. Die Kathoden werden in Filtriersäcken aus Segeltuch eingeschlossen, welche durch einen U-förmigen, innerhalb des Sackes angeordneten Holzrahmen gespannt werden. Um die Cu⁺⁺ von der Kathode fernzuhalten, wird ein hydrostatischer Überdruck von ca. 25 mm in den Kathodenkammern aufrechterhalten, dieser treibt den Elektrolyten durch die Diaphragmen mit einer Geschwindigkeit durch, welche die Zuwanderungsgeschwindigkeit der Cu⁺⁺ zur Kathode überschreitet. Diese Arbeitsmethode setzt voraus, dass der Elektrolyt jedem Kathodenraum einzeln in gleichmässigem Strome zugeführt wird, was allerdings ein kompliziertes Rohrleitungssystem erfordert. Das p_H der Lösung beträgt 5,2 beim Eintritt, 4,0 beim Austritt. Im Unterteil der Kathodenräume steigt dasselbe aber so hoch an, dass sich basisches Nickelsalz abscheidet, wenn sich die Diaphragmen verstopfen. Dunkle Flecke treten dann auf den Kathoden auf und zeigen an, dass die Diaphragmen gereinigt werden müssen.

Der Anodenschlamm wird gesammelt und zu Anoden vergossen, die, in Säcke eingeschlossen, in eigenen Raffinierbädern elektrolytisch aufgelöst werden, zurück bleibt ein Schlamm, in welchem sich

die Edelmetalle auf ca. 2% angereichert haben. Durch Säurebehandlung gewinnt man 40—50-proz. Edelmetall daraus, welches dann in Acton (England) endgültig raffiniert wird.

Als Kathoden für die Nickelraffination benützte man früher Aluminiumblech, das in Schwefelnatrium getaucht wurde, ehe man es in die Zellen einführte. Die Nickelraffinerie der *International Nickel Co.* (Copper Cliff, Ontario) geht aber von Elektrolytnickelkathoden aus, die auf ähnliche Art hergestellt werden, wie die Mutterbleche der Kupferraffinerien. Das Elektrolytnickel enthält ungefähr: 98,25% Ni, 0,75% Co, 0,03% Cu, 0,5% Fe, 0,1% C, 0,2% Pb. Die Kathoden werden in Stücke geschnitten und ohne weitere Verarbeitung verkauft. Die Herstellung von 1 t Elektrolytnickel verbraucht rund 4000 kWh. Ob dieses Verfahren für Europa in Frage kommen kann, ist bei dessen geringer Nickelproduktion (ca. 600 t) zweifelhaft, zumal die Rentabilität zum grossen Teil auf dem Platingehalt des Rohstoffs ruht.

Hingegen nimmt die elektrolytische Gewinnung von Zink aus Erzen auch in Europa ansehnliche Form an. Von Europa ist sie ausgegangen, wo *Höpfner* schon 1894 eine Anlage in Fürfurth a. d. Lahn zur Zerlegung von Zinkchloridlösungen in Betrieb setzte. Einige Jahre später wurde dasselbe Verfahren bei der *Brunner Mond Co.* in Winnington (England) eingeführt. Es diente dort zur täglichen Herstellung von 5 t Zink und stand fast dreissig Jahre lang (bis 1924) in Betrieb. *Höpfner* verwendete Kohleanoden und Diaphragmen, welche nur beschränkte Zeit standhielten; das war unbequem, deshalb ruhten die Bestrebungen nicht, statt der Zinkchlorid-, Zinksulfat-Lösungen heranzuziehen. Daraus gelang es aber lange nicht, gute Kathodenniederschläge, und das ohne zu grossen Anodenaufbrauch, herzustellen.

Diese Schwierigkeiten zu überwinden, beschritt man zwei verschiedene Wege: die einen, als deren Hauptrepräsentant *Siemens & Halske* zu nennen ist, waren bestrebt, neue Anodenmaterialien zu finden, welche den Anforderungen besser entsprechen würden, z. B. die von *Ferchland* vorgeschlagenen hochspröden Bleisuperoxyd-Elektroden, die von *Huth* aufgefundenen Mangansuperoxyd-Elektroden; die andern suchten einfach Bleianoden anzuwenden, aber die Zusammensetzung des Elektrolyten derart zu verändern, dass die Bleianoden unangegriffen blieben. Dieser zweite Weg, der in Europa unentwegt von *Stöger* und *Laszczinsky* festgehalten, dann in Amerika weiter verfolgt worden ist, führte schliesslich zum Erfolge. Dieser wurde noch dadurch beschleunigt, dass der grosse Erfolg bei der elektrolytischen Kupfergewinnung stimulierend wirkte und ein gewisses traditionelles Misstrauen gegen die elektrolytische Metallgewinnung aus wässriger Lösung überwinden half, ferner dadurch,

dass man auf komplexe Zinkerze stiess, deren hüttenmännische Aufbereitung nicht leicht war, endlich legten die höheren Ansprüche der modernen Metallurgie auch Wert auf geringere Verunreinigung des Zinks durch Eisen und Blei.

Als die Kupferanlage in Chuquicamata in Betrieb kam, wurden in Trail und in Anaconda Probeanlagen (letztere für 23 t Zink täglich) errichtet. 1930 erzeugte die *Anaconda Copper Mining Co.* bereits 450 t, die Anlage in Trail etwa 340 t Elektrolyt-Zink im Tage. Auch in Tasmanien wurde das Anaconda-Verfahren eingeführt, man lernte dort zum ersten Male die Störungen durch geringe Kobaltmengen kennen, überwand sie aber und erzeugte 1930 schon 150 t Zink täglich.

In diesen Betrieben wurde das Erz mit verdünnter Schwefelsäure (ca. 100 g/L) ausgelaugt, die erhaltene Lösung wurde weitgehend gereinigt, dann mit Stromdichten von 250—350 Amp./m² zerlegt. Im Herbst 1928 schritt man in Kellog aber an die Errichtung einer Anlage nach dem *Tainton*-Verfahren, welches konzentriertere Schwefelsäurelösungen (200—300 g/L) und dreimal so hohe Stromdichten anwendet (800—1100 Amp.). Vergleichsversuche hatten ergeben, dass die Ausscheidung der Kieselsäure und des Kobalts beim Auslaugen mit konzentrierter Säure besser gelingt.

Die Ansichten darüber, welchem von beiden Verfahren der Vorrang gebührt, gehen noch auseinander, sicher aber ist das Intensiv-Verfahren *Tainton's* das elegantere.

