

Allgemeine und technische
Elektrometallurgie

Von

Dr. Robert Müller

o. ö. Professor an der Montanistischen Hochschule
Leoben

Mit 90 Abbildungen im Text

ISBN 978-3-662-00001-4 ISBN 978-3-662-00014-4 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-00014-4

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.
Copyright 1932 by Julius Springer in Vienna.
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1932

Herrn Hofrat Dr. mont. h. c. Ing. Rudolf Jeller
in dankbarer Verehrung gewidmet

Vorwort.

Bei der Abfassung dieses Werkes hat mich der Grundgedanke geleitet, in knapper, aber ziemlich erschöpfender Form eine Darstellung der elektrolytischen Metallgewinnung und der elektrochemischen Eigenschaften der Metalle zu geben, so daß der vorliegende Stoff, zum Unterschied von anderen Werken dieser Art, in Form eines Bandes zur Verfügung steht. Wenn auch, wie der Titel sagt, das Hauptgewicht auf die technische Metallgewinnung gelegt wird, so habe ich es doch für richtig gehalten, alle anderen elektrolytischen Gewinnungsmöglichkeiten, — auch solcher Metalle, die derzeit nicht oder nur beschränkt technisch verwendet werden — kurz zu streifen, um vor allem dem neue Möglichkeiten suchenden Techniker die nötigen Hinweise an die Hand zu geben.

Was die Gliederung des Stoffes anbelangt, so finden sich im allgemeinen Teil in kurzen Zügen die theoretischen Grundlagen der Elektrochemie, natürlich unter besonderer Berücksichtigung und unter Hinweis auf die für die Elektrometallurgie wichtigen Vorgänge. Eingehender besprochen werden hier auch das anodische Verhalten der Metalle und die Erscheinungen der Korrosion sowie Korrosionsschutz. Nur von einer Behandlung der technisch verwendeten galvanischen Elemente und Akkumulatoren wurde abgesehen.

Im größeren praktischen Teil folgt die Beschreibung der elektrolytischen Gewinnung und des elektrochemischen Verhaltens aller Metalle, gegliedert nach dem natürlichen System der Elemente.

In jedem einzelnen Falle wurden die allgemeinen elektrolytischen Abscheidungsmöglichkeiten einschließlich einiger Hinweise auf Elektroanalyse, die technische Gewinnung und Reinigung, galvanisches Überziehen, Eigenschaften des Metalles, Potentiale, anodisches Verhalten und Korrodierbarkeit besprochen, sowie gegebenenfalls wirtschaftliche Daten gebracht.

Überall wird durch fortgesetzte Hinweise der Zusammenhang zwischen theoretischer Erkenntnis und praktischer Anwendung hervorgehoben. So weit als derzeit möglich werden auch die praktischen Methoden theoretisch begründet und umgekehrt schon im theoretischen Teil gelegentlich auf die praktischen Möglichkeiten verwiesen.

Dem Charakter nach steht das vorliegende Werk zwischen Handbuch und Abriß. Von ersterem hat es zum mindesten das Bemühen nach einiger Vollständigkeit in bezug auf Literaturhinweise auf dem Gebiet der Metallgewinnung, vom letzteren die knappere Darstellung

und den Verzicht auf breitere Ausführung von Nachbargebieten wie rein chemisch-technologischen Hilfsprozessen, Erzaufbereitung usw.

Die Fülle des zu verarbeitenden Materials drohte trotzdem die gesetzten Grenzen des Umfangs zu sprengen. Deshalb wurden Teile des Textes in Kleindruck gesetzt, die zwar nicht minder wichtig sind als der übrige Teil, sich aber meist auf speziellere Angaben beziehen. Dadurch konnten andererseits der Zusammenhang und die einheitliche Linie der Darstellung besser gewahrt werden.

Zu Danke bin ich vor allem Herrn Dr. Fritz Bayer verpflichtet, der mir beim Aufsuchen von Literatur und bei der Korrektur behilflich war, Dank schulde ich auch der Akademischen Verlagsgesellschaft Leipzig für die Beistellung von Druckstöcken einer Reihe von Figuren, ebenso auch der Siemens & Halske A.-G. und der Firma Ströhlein.

Nicht zuletzt danke ich auch der Verlagsbuchhandlung Julius Springer in Wien für das verständnisvolle Entgegenkommen in allen Fragen, die die Herausgabe dieses Bandes betrafen.

Graz-Leoben, im Mai 1932.

Robert Müller.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Allgemeiner Teil.	
Theoretische Grundlagen der Elektrometallurgie.	
Stromleitung und Grundzüge der Ionenlehre	3
Wanderungsgeschwindigkeit und Überführungszahl S. 7.	
Die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte	9
Allgemeiner Überblick über die Zusammenhänge zwischen Stromerzeugung durch chemische Vorgänge und der Elektrolyse	12
Erzeugung elektrischer Energie durch chemische Reaktionen.	
Galvanische Elemente	13
Berechnung der Spannung galvanischer Elemente aus thermischen Daten	16
Die Nernstsche Theorie der galvanischen Stromerzeugung	18
Amalgamketten S. 27. — Gasketten S. 28. — Oxydationsreduktionsketten S. 32.	
Die Messung elektromotorischer Kräfte	36
Normalelemente S. 40.	
Die Einzelpotentiale der Elemente	42
Allgemeines.	42
Normalelektroden	43
Messung von Metallpotentialen	45
Die Normalpotentiale der Elektrodenvorgänge	47
Die Spannungsreihe	50
Die Spannungsreihe der Kationenbildner S. 50. — Die Spannungsreihe der Anionenbildner S. 50.	
Die Potentiale der Legierungen	51
Elektrolyse und Polarisation	51
Allgemeines.	51
Der Zusammenhang zwischen Elektrizitätsmenge und transportierter Stoffmenge. Die Faradayschen Gesetze	51
Die Messung der Strommenge mittels der Coulometer	53
Silbercoulometer S. 54. — Kupfercoulometer S. 55. — Andere Coulometer S. 55. — Knallgasoulometer S. 57.	
Die Stromausbeute bei der Elektrolyse	57
Die elektrolytische Polarisation	58
Die Methoden der Messung der Polarisations- oder Zersetzungsspannung	61
Die Methode der Messung der einzelnen Elektrodenpotentiale während der Elektrolyse	66
Chemische Polarisation	69
Die Abscheidungsverhältnisse des Wasserstoffes an der Kathode	71
Theorien der Überspannung des Wasserstoffes S. 75.	
Die Verhältnisse an der Kathode bei Anwesenheit mehrerer abscheidbarer Kationen	76
Die Mitabscheidung des Wasserstoffes	80
Die kathodische Bildung von Metall-Wasserstofflegierungen bzw. -verbindungen.	85
Die kathodische Bildung von Legierungen und die dadurch bedingten Depolarisationserscheinungen	87
Die Vorgänge an der Anode	89
Allgemeines.	89
Die anodische Lösung von Metallen, die verschiedenwertige Ionen bilden können	91

	Seite
Die Erscheinungen der Passivität	94
Die mechanische Passivität und die Sperrfähigkeiten von Anoden	95
Die chemische Passivität	97
Das anodische Verhalten von Legierungen	105
Die Korrosion der Metalle als anodischer Vorgang	109
Allgemeines.	109
Die verschiedenen Ursachen der Korrosion.	110
Umstände, welche die Korrosion vermindern. Korrosionsbeständige Legierungen	115
Korrosionsprüfung auf elektrischem Wege	119
Reduktionen und Oxydationen	122
Elektrolyse mit Wechselstrom	122
Elektrolyse von Metallegierungen	123
Theoretische Grundlagen	123
Die experimentelle Untersuchung der Elektrolyse von flüssigen Metall- legierungen	127
Der Zeiteinfluß auf den Elektrolyseeffekt	131
Temperatureinfluß.	132
Einfluß der Zusammensetzung	133
Wanderungssinn der Komponenten	134
Elektrolyse ternärer Legierungen	135
Die Elektrolyse fester Metallegierungen	137
Möglichkeit der technischen Anwendung.	138
Elektroendosmose und Elektrophorese	138

Spezieller Teil.

Die elektrolytische Abscheidung der Metalle und deren elektrochemische Eigenschaften.

Elektrolyse im Schmelzfluß	141
Unangreifbare Elektroden	144
Metallische unangreifbare Elektroden	144
Kohle- und Graphitelektroden	147
Alkalimetalle	151
Lithium	154
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	154
Technische Gewinnung	156
Eigenschaften und Verwendung	157
Natrium	158
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	158
Technische Gewinnung	161
Natriumhydroxyd als Elektrolyt S. 161.	
Natriumhydroxydbäder	163
Natriumchloridbäder.	171
Abscheidung von Natriumlegierungen	177
Eigenschaften und Verwendung	179
Wirtschaftliches	180
Kalium	181
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	181
Rubidium und Zäsium	182
Erdalkalimetalle	183
Beryllium	184
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	184
Technische Gewinnung	189
Der Elektrolyt	190
Berylliumbäder	191
Abscheidung von Berylliumlegierungen	194
Eigenschaften und Verwendung	197
Wirtschaftliches	201

	Seite
Magnesium	201
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	201
Abscheidung aus Lösungen S. 201. — Abscheidung aus Schmelzen S. 202	
Abscheidung von Magnesiumlegierungen	209
Technische Gewinnung	210
Magnesiumchlorid als Elektrolyt S. 210. — Magnesiumchloridbäder S. 214.	
Magnesiumfluoridbäder	221
Reinigung des Metalls	223
Eigenschaften und Verwendung	224
Wirtschaftliches	227
Kalzium	228
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	228
Technische Gewinnung	231
Der Elektrolyt S. 231.	
Kalziumbäder	232
Abscheidung von Kalziumlegierungen	236
Eigenschaften und Verwendung	237
Strontium	239
Barium	240
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	240
Technische Gewinnung und Verwendung	242
Aluminium	243
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	243
Abscheidung aus Lösungen S. 243. — Abscheidung aus Schmelzen S. 244	
Abscheidung von Aluminiumlegierungen	247
Technische Gewinnung	248
Rohmaterialien und Ausgangsprodukte	250
Darstellung von künstlichem Kryolith S. 252.	
Darstellung des Aluminiumoxyds (Tonerde)	254
Das Soda-Schmelzverfahren S. 254. — Das Bayerische Verfahren S. 255.	
— Verfahren über Aluminiumkarbid (Serpekverfahren) S. 256. —	
Weitere Methoden der Tonerdereinigung S. 258.	
Der Elektrolyt	258
Die Elektroden	262
Aluminiumbäder	263
Elektrolytische Raffination des Aluminiums	274
Eigenschaften	277
Aluminiumlegierungen	278
Angriff des Aluminiums durch chemische und elektrochemische Einflüsse	279
Anodisches Verhalten	285
Verwendung des Aluminiums und seiner Legierungen	287
Wirtschaftliches	290
Literatur über Aluminiumgewinnung S. 296.	
Die seltenen Erdmetalle	298
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	298
Die technische Gewinnung von Zr bzw. Zermischmetall	300
Das Bad	302
Eigenschaften und Verwendung	303
Wirtschaftliches	304
Titan, Zirkon, Thorium	305
Die Abscheidungsverhältnisse der Metalle der Vanadiumgruppe	307
Vanadium und Niob	307
Anodisches Verhalten S. 307.	
Tantal	308
Elektrolyse wässriger Lösungen	309
Die Form der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle	309
Galvanotechnik	316
Das Vorbereiten und Reinigen des zu überziehenden Werkstückes	317

	Seite
Kupfer	321
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	321
Anodisches Verhalten	327
Technische Gewinnung und Raffination des Kupfers. Gewinnung aus Erzlaugen	329
Kupferzementation (Fällung durch unedlere Metalle)	337
Kupferraffination	338
Der Elektrolyt S. 340. — Konstruktion der Bäder S. 342. — Herstellung der Kathodenbleche S. 244. — Behängen der Bäder, Abstand der Elektroden S. 345. — Energiebedarf und Schaltung der Bäder S. 346.	
Das Multiplensystem	347
Badspannung, Stromdichte und Stromausbeute S. 349.	
Das Seriensystem	350
Laugenkontrolle und Erneuerung S. 353. — Betrieb und Erneuerung der Bäder S. 354. — Anodenschlamm S. 355.	
Raffination von Messing und Bronze	356
Verkupfern	358
Saure Bäder S. 358.	
Zyankalische Kupferbäder	358
Eigenschaften und Verwendung	360
Wirtschaftliches	360
Literatur über Kupferelektrolyse S. 362.	
Silber	363
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	363
Anodisches Verhalten S. 365.	
Technische Silberraffination	366
Verfahren von Möbius S. 366. — Zelle von Balbach-Thum S. 369.	
Überziehen mit Silber (Versilbern)	376
Gold	378
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	378
Anodisches Verhalten	380
Technische Goldraffination und Abscheidung	382
Vergolden	387
Zink	388
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	388
Anodisches Verhalten	394
Technische Zinkgewinnung aus Erzlaugen	394
Allgemeines S. 394.	
Das Anacondaverfahren	396
Herstellung des Elektrolyten durch Erzlaugung S. 397. — Bäder S. 401. — Anoden und Kathoden S. 402. — Stromdichte und Badspannung S. 404. — Stromausbeute und Sammlung des Kathodenzinks S. 404.	
Verfahren von Tainton	405
Laugen S. 406.	
Zinkraffination	410
Verzinken	410
Eigenschaften und Verwendung	412
Wirtschaftliches	413
Literatur über Zinkabscheidung S. 415.	
Kadmium	420
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	420
Anodisches Verhalten	422
Technische Gewinnung und Reinigung	423
Überziehen mit Kadmium (Verkadmieren)	426
Überziehen mit Kadmiumlegierungen	431
Eigenschaften und Verwendung	432
Wirtschaftliches	434
Literatur	434

	Seite
Quecksilber	435
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	435
Anodisches Verhalten	436
Technische Gewinnung	437
Gallium, Indium und Thallium	437
Gallium	437
Indium	438
Thallium	438
Anodisches Verhalten	439
Zinn	439
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	439
Anodisches Verhalten	441
Technische Gewinnung	444
Abscheidung von Zinn aus Erzlaugen S. 444.	
Technische Zinnraffination	445
Raffination in sauren Lösungen S. 445. — Raffination in alkalischen Lösungen S. 448.	
Elektrolytische Weißblechzinnung	451
Verzinnen	454
Saures Zinnbad S. 454. — Überziehen mit Zinnlegierungen S. 456. — Literatur S. 457.	
Blei	457
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	457
Anodisches Verhalten	460
Technische Bleielektrolyse	461
Gewinnung aus Erzlaugen S. 461.	
Bleiraffination	462
Der Elektrolyt S. 463. — Die Bäder S. 464. — Stromdichte, Bad- spannung S. 464. — Arbeitsweise S. 464.	
Verbleien	465
Literatur S. 468.	
Arsen	468
Antimon	469
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	469
Anodisches Verhalten	471
Technische Gewinnung aus Erzlaugen	472
Antimonraffination	473
Überziehen mit Antimon	476
Literatur S. 476.	
Wismut	476
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	476
Anodisches Verhalten	478
Technische Wismutelektrolyse	479
Wismutraffination	479
Chrom	482
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	482
Anodisches Verhalten	487
Technische Chromabscheidung	489
Verchromen	489
Eigenschaften und Verwendung	499
Literatur	501
Molybdän	502
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	502
Anodisches Verhalten	502
Wolfram	503
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	503
Anodisches Verhalten	504
Uran	505

	Seite
Mangan	505
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	505
Anodisches Verhalten	506
Eisen	507
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	507
Anodisches Verhalten	514
Gewinnung von Elektrolyteisen aus Erzen	515
Elektrolytische Eisenraffination	518
Technische Herstellung von geformten Elektrolyteisen	521
Herstellung von Blechbändern aus Elektrolyteisen	524
Galvanische Eisenniederschläge (Verstählen)	525
Chloridbäder S. 526. — Sulfatbäder S. 526.	
Eigenschaften und Verwendung	527
Literatur S. 530.	
Kobalt	530
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	530
Anodisches Verhalten	531
Technische Gewinnung	532
Nickel	532
Allgemeine Abscheidungsbedingungen	532
Anodisches Verhalten	536
Technische Nickelgewinnung aus Erzlaugen	537
Elektrolytische Nickelraffination, Balbach-Verfahren	539
Das Hybinette-Verfahren	540
Wirtschaftliches	543
Vernickeln	544
Eigenschaften	547
Literatur S. 548.	
Die Abscheidungsverhältnisse der Platinmetalle	548
Platin	548
Palladium und andere Platinmetalle	549
Anodisches Verhalten der Platinmetalle	549
Kathodische Abscheidung einiger amphoterer und nichtmetalli- scher Elemente	552
Namenverzeichnis	555
Sachverzeichnis	564

Druckfehlerberichtigung.

S. 17, Zeile 3 v. oben: Die Formel soll heißen $Q = \varepsilon \cdot n \cdot F \cdot 0,239$

S. 171, Zeile 21 v. oben: Lies „Zirkondiaphragma“ statt „Zinken-
diaphragma“

S. 369, Zeile 2 v. oben: Lies „unterschreiten“ statt „überschreiten“

S. 379, Zeile 6 v. oben: Lies $\text{Au}^{+++} + 2 \oplus \rightarrow \text{Au}'$ statt $\text{Au}^{+++} + 20 \rightarrow \text{Au}'$

Einleitung.

In der chemischen Industrie lassen sich, je nach den angewendeten Mitteln, durch welche die chemischen Reaktionen zur Erzeugung von Stoffen verursacht werden, verschiedene Gebiete unterscheiden.

Ein solches Mittel bzw. eine Energieform, die sich zur Durchführung chemischer Reaktionen hervorragend eignet, ist der elektrische Strom, mit seinen chemischen Wirkungen auf die Stoffe befaßt sich die Elektrochemie. Die praktischen Anwendungen, die eine Reihe elektrochemischer Prozesse gefunden haben, werden unter dem Titel technische Elektrochemie zusammengefaßt.

Von diesen Prozessen werden in dem vorliegenden Werk nur jene behandelt, die zur Metallherzeugung dienen und die man unter dem Titel „Elektrometallurgie“ zusammenfaßt.

Während man in der theoretischen Elektrochemie logischerweise nur jene Vorgänge betrachtet, bei welchen eine unmittelbare Verwandlung elektrischer Energie in chemische und umgekehrt vorliegt, ist man gewohnt, in das Gebiet der technischen Elektrochemie auch jene Vorgänge einzubeziehen, bei denen die Wirkung des elektrischen Stromes nur eine mittelbare ist, indem die elektrische Energieform zunächst z. B. in Wärme verwandelt wird und diese erst die chemischen Reaktionen veranlaßt. Bei solchen Prozessen, wie z. B. bei der Karbidherzeugung, dient der elektrische Strom nur als Wärmequelle, die chemischen Vorgänge sind rein thermischer Natur, d. h. durch Wärmewirkung verursacht.

In dem vorliegenden Werk soll nun von der Behandlung solcher Prozesse abgesehen werden, da sie nach der Ansicht des Verfassers eine scharf getrennte Gruppe bilden, deren theoretische Grundlagen wesentlich andere sind als jene der eigentlichen Elektrochemie oder der galvanischen Prozesse, deren Grundlagen und technische Anwendungen, soweit sie sich auf Metalle beziehen, hier ausschließlich besprochen werden sollen.

Die echten elektrochemischen Prozesse, auf die im folgenden allein Bezug genommen werden soll, zerfallen in zwei natürliche Gruppen: nämlich Vorgänge, bei welchen der Strom zerlegend bzw. chemische Reaktionen hervorrufend wirkt, es sind dies die sogenannten elektrolytischen Prozesse, und solche, bei denen von selbst verlaufende chemische Reaktionen einen elektrischen Strom erzeugen, es sind dies die Erscheinungen der galvanischen Stromerzeugung. Beide Gruppen gehören, wie S. 12 gezeigt werden soll, wesentlich zusammen, weil es sich hier um umkehrbare Vorgänge handelt, die entweder in der einen (der elektrolytischen, stromverbrauchenden) oder in der anderen (stromerzeugenden) Richtung geleitet werden können.

Die technische Verwendung elektrochemischer Prozesse konnte erst seit jenem Zeitpunkt in größerem Ausmaße durchgeführt werden, als man genügende Strommengen wirtschaftlich erzeugen konnte.

Diese Voraussetzung war mit der Erfindung der Dynamomaschine gegeben und das Aufblühen der elektrochemischen Industrie war eng mit der technischen Entwicklung derselben verbunden.

Technische Anwendungen, wie galvanisches Überziehen mit edleren Metallen, ferner die Galvanoplastik wurden wohl auch schon früher geübt, wobei die Stromquellen galvanische Elemente, die ja selbst eine technische Anwendung elektrochemischer Vorgänge darstellen, verwendet wurden. Größeren Umfang konnte aber naturgemäß dieser Arbeitszweig nicht annehmen.

Die erste brauchbare Dynamo, die Gramme 1872 für Christofle & Co. baute, diente als Ersatz der unbequemen und teuren galvanischen Batterien, für Zwecke der Galvanostegie (elektrolytisches Überziehen) und der Galvanoplastik (elektrolytisches Abformen).

Aber schon 1875 konnte Gramme die erste große Dynamo für die norddeutsche Affinerie in Hamburg für metallurgische Zwecke liefern. Nun gewann die elektrochemische Industrie außerordentlich rasch an Umfang. 1876 begann man mit der elektrolytischen Kupferraffination, 1883 folgte die Magnesiumerzeugung, 1888 das Aluminium, 1890 begann sich die Alkalichloridelektrolyse zu einer ausgedehnten Industrie zu entwickeln.

Diese außerordentlich rasche Entwicklung der technischen Elektrochemie verlockte zunächst zu großen Hoffnungen, die sich, um 1900 schien es so, doch nicht ganz erfüllen wollten.

Die Schwierigkeiten, die sich verschiedenen Zweigen entgegenstellten, waren größer als man angenommen hatte, und so mußte man sich bescheiden, in langsamer mühevoller Arbeit schrittweise vorwärts zu kommen. Doch auch dieses verlangsamte Tempo führte in den Jahren nach Ausbruch des Weltkrieges zu ganz erstaunlichen Leistungen.

Der Verbrauch an elektrischer Energie für elektrolytische Zwecke ist seit 15 Jahren auf das Dreifache gestiegen. Nach der neuesten Zusammenstellung von J. Billiter¹ verteilt sich der Verbrauch an elektrischer Energie in den Jahren 1914 und 1930 auf die verschiedenen Zweige folgendermaßen:

Weltenergieverbrauch der wichtigsten elektrolytischen Prozesse.

	1914 kW	1930 kW
Wässrige Elektrolyse:		
Kupferraffination	45000	50000
Kupfergewinnung	150	100000
Zinkgewinnung	1000	100000
Chloridelektrolyse (Chlor, NaOH, Chlorat, Hypochlorit, Perchlorat)	250000	380000
Wasserersetzung	10000	260000
	<hr/>	<hr/>
	306000	890000
Schmelzflußelektrolyse:		
Aluminium	240000	600000
Natrium, Magnesium, Zerkmetalle	30000	60000
	<hr/>	<hr/>
	270000	660000
Insgesamt rund:	575000	1500000

¹ Billiter, J.: Ch.Ztg 54, 7 (1930)

Theoretische Grundlagen der Elektrometallurgie.

Stromleitung und Grundzüge der Ionenlehre.

Um die einzelnen Phasen der elektrochemisch-technischen Prozesse zu verstehen ist es notwendig, sich ein allgemeines Bild der physikalisch-chemischen Vorgänge und Zusammenhänge zu bilden, die das vorliegende Gebiet beherrschen.

Bekanntermaßen beruht die „elektrische Energie“ darauf, daß sich die beiden polar verschiedenen Elektrizitätsarten gegenseitig mit einer bestimmten Kraft anziehen.

Die elektrische Energie ist also zunächst eine Art der „Energie der Lage“, potentielle Energie zwischen geladenen, d. h. aufeinander Kraftwirkungen ausübenden Teilchen. Man bezeichnet sie als „statische Elektrizität“. Können die elektrisch geladenen Elementarteilchen diesen Kräften folgen, d. h. setzen sie sich in Bewegung, so hat man es mit „strömender“ Elektrizität zu tun.

Werden die bewegten oder strömenden Elektrizitätsteilchen irgendwie immer wieder durch nachkommende ersetzt, so spricht man von einem konstanten elektrischen Strom. Wird hierbei der fortwährende Ersatz der strömenden Elektrizitätselemente durch chemische Reaktionen bewirkt, so bezeichnet man einen solchen Strom nach dem Entdecker L. Galvani als „galvanischen Strom“.

Die Eigenschaft, den elektrischen Strom zu transportieren oder zu leiten, kommt einer Reihe von Stoffen zu.

Hervorragende Leiter sind die Metalle, gute Leiter sind wässrige Lösungen von Säuren, Basen und Salzen, ferner auch Schmelzen solcher Stoffe, in geringerem Maße endlich auch eine Reihe fester Salze, sowie unter bestimmten Umständen auch Gase.

Diese großen Gruppen der leitenden Stoffe lernte man in zwei Klassen einzuteilen, als man ihr Verhalten bei Stromdurchgang studiert hatte. Der eine Teil, und zwar vor allem die Metalle, bleiben bei Stromdurchgang chemisch unverändert, sie erwärmen sich nur. Man nennt sie „Leiter erster Klasse“.

Der andere Teil, die Lösungen von Säuren, Basen und Salzen, sowie die Salzschnmelzen werden bei Stromdurchgang chemisch zerlegt, indem sich an den Ein- und Austrittsstellen des Stromes Bestandteile derselben oder durch Folgereaktionen umgewandelte Bestandteile abcheiden.

Man nennt diese Gruppe von Stoffen „Leiter zweiter Klasse“ oder „Elektrolyte“.

Die Vorstellungen, die man sich gegenwärtig über den Mechanismus der Stromleitung in den beiden Leitergruppen macht, sind folgende: Die strömende Elektrizität in Leitern erster Klasse stellt man sich als aus kleinsten negativ geladenen Teilchen, Elektrizitätsatomen, den sogenannten Elektronen bestehend vor. Diese treten unter bestimmten Bedingungen frei, d. h. ohne an Stoffteilchen im chemischen Sinne gebunden zu sein, in Erscheinung und stellen selbst eine materielle Substanz von bestimmter sehr kleiner Masse dar.

Jedes Elektron besitzt die Ladung $4,77 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten oder $1,59 \cdot 10^{-19}$ Coulomb und eine Masse von etwa $8,98 \cdot 10^{-28}$ g.

Die entsprechenden Atome der positiven Elektrizität kennt man nicht in freier Form, sie haften anscheinend untrennbar den chemischen Elementatomen an. Der kleinste Träger der positiven Elektrizität ist der Wasserstoffkern, dessen Ladung derjenigen des negativen Elektrons gleich, aber entgegengesetzt ist, und dessen Masse 1750 mal größer ist (nämlich $1,66 \cdot 10^{-24}$ g) als die des Elektrons.

Die den chemischen Elementatomen, bzw. den Atomkernen untrennbar anhaftenden positiven Elementarladungen werden durch gleich viele negative Elementarladungen oder Elektronen abgesättigt, so daß die Elemente nach außen elektrisch neutral erscheinen.

In Leitern erster Klasse (Metalle, Graphit u. a.) erfolgt die Stromleitung so, daß sich ein Teil dieser Elektronen, also negative Elementarladungen, unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes in dem Leiter fortbewegen, indem sie an den Niveauflächen der Atome entlanggleiten. Dazu sind sie infolge ihrer Kleinheit, geringen Masse und Beweglichkeit allein befähigt. Die Metallatome selbst, welche die entsprechenden positiven Ladungen tragen, bleiben in Ruhe.

In den Leitern zweiter Klasse dagegen stellt man sich auch die negativen Elementarladungen, die Elektronen, materiellen Atomen anhaftend vor, so daß sie in diesem Falle nicht mehr durch ihre Kleinheit und Beweglichkeit befähigt sind, den Stromtransport allein zu übernehmen.

Hier werden sich im elektrischen Felde beide Ladungselemente in Bewegung setzen und zu den entgegengesetzten Polen, den Elektroden, wandern. Der Stromtransport wird hier also nur unter gleichzeitigem Materialtransport vor sich gehen können.

Die mit elektrischen Elementarladungen behafteten Atome nennt man Ionen. Man unterscheidet je nach dem Ladungssinn Anionen, welche negativ geladen sind, und demnach zur positiven Elektrode, zur Anode wandern und positiv geladene Kationen, die zur negativen Elektrode, der Kathode wandern.

Die Ionen werden an den Elektroden, d. h. an den Übertrittsstellen des elektrischen Stromes aus Leitern erster Klasse in den Leiter zweiter Klasse entladen und gehen in unelektrische Atome über.

Man hat sich also vorzustellen, daß eine Lösung von Chlorwasserstoff (HCl) positiv geladene Wasserstoffionen (H⁺) und negativ geladene Chlorionen (Cl⁻) enthält. Senkt man 2 Elektroden, etwa 2 Platinbleche, in diese Lösung und legt eine Spannung an, so wandern die Wasserstoffionen zur Kathode, die Chlorionen zur Anode, wo sie als elementarer Wasserstoff bzw. Chlor in gasförmigem Zustande frei werden.

Neben dem Wasserstoff bilden alle Metalle Kationen, die Metalloide und Säurereste Anionen, welche so wie die Elemente ein-, zwei- oder mehrwertig sein, d. h. ein, zwei oder mehrere Ladungen tragen können. Man kann sich die Ionen vorteilhaft als chemische Verbindungen der Elektrizität mit Atomen vorstellen. Demnach müssen auch jene Gesetze gelten, die bei chemischen Verbindungen die Mengenverhältnisse regeln, nämlich die stöchiometrischen Gesetze, welche ausagen, daß sich die Elemente nur in ganz bestimmten, einfachen Verhältnissen verbinden.

Das chemisch einwertige Chloratom wird sich also nur mit einem negativen Elektrizitätsatom oder Elektron, der zweiwertige Sauerstoff nur mit zwei Elektronen zu Cl' bzw. O'' verbinden.

Diese Gesetzmäßigkeit, welche vom Standpunkt der atomistischen Struktur der Elektrizität ohne weiteres verständlich ist, hat schon 1893 M. Faraday experimentell gefunden (S. 51).

Den Zerfall der Moleküle in Ionen bezeichnet man als elektrolytische Dissoziation.

Bei jedem Dissoziationsvorgang entstehen immer gleich viel positive und negative Ionen, so daß die Lösung oder Schmelze nach außen neutral erscheint.