In Europa wurden im letzten Jahrzehnt gleichfalls Zinkanlagen gebaut, die freilich im Umfang weit hinter den bisher genannten zurückblieben. In Italien werden ca. 10 t in San Dalmazzo di Tenda, etwa 30 t täglich in Crotone, etwa 12 t in Monteponi erzeugt. In Frankreich stellt die *Vieille Montagne* in Viviez bei Aveyron etwa 50 t her, in Norwegen werden bei Bergen etwa 90 t gewonnen, in Polen 50 t bei Kattowitz. In Russland und in Deutschland liegen Projekte vor, die aber noch nicht verwirklicht worden zu sein scheinen.

Sicher ist die Zinkgewinnung auf elektrolytischem Wege noch im Stadium der Entwicklung, aber heute schon ist es, nach der Gewinnung des Kupfers, das wichtigste elektrometallurgische Verfahren auf unserem Wege.

Die Bäder der heutigen Zinkelektrolysen bestehen noch vorwiegend aus Holz mit Bleiauskleidung; doch werden in Trail auch Betonbäder mit 6 mm dicker Auskleidung aus Trinidad-Asphalt verwendet. Die Stromkapazität liegt zwischen 6000 und 12,000 Amp., die Zellenspannung zwischen 3,25 und 3,7 Volt. Man erzielt Stromausbeuten von etwa 90%. Die Abscheidung einer Tonne Elektrolytzink verbraucht daher 3000—3500 kWh Gleichstromenergie. Bei

Hinzuziehung der Umformerverluste und des Energieverbrauches der Nebenbetriebe der Laugerei usw. errechnet sich aber ein Energieverbrauch von 4000—4500 kWh. Beim geringen Handelswert des Metalls erscheint er hoch. Er bindet die Anwendung der Elektrolyse an das Vorhandensein billiger Kraftquellen.

In Amerika und Australien werden vorwiegend Konzentrate sogen. gemischter oder komplexer Erze herangezogen, die sich nur schlecht in Muffeln verhütten lassen. Die Flotation scheidet erst bleireiche von zinkreichen Konzentraten ab. Die in letzteren enthaltenen Fremdmetalle, wie Kupfer, Blei, Edelmetall, Cadmium werden bei der Laugenbereitung als Nebenprodukte abgeschieden und können einen wichtigen Faktor bei der Rentabilitätsberechnung abgeben. In Europa werden mehrfach auch reichere Erze als Ausgangsmaterialien herangezogen, wie Galmei, Blende, Wälzoxyde usw., welche keine wertvollen Lauge-Rückstände hinterlassen.

Der Typus der Bäder, welche bei der Elektrolyse verwendet werden, entspricht demjenigen, welcher für die Kupferraffination entwickelt wurde. Kleine Temperaturunterschiede von Bad zu Bad sind weniger schädlich als bei der Kupferraffination, es können daher mehr Bäder hintereinander von der Lösung durchflossen werden. In Anaconda sind die Bäder (10 000 Amp.) z. B. paarweise angeordnet und 6 solcher Bäderpaare werden zu einer Kaskade vereinigt.

Als Kathoden dienen etwa 5 mm dicke Aluminiumbleche, von welchen sich der Zinküberzug nachträglich unschwer abziehen lässt, als Anoden verwendet man in den meisten Anlagen reines Blei von etwa 10 mm Stärke, und zwar wird dazu das in Trail hergestellte Elektrolytblei bevorzugt. *Tainton* hingegen verwendet eine 1-proz. Silber-Blei-Legierung. Bei seinem Intensiv-Verfahren erwärmt sich die Lösung in der Zelle so stark, dass er die Lösung in jeder Zelle einzeln zirkulieren lässt, um sie ausserhalb der Zelle wieder zu kühlen. Die normalen Arbeitstemperaturen betragen 35—40°.

Wie das Silber ein wichtiges Nebenprodukt der Kupferraffination bildet, ist das Cadmium ein Nebenprodukt der Zinkgewinnung geworden. Wie beim Silber ist die Hauptproduktion des Cadmiums auf die elektrochemischen Betriebe übergegangen. Die Cadmiumerzeugung ist dadurch von 300 auf etwa 1400 Jahrestonnen gesteigert worden, Hauptproduzent ist Anaconda. Von jeher ist das Cadmium, welches zwar in vielen Erzen, doch immer nur in kleinen Mengen enthalten ist, aus Abfällen isoliert worden. Während man es aber früher vorwiegend durch fraktionierte Destillation abschied, wird es gegenwärtig vorwiegend auf elektrolytischem Wege in Bädern gewonnen, welche gewöhnlich den Zinkbädern ähnlich sind, in Sonderfällen aber mit rotierenden Kathoden ausgerüstet werden (z. B.

in Kennett, Kalif.). Das höhere elektrochemische Äquivalent des Cadmiums und sein um 0,5 Volt niedrigeres Abscheidungspotential erleichtert seine elektrolytische Abscheidung, seine ausgesprochene Neigung, Knospen, Schwamm und Auswüchse zu bilden, erschwert sie ein wenig.

Cadmiumgelb lässt sich ohne Schwierigkeit auf elektrolytischem Wege herstellen, es wird aber nicht in grossem industriellen Massstabe erzeugt wie etwa Bleiweiss.

Wismut wird in Amerika in *Balbach-Thum*-Zellen, in Europa vorwiegend mit vertikaler Elektrodenanordnung raffiniert. In Amerika verwendet man vorwiegend unreinere Anoden mit etwa 94% Wismut, elektrolysiert in einem Elektrolyten mit 70 g Bi/L und 90—100 g freiem HCl/L bei 200 Amp. Stromdichte und etwa 1,2 Volt und gewinnt ein Kathodenprodukt, welches nach Verschmelzen mit etwas Ätznatron und Salpeter 99,8% Wismutgehalt aufweist. Die *Norddeutsche Affinerie* geht von Anoden mit 96—98% Wismut aus, welche hauptsächlich durch Blei und etwas Silber (bis zu 1%) verunreinigt sind, und gewinnt bei Stromdichten von etwa 100 Amp. und Spannungen von nur 0,15 Volt ein Kathodenprodukt von 99,975% Wismut.