Da die Ladungseinheit (1 Farad = 96 495 Coulomb, siehe S. 52) an jedem Grammäquivalent Ionen haftet, während die chemischen Formelzeichen Grammoleküle bedeuten, so trägt ein Grammol zweiwertiger Ionen 2 F, ein Grammol dreiwertiger Ionen 3 F usw. Dies deutet man an den Formelzeichen durch eine entsprechende Anzahl Punkte bei Kationen und Striche bei Anionen an:



Kann ein Ion mit verschiedener Wertigkeit bestehen, so kommen ihm auch entsprechend viele Ladungsstufen zu. Man kennt z. B. ein zweiwertiges Ferroion Fe'' und ein dreiwertiges Ferriion Fe''' .

Entsprechend ist das Manganatanion MnO_4'' zweifach, das Permanganation MnO_4' einfach negativ geladen.

Diese Ionen sind in den Elektrolyten oder Leitern zweiter Klasse, wie schon Clausius¹ angenommen hat, vorgebildet und entstehen nicht erst bei der Elektrolyse unter der Wirkung des elektrischen Stromes.

Das Verdienst, die Ionentheorie ausgebaut und quantitativ befestigt zu haben, gebührt S. Arrhenius.

Nach der Dissoziationstheorie von Arrhenius sind die Moleküle aller Elektrolyte zum Teil in Ionen gespalten, die unabhängig voneinander bestehen, und die mit den undissoziiert gebliebenen Ionen im Gleichgewicht sind.

Für eine Chlornatriumlösung kann man dies durch folgende Gleichung ausdrücken:



¹ Clausius: Poggendorffs Annalen 101, 338 (1857).

Der Spaltungs- oder Dissoziationsgrad der verschiedenen Elektrolyte ist ein sehr verschiedener. Von den starken Elektrolyten, deren Moleküle in Lösung praktisch vollständig in Ionen zerfallen sind, gibt es alle Übergänge bis zu den schwächsten Elektrolyten, bei denen nur ein ganz geringer Bruchteil der Moleküle in Ionen zerfallen ist.

Man drückt den Dissoziationsgrad α als den Bruchteil der Menge 1 des Elektrolyten aus, zu dem er in Ionen zerfallen ist. $\alpha = 0,5$ bedeutet, daß der betreffende Elektrolyt zur Hälfte, zu 50% in Ionen zerfallen ist, $\alpha = 0,1$ bedeutet, daß der Zerfall ein Zehntel der Gesamtmenge, also 10% beträgt.

Die starken Mineralsäuren und Basen, sowie die Neutralsalze der Alkalimetalle mit diesen Säuren sind am stärksten dissoziiert, es folgen die Schwermetallsalze usw. und endlich besonders organische Säuren als Vertreter der schwachen und schwächsten Elektrolyte.

Es beträgt z. B. bei 18° C der Dissoziationsgrad 0,1-normaler Lösungen von HCl 0,924, KCl 0,862, BaCl₂ 0,827, MgSO₄ 0,591, CuSO₄ 0,380, Essigsäure 0,0132.

Es ist ohne weiteres einzusehen, daß die elektrische Leitfähigkeit eines Elektrolyten um so größer sein wird, je größer sein Dissoziationsgrad ist, da mit zunehmendem Spaltungsgrad die zur Stromleitung zur Verfügung stehenden Ionenmengen größer werden. Die starken Elektrolyte sind also die besten Leiter.

Nach neueren Ansichten, insbesondere von N. Bjerrum, Debye u. a. sind alle stärkeren Elektrolyte vollständig in Ionen gespalten. Die Unterschiede in der Leitfähigkeit sollen nur durch die verschieden große Beweglichkeit der Ionen bedingt sein.

In diesem Falle spricht man statt wie früher von dem Dissoziationsgrad der Elektrolyte von deren „Aktivität“.

Für die praktische Betrachtung der Elektrolysenvorgänge ist es jedoch ziemlich gleichgültig, ob man die eine oder andere Ansicht vorzieht.

Da es sich bei den Ionenleichgewichten um chemische Gleichgewichte handelt, werden sie so wie diese dem chemischen Massenwirkungsgesetz unterworfen sein.

Das Massenwirkungsgesetz besagt, daß bei jeder Temperatur die Produkte der Konzentration der reagierenden Stoffe und die Konzentration des gebildeten Stoffes in einem konstanten Verhältnis stehen. Auf obigen Fall des NaCl angewendet, kann man also, wenn man mit c_{Na^+} und c_{Cl^-} die molare Konzentration der Ionen, mit c_{NaCl} jene des undissoziierten Natriumchlorids bezeichnet, schreiben:

$$\frac{c_{Na^+} \cdot c_{Cl^-}}{c_{NaCl}} = K,$$

K bedeutet eine nur von der Temperatur und der Natur des Vorganges abhängige Konstante, die sogenannte Gleichgewichtskonstante, die man im Falle von elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichten auch als Dissoziationskonstante bezeichnet.

Von den zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten sei hier nur eine erwähnt, die auch praktisch von Bedeutung ist. Es ist dies die Wirkung sogenannter gleichioniger Zusätze auf Elektrolytlösungen.

In einer Lösung von AgNO₃ gilt analog wie oben

$$\frac{c_{Ag^+} \cdot c_{NO_3^-}}{c_{AgNO_3}} = K.$$

Erhöht man nun die Ionenkonzentration des einen oder anderen Ions, indem man z. B. NaNO₃ oder ein Silbersalz zusetzt, so wird das Ionenprodukt im Zähler größer

werden. Da nun gemäß dem Massenwirkungsgesetz das Verhältnis zum undissoziierten AgNO_3 bei gegebener Temperatur unter allen Umständen konstant bleiben muß, wird auch der Nenner, also c_{AgNO_3} , selbsttätig größer werden müssen. Mit anderen Worten, bei gleichionigen Zusätzen wird die Dissoziation des Salzes zurückgedrängt.

Diese Zurückdrängung kann bei schwachen, d. h. von vornherein wenig dissoziierten Elektrolyten sehr weit gehen.

Ist der betrachtete Elektrolyt schwer löslich bzw. ist die Lösung desselben gesättigt, so wird bei gleichionigem Zusatz ein Teil des gelösten Elektrolyten ausfallen, da das Lösungsmittel, das an dem betreffenden Stoff gesättigt ist, nicht weitere Mengen des entstehenden undissoziierten Elektrolyten in Lösung halten kann.

Wanderungsgeschwindigkeit und Überföhrungszahl.

Unter der Voraussetzung, daß alle Ionen gleich schnell wandern, werden durch einen stromdurchflossenen Elektrolyten durch jeden Querschnitt gleich viele positive Ionen nach der Kathode und negative Ionen in entgegengesetzter Richtung zur Anode wandern. Diese Ionen werden an den Elektroden entladen, also als Ionen zum Verschwinden gebracht. Wegen der Äquivalenz der Ladungen (S. 4) werden immer gleich viele positive und negative Ionen entladen werden. Die Konzentration würde in diesem Falle an den beiden Elektroden die gleiche bleiben bzw. gleichmäßig abnehmen.

Hittorf hat jedoch gezeigt, daß in Wirklichkeit bei der Elektrolyse in den meisten Fällen an den Elektroden Konzentrationsänderungen eintreten.

Dies kann seine Ursache nur darin haben, daß die Ionen eine verschieden große Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, so daß in Wirklichkeit durch jeden Querschnitt nicht gleich viele positive und negative Ionen wandern, sondern, wenn z. B. die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Ionen größer ist, mehr positive Ionen hindurchgehen als negative. Da an den Elektroden auf jeden Fall äquivalente Mengen der beiden Ionen entladen werden, so wird an jener Elektrode eine größere Verarmung des Elektrolyten eintreten, an der das langsamer wandernde Ion abgeschieden wird.

Nach Hittorf kann man aus dem Verhältnis der analytisch bestimmbaren Konzentrationsverluste an den Elektroden den Anteil bestimmen, zu welchem jedes der beiden Ionenarten den Stromtransport übernimmt. Diesen Bruchteil der Gesamtstrommenge 1 bezeichnet man nach Hittorf als Überföhrungszahl des betreffenden Ions.

Bezeichnet man die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions mit l_A , die des Kations mit l_K , den Konzentrationsverlust an der Anode mit C_a , den an der Kathode mit C_k , so wird $\frac{l_K}{l_A} = \frac{C_a}{C_k}$ sein, d. h. der Konzentrationsverlust an der Anode verhält sich zu jenem an der Kathode sowie die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations zu der des Anions.

Bei der Zersetzung von 1 Grammäquivalent eines Elektrolyten, also bei Durchgang von 96 500 C oder 1 F wird $\frac{1}{m}$ Grammäquivalent der

Anionen als negativer Strom und $1 - \frac{1}{m}$ Grammäquivalent Kationen als positiver Strom wandern.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen verhalten sich also zueinander wie diese Anteile:

$$\frac{l_A}{l_K} = \frac{\frac{1}{m}}{1 - \frac{1}{m}}.$$

$\frac{1}{m}$ und $1 - \frac{1}{m}$ sind die Überführungszahlen für das Anion und das Kation.

Die Überführungszahlen werden praktisch durch analytische Bestimmung der Konzentrationsänderungen des Elektrolyten an den Elektroden gefunden, und zwar genügt die Untersuchung an einer Elektrode.

Ein U-förmig gebogenes Glasrohr als Elektrolysierzelle wird durch zwei Diaphragmen in 3 Räume geteilt, so daß der Kathoden- und der Anodenraum durch einen mittleren Raum, in dem die Konzentration des Elektrolyten unverändert bleibt, getrennt sind.

Zur praktischen Ausführung sind eine ganze Reihe von Apparaturen angegeben worden, die der Form nach abweichen, im Prinzip aber dasselbe sind.

Zur Messung der durchgesendeten Strommenge wird z. B. ein Silbercoulometer (siehe S. 54) in den Stromkreis geschaltet und dann elektrolysiert.

Da eine Gasentwicklung an den Elektroden die Ausbildung der Konzentrationsänderungen stören könnte, verwendet man lösliche Anoden, z. B. solche aus amalgamiertem Zink oder Kadmium. Als Kathode dient Quecksilber.

Die Überführungszahlen erlauben nur zu entscheiden ob in einem Elektrolyten das Anion oder das Kation schneller wandert. Ist die Überführungszahl größer als 0,5, so wandert das Anion, ist sie kleiner als 0,5, so wandert das Kation rascher.

Wird z. B. für eine 0,1 normale KCl-Lösung bei 18° die Überführungszahl des Chlorions zu 0,506 angegeben, so heißt dies, daß bei Stromdurchgang 50,6% des Stromes von den Chlorionen und dementsprechend 49,4% von den Kaliumionen befördert werden. In diesem Falle sind also die Unterschiede in den Überführungszahlen und demnach die sich bei der Elektrolyse ausbildenden Konzentrationsunterschiede sehr klein, sie können aber bei anderen Salzen auch größere Werte annehmen. Da z. B. in einer 0,5 normalen CuSO₄-Lösung die Überführungszahl des Kupfers 0,37; jene des Sulfations 0,63 beträgt, kann man auch sagen, daß das SO₄-Ion ungefähr doppelt so rasch wandert als das Kupferion. Das Wasserstoffion in Salzsäure wandert sogar fünfmal so schnell als das Chlorion.

Die Überführungszahlen ändern sich mit der Verdünnung, werden aber bei großen Verdünnungen praktisch konstant. Auch mit der Temperatur ändern sich die Überführungszahlen, und zwar nähern sie sich im Falle einatomiger und einwertiger Ionen sowohl für die Anionen als auch für die Kationen bei zunehmender Temperatur dem Wert 0,5. Die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten werden also bei höherer Temperatur annähernd einander gleich.

Die durch die verschiedenen Überführungszahlen der Ionen bedingten

Konzentrationsänderungen sind insofern in der Praxis zu beachten, als beispielsweise bei der Metallraffination für eine genügende Durchmischung und Zirkulation des Elektrolyten zu sorgen ist, damit die bei der Elektrolyse entstehenden Konzentrationsänderungen, die erhöhten Energieverbrauch zur Folge haben, wieder ausgeglichen werden.

In der folgenden Tabelle sind für eine Reihe von Salzen die Überführungszahlen für das Anion wiedergegeben.

Überführungszahlen der Anionen bei 18° in wässriger Lösung von der Konzentration m Grammäquivalente je Liter.

$m =$	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1
KCl	0,504	0,504	0,505	0,506	0,510	0,515
NH ₄ Cl	0,507	0,507	0,508	0,509	—	—
NaCl	0,603	0,604	0,605	0,607	0,623	0,637
NaBr	0,605	0,605	0,606	—	—	—
LiCl	0,670	0,670	0,680	0,687	0,73	0,74
KNO ₃	—	—	—	0,497	0,492	0,487
NaNO ₃	—	—	—	0,615	0,612	0,611
AgNO ₃	0,526	0,526	0,526	0,526	0,51	0,500
KOH	—	—	—	0,735	0,738	0,740
NaOH	—	—	0,81	0,82	0,82	0,825
LiOH	—	—	0,85	0,85	0,87	0,89
HCl	0,168	0,167	0,165	0,164	0,155	0,155
HNO ₃	0,166	0,165	0,16	—	—	—
$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	0,554	0,554	0,560	0,580	0,611	0,64
$\frac{1}{2}$ CaCl ₂	0,562	0,565	0,589	0,60	—	0,69
$\frac{1}{2}$ ZnCl ₂	0,595	0,600	0,620	0,635	—	—
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	0,505	0,506	0,510	—	—	—
$\frac{1}{2}$ MgSO ₄	0,612	0,615	0,627	0,64	—	—
$\frac{1}{2}$ CuSO ₄	—	—	0,625	0,627	0,67	—
$\frac{1}{2}$ CdSO ₄	0,611	0,613	0,625	0,635	0,677	0,707
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	0,176	—	—	0,185	—	—

Auch die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen konnten bestimmt werden und erwiesen sich als außerordentlich klein. Das schnellste Ion, das Wasserstoffion wandert bei einem Spannungsabfall von 1 Volt je Zentimeter im Elektrolyten 11,5 cm in der Stunde, die meisten übrigen Ionen wandern noch 5—6 mal langsamer.

Da bei der technischen Elektrolyse praktisch nur ein Spannungsabfall von wenigen hundertstel Volt/cm in Betracht kommt, ist die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen nur ein entsprechender Bruchteil der oben angegebenen Werte.

Die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Die Leitfähigkeit wird durch Widerstandsmessungen bestimmt. Die Einheit des Widerstandes ist das Ohm Ω . Die Leitfähigkeit drückt man in reziproken Ohm $\frac{1}{\Omega}$ aus.

Zur Messung der Leitfähigkeit bedient man sich einer Wheatstonschen Brückenordnung nach Kohlrausch¹ und einer Elektrolytzelle, in

¹ Vgl. z. B. Ostwald-Luther-Drucker, Physikalisch-chemische Meßmethoden, 4. Aufl. 1925, S. 432.

der zwei Platinbleche, die als Elektroden dienen, einander unverrückbar gegenübergestellt sind. Da der Abstand der Elektrodenbleche naturgemäß mit für die Größe des Widerstandes maßgebend ist, hat man sich auf einen bestimmten Elektrodenabstand und Elektrodengröße geeinigt.

Man bezeichnet die Leitfähigkeit eines Würfels der Flüssigkeit mit 1 cm Seitenlänge, wobei die Elektrodenbleche je 1 qcm Flächenmaß haben, als spezifische Leitfähigkeit κ .

Die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolyte ändert sich bei Änderung der Konzentration, und zwar sind zwei Einflüsse maßgebend: erstens die Abnahme der Ionenmenge im Kubikzentimeterwürfel bei zunehmender Verdünnung und zweitens die zunehmende Dissoziation mit zunehmender Verdünnung. Diese beiden Einflüsse wirken einander entgegen, indem ersterer die Leitfähigkeit herabsetzt, letzterer sie erhöht.