Auch Antimon wird elektrolytisch raffiniert, nach *Roscher* vorzugsweise in einem Elektrolyten, welcher Antimonfluorid neben mindestens 6% freier Schwefelsäure enthält. Bei Verwendung von Anoden mit 98—99% Antimon (neben Blei, Kupfer, Eisen, Zinn, Arsen und Edelmetall) erhält man bei etwa 100 Amp. Stromdichte und 0,4 Volt mit 6 cm Elektrodenabstand ein Kathodenprodukt mit mindestens 99,9% Antimon, bei Anwendung unreinerer Anoden mit etwa 99,8%.

Zinn kann in sulfonsauren Bädern elektrolytisch raffiniert und dabei leicht vom Antimon getrennt werden. Mit unlöslichen Anoden (Eisen oder Nickel) lässt sich Zinn aus Stannatlösungen in hohem Reinheitsgrade (99,95%) und mit einem Energieaufwande von rund 3000 kWh/t Zinn (gleichstromseitig gemessen) abscheiden. Beide Prozesse sind industriell mehrere Jahre lang ausgebeutet, dann aber wieder aufgelassen worden, als die Zinnpreise sanken.

Es erscheint durchaus wahrscheinlich, dass die Entwicklung der Metallurgie, insbesondere auch der Legierungstechnik, welche noch jung ist, der Darstellung reinerer Metalle grössere Bedeutung erteilen und eine Reihe derartiger elektrolytischer Prozesse zu neuem Leben erwecken wird.

Ob sich dies auch auf das Eisen, das wichtigste aller Metalle, erstrecken wird, ist zweifelhaft, aber durchaus nicht unmöglich. Die elektrolytische Gewinnung des Eisens aus Erz ist mehrmals angestrebt worden, neuerdings von *Kangro* und seinen Mitarbeitern,

welcher die Rohmaterialien mit heissem Chlorgas aufschliesst. Auch die elektrolytische Raffination des Eisens ist mehrmals in Angriff genommen worden. Sie hat bisher noch nicht Fuss fassen können, weil die Kosten zu hohe waren. Die Raffination wurde in heissen, schwach sauren Eisen(II)chloridlösungen mit Diaphragmen ausgeführt, sie verbrauchte 1917 in deutschen Kriegs- und Versuchsbetrieben (Bitterfeld und Leipzig) 4000—8000! kWh pro Tonne Elektrolyteisen, dazu waren noch verhältnismässig hohe Kosten für Heizmittelverbrauch, Chemikalienverlust usw. hinzuzurechnen. Freilich kann man mit geringerem Energieverbrauch auskommen; zu Ende des Krieges verbrauchte man in Bitterfeld schon nur mehr 3500 kWh. Heute ist die Raffination mit ca. 1800 kWh durchzuführen. Selbst bei diesem Energieaufwande können aber zur Zeit wohl nur solche Prozesse konkurrenzfähig sein, welche nicht nur reines Metall liefern, sondern dieses gleich in verwendbarer Form, z. B. als Blech, als Rohre oder dergleichen. Das heisst also nur Prozesse, in welchen eine elektrolytische Raffination mit einer galvanotechnischen Herstellung von Formkörpern verbunden wird. Diese etwas schwierigere Aufgabe ist verschiedentlich in Angriff genommen worden und hat da und dort schon zu greifbaren Resultaten geführt. So sind in der Schweiz (Bex) Kupfer- und Eisenbleche, in Italien, Deutschland Eisenbleche in endloser Form betriebsgemäss durch längere Zeit hergestellt worden, eine grössere Versuchsanlage für die Herstellung endlosen Eisenblechs ist seit einigen Jahren in England in Betrieb, und in Anaconda wird seit Jahren Elektrolyt-Kupferblech mit gut durchgebildeter Apparatur industriell hergestellt.

Elektrolyt-Kupferrohre grösserer Durchmesser hat *Elmore* als erster schon frühzeitig, aber in diskontinuierlichem Prozesse erzeugt. Gleichfalls in diskontinuierlichem Prozesse wurden durch längere Zeit Elektrolyteisenrohre bei Grenoble von *Bouchayer* und *Viallet* fabriziert und dienten zur Herstellung von Gasflaschen. Ein neueres Verfahren zur Herstellung von endlosen Rohren beliebiger Durchmesser, das von *Billiter* angegeben wurde, steht gegenwärtig in Erprobung, ein analoges von ihm und *Antisell* ausgebildetes dient in Amerika zur Herstellung von Bimetall-Drähten, insbesondere von kupfergepanzerten Stahldrähten, welche für Leitungszwecke und dergleichen Verwendung finden. Kupfer wird auf einen Stahldraht von etwa 15 mm Durchmesser in dickerer Schicht niedergeschlagen und dieser Bimetalldraht wird dann beliebig stark ausgezogen.

In dem Masse, in welchem man die elektrochemische Technik vollständiger zu meistern versteht, wird diese befähigt, an schwierigere Aufgaben heranzutreten und es steht zu erwarten, dass sie auf diesen Wegen noch manche Fortschritte und überraschende Erfolge bringen wird.

Auf dem Gebiete der nichtmetallischen Elektrolyse hat die elektrolytische Wasser-Zerlegung zur Herstellung von Wasserstoff neben Sauerstoff in der Nachkriegszeit die grösste Ausdehnung gefunden.

Dies kann überraschen. Wenn nämlich auch der Wasserstoff-Bedarf, u. a. durch das Aufblühen der Kontakt-Ammoniak-Industrie ausserordentlich gestiegen ist, sind auch die chemischen Methoden zur Herstellung von Wasserstoff und die dazu gehörigen Reinigungs-verfahren dieses Gases derart vervollkommnet worden, dass sie ein Produkt liefern, welches hinsichtlich seines Reinheitsgrades den Anforderungen entspricht. Was aber die Herstellungskosten betrifft, bleibt die Elektrolyse bei normalen Strompreisen zwar bei kleiner und bei mittelgrosser Produktion konkurrenzfähig, bei sehr grossen Produktionen ist sie es aber nur bei allerbilligsten Kraftpreisen, bei solchen wie sie etwa in Norwegen vorliegen (welches auch etwa 100 000 kW diesem Zwecke dienstbar gemacht hat), in Savoyen usw. Allerdings haben bei der Errichtung von Wasserstoff-Anlagen vielfach rein nationale Gesichtspunkte eine Rolle gespielt, da es sich um einen Rohstoff für die Kriegsindustrie handelt.

Elektrolytischer Wasserstoff (zum Teil auch solcher, der bei der Chloridelektrolyse abfällt) wird in ausgedehntem Maßstabe noch bei der Fetthärtung verwendet, für Schweiss- und Schneidezwecke, bei der Glühlampenfabrikation, der Herstellung künstlicher Edelsteine, in der Luftschiffahrt usw.

Die Elektrolyse wird durchwegs in bestleitender Lösung von Ätzalkali, vorzugsweise dem besser leitenden Ätzkali mit Eisenkathoden und vernickelten Eisenanoden durchgeführt. Als Diaphragmamaterial dient Asbest, meist als Gewebe, nach *Pechkranz* feinst perforierte dünne Metallfolie.

Es sind sowohl Zellen mit monopolarer als solche mit bipolarer Schaltung der Elektroden durchgebildet worden. Die ersten für Industriezwecke bestimmten Zellen konstruierte der Russe *D. Latschinoff*, welcher Ende der achtziger Jahre auch schon an die Bipolar-schaltung und selbst an die Druckelektrolyse dachte, aber es war dem Schweizer *O. Schmidt* vorbehalten, ca. um 1900 die Prinzipien als erster festzulegen, nach welchen auch heute noch die Bipolarzellen ausgeführt werden.

Die Unipolarzellen werden in Grössen bis zu etwa 20 000 Amp., also für eine Energieaufnahme von 40—50 kW ausgeführt, Bipolarzellen bis zu etwa 10 000 Amp. Stromkapazität bei Spannungen von 350, ja von 500 Volt, also in Einheiten, deren Energiekapazität bei weitem grösser ist wie die aller andern Zellen für wässrige Elektrolyse.

Die Konstruktion grosser Einheiten zu wirtschaftlichen Preisen hat lange erhebliche Schwierigkeiten bereitet, die erst in jüngster

Zeit, teils durch konstruktive Massnahmen, teils durch Heranziehung neuer, besser geeigneter Materialien überwunden werden. Eines der Hauptprobleme war es, den inneren Widerstand der Zellen im Betrieb herabzusetzen. Dieser wird grossenteils durch die abgeschiedenen Gasblasen hervorgerufen, welche zwischen den Elektroden aufsteigen und den freien Flüssigkeitsquerschnitt verringern. Durch Belebung der Elektrolytbewegung, Vergrösserung der wirksamen Elektrodenflächen usw. lässt sich eine gewisse Abhilfe schaffen, die beste Lösung lieferte aber die Konstruktion und Verwendung sogenannter „vorgesetzter“ Elektroden, das sind Elektroden, bei welchen die vertikal angeordnete Kathodenfläche mit vorgesetzten Hilfelektroden verbunden wird, welche den Hauptstrom-Transport übernehmen. Dies hat den Vorteil, dass die an den vorstehenden Hilfelektroden entwickelten Gase hinter dieselben gelangen, also nunmehr im Zwischenraum zwischen Elektrode und Hilfelektroden aufsteigen, wo sie den Stromdurchgang nicht behindern. Diese Hilfelektroden werden aus undurchlässigem Metall oder auch aus Drahtnetz hergestellt, ihre Verwendung hat eine wesentliche Erhöhung der Stromdichte bei gleicher Spannung ermöglicht.

Diese Neuerung hat das Interesse an der Druckelektrolyse sehr verringert, für die ja vor allem ins Feld geführt wurde, dass sie die Gaserfüllung des Elektrolyten auf ein Minimum herabdrückt. Die Bestrebungen, die Druckelektrolyse durchzubilden, sind zwar noch im Gange, doch haben sie anscheinend noch zu keinem technischen Resultat geführt.

Die Zahl der Konstruktions-Typen, die in Verwendung stehen, ist zu gross, um hier auf dieselben eingehen zu können, genannt seien als Hauptrepräsentanten der Monopolarzellen die Zellen von *Fausser, Spiri, Knowles, Kent, Steward, Schuckert, Holmboe, Levin* (I. O. C.) bzw. *Electrolabs* und *Gas-Industries Co.*, die *Egasco*-Zelle (von *Allan, Clark, Spencer, Stuart* u. a. konstruiert), welche sowohl für monopolare als für bipolare Schaltung hergestellt wird, als Hauptrepräsentanten von Bipolar-Zellen diejenigen von *Pechkranz*, der *Bamag* (Konstrukteur *A. E. Zdansky*), der *Maschinenfabrik Oerlikon* und der *I. G.*

Pro m³ Wasserstoff werden 4,2—5 Kilowattstunden verbraucht, der Wasserstoff weist einen Reinheitsgrad von 99,9—99,95%, der Sauerstoff von 99,6—99,8% auf, dabei verschwindet pro m³ Wasserstoff rund ein Liter aus dem Elektrolyten, welcher durch reines Wasser zu ersetzen ist, um eine Ansammlung von Salzen, insbesondere von Chlorid zu verhindern, welches korrodierend wirkt.

In diesem Zusammenhange mag es erwähnt werden, dass natürliche Wasser auf elektrischem Wege, nämlich durch Elektrodialyse entsalzt werden können. Man gewinnt dabei ein Produkt, welches

den Vorschriften der Pharmakopoe entspricht. Die *Siemens-Elektro-Osmose* G. m. b. H. hat für diesen Zweck Apparate in Filterpressenform gebaut, welche mit Leinwand-Diaphragmen ausgerüstet waren, die *Maschinenfabrik Oerlikon* und *Seibold* in Wien stellen neuerdings nach Patenten von *Billiter* Apparate viel einfacherer Bauart her, welche mit unbegrenzt haltbaren Diaphragmen ausgerüstet sind. Der Energieverbrauch hält sich in wirtschaftlichen Grenzen. Eine neuartige Vorreinigung des Wassers (eine teilweise Entsalzung durch Zeolithe) setzt ihn noch weit herab.

Oxydierte Produkte werden in grossen Mengen auf elektrolytischem Wege hergestellt, das wichtigste der einschlägigen Verfahren ist die Persulfatherstellung und die eng damit verknüpfte Fabrikation von Wasserstoffperoxyd aus Überschwefelsäure oder aus Persulfat.