Infolgedessen findet man in der Kurve der spezifischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Verdünnung häufig ein Maximum, indem bei höheren Konzentrationen die rasch zunehmende Dissoziation, bei kleinen Konzentrationen aber die Abnahme der Ionenzahl je Kubikzentimeter überwiegt.

Um den Einfluß der Ionenabnahme im Kubikzentimeter auszuschalten und ein ungestörtes Bild des zweiten Einflusses, nämlich der Zunahme des Dissoziationsgrades mit der Verdünnung zu gewinnen, bedient man sich der sogenannten äquivalenten oder der molaren Leitfähigkeit A , indem man bei allen Verdünnungen immer die Leitfähigkeit eines ganzen Grammäquivalents oder eines Grammmols oder bestimmter Bruchteile davon mißt.

Dies erreicht man entweder so, daß man ein Gefäß mit sehr großen Elektroden verwendet, derart, daß die 2 Elektroden zwei gegenüberliegende Seitenflächen eines Prismas bilden und in welchem Gefäß bei verschiedenen Verdünnungen sich immer die ganze Menge des Elektrolyten zwischen den Elektroden befindet, oder viel praktischer und genauer so, daß man zunächst die spezifische Leitfähigkeit κ , also die Leitfähigkeit des Kubikzentimeterwürfels bei verschiedenen Verdünnungen bestimmt und dann die erhaltenen Werte mit den betreffenden zugehörigen Verdünnungen v (Grammol oder Grammäquivalent im Liter) multipliziert: $A_v = \kappa \cdot v$.

Die Kurve der Abhängigkeit der äquivalenten oder der molaren Leitfähigkeit von der Verdünnung v verläuft zunächst rasch, dann langsamer ansteigend, um sich bei sehr hohen Verdünnungen asymptotisch einem Grenzwert zu nähern. Sie berührt diesen Grenzwert der Leitfähigkeit streng genommen erst bei unendlicher Verdünnung. Dieser Wert muß daher durch rechnerische oder graphische Extrapolation bestimmt werden. Daraus schließt man, daß der Dissoziationsgrad mit der Verdünnung zunächst rasch zunimmt, um bei höheren Verdünnungen immer langsamer und bei sehr hohen schließlich praktisch gar nicht mehr zuzunehmen.

Bei hohen Verdünnungen sind die Elektrolyte praktisch vollständig

in Ionen zerfallen, daher kann bei weiterer Verdünnung der Dissoziationsgrad und mithin die Leitfähigkeit auch nicht mehr merklich ansteigen.

Die sogenannte Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung Λ_∞ ist nach Kohlrausch gleich der Summe der beiden voneinander unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeiten l_A und l_K der Ionen.

Da, wie S. 8 gezeigt wurde, das Verhältnis der Überführungszahlen von Anionen und Kationen gleich dem Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten dieser Ionen ist, so hat man nun zwei Gleichungen:

$$\frac{1}{1 - \frac{1}{m}} = \frac{l_A}{l_K} \quad \text{und} \quad \Lambda_\infty = l_A + l_K,$$

in welchen sowohl die Überführungszahlen $\frac{1}{m}$ und $1 - \frac{1}{m}$, sowie die Grenzleitfähigkeit experimentell bestimmbar sind, und aus denen sich nun die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten für Anionen und Kationen zahlenmäßig berechnen lassen.

In folgender Tabelle sind eine Reihe solcher Werte nach Kohlrausch wiedergegeben.

l_K bei 18° in reziproken Ohm		l_A bei 18° in reziproken Ohm			
Li'	33,4	F'	46,6	BrO ₃ '	46,2
Na'	43,5	Cl'	65,5	ClO ₄ '	64,7
H'	64,6	Br'	67,0	JO ₄ '	47,7
Rb'	67,5	J'	66,5	MnO ₄ '	53,4
Cs'	68,0	SCN'	56,6	CHO ₂ '	46,7
NH ₄ '	64,4	NO ₃ '	61,7	C ₂ H ₃ O ₂ '	35,0
Tl'	66,0	ClO ₃ '	55,0	C ₃ H ₃ O ₂ '	31,0
Ag'	54,3	JO ₃ '	33,9	C ₄ H ₃ O ₂ '	27,6
H'	314,5	OH'	174,0	C ₆ H ₅ O ₂ '	25,7
$\frac{1}{2}$ Zn''	46,0	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ''	68,0	C ₆ H ₄ O ₂	24,3

Man sieht vor allem, daß das Wasserstoffion am raschesten wandert, ihm folgt das Hydroxyion OH', die übrigen Ionen wandern beträchtlich langsamer und zeigen untereinander verhältnismäßig kleine Unterschiede in der Beweglichkeit.

Aus dem Verhältnis der äquivalenten (oder molaren) Leitfähigkeit bei einer endlichen Verdünnung v und der Grenzleitfähigkeit Λ_∞ kann man den Dissoziationsgrad α bei der betreffenden Verdünnung berechnen:

$$\frac{\Lambda v}{\Lambda_\infty} = \alpha.$$

Ist der Dissoziationsgrad für eine Verdünnung bekannt, so kann man aus dem Massenwirkungsbruch (siehe S. 6) die Dissoziationskonstante K berechnen.

Für NaCl z. B. lautet der Massenwirkungsbruch des Dissoziationsgleichgewichtes:

$$\frac{c_{\text{Na}'} \cdot c_{\text{Cl}'}}{c_{\text{NaCl}}} = K.$$

Da die Konzentration der Natrium- und Chlorionen auch ausgedrückt werden

kann durch den Dissoziationsgrad bei der gegebenen Gesamtkonzentration c und für beide Ionen der Dissoziationsgrad gleich groß ist, kann man auch schreiben:

$$\frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = K.$$

$(1-\alpha)$ bedeutet gemäß der Definition des Dissoziationsgrades (S. 6) den undissoziierten Anteil, also die Anzahl der nichtgespaltenen Moleküle des Elektrolyten.

K soll sich für einen und denselben Elektrolyten bei allen größeren Verdünnungen oder kleinen Konzentrationen gleich groß ergeben. Bei der Gruppe der sogenannten „starken Elektrolyte“ trifft dies nicht zu, weshalb man bei diesen auf die Nichtanwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes schließen muß.

Bei Temperaturerhöhung wird die Leitfähigkeit der Elektrolyte größer, und zwar erhöht sie sich bei wässrigen Lösungen durchschnittlich je Grad C um 1—2%.

Dies ist für technische Elektrolysen in wässriger Lösung von Bedeutung, da man in vielen Fällen die Elektrolyse bei höherer Temperatur wegen des geringeren Widerstandes unter geringerem Spannungsaufwand, also wirtschaftlicher durchführen kann.

Gute Leitfähigkeit des Elektrolyten beim galvanischen Überziehen und Abformen ist auch deshalb erwünscht, weil dadurch die sogenannte Tiefenwirkung des Bades zunimmt, d. h. auch bei unregelmäßiger Kathodenform ein gleichmäßiger Niederschlag entsteht.

Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß sich aus den Tatsachen der Leitfähigkeit und der Überföhrungserscheinungen als sehr wahrscheinlich ergeben hat, daß die Ionen in Lösung nicht völlig frei bestehen, sondern mit einer mehr oder minder großen Hülle von Wassermolekülen umgeben sind, die sie festhalten und bei der Wanderung mitführen. Man nennt diese Erscheinung die Hydratation der Ionen.

Man kann die Regel aufstellen, daß besonders jene Kationen, die am Beginn einer Vertikalreihe im periodischen System der Elemente stehen, am stärksten zur Hydratisierung neigen. Dazu gehören z. B. die Ionen Li^+ , Be^{++} , Mg^{++} , Al^{+++} usw.

Die starke Hydratisierung solcher Ionen dürfte mit eine Ursache sein, daß sich die genannten Metalle nicht oder nur unter sehr großen Schwierigkeiten aus wässrigen Lösungen elektrolytisch abscheiden lassen, da die Kräfte zur Überwindung der Anziehung zwischen Ion und Wassermolekülen der Hülle in diesen Fällen sehr groß sind.

Allgemeiner Überblick über die Zusammenhänge zwischen Stromerzeugung durch chemische Vorgänge und der Elektrolyse.

Die galvanischen Erscheinungen, also jene chemischen Reaktionen, die mit elektrischen Strömen in Wechselwirkung stehen, sind an die Existenz von Ionen, das sind elektrisch geladene Atome bzw. Atomgruppen, gebunden.

Wie schon S. 5 erwähnt wurde, tragen die Ionen ganz bestimmte eindeutig festlegbare Elektrizitätsmengen.

Faraday zeigte, daß zur elektrolytischen Abscheidung eines Grammäquivalentes eines Stoffes, das ist sein Atom bzw. Molekulgewicht in Grammen geteilt durch die Wertigkeit, immer dieselbe Elektrizitätsmenge, nämlich rund 96500 C notwendig ist. Diese Elektrizitätsmenge nennt man daher kurz 1 Farad (F). Umgekehrt wird dieselbe Strommenge von 1 F erzeugt, wenn der betreffende Stoff aus dem elementaren,

elektrisch-neutralen Zustand in den Ionenzustand übergeht, wie das in galvanischen Elementen der Fall ist.

Die Energie E des elektrischen Stromes setzt sich aus einem Kapazitätsfaktor f , nämlich der Elektrizitätsmenge, das ist die Anzahl der strömenden Ladungen und einem Intensitätsfaktor, der Spannung ε , die dem Druck einer Wassersäule analog ist, zusammen, so daß die Beziehung $E = f \cdot \varepsilon$ gilt.

Bei der Elektrolyse erfolgt die Entladung der Ionen erst dann, wenn an der Elektrode ein elektrischer Zustand ganz bestimmter für jedes Ion charakteristischer Spannung herrscht.

Umgekehrt wird bei der Bildung von Ionen, etwa durch Auflösung eines Metalles in einem galvanischen Element, die betreffende Elektrode eine ganz bestimmte, dem betreffenden Metall charakteristische Spannung annehmen. Man sieht daraus die vollständige Umkehrbarkeit und innere Verwandtschaft der beiden Gruppen von elektrochemischen Vorgängen, der Elektrolyse und der Stromerzeugung in galvanischen Elementen.

Erzeugung elektrischer Energie durch chemische Reaktionen. Galvanische Elemente.

Beim freiwilligen Ablauf chemischer Reaktionen gehen gleichzeitig stets bestimmte Änderungen des Energieinhaltes der an der Reaktion beteiligten Stoffe vor sich.

Jenen Teil der gesamten, bei der Reaktion umgesetzten Energiemengen, der unter den günstigen Bedingungen, d. h. bei völlig umkehrbarem oder wie man sagt reversiblen Verlauf der Reaktion im Höchstmaß zur Arbeitsleistung frei verfügbar ist, nennt man nach Helmholtz „freie Energie“ der betreffenden Reaktion.

Die der freien Energie entsprechende chemische Energie des betrachteten Stoffsystems kann je nach der Führung des Reaktionsverlaufs in die verschiedensten Energiearten ganz oder teilweise umgewandelt werden: etwa in Wärmeenergie oder thermische Energie, in elektrische Energie, in Lichtenergie oder in mechanische Energie.

Hier interessiert vor allem die Möglichkeit, die chemische Energie in elektrische Energie und umgekehrt zu verwandeln.

Die Orte der elektrochemischen Reaktionen bei der galvanischen Stromerzeugung sind die Elektroden, das sind die Übertrittsstellen des elektrischen Stromes von den Leitern erster Klasse in Leiter zweiter Klasse.

Aus dem schon S. 5 erwähnten Gesetz von Faraday folgt, daß zwischen Ionen und Elektronen bei elektrochemischen Vorgängen eine strenge Äquivalenz von Elektrizitätsmenge und Masse der reagierenden Ionen besteht. Die durch $1 F = 96\,500 C$ gegebene Elektrizitätsmenge entlädt ein Grammatom positiver einwertiger Ionen an der Kathode und wird andererseits durch die Entladung eines Grammatoms negativer Ionen an der Anode in Freiheit gesetzt.

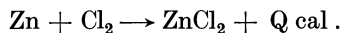
Ebenso wird bei der galvanischen Stromerzeugung bei der elektrochemischen Reaktion an den Elektroden sich beispielsweise 1 Gramm-atom eines einwertigen Ions unter Aufnahme der Elektrizitätsmenge $1 F = 96500 C$ bilden.

Die galvanische Stromerzeugung beruht nun darauf, daß die freie Energie einer chemischen Reaktion in Form von elektrischer Energie verfügbar wird.

Man unterscheidet zwei Arten von chemischen Reaktionen mit Elektrolyten: die doppelten Umsetzungen einerseits und andererseits die zwangsläufig miteinander verknüpften Oxydations- und Reduktionsvorgänge. Fast immer laufen die hier interessierenden elektrochemischen Reaktionen auf letztere hinaus.

Nach den neuen Vorstellungen über den Atom und Molekülbau bestehen einerseits alle Stoffe aus positiv geladenen Masseträgern, den Atomkernen und negativ geladenen Elektronen und alle chemischen Reaktionen laufen letzten Endes auf eine Änderung der Anordnung dieser Bausteine in dem Sinne hinaus, daß bei freiwillig verlaufenden Reaktionen immer stabilere oder wahrscheinlichere Anordnungen dieser Bausteine entstehen.

Bei der Oxydation im weitesten Sinne werden den Atomen oder Atomgruppen immer Elektronen entrissen, also Elektronen abgegeben. Bei der mit jeder Oxydation zwangsläufig verbundenen Reduktion werden eben diese abgespaltenen Elektronen vom Reduktionsmittel aufgenommen und gebunden, es werden der Außenschale der Atome in diesem Falle also Elektronen zugefügt. Wenn sich z. B. das elektropositive Zink mit dem elektronegativen Chlor direkt nach der Gleichung $Zn + Cl_2 \rightarrow ZnCl_2$ verbindet, so entreißt jedes elektrisch neutrale Chloratom einem neutralen Zinkatom ein Elektron, d. h. das Zink wird oxydiert, das Chlor reduziert, beide Teilvorgänge verlaufen freiwillig, also unter Abgabe von freier Energie, und zwar bei direktem Verlaufe unter Abgabe von thermischer Energie oder Wärme, so daß obige Gleichung in folgender Weise zu erweitern ist:



Durch den Verlust zweier Elektronen ist das Zink nach der Reaktion doppelt positiv geladen, es hat sich in ein Zinkion verwandelt. Andererseits hat jedes Chloratom ein Elektron aufgenommen, sie haben sich in negativ geladene Chlorionen verwandelt.

Um nun die Reaktion der Vereinigung der beiden Elemente Zink und Chlor zu einer Stromliefernden zu machen, muß man die beiden Teilvorgänge, nämlich die Oxydation des Zinks und die Reduktion des Chlors, räumlich trennen, derart, daß die Elektronen von Zink zum Chlor durch einen metallischen Leiter hinüberfließen müssen. Damit ist der galvanische Effekt, nämlich die Erzeugung eines elektrischen Stroms im verbindenden Leiter erreicht.

Man wird zu diesem Zweck das Zink in eine Lösung oder Schmelze von Zinkchlorid tauchen und andererseits das Chlor an einer geeigneten unangreifbaren Metallelektrode zur elektromotorischen Wirkung bringen.