Persulfate werden unter Verwendung von Platinanoden in Diaphragmazellen einfacher Bauart mit verhältnismässig hoher anodischer Stromdichte unter mässiger Kühlung mit rund 90% Stromausbeute gewonnen. Diese Fabrikation ist gut durchgebildet und ist neuerdings durch Verwendung neuer Diaphragmen verbessert worden. Besonderes Interesse beansprucht das Ammoniumpersulfat, welches vor allem auch als Zwischenprodukt für die Wasserstoffperoxyd-Fabrikation hervorzuheben ist. Bei der Destillation im Vakuum liefert es nämlich Wasserstoffperoxyd unter Hinterlassung einer Lösung, welche der Elektrolyse wieder zugeführt werden kann, sie ermöglicht also die Darstellung im Kreisprozess. Eine solche war zwar schon früher möglich, wenn man von Überschwefelsäure ausging, welche bei der Destillation auch Wasserstoffperoxyd unter Hinterlassung von Schwefelsäure abgibt, die wieder elektrolysiert wird. Aber Überschwefelsäure lässt sich nur mit Stromausbeuten von maximal 70% herstellen. Die Umstellung der Fabrikation auf Ammoniumpersulfat ermöglichte es, den Energieverbrauch bei der Wasserstoffperoxydbereitung wesentlich herabzusetzen. Man hat jetzt nur mehr 12—15 kWh Energie pro 1 kg Wasserstoffperoxyd (100-proz. gerechnet) aufzuwenden.

Wasserstoffperoxyd kann bekanntlich auch auf anderem Wege elektrolytisch hergestellt werden, nämlich durch kathodische Depolarisation von Sauerstoff, oder anodische Depolarisation von Wasserstoff. Halbindustrielle Versuche dieser Art sind schon vor längerer Zeit, aber anscheinend nicht mit sehr viel Energie ausgeführt worden, bei diesen fand auch erhöhter Druck Anwendung. Nun kann man industriell nur Gas-Drucke anwenden, welche nach Hunderten von Atmosphären zählen. An stark adsorbierenden Oberflächen stehen Gase aber oft unter Drucken von Tausenden von Atmosphären. Dieser Gedanke liegt einem neuen, von *E. Berl*

erfundenen Verfahren zugrunde, Wasserstoffperoxyd durch Depolarisation an hochaktiver Kohle herzustellen, welches gegenwärtig studiert wird und das viel Interesse verdient. Man kann nach seinen Angaben ca. 5-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösungen mit 4,5 kWh pro 1 kg H_2O_2 herstellen, kann aber sogar 20—25-proz. Lösungen erhalten, dies freilich nur mit höherem Energieaufwande.

Wasserstoffperoxyd dient auch zur Herstellung anderer Oxydationsprodukte z. B. des Perborats, von dem jährlich etwa 25 000 t verbraucht werden. Dieses lässt sich zwar auch direkt bei der Elektrolyse herstellen, dazu sind aber 6—7, nach den allerneuesten Verbesserungen 4,5 kWh pro 1 kg Perborat aufzuwenden, zu denen noch mindestens 3 kWh für Kühlung und für motorische Zwecke hinzuzurechnen sind. Da der Weg über Wasserstoffperoxyd nur 4 kWh verbraucht, halte ich ihn für den wirtschaftlicheren, sofern es nicht darauf ankommt, nur kleine Mengen in möglichst billiger Anlage herzustellen.

Geringere Bedeutung hat die elektrolytische Herstellung von Kaliumpermanganat, künstlichem Braunstein, Chromsäure, Kaliumferricyanid usw., denen doch eine Erwähnung gebührt.

Hingegen bildet die Alkalichlorid-Zerlegung nach wie vor eines der wichtigsten Verfahren, auf das sich eine bedeutende Industrie aufbaut. Nach der sprungweisen Vergrößerung, welche sie während des Krieges erfahren hat, hätte man einen Rückschlag erwarten können, dieser ist aber nicht nur ausgeblieben, es sind neue, grosse Fabriken entstanden. In Summa dürften jetzt ca. 300 000 kW installiert sein. Bevorzugt wurden in der Nachkriegszeit die mit Filter-Diaphragmen ausgerüsteten Zellen, in Amerika solche mit vertikalen Diaphragmen, neuerdings vor allem die *Gibbs-Vorce-Zelle* neben der *Hooker-Zelle*, in Europa die horizontale Anordnung *Bil-liter's*, weil sie am haltbarsten ist, sehr grosse Überlastung verträgt und am wenigsten Bedienung erfordert. Daneben die interessante, von *Steinbuch* konstruierte Zelle der *Ciba*, bei welcher, im Gegensatz zu allen anderen, der Elektrolyt nicht gegen die Kathode gedrückt, sondern in die Kathodenräume durch eine Art selbsttätiger Mammutpumpe gesaugt wird.

Gute Diaphragmazellen lassen 94—96% Stromausbeute erzielen und liefern 2—2,5-normale (Vertikalzellen) bzw. 3—3,5-normale (Horizontalzellen) Laugen bei Spannungen, die je nach den örtlichen und zeitlichen Verhältnissen, der Höhe des Kraftpreises usw. zwischen 3,3 und 5,5 Volt gehalten werden können.

An Neuerungen in diesem Industriezweige sind vor allem die erfolgreichen Bestrebungen anzuführen, die Wattausbeute (bei Diaphragmenzellen auf ca. 65, ja 70%) zu erhöhen, den Chloridgehalt der erzeugten Ätzalkalien auf ein Minimum zu reduzieren und jene, die Diaphragmen zu verbessern, ihre Lebensdauer zu erhöhen.

Absolut chloridfreie Ätzalkalien sind allerdings aus Diaphragmazellen nicht auf einfachem Wege zu erhalten und dies mag den Anlass geben, dass sich neuerdings wieder mehr Interesse den Zellen zuwendet, welche mit Quecksilberkathoden ausgerüstet sind. Dieselben sind in jüngster Zeit wieder konstruktiv verbessert worden; doch beanspruchen sie Mindestspannungen von 4,5 Volt, liefern allerdings chloridfreie Laugen von höherer Konzentration. Ein Novum bildet es, in den Zellen selbst, Laugen-Konzentrationen von 50, ja 85% dadurch herzustellen, dass man die Amalgamzersetzer heizt, um die Umsetzung zu beleben.

Die Rentabilität der Alkalichloridelektrolyse wird wesentlich auch von der Lebensdauer der Graphitanoden beeinflusst, die fast ausschliesslich als Anodenmaterial verwendet werden (Platinelektroden werden nur sporadisch angewendet, ebenso Magnetitanoden). Da ist es denn wichtig geworden, dass es jetzt sicher gelingt, die Lebensdauer der Graphitanoden durch zweckentsprechende Vorbehandlung zu verdoppeln.

Die Chloralkali-Industrie würde sich zweifellos noch weiterentwickeln, bliebe der Absatz für Chlor- und Chlorprodukte kein beschränkter. Noch immer wird etwa erst die Hälfte des Weltbedarfs an Ätzalkalien auf elektrolytischem Wege gedeckt. Neue, ins Grosse gehende Verwendungen des Chlors würden diese Verhältnisse ändern. Weitere Ausdehnung haben in jüngerer Zeit (besonders in Amerika, wo der Chlorbedarf in manchen Gegenden den Ätznatronbedarf sogar überschreitet) die Sterilisierung der Wässer durch Chlor erfahren, die Gewinnung von Brom aus Seewasser u. dgl.

Es ist *E. Berl* neuerdings gelungen, eine Aktivkohle von so hohem Absorptionsvermögen herzustellen, dass sie, mit Chlor gesättigt, ein Produkt liefert, das 60 Gew.% dieses Elements einschliesst. In Wasser eingeführt, entwickelt es Chlor, welches das Wasser wie gewöhnliches Chlorgas entkeimt. Die Aktivkohle, die zunächst suspendiert bleibt, sich aber bald absetzt, bewirkt, dass der Chlorgeruch und -geschmack nach kürzester Zeit verschwindet.

Von Hypochloriten wird in romanischen Ländern das Natriumhypochlorit, die eau de Javel, bevorzugt, die noch in steigenden Mengen erzeugt und in Glasflaschen verschickt wird, neuerdings hört man von Verfahren, festes, haltbares Natriumhypochlorit herzustellen, das aber noch nicht auf dem Markte erschienen ist. In andern Ländern wird hauptsächlich Chlorkalk benützt, oder Natriumhypochlorit, das am Verbrauchsort mittels flüssigen Chlors erzeugt wird.

Von Chloraten war früher Kaliumchlorat das Hauptprodukt, jetzt ist es bei weitem das Natriumchlorat, das in noch steigenden

Mengen produziert wird. Frankreich allein stellt 12 000 t im Jahre her, die Welt schätzungsweise mindestens 40 000. Es dient u. a. zur Vertilgung von Unkraut.

Ursprünglich wurde die Elektrolyse mit Platinanoden, dann mit Magnetitanoden ausgeführt, jetzt fast ausschliesslich mit imprägnierten Graphitanoden. Früher arbeitete man bei höherer Temperatur, dann bei mässiger (etwa 35°) und scheidet in jüngerer Zeit das Chlorat durch Abkühlung der Lösung auf — 8 bis — 10° in feinpulvriger Form ab. Das lästige und nicht ungefährliche Mahlen entfällt dabei.

Neuerdings wollen *Delavenna* und *Maillard* die Elektrolyse bei noch geringerer Temperatur und unter mässigem Druck durchführen. Die Bildung soll dann mit nahezu theoretischer Stromausbeute möglich sein, der abfallende Wasserstoff soll so rein sein, dass er verwendet werden könnte.

Die Perchloratherstellung, die sich der Chloratfabrikation anschliesst, wird hingegen immer noch mit Platinanoden ausgeführt, das bisher durch kein billigeres Anodenmaterial in befriedigender Weise ersetzt werden konnte. Manche Perchlorate haben interessante Eigenschaften, die zum Teil noch nicht genügend erforscht sein dürften. Industriell erzeugt wird das schwerlösliche Kaliumperchlorat, Ammoniumperchlorat, das bei der Explosion keine festen Bestandteile hinterlässt, Magnesiumperchlorat, das als Entwässerungsmittel dient. Leichtlösliches Natriumperchlorat bildet meist nur ein Zwischenprodukt.

Viele der Metalle, welche aus wässriger Lösung ihrer Salze abgeschieden werden, können auch durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Verbindungen isoliert werden. Technisch werden gegenwärtig auf diesem Wege vorerst nur solche Metalle gewonnen, bei denen dies nicht aus wässrigen Lösungen in wirtschaftlicher Weise gelingt, weil sie zu heftig mit dem Lösungsmittel reagieren, das sind die Alkali-, die Erdalkalimetalle, die Erdmetalle und seltenen Erdmetalle.

Das wichtigste Alkalimetall ist das Natrium. Natriumamalgam kann zwar bei der Elektrolyse wässriger Lösungen isoliert werden, aber nur in verdünnter Form. Eine Gewinnung des Natriummetalls auf diesem Wege wäre zu teuer. Es ist deshalb bis vor einiger Zeit ausschliesslich durch die Elektrolyse schmelzflüssigen Ätznatrons hergestellt worden, der klassischen Methode, welche *Davy* vor rund 130 Jahren zur Entdeckung dieses Metalls führte. Ihre technische Ausbildung erfuhr diese Elektrolyse 1891 durch *Castner*. Seine Methode ist all die Zeit richtunggebend geblieben, ja, seine Zellenkonstruktion wird vielfach in noch fast unveränderter Weise benützt. Das Bestreben, die Einheiten zu vergrössern, hat *Hulin*, *Kolkin* u. a. veranlasst, sie etwas umzukonstruieren, ihre Hauptmerkmale sind

aber unverändert geblieben. Man baut solche Zellen jetzt bis zu rund 10 000 Amp., ja 15 000 Amp. Stromkapazität, bei Spannungen von etwa 4,5—5 Volt, und erzeugt in 24 Stunden darin rund 90 kg bzw. 135 kg Natrium mit einem Energieverbrauch von rund 15 kWh pro 1 kg Na.

Man geht dabei von einem verhältnismässig teuren Rohmaterial, von festem Ätznatron, aus und kann maximal Stromausbeuten von ca. 45% erzielen, weil anodisch Wasser gebildet wird, welches die Hälfte des kathodisch entladenen Alkalimetalls unter Rückbildung von Ätznatron wieder aufzehrt.

Es war verlockend, es mit andern Elektrolyten zu versuchen, die billiger sind und höhere Stromausbeuten erzielen lassen, etwa mit billigem Kochsalz, das noch Chlor als Nebenprodukt liefern kann. Derartige Bemühungen sind denn auch frühzeitig aufgenommen worden und insbesondere von der *Lonza* gefördert worden. Es gebührt aber *Llwyb* und *Steinbuch* das hohe Verdienst, diese schwierige Aufgabe in den Werken der *Ciba* als erste praktisch gelöst und eine Zelle durchgebildet zu haben, die nun durch Jahre schon klaglos arbeitet. Eine andere derartige von *Downs* angegebene Zelle wurde später in Deutschland und in Amerika in Betrieb gesetzt.