Das Zink wird dann unter Bildung von Zinkionen und Abgabe von 2 Elektronen in Lösung gehen. Die Elektronen können von der metal-

lischen Elektrode zum Unterschied von den Zn-Ionen nicht in die Lösung oder Schmelze übertreten (sie sind in ihr gewissermaßen „unlöslich“). Sie werden vielmehr durch den Verbindungsdraht zur Chlorelektrode fließen und dort mit den neutralen Chloratomen negativ geladene Chlorionen bilden, die ebenfalls in die Lösung gehen. Das Endprodukt ist wie bei der direkten Vereinigung der Elemente, Zinkchlorid. Der ganze Unterschied gegenüber der einfachen Vereinigung von Zink und Chlor ist dadurch gegeben, daß beim Übergang der Elektronen vom Zink zum Chlor die freiwerdende Energie als elektrischer Strom nutzbar gemacht werden kann.

Ein anderes Beispiel ist folgendes:

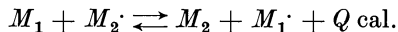
Die Metalle lassen sich bekanntlich dermaßen in eine Reihe ordnen, daß jedes Metall M_2 in dieser Reihe aus der Lösung seiner Ionen M_2 durch das voranstehende Metall M_1 mehr oder minder vollständig gefällt wird, indem gleichzeitig eine äquivalente Menge des Metalls M_1 in Ionenform als M_1 in Lösung geht. Das gefällte Metall M_2 pflegt man als das edlere, auch das positivere Metall, das in Lösung gehende M_1 als das unedlere oder auch als das elektronegativere Metall zu bezeichnen, wobei edel und unedel, bzw. elektropositiv und elektronegativ nur als relative Bezeichnung aufzufassen sind. Die Reihung bezeichnet man als die Spannungsreihe der Metalle, die auszugsweise etwa folgende ist:

(unedel) Mg, Zn, Cd, Fe, Pb, Bi, Cu, Ag (edel)

und auf welche im besonderen noch später auf Seite 50 zurückgekommen werden wird.

Es überzieht sich also z. B. Eisen, welches in eine Kupfersulfatlösung taucht, mit rotem Kupfer, oder es bedeckt sich Zink in einer Bleisalzlösung mit Bleikristallen usw.

Ganz allgemein verläuft hier wiederum eine chemische Reaktion unter Wärmeabgabe, die man durch folgende Ionengleichung ausdrücken kann:



Es ist dies eine sogenannte Metallfällung, oder wie man sie in der Technik bezeichnet, eine „Zementierung“.

Die Fällung entspricht dem Reduktionsvorgang, der Aufnahme negativer Ladungen durch den äußeren Schließungsdraht, also Neutralisation des positiven Ions des edleren Metalls durch das Elektron zu dem metallischen Element. Der Lösungsvorgang des unedleren Metalls entspricht der Abgabe von negativen Ladungen, also der Oxydation unter Bildung positiver Metallionen des unedleren Metalls. Ganz ähnlich wie bei der vorhin erwähnten Reaktion der Vereinigung von Chlor und Zink wird man auch hier die freie Energie durch räumliche Trennung in Form von elektrischer Energie erhalten, wenn man 2 Metalle in die Lösung ihrer bezüglichen Salze taucht, z. B. Zink in Zinksulfatlösung und Kupfer in Kupfersulfatlösung, die beiden Metalle durch einen äußeren Schließungsbogen verbindet und die beiden Lösungen sich so berühren läßt, daß sie vor gegenseitiger Mischung tunlichst geschützt sind.

Der Strom kommt hier dadurch zustande, daß sich das unedlere Metall (Zink) löst, also positive Ionen in die Lösung entsendet, sich selbst negativ lädt, während gleichzeitig äquivalente Mengen der Ionen des edleren Metalles an der aus diesem bestehenden Elektrode niedergeschlagen werden, wodurch diese positiv geladen wird. Im äußeren Schließungskreis erfolgt dann unter Leistung elektrischer Arbeit der Elektrizitätsausgleich.

Ein solches galvanisches Element nennt man ein „Daniellelement“, man kann natürlich unter Verwendung anderer Metalle und der entsprechenden Salze ähnliche Elemente zusammenstellen, die alle dem Typus nach, dem Daniellelement entsprechen.

Vor allem ist nun die Frage nach der Größe der elektrischen Energie, die aus der in galvanischen Elementen vorsichgehenden chemischen Reaktionen gewonnen werden kann, zu beantworten.

Die elektrische Energie setzt sich, wie schon erwähnt, aus einem Kapazitäts- oder Mengenfaktor, die Elektrizitätsmenge und einem Intensitätsfaktor, der Spannung oder Potentialdifferenz zusammen. Ersteren Faktor kann man ohne weiteres angeben, wenn man die Menge des bei der chemischen Reaktion umgesetzten Stoffes kennt, da man weiß, daß je Grammäquivalent die Elektrizitätsmenge von 1 F gewonnen werden kann.

Nicht ohne weiteres ist die Spannung eines galvanischen Elementes anzugeben.

Das naheliegendste ist natürlich ihre experimentelle Messung (darüber siehe S. 36), es gibt aber viele Fälle, z. B. in der Praxis der Schmelzflußelektrolyse, wo solche Messungen nicht oder nur sehr schwer durchgeführt werden können.

Es ist deshalb nützlich, auch die Wege zur rechnerischen Ermittlung der Spannungen kennenzulernen.

Berechnung der Spannung galvanischer Elemente aus thermischen Daten.

Die elektrische Arbeit E ist ein Produkt der Spannung und der, der Anzahl Grammäquivalente n entsprechenden Elektrizitätsmengen F :

$$E = \varepsilon \cdot n \cdot F$$

Daraus berechnet sich die Spannung

$$\varepsilon = \frac{E}{n \cdot F}$$

Die Frage, ob die bei einer Reaktion freiwerdende Wärmemenge Q sich vollständig in elektrische Energie E verwandeln läßt, also ein Maß für die zu gewinnende elektrische Energie E darstellt, haben Helmholtz (1847) und Thomson (1851) zunächst im bejahenden Sinne beantwortet.

Da Q in Wärmeeinheiten oder Kalorien, die elektrische Arbeit $\varepsilon \cdot nF$

aber in Volt · Coulomb = Joule gemessen wird, und 1 Joule 0,239 kleinen Kalorien (cal) entspricht, muß man zur Umrechnung schreiben:

$$Q = n \cdot F \cdot 0,239$$

oder

$$\varepsilon = \frac{Q}{n \cdot F \cdot 0,239}.$$

Man kann also aus den kalorimetrisch gemessenen Reaktionswärmern der betreffenden stromliefernden Reaktionen mit Hilfe obiger Formel die Spannung des galvanischen Elementes berechnen.

Freilich hat sich, wie weiter unten kurz ausgeführt werden soll, diese Berechnungsart nicht als streng gültig erwiesen, weshalb sie auch als „Thomsonsche Regel“ bezeichnet wird. Für Zwecke der Praxis ist sie jedoch meist ausreichend.

Zur Verdeutlichung soll sie an dem Beispiel des Daniellelementes angewendet werden.

Im Danielement verläuft die Reaktion



Da Kupfer und Zink zweiwertig sind, ist $n = 2$, in obige Formel eingesetzt erhält man: $\frac{50110}{2 \cdot 96500 \cdot 0,239} = 1,0863$ oder rund 1,09 Volt. Durch direkte Messung fand man 1,09—1,1 Volt, also einen praktisch hinreichend übereinstimmenden Wert.

Für technische Berechnungen genügt es, für die im Nenner immer wiederkehrende Zahl $96500 \cdot 0,239 = 23063$ einfach 23000, bzw. wenn man, wie dies in der Technik der Fall ist, mit großen Kalorien rechnet, 23 zu setzen, so daß die vereinfachte Formel lautet:

$$\varepsilon = \frac{Q}{n \cdot 23}.$$

Da die Elektrolyse unter Stromzuführung von außen nichts anderes als der umgekehrte Vorgang der galvanischen Stromerzeugung ist, läßt sich die zur Elektrolyse notwendige Minimalspannung, die sogenannte Zersetzungsspannung (S. 60) durch dieselbe Formel annähernd berechnen.

Später haben Gibbs (1878) und v. Helmholtz (1882) unabhängig voneinander auf Grund des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik eine exakte Formel zur Berechnung der Spannung galvanischer Elemente abgeleitet:

$$\varepsilon = \frac{Q}{n \cdot 23063} + T \frac{d\varepsilon}{dT},$$

in welcher zu der obigen Formel von Thomson noch ein Glied $T \frac{d\varepsilon}{dT}$ addiert wird, in welchem T die absolute Temperatur ($t^{\circ}\text{C} + 273$) und $\frac{d\varepsilon}{dT}$ die Änderung der Spannung des Elementes mit der Temperatur, also den Temperaturkoeffizienten darstellt. Dieser Temperaturkoeffizient muß also in allen Fällen bekannt sein, um die Berechnung exakt durchführen zu können.

Ist in der Gibbs-Helmholtzschen Formel der Temperaturkoeffizient $d\varepsilon/dT$ positiv, so folgt daraus, daß die elektromotorische Kraft ε des galvanischen Elementes größer ist als der Wärmetönung Q des betreffenden chemischen Prozesses entspricht. In diesem Falle wird dieser also im galvanischen Element imstande sein, Wärme aus der Umgebung zu zwingen, sich in elektrische Energie zu verwandeln, das heißt das Element wird unter Abkühlung arbeiten. Ist dagegen was häufiger der Fall ist, $d\varepsilon/dT$ negativ, so wird ε kleiner sein als der Wärmetönung entspricht, es gibt das Element, während es Strom liefert, zugleich Wärme an die Umgebung ab, oder es arbeitet andernfalls unter Erwärmung.

Nur wenn $d\varepsilon/dT$ gleich null ist, wird $\varepsilon = \frac{Q}{n \cdot 23063}$ werden, also in die oben besprochene Beziehung von Thomson übergehen. Dies ist beim Daniellelement weitgehend der Fall, da es nur einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten der Spannung ($+0,34 \cdot 10^{-4}$ Volt/ $^{\circ}\text{C}$) besitzt. Aber auch in den meisten anderen Fällen, die für die Praxis Bedeutung haben, kann von der Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten abgesehen werden.

Kennt man die spezifischen Wärmen der an der stromliefernden Reaktion beteiligten Stoffe für das in Frage kommende Temperaturbereich, so kann man mit Hilfe des Nernstschen Wärmethorems oder dritten Hauptsatzes der Thermodynamik ohne Kenntnis der Temperaturkoeffizienten, aus rein thermischen Taten die Spannung berechnen, doch besitzt auch diese Berechnungsart derzeit praktisch wenig Bedeutung¹.

Die Nernstsche Theorie der galvanischen Stromerzeugung.

Die vorbesprochenen, aus der Wärmelehre oder Thermodynamik abgeleiteten Berechnungsmöglichkeiten geben weder über den Mechanismus der Entstehung galvanischer Ströme, noch über den Sitz der elektromotorischen Kraft in den galvanischen Ketten Aufschluß.

W. Nernst hat nun eine Theorie entwickelt, die in anschaulicher Weise, sowohl qualitativ als auch quantitativ die galvanischen Erscheinungen darstellt. Der Sitz der Reaktionen und mithin der Entstehung der Potentialdifferenzen sind, wie schon erwähnt, die Elektroden.

In einem Daniellelement, in dem die beiden Elektroden noch nicht durch einen äußeren metallischen Leiter verbunden sind, so daß noch kein Strom fließt, wird nach Nernst das leichter oxydierbare, also unedlere Zink positive Zinkionen Zn^{++} in die Lösung senden, das Metall, das zunächst neutral war, wird infolgedessen negativ geladen erscheinen. Diese Auflösung des Zinks kann unter den gegebenen Umständen nun nicht unbegrenzt weitergehen, denn die negativen Ladungen auf der Zinkelektrode werden die positiven Zinkionen elektrostatisch anziehen und festhalten, so daß sich um die Elektrode eine festhaftende Schicht von Ionen ausbilden wird, die sehr bald verhindert, daß weitere Zinkionen in Lösung gehen. Der Vorgang setzt sich solange fort, bis schließlich das Lösungsbestreben des Zinks durch die Anziehung der negativen Ladungen auf die positiven Ionen gerade aufgehoben wird. Zur Herstellung dieses Zustandes brauchen natürlich nur sehr geringe Mengen von Metall in Lösung zu gehen, da die elektrischen Ladungen der Ionen sehr groß sind.

Im Sinne der Nernstschen Theorie wird das Bestreben der Auflösung des Metalles, im vorliegenden Beispiel des Zinks, immer vorhanden sein,

¹ Siehe hierzu Drossbach, P.: Metall u. Erz **25**, 437 (1928); **26**, 88, 246, 514 (1929).

wenn es mit einer Lösung in Berührung tritt, in der Ionen des Metalls bestehen können. Diesem Bestreben folgend sendet das Zink Zinkionen in Lösung, und zwar muß es das mit einer bestimmten Kraft, mit einem bestimmten Druck tun, dessen Größe von der chemischen Eigenart des Zinks bzw. allgemein des betreffenden Metalles abhängig ist. Man nennt diese Kraft nach Nernst den „elektrolytischen Lösungsdruck“, der große Verwandtschaft zu jenen Kräften besitzt, die irgendwelche lösliche Stoffe, z. B. Zucker, in Lösung treiben.

Es bildet sich also folgender Zustand aus: Das Zink hat auf seiner Oberfläche negative Elektrizitätsmengen, welche die in der Flüssigkeit befindlichen positiven Ionen elektrostatisch anziehen; diese bilden eine Hülle um das Metall, die Grenzfläche zwischen beiden ist der Sitz einer elektrischen Doppelschicht, wie es schematisch Abb. 1 zum Ausdruck bringt.

Die Potentialdifferenz in dieser Doppelschicht, also zwischen Metall und Lösung hängt einerseits von der Natur des Metalls ab, andererseits aber auch von der Konzentration der Ionen in der Lösung. Denn da ein stationärer Zustand eintritt, wenn in einer gegebenen Zeit ebensoviel Zinkatome als Ionen das Metall verlassen, als Zinkionen sich mit dem Metall vereinigen, so wird bei geringerer Konzentration der Ionen im Elektrolyt ein größerer Potentialunterschied eintreten müssen, bis zwischen den ein- und austretenden Ionen Gleichgewicht besteht, als bei größerer Konzentration.

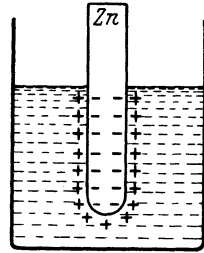


Abb. 1. Schema der Entstehung elektromotorischer Kräfte nach Nernst.

Mit steigender Konzentration der Metallionen, also steigendem osmotischen Druck derselben, der stets das Bestreben hat, die Konzentration einer Lösung zu vermindern, widersetzt sich dieser jeder Konzentrationsvermehrung, die ihrerseits vom elektrischen Lösungsdruck angestrebt wird, die Potentialdifferenz wird daher kleiner werden.

Die Lösungsdrucke der verschiedenen Metalle sind nun sehr verschieden groß, unedle Metalle besitzen einen großen, edlere einen kleineren oder sogar negativen Lösungsdruck, d. h. solche Metalle gehen nicht freiwillig in Lösung, sondern die Metallionen der Lösung gehen freiwillig aus dem Ionenzustand in den Metallzustand über.

Dies trifft z. B. für das Kupfer, der 2. Elektrode des Daniellelementes, zu. Beim Kupfer, welches einen verhältnismäßig sehr kleinen Lösungsdruck besitzt, wenn es in die Lösung eines seiner einfachen Salze taucht, ist der osmotische Druck der Kupferionen viel größer als der Lösungsdruck des Metalls.