Die Schwierigkeit, das schon bei 95° schmelzende Metall bei Arbeitstemperaturen von etwa 630° abzuscheiden, ist nicht zu unterschätzen, auch diese Temperatur liess sich nur durch Beimengung anderer Halogenide (reines Natriumchlorid schmilzt bei 800°) erreichen. Der Energieanteil der zu ihrer Aufrechterhaltung aufgewendet werden muss, ist nicht unerheblich. Wenn auch die Stromausbeute von 45% bei der Natriumhydroxyd-Elektrolyse auf etwa 70% gesteigert werden konnte, bleibt deshalb der Energieverbrauch (infolge höherer Betriebsspannung) ungefähr derselbe. Dies hat zu einer Kritik des Verfahrens geführt, die mir aber ganz ungerechtfertigt erscheint, weil sie die Ersparnis am Rohmaterial, die Gewinnung eines wichtigen Nebenprodukts, des Chlors, nicht in Rücksicht zieht und auch übersieht, dass der Betrieb glatter vor sich geht und mit geringerer Belästigung der Arbeiter. Dies sind aber Momente, die als grosser technischer Fortschritt zu werten sind.

Die Elektrolyse wird mit Graphitanoden und Eisenkathoden durchgeführt. Obgleich der Elektrolyt nur Spuren von Feuchtigkeit enthält, werden die Anoden langsam — vermutlich durch Natrium — angegriffen.

Natrium wird in steigenden Mengen verbraucht, es dient zur Herstellung reinen Cyanids, zur Bereitung von Natriumperoxyd, es wird in der Farbenindustrie in grossen Mengen gebraucht, in Amerika bei der Herstellung von Bleitetraäthyl, dem dort beliebten Antiklopfmittel.

Viel schwieriger ist die Gewinnung von Kalium, dessen Abscheidung aus gemischtem Chloridelektrolyt aber studiert wird; seine Eigenschaft, höhere Peroxyde zu bilden (K_2O_4) lässt es für Gasmaskenzwecke interessant erscheinen.

Die Fortschritte der Legierungstechnik haben auch das Interesse an Lithium erhöht, das verhältnismässig leicht aus seinem geschmolzenen Chlorid unter Zuschlag anderer Halogenide isoliert werden kann, ferner das Interesse an den Erdalkalimetallen. Calcium, das lange Zeit hindurch nur kiloweise hergestellt wurde, wird jetzt tonnenweise durch Schmelzflusselektrolyse mit Berührungselektroden fabriziert, Barium wohl noch nicht in reiner Form, sondern bloss als Blei-Barium-Legierung. Nickel-Bariumlegierungen dienen für Funkenelektroden. Neue Wege und Anwendungsgebiete dürften hier für die Elektrochemie offen stehen und sie dazu führen, neue Produkte für neue Zwecke herzustellen, wie dies beim Beryllium der Fall zu werden beginnt.

Beryllium war vor 15 Jahren erst wenig bekannt, heute führen sich Beryllium-Legierungen für spezielle Verwendungszwecke ein. Etwa 2,5-proz. Beryllium-Kupfer-Bronzen sind nicht nur überraschend hart (vergütet bis zu 400° Br.), kommen nach einer Vergütung in ihrer Festigkeit nicht nur gutem Federstahl gleich, sie zeichnen sich noch besonders dadurch aus, beim Schlagen keine Funken zu bilden. Das eröffnet ihnen neue Anwendungsgebiete, z. B. für Hämmer in Bergwerken, für Federn usw.

Berylliumbronzen sind auch seewasserbeständig, lassen sich ziehen, walzen, pressen, stanzen und stauchen.

Leider sind die Berylliumerze, zwar verbreitet, aber arm. *Stock, Goldschmidt* und *Siemens & Halske*, welche sich in Europa am meisten mit der Beryllium-Herstellung beschäftigt haben, waren bestrebt, das Oxyfluorid zu gewinnen. Bei der Elektrolyse, welche mit gekühlten Berührungskathoden in ähnlicher Weise, aber bei viel höherer Temperatur (1400 — 1450°) durchgeführt wird als die Calcium-Elektrolyse, wird Beryllium in geschmolzenem Zustande abgeschieden. An der gekühlten Kathode, welche die Schmelzoberfläche berührt und, die langsam hochgezogen wird, erstarrt es.

In Amerika legte man mehr Wert darauf, Berylliumsalz auf billigere Art aus dem Erz abzuscheiden und die Elektrolyse bei niedrigerer Temperatur durchzuführen, wenn auch das dabei in fester, verteilter Form abgeschiedene Beryllium einen etwas geringeren Reinheitsgrad aufweist. Eine nachträgliche Reinigung zur Trennung von anhaftenden Resten der Schmelze ist ohnedies unvermeidlich. Erzeugt wurde vor allem das Chlorid $BeCl_2$, das durch Erhitzen von Berylliumoxyd mit Kohle in einem Chlor-, Tetrachlorkohlenstoff-, Kohlenstoffoxydchlorid-Strom oder dergleichen ver-

hältnismässig leicht erhältlich ist. Es kann unter Kochsalz-Zuschlag bei 730—820° zerlegt werden.

Dieser Arbeitsgang dürfte in der Tat der rationellere sein. Da Beryllium nur als Legierungsmetall Verwendung findet, kann man es mit Vorteil kathodisch in legierter statt in freier Form abscheiden.

Cermetalle werden bekanntlich in kleinem Umfange zur Herstellung pyrophorer Legierungen produziert.

Bei weitem am wichtigsten ist aber die Abscheidung des Aluminiums und des Magnesiums, die aller Erwartung nach, noch viel bedeutenderen Umfang annehmen wird, als dies heute der Fall ist. So gross die Aluminiummengen sind, welche heute verwendet werden, so stellen sie doch erst 2% des Eisenbedarfs vor. Ungeheure Perspektiven können sich eröffnen, wenn man neue Leichtmetall-Legierungen aufdeckt oder ihre Herstellung noch wesentlich verbilligen kann.

Gegenwärtig werden etwa 200 000 t Aluminium hergestellt; die Magnesiumproduktion, welche vor 5 Jahren erst etwa 8000 t erreichte, betrug 1934 schon 30—35 000 t.