In diesem Falle kann der osmotische Druck sein Streben, die Konzentration zu vermindern, betätigen, indem er Metallionen aus der Lösung her austreibt, und auf dem eintauchenden Metall als neue Metallteilchen niederschlägt. Hierdurch wird das Metall positiv geladen, während die in der Lösung gegenüber der Elektrode anwesenden Anionen die Lösung um das Metall herum negativ laden. Dadurch kommt es hier nun ganz wie in dem früher besprochenen Fall zur Ausbildung

einer elektrischen Doppelschicht und damit zu einem Spannungsunterschied zwischen dem hier positiv geladenen Metall und der sich negativ ladenden Lösung. Gleichgewicht tritt wieder ein, wenn die Anziehung der negativen Ladung auf die positiven Ladungen gerade dem Druck, mit dem die letzteren dem Metall erteilt werden, die Waage hält.

Durch die beschriebene Ausbildung einer im Gleichgewicht befindlichen elektrischen Doppelschicht am Zink und Kupfer erlangen diese also eine ganz bestimmte negative bzw. positive Spannungsdifferenz oder ein Potential gegen die berührende Lösung.

Werden nun die beiden Elektroden des Daniellelements durch einen Metalldraht verbunden, so können nun die negativen Ladungen des Zinks zur Kupferelektrode überfließen und dort die positiven Ladungen neutralisieren. Die weitere Folge ist nun die, daß weitere Zinkionen aus der Zinkelektrode in Lösung treten und an der Kupferelektrode sich Kupferionen aus der Lösung niederschlagen werden, da nun ja die Hemmung dieser Vorgänge, nämlich die negative Aufladung der Zinkelektrode und die positive Aufladung der Kupferelektrode durch Ausgleich im äußeren Leiter fortlaufend verschwinden.

Die aufgelösten Zinkmengen müssen dem Faradayschen Gesetze entsprechend der niedergeschlagenen Kupfermenge äquivalent sein. Je größer nun der Lösungsdruck eines Metalls ist, desto stärker wird die negative Aufladung der Elektrode sein, d. h. eine um so höhere negative Spannung oder ein um so stärker negatives Potential wird das Metall gegen seine Lösung zeigen. Je kleiner der Lösungsdruck ist, desto weniger negativ wird das Potential sein und bei negativen Lösungsdrücken wird das Potential positive Werte annehmen.

Da aber nicht allein der Lösungsdruck der Metalle die Vorgänge in den galvanischen Elementen bestimmt, sondern auch die osmotischen Gegendrucke der gleichnamigen Ionen in der Lösung, wird sich an den Elektroden ein Gleichgewicht zwischen Lösungsdruck des Metalles und dem entgegengesetzt wirkenden osmotischen Druck der gelösten Ionen ausbilden. Ob ein Metall einen positiven oder negativen Lösungsdruck zeigt, wird also davon abhängen, ob der osmotische Gegendruck der Ionen, der dieselben aus der Lösung in das Metall treiben will, kleiner oder größer ist als der Lösungsdruck des Metalles. Macht man die Ionenkonzentration und somit den osmotischen Gegendruck der gleichnamigen Ionen nur genügend klein, so zeigt jedes Metall, auch das edelste, einen positiven Lösungsdruck, sendet also freiwillig Ionen in Lösung.

Man sieht also, daß die Spannung oder das Potential der Elektroden eines galvanischen Elementes und im weiteren die Potentialdifferenz zwischen diesen sowohl von der Art, d. h. also dem Lösungsdruck der Metalle, als auch von der Konzentration der gleichnamigen Metallionen in der Lösung abhängt.

Taucht ein Metall in eine Lösung seiner Ionen von bestimmter Konzentration, so läßt sich nach W. Nernst¹ die entstehende Potentialdifferenz formal berechnen, indem man die elektrische Arbeit er-

¹ Nernst, W.: Z. physik. Chem. **2**, 613 (1888); **4**, 150 (1889).

mittelt, welche von der Elektrizitätsmenge n Farad = $n \cdot 96500$ C und der damit verbundenen Metallmenge von n Grammäquivalenten bei der isothermen und umkehrbaren Überführung aus der Elektrode in die Lösung geleistet wird.

Nimmt man für verdünnte Lösungen die van t'Hoff'schen Gesetze des osmotischen Druckes für den vorliegenden Fall als gültig an, d. h. stellt man sich vor, daß die gelösten Ionen den gleichen osmotischen Teildruck zu besitzen scheinen, als wenn sie bei gleicher Temperatur denselben Raum als Gas erfüllen würden, so ist zur isothermen Überführung der Metallionen aus einem Anfangszustand bestimmten Druckes P (Lösungsdruck des Metalles) in einen Zustand anderen Druckes p (osmotischer Druck der Lösung) dieselbe Arbeit E notwendig, als wenn die gleiche Verwandlung im Gaszustande vorgenommen worden wäre.

Man darf zur Berechnung also dieselben Gesetze verwenden, wie für analoge Vorgänge im Gaszustand. Eine weitere Voraussetzung ist hierbei, daß der Molekularzustand, d. h. die Molekülgröße in den beiden Phasen derselbe bleibt. Unter diesen Voraussetzungen leitete Nernst für die elektrische Arbeitsleistung $\varepsilon n \cdot F$ den Ausdruck

$$E = \varepsilon n F = \int_P^p R T \frac{dp}{p}$$

ab, aus dem durch Integration und Ausrechnung nach dem Potential ε folgt:

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}.$$

Wenn man den Arbeitsbetrag, der sich auf 1 Grammole eines Gases erstreckt, in cal mißt, so ergibt sich R zu 1.987 cal. Im Sinne obiger Annahmen muß man 1 Grammion eines Metalls einem Grammole eines Gases analog setzen und den Wert für R in das elektrische Maß umrechnen.

Da 1 Volt · 1 Coulomb = 0,2390 cal ist, so ist $R = 1,987 \text{ cal} = 8,324 \text{ Volt} \cdot \text{Coulomb}$. Setzt man diese Werte in die obige Gleichung ein und verwandelt man den natürlichen Logarithmus durch Division mit 0,4343 in den dekadischen, so folgt für ε :

$$\varepsilon = \frac{8,324 \cdot T}{0,4343 n \cdot 96\,490} \cdot \log \frac{P}{p} = \frac{0,0001\,986 \cdot T}{n} \log \frac{P}{p}$$

oder abgerundet:

$$\varepsilon = \frac{0,0002\,T}{n} \log \frac{P}{p}.$$

Für Zimmertemperatur von $18^\circ \text{C} = 291,09^\circ \text{abs.}$, bei der die meisten Potentialmessungen ausgeführt werden, ergibt sich:

$$\varepsilon = \frac{0,057\,732}{n} \log \frac{P}{p} \text{ oder abgerundet: } \varepsilon = \frac{0,058}{n} \log \frac{P}{p}.$$

Durch diese Formel ist also das Potential eines n -wertigen Metalls vom elektrolytischen Lösungsdruck P gegenüber einer Lösung vom osmotischen Druck p bestimmt.

Um die Richtung der Wirkung von P und p zum Ausdruck zu bringen, muß man noch das Vorzeichen des Potentials nach dem Ladungssinn der Elektrode

festsetzen. Im Sinne obiger Ausführungen wird die Elektrode negativ, wenn $P > p$ ist, also $\log P/p$ positiv ist. Das Metallpotential ist in diesem Falle also negativ zu bezeichnen: $\varepsilon = -\frac{0,058}{n} \log \frac{P}{p}$. Dieser Ausdruck wird naturgemäß positiv, wenn $P < p$, also $\log P/p$ negativ wird.

Dem osmotischen Druck p der Ionen in der Lösung kann in verdünnten Lösungen die Konzentration des gelösten Salzes in einiger Annäherung proportional gesetzt werden. Ist die Konzentration der Metallionen gemessen in Grammionen im Liter c , so darf man für $p = kc$ setzen, wo k die Bedeutung eines konstanten Proportionalitätsfaktors hat.

Setzt man dies in obige Formel ein, so wird

$$\varepsilon = -\frac{0,058}{n} \log \frac{P}{kc} = -\frac{0,058}{n} \log \frac{P}{k} + \frac{0,058}{n} \log c.$$

Im ersten Summanden stehen für konstante Temperaturen nur konstante Größen. Er ist also selbst eine Konstante. Die Bedeutung dieses konstanten Ausdrucks erhellt daraus, daß er für $c = 1 = \varepsilon$ wird, d. h. es gibt das erste Glied das Potential eines Metalles, welches in eine Lösung taucht, die 1 Grammäquivalent seiner Ionen in 1 Liter enthält.

Diese Größe $-\varepsilon_0 = -\frac{0,058}{n} \log \frac{P}{k}$ bezeichnet man als das elektrolitische Normalpotential des Metalles. Führt man ε_0 in obige Formel ein, so folgt: $\varepsilon = -\varepsilon_0 + \frac{0,058}{n} \log c$, d. h. mit steigender Konzentration der betreffenden Metallionen in der umspülenden Lösung wird das Normalpotential des Metalles nach der positiven, edlen Seite verschoben und umgekehrt mit sinkender Konzentration der Ionen das Potential nach der negativen Seite verschoben.

Es folgt weiterhin, daß nach der obigen Formel der Einfluß der Verdünnung von der Natur des Metalles nur insofern abhängt, als der Faktor n , die Wertigkeit der Ionen, verschieden sein kann: bei gleichwertigen Metallen muß er gleich sein. Im übrigen muß, da P nur von der Beschaffenheit des Metalles und p nur von der Konzentration seiner Ionen im Elektrolyt abhängig ist, die Potentialdifferenz des Metalles gegen jedes seiner Salze die gleiche sein, wenn dasselbe in einer Lösung von gleicher Konzentration in bezug auf das Kation vorliegt. Das Potential eines Metalles hängt daher nicht, oder wenigstens nicht unmittelbar, vom Anion der Salzlösung ab, in die es taucht.

Daniellketten.

Durch Kombination zweier verschiedener Metallelektroden, die in Lösung (oder Schmelzen) ihrer Salze tauchen, kann man galvanische Elemente vom Typus des Daniellelementes (S. 16) zusammenstellen, deren Spannung ε sich aus den, mit richtigem Vorzeichen eingesetzten Einzelspannungen der beiden Elektroden ε_1 und ε_2 zusammensetzt:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \frac{0,0002 T}{n} \log \frac{P_1}{p_1} - \frac{0,0002 T}{n} \log \frac{P_2}{p_2}.$$

Aus dieser Formel folgt sofort, daß die Spannung einer solchen Kette abnehmen wird mit dem Sinken der Konzentration der Ionen des edleren Metalles bzw. dem Steigen der Konzentration der Ionen des unedlen Metalles.

Wählt man die Konzentration der beiden Metallsalzlösungen gleich, etwa 1-normal, so wird auch der osmotische Druck beider Lösungen gleich werden. In diesem Falle ($p_1 = p_2$) fallen die osmotischen Drucke aus der Gleichung heraus und man erhält

$$\varepsilon = \frac{0,0002}{n} T \cdot \log \frac{P_1}{P_2},$$

d. h. die elektromotorische Kraft wird ausschließlich vom Verhältnis der Lösungstensionen der beiden Metalle bestimmt.

Da die Lösungsdrucke als solche nicht meßbar sind, kann man diese Gleichungen nicht zur zahlenmäßigen Berechnung der Spannungen von Daniellketten verwenden.

Wohl aber kann man die Änderung der Spannung bei Änderung der Konzentration der Lösung als auch wie später gezeigt werden soll, bei Änderung der Konzentration des elektromotorisch wirksamen Elektrodenmaterials wirklich ausrechnen.

Wenn man in die Formel von S. 22 $\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0,058}{n} \log c$ für $c = 0,1$ setzt, also eine 0,1-normale Lösung verwendet, so folgt $\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0,058}{n} \cdot (-1)$ oder

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{0,058}{n},$$

d. h. das Potential der Elektrode wird um $\frac{0,058}{n}$ Volt, bei einwertigen Metallionen einfach um 0,058 Volt negativer. Allgemein kann man sagen, daß bei Änderung der Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz das Potential der Elektrode gegen diese Lösung um $\frac{0,058}{n}$ Volt (bei 18° C) sich ändert.

Konzentrationsketten.

Verwendet man nun nicht wie in der Daniellkette zwei verschiedene Metallelektroden samt den zugehörigen Lösungen, sondern 2 Elektroden desselben Metalles, die in zwei verschieden konzentrierte Lösungen tauchen, so läßt sich die Potentialdifferenz aus der Differenz der Spannungen der beiden Elektroden berechnen:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{0,058}{n} \log \frac{P}{p_1} - \frac{0,058}{n} \log \frac{P}{p_2}$$

oder:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{0,058}{n} \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Da die osmotischen Drucke p proportional den Ionenkonzentrationen sind:

$$p = k \cdot c$$

kann man auch an Stelle ersterer die Ionenkonzentrationen der beiden Lösungen c_1 und c_2 einsetzen:

$$\varepsilon = \frac{0,058}{n} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Ketten dieser Art nennt man Konzentrationsketten. Die Stromlieferung erfolgt durch Konzentrationsausgleich der beiden Lösungen, indem sich das Metall an der Elektrode in der verdünnteren Lösung

löst, während sich aus der konzentrierteren Lösung entsprechende Mengen des Metalls niederschlagen, so daß erstere Lösung konzentrierter, letztere verdünnter wird. Die praktische Bedeutung der Konzentrationsketten ist ziemlich umfangreich.

Auf Messungen von Konzentrationsketten beruhen die elektro-metrischen Löslichkeitsbestimmungen und Titrationsmethoden.

Aber auch in der Technik der galvanischen Elemente sowie der verschiedenen elektrolytischen Zellen spielen sie insofern eine Rolle, als sie Störungen hervorrufen können.

Wenn man eine konzentrierte Lösung, z. B. von Zinnchlorür, mit einer verdünnten überschichtet und in die Flüssigkeit einen Stab von Zinn so stellt, daß er von beiden Lösungen umgeben ist, so findet man in der unteren konzentrierten Lösung nach einigen Stunden lange, kristallinische Dendriten von ausgeschiedenem Zinn, während der in der verdünnten Lösung befindliche Teil der Zinnstange angegriffen ist. Es findet also ein Vorgang in dem Sinne statt, daß die konzentrierte Lösung durch Verlust an Zinn verdünnter, die verdünnte durch Auflösung von Zinn konzentrierter wird.

Es handelt sich hier um eine kurzgeschlossene Konzentrationskette. Solche Fälle treten sehr leicht in galvanischen Elementen oder auch in Elektrolysezellen ein, wo sich am Boden oft konzentriertere Lösungen ansammeln. Diese Konzentrationsverschiebungen führen dann immer zu einer ungleichmäßigen Auflösung der Anode, wobei diese im oberen Teil stärker angegriffen wird und sogar gänzlich abgefressen werden kann.

Es muß der Vollständigkeit halber bemerkt werden, daß obige Formel für Konzentrationsketten nur dann streng gilt, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen und Anionen gleich groß sind, die Überföhrungszahl also 0,5 beträgt. Trifft dies, was meistens der Fall ist, nicht zu, so sind die verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen die Ursache der Ausbildung einer weiteren Potentialdifferenz an der Grenzfläche der beiden verschieden konzentrierten Lösungen, indem das schneller wandernde Ion beim Hinüberdiffundieren aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung einen Vorsprung haben wird. Das hat zur Folge, daß sich die verdünntere Lösung gegen die konzentriertere entweder positiv oder negativ aufladen wird, je nachdem ob das Kation oder das Anion schneller wandert.

Es entsteht also eine Potentialdifferenz, die mit ihrem richtigen Vorzeichen der anderen Potentialdifferenz zuzuzählen ist. Dies trifft natürlich auch für das Daniellelement mit seinen sich berührenden verschiedenartigen Lösungen zu.

Diese zusätzliche Potentialdifferenz nennt man Flüssigkeitspotentialdifferenz, da sie an der Beröhrungsfläche von Flüssigkeiten entsteht, oder auch Diffusionspotentialdifferenz, weil die Ursache ihrer Entstehung durch die verschieden rasche Diffusion der Ionen bedingt ist.

Die Größe der Flüssigkeitspotentiale zwischen Lösungen desselben Salzes von verschiedener Konzentration kann man nach Nernst¹ folgendermaßen berechnen:

Ist in der konzentrierten Lösung der osmotische Druck beider einwertigen Ionen p_1 , in der verdünnten p_2 , so wird beim Durchgang der Elektrizitätsmenge

¹ Nernst: Z. physik. Chem. 4, 129 (1889). — Siehe auch: Wied. Ann. 45, 353 (1892). — Z. Elektrochem. 1, 153 (1894/95); 3, 209 (1896).

1 F durch die Grenzschicht der Bruchteil $\frac{l_K}{l_K + l_A}$ eines Grammäquivalents des Kations im positiven Sinne, und der Teil $\frac{l_A}{l_K + l_A}$ des Anions im negativen Sinne gewandert sein, wo l_K und l_A die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations bzw. des Anions darstellen.

Dadurch ist also die Menge $\frac{l_K}{l_K + l_A}$ des Kations (wenn man sich den Strom von der konzentrierteren Lösung zur verdünnteren geführt denkt) aus dem Gebiete des Druckes p_1 in das des niedrigeren Druckes p_2 überführt worden, und die zugehörige osmotische Energie ist $RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ für ein Grammäquivalent, also $\frac{l_K}{l_K + l_A} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ für die bewegte Menge.

Gleichzeitig ist aber die Menge $\frac{l_A}{l_K + l_A}$ des Anions aus dem Gebiete niederen Druckes in das des höheren bewegt worden, und dazu hat die Energie $\frac{l_A}{l_K + l_A} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ aufgewendet werden müssen. Der gesamte Energiegewinn ist demnach

$\frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ und setzt man wie früher die elektrische Energie $\varepsilon \cdot F$ gleich der osmotischen, so erhält man für die elektromotorische Kraft bei der Berührung zweier verschiedenen konzentrierten Lösungen desselben einwertigen Elektrolyts den

$$\text{Wert } \varepsilon = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} 0,0002 T \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Ist $l_K = l_A$, so wird der Faktor $\frac{l_K - l_A}{l_K + l_A}$ null und damit auch die elektromotorische Kraft. Ein Elektrolyt, dessen beide Ionen gleich schnell wandern, kann daher niemals Anlaß zu Potentialunterschieden zwischen Lösungen verschiedener Konzentration geben.

Einen solchen Fall zeigen ziemlich angenähert die Halogenverbindungen des Kaliums KCl, KBr und KJ.

Die vorangegangenen Entwicklungen gelten für einwertige Ionen. Bei mehrwertigen Ionen treten etwas verwickeltere Ausdrücke auf, die im allgemeinen Falle zu der Formel führen:

$$\varepsilon = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \cdot \frac{n'}{n} \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \frac{n'}{n} 0,0002 T \log \frac{p_1}{p_2},$$

wo n die Valenz des Kations, n' die des Anions ist.

Diese Betrachtungen ergeben die Potentialunterschiede nur für den Fall der Berührung zweier ungleich konzentrierter Lösungen desselben Elektrolyts. Für verschiedene Elektrolyte ist die Berechnung zwar auch möglich, jedoch viel komplizierter¹.

Sind die Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen nicht zu groß, können die Flüssigkeitspotentiale für praktische Zwecke vernachlässigt werden. Sie bewegen sich der Größenordnung nach zwischen 0,001 und 0,02 Volt.

Bei Gegenwart der schnellwandernden Ionen H' und OH', also

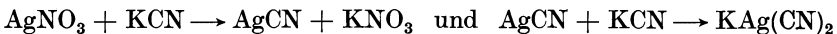
¹ Planck, M.: Wied. Ann. **39**, 161 (1890); **40**, 561 (1890). — Siehe auch Hendersen, P.: Z. physik. Chem. **59**, 118 (1907). — Johnson, K. R.: Drud. Ann. **14**, 995 (1904).

wenn Säuren oder Basen zugegen sind, können die Diffusionspotentiale Werte bis zu 0,2 Volt annehmen.

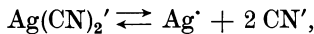
Bei der Messung von Konzentrationsketten etwa zum Zwecke der Löslichkeitsbestimmung kann man die Diffusionspotentiale praktisch ausschalten, indem man zwischen die beiden sich berührenden Lösungen eine dritte, konzentrierte Lösung eines Salzes schaltet, dessen Ionen möglichst gleiche Wanderungsgeschwindigkeiten zeigen. Dieser Forderung entsprechen weitgehend konzentrierte Lösungen von Kaliumchlorid und Ammoniumnitrat.

Viel erheblicher als beim Verdünnen sind die Änderungen der Konzentration und mithin der Potentiale von Konzentrationsketten, wenn man zu den Lösungen von komplexen Metallsalzen übergeht. Ganz allgemein sind diese nur zu geringen Bruchteilen unter Abspaltung der einfachen Ionen dissoziiert, und, entsprechend der geringen Konzentration der letzteren werden die Metallpotentiale in den Lösungen ihrer Komplexe erheblich unedler sein, als in den Lösungen ihrer einfachen Salze.

Versetzt man z. B. eine Lösung von Silbernitrat mit Zyankalium, so bildet sich nach der Gleichung



das komplexe Salz $\text{KAg}(\text{CN})_2$, dessen Ionen K' und $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ sind. Von den Anionen $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ spaltet sich ein außerordentlich kleiner Teil weiter in Ag' und $2 \text{CN}'$:



so daß die Silberionenkonzentration in solchen Lösungen nur sehr klein ist.

Es muß somit die Konzentration der Silberionen in dieser Lösung noch viel geringer sein, als in einer wässrigen Lösung von Jodsilber, welches eines der schwerstlöslichen Silbersalze ist.

Man kann, wie schon S. 24 angedeutet wurde, aus der beobachteten elektromotorischen Kraft einer Kette



in die man zur Vermeidung von Fällungen zwischen Zyankalium und Silbernitrat in der zweiten Teilelektrode noch Kaliumnitrat schaltet, leicht nach der Formel:

$$\varepsilon = 0,0002 T \log \frac{c_1}{c_2}, \quad \log c_2 = \log c_1 - \frac{\varepsilon}{0,0002 T},$$

wo c_1 die Konzentration der Silberionen im Nitrat ist, c_2 die Konzentration der Silberionen in der Zyankalilösung, berechnen. Für $\frac{1}{10}$ -normale Lösungen von Silbernitrat und Zyankalium, welche letzterer $\frac{1}{10}$ ihres Volumens Silbernitratlösung zugesetzt war, fand Wi. Ostwald¹ $\varepsilon = 1,14$ Volt; hieraus berechnet sich, da $\log c_1 = -1$, $\log c_2 = -20,7$, und daher $c_2 = 10^{-20,7}$, d. h. es sind 108 Silberionen in $10^{-20,7}$ Litern der Lösung vorhanden, oder 1 Liter enthält $10^{-17,7}$ gleich rund 2mal 10^{-18} g Silberionen. Da in einem Liter der angewandten Lösung überhaupt 0,01 Grammäquivalent Silber enthalten ist, so ist demnach das Verhältnis der Silberionen zur Gesamtmenge des vorhandenen Silbers $2 \cdot 10^{18}:1$. Diese Rechnung läßt sich in bezug auf die absolute Anzahl der Silberionen im Liter weiterführen, wenn man von der Annahme Gebrauch macht, daß in einem Grammatomgewicht $6,06 \cdot 10^{23}$ oder rund 10^{24} einzelne Atome enthalten sind. Die Kon-

¹ Ostwald, Wi.: Lehrbuch der allgemeinen Chemie. S. 881. Leipzig 1893.

zentration der Silberionen in der Zyankaliumlösung betrug ein Grammäquivalent in $10^{20,7} = 5 \cdot 10^{20}$ Litern, was in jedem Liter $\frac{10^{24}}{5 \cdot 10^{20}} = 2000$ Ionen, also in jedem Kubikzentimeter der Lösung zwei Ionen ergibt.

Bei den komplexen Salzen der verschiedenen Metalle ist nun der Komplexitätsgrad ein ganz verschiedener, so daß die Potentiale der verschiedenen Metalle gegen Lösungen solcher Salze eine dem Grade nach verschiedene Verschiebung ihrer Potentiale nach der unedleren Seite erfahren können.

Damit ist aber die Möglichkeit einer Vertauschung der Metalle in ihrer Stellung in der Spannungsreihe beim Übergang von Lösungen der einfachen Salze zu solchen komplexer Salze gegeben.

Fügt man z. B. zu einer Kupfersulfatlösung Zyankalium zu, so bildet sich unter gleichzeitiger Reduktion des Kuprions das komplexe Kuprozyanion $\text{Cu}(\text{CN})_2'$, das zwar nach der Gleichung $\text{Cu}(\text{CN})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}' + 2\text{CN}'$ zerfällt, jedoch nur zu ganz geringen Beträgen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz wird mit steigendem Überschuß an Kaliumcyanid, d. h. an Zyanionen, die Dissoziation des Komplexes, also die Konzentration der Kupferionen noch weiter zurückgedrängt, so daß mit steigendem Gehalt an Zyankalium das Kupfer gegen eine solche Lösung immer unedler wird.

Die Verschiebung der Einzelpotentiale der Metalle durch komplexbildende Zusätze hängt unter vergleichbaren Umständen vom Komplexitätsgrad des betreffenden Komplexions ab. Ist dasselbe stärker dissoziiert, wird die Verschiebung eine kleinere sein als bei geringerer Dissoziation des Komplexes.

Diese Beispiele zeigen deutlich, daß eine Ordnung der Elementpotentiale in eine Spannungsreihe nur dann möglich ist, wenn man alle Messungen bei derselben Ionenkonzentration ausführt bzw. bei bekannter anderer Ionenkonzentration mit Hilfe der Nernstschen Formel die Potentialwerte auf eine einheitliche Konzentration der potentialbestimmenden Ionen umrechnet, also die Normalpotentiale ϵ_0 angibt, worauf am Schluß dieses Kapitels zurückgekommen werden soll.

Amalgamketten.

Den gewöhnlichen Konzentrationsketten ganz analoge Ketten kann man herstellen, wenn man nicht die Konzentration des Metallsalzes bzw. dessen osmotischen Druck, also p_1 und p_2 variiert, sondern die Lösungstension des Metalls, indem 2 Metallelektroden verschiedener Tension ein und desselben Metalls in ein und dieselbe Lösung seiner Ionen tauchen.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieser Fall nur verwirklicht bei den Amalgamen, bei welchen das Quecksilber an dem betreffenden Metall nicht gesättigt ist. Zwei verschieden konzentrierte Amalgame, als Elektroden in die Lösung eines Salzes des betreffenden Amalgams tauchend, ergeben eine, der gewöhnlichen Konzentrationskette analoge Amalgamkette. Bei höherer Temperatur läßt sich natürlich dieser Fall der ungesättigten Lösung eines Metalls in einem zweiten bei beliebigen

Metallpaaren realisieren, dann aber unter Verwendung eines geeigneten geschmolzenen Elektrolyten mit solchen bei höherer Temperatur flüssigen Legierungen der beiden Metalle als Elektroden.

Stellt man sich also ganz allgemein eine Kette aus zwei verschiedenen konzentrierten Lösungen desselben Metalls in einem zweiten Metall, z. B. Quecksilber, eingetaucht in eine Lösung eines Salzes des ersten Metalls als Elektrolyt vor und schließt mit einem Drahtbügel den äußeren Stromkreis, so wird eine Bewegung des Metalls aus der konzentrierteren Phase in die verdünntere eintreten, solange, bis völliger Konzentrationsausgleich erreicht ist, und zwar kann diese Bewegung nur in der Weise eintreten, daß aus der konzentrierteren Elektrode sich das Metall in Gestalt von Ionen auflöst, während an der verdünnteren Legierung sich die Kationen abscheiden und als Metall die Konzentration dortselbst vermehren.

Bezeichnet man P_1 und P_2 die Lösungsdrucke, die das Metall in seinen beiden Amalgamen besitzt, so entspricht der Überführung von einem Gramm-Mol. desselben aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung einer Arbeitsleistung:

$$\varepsilon \cdot nF = RT \ln \frac{P_2}{P_1},$$

woraus

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{0,0002 T}{n} \log \frac{P_2}{P_1}$$

folgt.

Setzt man für das Verhältnis der Lösungsdrucke P_1 und P_2 , welche die Konzentrationen des gelösten Metalls proportional sind, die entsprechenden Konzentrationen c_1 und c_2 des Metalls ein, so ergibt sich die Gleichung

$$\varepsilon = \frac{0,0002 T}{n} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Gasketten.

Nicht nur Metalle, sondern auch nichtmetallische Elemente, insbesondere Gase wie Wasserstoff, Chlor u. a. können elektromotorisch wirksam sein, d. h. in galvanischen Elementen als Elektrodensubstanzen benützt werden. Dazu bedarf es jedoch eines Kunstgriffes, denn für sich allein können Gase, die ja Nichtleiter sind, nicht als Elektroden dienen.

Der Kunstgriff besteht darin, daß man das Gas oder eine Lösung, welche das Metalloid, das zur elektromotorischen Wirksamkeit gebracht werden soll, enthält, mit einem Platinblech, dessen Oberfläche durch Platinieren vergrößert ist, in Berührung bringt, also z. B. gasförmigen Wasserstoff an ein solches Platinblech leitet, welches zugleich in einen geeigneten Elektrolyten der Wasserstoffionen enthält (eine Säure) taucht. Dann nimmt das Platinblech gegen irgendeine zweite konstante Vergleichselektrode ein ganz bestimmtes Potential an.

Das Platin spielt die Rolle einer sogenannten „unangreifbaren Elektrode“, da sie an dem elektrochemischen Vorgang insofern nicht teilnimmt, als sie unverändert bleibt und nur als Überträger oder Katalysator des elektrochemischen Vorganges dient. Als solche gute Katalysatoren haben sich außer feinst verteiltem Platin auch Palladium und Iridium erwiesen. Zur Wirksamkeit einer Wasserstoff- bzw. ganz

allgemein einer anderen Gaselektrode, ist es notwendig, daß die Gase in der Substanz der Elektroden mehr oder minder löslich sind oder wenigstens an der Oberflächenschicht der Elektroden adsorbiert werden, da sonst ein freier Übergang der Elektrizität von den Elektroden zur Substanz des Gases und die entsprechende Ionenbildung schwerlich denkbar wäre.

Die elektromotorisch wirksamen Gase zeigen also ebenfalls gegen die Lösung ihrer Ionen einen bestimmten Lösungsdruck und daher ein bestimmtes Potential.

Bei den Metallen kann die Größe des Lösungsdruckes nur durch die Temperatur beeinflußt werden, ansonsten hängt er nur von der Natur des Metalls ab. Eine Änderung des Lösungsdruckes durch Änderung der Metallkonzentration ist nur ausnahmsweise, z. B. bei Amalgamen (siehe S. 27) möglich, sonst ist er ein konstanter Wert.