Der Energieverbrauch der Elektrolyse ist für beide Metalle nicht sehr verschieden. Magnesium lässt sich mit etwas höherer Stromausbeute abscheiden, erfordert aber etwas höhere Zellenspannung. Für Aluminium kann man überschlagsweise annehmen, dass etwa ein Drittel der Kosten auf das Ausgangsmaterial, ungefähr ebensoviel auf Kraft entfallen. Eine wesentliche Verbilligung steht demnach vor allem von Ersparnismöglichkeiten bei diesen zwei Posten zu erwarten. Es liegt also die Aufgabe vor, die Herstellung der Tonerde noch zu verbilligen. Das *Haglund*-Verfahren scheint einen Schritt nach vorwärts in dieser Hinsicht zu bedeuten. Beachtenswert sind daneben *Pedersen's* Bemühungen, Tonerde als billigeres Nebenprodukt, z. B. durch entsprechende Verschlackung beim Hochofenprozess, zu gewinnen. Vielfach ist es auch versucht worden, die billigeren Aluminiumsilicate als Rohstoff heranzuziehen, bisher freilich vergeblich.

Die Elektrolyse beider Metalle und ihre Durchführungsweise ist so gut bekannt, dass wir bei ihr nicht zu verweilen brauchen, es genügt, auf die kleinen Veränderungen hinzuweisen, welche sie in jüngerer Zeit erfahren hat. Diese sind nicht zahlreich. Durch Jahrzehnte hindurch sind die Verfahren, man kann sagen, stationär geblieben und erst in letzter Zeit bemerkt man eine gewisse Bewegung.

Eine der wichtigsten Neuerungen war bei der Aluminiumelektrolyse die Einführung von *Söderberg*-Elektroden, runden, dann rechteckigen Querschnitts. Da der Elektrodenverschleiss einen Posten von etwa 16% der Gesamtkosten ausmacht, ist eine Ermässigung:

der Anodenkosten von Bedeutung. Hinzu tritt die Vereinfachung der Zellen beim Ersatz der kleineren, durch wenige oder gar eine Anode. In Zellen von kreisförmigem Grundriss verwendet man eine zentrale *Söderberg*-Elektrode mit Durchmesser bis zu 1,5 m, in rechteckigen Zellen verwendet man mehrere Elektroden, deren Dimensionen in einer Richtung etwa 0,5 m nicht überschreiten, um das Entweichen des Anodengases zu erleichtern. Die Stromkapazität solcher Zellen ist auf 40—50 000 Amp. erhöht worden, also auf rund 200 kW Energieaufnahme.

Magnesiumzellen nehmen bis zu etwa 25 000 Amp. auf, die hohe Lebensdauer der Anoden macht ein Auswechseln derselben etwa nur einmal im Jahre erforderlich.

Der Wert dieser beiden Metalle, insbesondere ihre Beständigkeit gegen Korrosion ist in hohem Masse abhängig von ihrem Reinheitsgrade. Aluminium enthielt 1890 erst 98,7% Al. Es hat sich erst vollends einführen können, seitdem es in einem 99% überschreitenden Reinheitsgrade im Grossen hergestellt wird. Die Hauptmengen werden jetzt mit einem Reinheitsgrad von 99,4—99,6% geliefert; bei sorgfältiger Bereitung sind sogar 99,9—99,96% zu erzielen.

Neuerdings wird aber ein Aluminium von solchem Reinheitsgrade hergestellt, dass seine Verunreinigungen fast nur mehr spektroskopisch nachweisbar sind. Dazu wird es im Schmelzfluss raffiniert. Als Anode dient eine geschmolzene, spezifisch schwere Kupfer-Silicium-Aluminium-Legierung, welche sich über den Zellenboden breitet. Der darüber befindliche geschmolzene Elektrolyt besteht aus einem Gemisch von Halogeniden, dessen spezifisches Gewicht grösser sein muss als das des geschmolzenen Aluminiums. Letzteres wird an einer Elektrode entladen, welche das Niveau der Schmelze berührt und breitet sich über die Schmelze aus.

Diese zuerst von *Hoopes* und *Betts* vorgeschlagene Methode wurde in den Werken der *Aluminium Co. of America* nur zu wissenschaftlichen Zwecken benützt, um die Eigenschaften des Aluminiums am möglichst reinen Metall ermitteln zu können. Der höchste erzielte Reinheitsgrad betrug 99,983% (Eisen 0,005%, Silicium 0,005%, Kupfer 0,007%).

Neuerdings hat *Gadeau* bei der *Cie. Alais-Froges-Camargue* diese Raffinationsweise derart verbessert, dass eine betriebsmässige Herstellung dieses reinsten Metalls möglich geworden ist. Er umging viele der Hauptschwierigkeiten dadurch, dass er das Elektrolyt-Gemisch auf Bariumchlorid (z. B. 60% BaCl₂, 23% AlF₃, 17% NaF) aufbaute und dadurch in Temperaturgebieten unterhalb 750° arbeiten konnte. Der Zellenboden ist aus Graphit, die Seitenwände werden mit Magnesia-Ziegeln ausgefüttert, die unangegriffen bleiben. Bei

10 000 Amp. Strombelastung und 7 Volt Zellenspannung erzielt man ein Kathodenprodukt von 99,992 bis 99,998% Reinheitsgrad. Es hat nicht nur eine etwas andere, silberähnlichere Farbe als gewöhnliches Aluminium, es ist auch viel korrosionsbeständiger, wird z. B. von Salzsäure nur langsam angegriffen. Man stellt u. a. daraus Folien her, die bessere Eigenschaften aufweisen. Es lässt sich aber zur Zeit noch gar nicht absehen, welches seine Anwendungsgebiete sein werden. Es ist bemerkenswert, dass sich auch Magnesium auf analoge Art raffinieren lässt, so dass diese beiden Leichtmetalle, hinsichtlich ihres Reinheitsgrades neben die allerreinsten andern Elektrolytmetalle gestellt werden können.

Rückblickend können wir also feststellen, dass die technische Elektrochemie, besonders in den letzten zwei Jahrzehnten einige, wenn auch nicht alle der grossen Aufgaben gelöst hat, welche ihr schon lange gestellt worden waren. Darüber hinaus hat sie Resultate erzielt und Methoden der Technik zugänglich gemacht, welche überraschen. Die Verfahren, welche sich in der Industrie schon eingebürgert haben, werden noch ausgebildet und verbessert, alles ist noch in Bewegung. Dies lässt uns erwarten, dass die Elektrochemie, ohne die eine moderne Technik schon nicht mehr denkbar ist, in der Zukunft eine noch bedeutendere Stellung einnehmen wird, als dies heute schon der Fall ist.

Universität Wien.