Bei den Gasen ist eine Konzentrationsänderung sehr leicht durch Druckänderungen zu erreichen. Bei der Kennzeichnung einer Gaselektrode ist daher auch immer der Druck anzugeben, unter welchem das elektrometrisch wirkende Gas steht, denn das Potential der Gaselektroden ist druckabhängig.

Betrachtet man z. B. das Wasserstoffpotential nur unter der vereinfachten Bedingung, daß der die unangreifbare Elektrode bespülende Wasserstoff den Druck von einer Atmosphäre besitzt, und bezeichnet man den elektrolytischen Lösungsdruck des in der Elektrode gelösten Wasserstoffs mit P_H , den osmotischen Druck der Wasserstoffionen mit p_H , so kann man für die elektrische Arbeit bei seinem Übergang in H-Ionen durch

$$\varepsilon \cdot 2 F = - RT \ln (P_H)^2 (p_H)^2,$$

also das Wasserstoffpotential ε durch

$$\varepsilon = - \frac{0,002 T}{2} \log \frac{(P_H)^2}{(p_H)^2}$$

ausdrücken. Die Lösungstension P_H ist proportional der Konzentration bzw. dem Drucke des molekularen Wasserstoffes P_{H_2} , so daß die Bezeichnung $(P_H)^2 = k \cdot P_{H_2}$ gilt.

Führt man noch an Stelle des osmotischen Druckes die ihnen proportionale Konzentration der H-Ionen C_H in den Ausdruck des Wasserstoffpotentials ein, so folgt:

$$\varepsilon = - \frac{0,0002}{2} T \log \frac{k P_{H_2}}{(C_H)^2}.$$

Wie man sieht, wird das Potential immer negativer, der Wasserstoff also immer unedler, je größer sein Druck wird.

Aus diesen Darlegungen über das Potential des Wasserstoffes folgt sofort, daß man in solchen Fällen zwei Arten von Konzentrationsketten wird aufbauen können:

1. Bei gleichbleibender Konzentration bzw. osmotischem Druck der wirksamen Ionenart, durch Variation des Gasdruckes an beiden Elektroden.

Man erhält so eine Gaskette, und zwar den einfachsten Fall einer solchen, bei welcher an beiden Elektroden das gleiche Gas, z. B. Wasserstoff, und zwar unter verschiedenem Drucke wirksam ist. Gleichgewicht wird in einer solchen Anordnung durch Druckausgleich erreicht. Erfolgt derselbe auf elektromotorischem Wege, indem einerseits der unter stärkerem Druck stehende Wasserstoff sich in gelöste Ionen verwandelt,

andererseits ebenso viele Ionen an der anderen Elektrode in gasförmigen Wasserstoff übergehen, so läßt sich der Potentialunterschied aus den Werten der Einzelpotentiale der beiden Elektroden in gleicher Weise wie der einer Amalgamkette berechnen (S. 28).

Es folgt:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{0,0002 T}{n} \log \frac{P_1}{P_2},$$

wo P_1 der größere, P_2 der geringere Druck des Wasserstoffes ist; da eine Molekel Wasserstoff H_2 zwei H -Ionen gibt, so ist $n = 2$, und die Formel wird

$$\varepsilon = 0,0001 T \cdot \log \frac{P_1}{P_2}.$$

Voraussetzung ist, daß die Konzentration des Elektrolyten während des Stromdurchganges keine Änderung erleidet.

Gegenüber den früher besprochenen Konzentrationsketten (vgl. S. 23), bei denen der Lösungsdruck des Metalles konstant und der osmotische Druck des Kations veränderlich ist, ist bei den Gaskonzentrationsketten der Lösungsdruck des dem Metalle vergleichbaren Wasserstoffes veränderlich, der osmotische Gegendruck der Wasserstoffionen (die Konzentration der H -Ionen) dagegen konstant, d. h. diese Ketten wären also mit den Amalgamketten (siehe S. 27) vergleichbar.

Durch geeignete Wahl des Druckes kann man also dem Wasserstoff, theoretisch gesprochen, jede beliebige Stelle in der Spannungsreihe geben, so daß einesteils jedes Metall aus Säure Wasserstoff entwickeln wird, wenn man nur den Druck des Wasserstoffes klein genug macht, andererseits jedes Metall aus seinen Salzen durch Wasserstoff fällbar ist, wenn man den Druck des Wasserstoffes entsprechend steigert. Da hierfür nur der Partialdruck des Wasserstoffes maßgebend ist, so kann man die Druckverminderung auch durch Verdünnen des Wasserstoffes mittels indifferenten Gasen erreichen.

2. Man kann natürlich auch bei gleichbleibendem Gasdruck an den beiden Elektroden ähnlich wie bei den Metallkonzentrationsketten, durch Verschiedenheit der Konzentration bzw. der osmotischen Drucke der wirksamen Ionenart, Konzentrationsketten aufbauen.

Wenn c_1 und c_2 die Konzentrationen der Wasserstoffionen an den beiden Elektroden sind, so gilt:

$$\varepsilon = 0,0001 T \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Verwendet man auf der einen Seite der Konzentrationskette eine Säure, also eine Lösung, die viel Wasserstoffionen enthält, auf der anderen Seite eine Base, die bekanntlich äußerst wenig Wasserstoffionen enthält, so wird man sehr hohe Werte der elektromotorischen Kraft an einer solchen Kette messen können, man nennt sie auch Säure-Alkaliketten. Bei Verwendung gleich konzentrierter Säure und Alkali beträgt die Potentialdifferenz zwischen beiden Wasserstoffelektroden rund 0,8 Volt. Da die wirksame Ionenart hier die schnell wandernden Wasserstoffionen sind, nehmen besonders in sauren Lösungen die Berührungspotentiale größere Werte an. Man muß sie also entweder formelmäßig

berücksichtigen oder aber durch geeignete experimentelle Bedingungen auf ein Minimum bringen (S. 24).

Wie bei den Metallkonzentrationsketten läßt sich aus der elektromotorischen Kraft, falls die bestimmende Ionenkonzentration an der einen Elektrode bekannt ist, die unbekannte Ionenkonzentration c_2 an der anderen Elektrode, also die Wasserstoffionenkonzentration ermitteln.

Es hat sich eingebürgert, die Wasserstoffionenkonzentration h nicht einfach als Zahl anzugeben, etwa $h = 10^{-3}$, sondern man schreibt den Logarithmus $\log h = -3$ oder $-\log h = 3$. Für $-\log h$ hat S. P. L. Sørensen das Symbol p_h vorgeschlagen, welches heute allgemein Eingang gefunden hat, da die Methoden der experimentellen Wasserstoffionenbestimmung direkt p_h liefern, und man benutzt daher p_h als direktes Maß der Azidität, ohne auf h umzurechnen und nennt diese Größe den Wasserstoffexponenten.

So wie Wasserstoff kann man auch Sauerstoff, Chlor und andere Gase, sowie auch flüssige bzw. gelöste Elemente wie Brom an unangreifbaren Elektroden elektromotorisch wirksam machen.

Während aber der Wasserstoff ein Kationenbildner ist und die Elektrode beim Übergang in den Ionenzustand infolgedessen negativ lädt, sind die genannten anderen Metalloide Anionenbildner, welche infolgedessen beim Übergang in den Ionenzustand die Elektrode positiv laden.

Der oben für das Wasserstoffpotential angegebene Ausdruck ist also z. B. für Chlor positiv zu schreiben:

$$\varepsilon = \frac{0,0002}{2} T \log k \frac{P_{Cl}}{(Cl)^2}.$$

Vereinigt man zwei verschiedene Gaselektroden, z. B. eine Wasserstoff- und eine Chlorelektrode, zu einem galvanischen Element, so erhält man die eigentlichen Gasketten, welche den Elementen vom Danielltyp (S. 22) analog sind.

Das eben erwähnte Beispiel einer Gaskette nennt man Chlorknallgaskette.

Ihre elektromotorische Kraft ist ganz analog wie jene der Daniellkette durch den Ausdruck

$$\varepsilon = \varepsilon_{Cl} - \varepsilon_H = \frac{0,0002}{n} T \log \frac{P_1}{P_2}$$

gegeben, in welchem P_1 den Lösungsdruck des Chlors, P_2 den des Wasserstoffes bedeutet. Voraussetzung ist, daß beide Elektroden in gleich konzentrierte Lösungen ihrer Ionen eintauchen.

Bei Atmosphärendruck und gewöhnlicher Temperatur besitzt die Chlorknallgaskette eine Spannung von 1,36 Volt. Sie arbeitet unter Bildung von Chlorwasserstoff oder Salzsäure.

Ähnlich wie das Chlor kann auch der Sauerstoff an geeigneten Elektrodenmaterialien wie Platin sich elektromotorisch betätigen.

Das Potential des Sauerstoffs, das sich an einer platinieren Platin-elektrode einstellt, ist allerdings nicht so konstant und verläßlich wie etwa das Wasserstoff- oder Chlorpotential, da der Vorgang der Ionenbildung aus gasförmigem Sauerstoff anscheinend auch an Platin nicht rasch genug vor sich geht.

Vereinigt man eine Sauerstoffelektrode mit einer Wasserstoffelektrode, hat man eine sogenannte Knallgaskette vor sich.

Die elektromotorische Wirksamkeit eines solchen Elementes entspricht der Bildung von Wasser aus seinen Elementen, indem während der Stromlieferung am negativen Pol 2 Volumina H_2 und zugleich am positiven Pol 1 Volumina O_2 verschwinden.

Als Elektrolyt dient z. B. verdünnte Schwefelsäure, in welcher neben Wasserstoffionen spurenweise auch Sauerstoffionen vorhanden sind. Ebenso kann man auch Natronlauge nehmen, in welcher umgekehrt reichlich Sauerstoff bzw. OH' -Ionen und nur sehr wenig Wasserstoffionen vorhanden sind. Die Spannung der Kette bleibt in allen Fällen die gleiche und beträgt nach Smale rund 1,1 Volt.

Die Feststellung der genauen Werte der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette bietet, wie schon erwähnt, vornehmlich infolge der Trägheit der Sauerstoffelektrode große Schwierigkeiten.

Die Versuche¹ ergaben, daß die elektromotorische Kraft einer mit verdünnter Schwefelsäure beschickten frisch platinieren Platinlektrode auf der Sauerstoffseite der Knallgaskette sich im Verlaufe von Stunden auf 1,08 bis 1,09 Volt einstellt und dann langsam weiter bis auf 1,14 Volt ansteigt, um dann nach einigem Verweilen auf diesen Wert wieder zu fallen.

Dieser Abfall erfolgt sehr langsam und führt schließlich unter 1,08 Volt herab, ohne daß dieser Wert als endgültiger Endwert aufzufassen ist. Benützt man keine frische, sondern eine schon mit Sauerstoff in Berührung gewesene Platinierung, erreicht die elektromotorische Kraft den höchsten Wert von 1,14 Volt nicht mehr. Vielmehr tritt das Abfallen der elektromotorischen Kraft von geringeren Maximalwerten etwa 1,09 Volt an ein.

Theoretisch wird der richtige Wert der Knallgaskette aus der Energie der Wasserbildung zu etwa 1,2 Volt bei 25° berechnet, die tatsächlich gemessenen Werte bleiben immer hinter diesem Wert zurück.

Bei hohen Temperaturen wird Sauerstoff von Platinmetallen weit lebhafter aufgenommen, so daß diese eine der freien Energie des Sauerstoffs entsprechende Sauerstoffbeladung annehmen².

Oxydationsreduktionsketten.

Nicht nur der Übergang von Elementen in den Ionenzustand oder umgekehrt kann als stromliefernde Reaktion benützt werden, auch Umladungsvorgänge von Ionen, d. h. Übergang von Ionen aus einer Wertigkeitsstufe in eine andere, können zu stromliefernden Vorgängen gemacht werden.

Geht ein Kation aus dem niederwertigen Zustand in den höherwertigen über, so ist dies eine Oxydation, im umgekehrten Falle eine Reduktion.

Es handelt sich also um Oxydations- und Reduktionsvorgänge, die ja immer untrennbar miteinander verkoppelt sind und unter geeigneten Umständen zur galvanischen Stromerzeugung verwendet werden können.

¹ Bose, E.: Z. physik. Chem. **34**, 738 (1900); **38**, 1 (1901). — Wilshire, N. T. M.: Z. physik. Chem. **35**, 298 (1900). — Czepinski, V.: Z. anorg. Chem. **30**, 1 (1902). — Abegg, R., u. Spencer: Z. anorg. Chem. **44**, 399 (1905). — Lorenz, R., u. H. Hueser: Z. anorg. Chem. **51**, 81 (1906). — Westhaver, J. B.: Z. physik. Chem. **51**, 83 (1906). — Foerster, F.: Z. physik. Chem. **69**, 336 (1910). — Grube, G.: Z. Elektrochem. **16**, 621 (1910). — Grube, G., u. Dulk: Z. Elektrochem. **24**, 237 (1918).

² Haber, F.: Z. Elektrochem. **12**, 415 (1906); Z. anorg. Chem. **51**, 245, 289 (1906).

Obzwar alle anderen stromerzeugenden Elektrodenprozesse, also die elektrolytische Auflösung oder Abscheidung von Metallen und Metalloiden, ebenfalls als Oxydation bzw. Reduktionen aufgefaßt werden können, hat sich der Name Oxydationsreduktionsketten für jene Gruppen von galvanischen Elementen eingebürgert, bei welchen eine Umladung von Ionen im Elektrolyten stattfindet. Mit inbegriffen sind auch die stromerzeugenden Oxydations- und Reduktionsvorgänge mit organischen Körpern, die zwar nicht merklich, aber immer doch spurenweise ionisiert sind, wodurch sich gegen die übrigen diesbezüglichen Reaktionen kein prinzipieller Unterschied ergibt.

Es wurde schon S. 14 erwähnt, daß Oxydationsvorgänge letzten Endes auf einer Abgabe, Reduktionsvorgänge auf einer Aufnahme von Elektronen beruhen. Werden die Oxydations- und Reduktionsvorgänge in gleicher Weise wie das für andere Elektronenvorgänge (S. 14) beschrieben wurde, räumlich getrennt, so daß der Elektronenübergang von dem sich oxydierenden auf den sich reduzierenden Stoff nicht unmittelbar, sondern auf dem Umweg über geeignete Elektroden erfolgt, so kann auch die freie Energie des Oxydationsreduktionsvorganges zur Arbeitsleistung in Form von elektrischer Energie nutzbar gemacht werden.

Schon bei der Besprechung der Gasketten (S. 28) wurde gesagt, daß dort als Elektroden indifferente Metalle verwendet werden müssen, die das Potential der sie berührenden Stoffe annehmen und so als Vermittler zwischen den elektrolytisch wirkenden Stoffen und den metallischen Ableitungen dienen.

Ebenso zeigt Platin oder ein anderes geeignetes Metall ein ganz bestimmtes Potential, wenn es in die Lösung eines Oxydations- oder Reduktionsmittels taucht. Vereinigt man zwei solcher unangreifbarer Elektroden, deren eine in ein „Reduktionsmittel“ und deren andere in ein „Oxydationsmittel“ taucht, zu einer galvanischen Kette, einer sogenannten Oxydations-Reduktionskette, so liefert sie in der Weise Strom, daß das Oxydationsmittel sich unter Elektronenabgabe an der unangreifbaren Elektrode reduziert, das Reduktionsmittel unter Elektronenaufnahme an der mit der ersten Elektrode kurzgeschlossenen zweiten unangreifbaren Elektrode sich oxydiert.

Die Ionenumladung scheint jedoch, in wässrigen Lösungen wenigstens, nicht direkt vor sich zu gehen, sondern so, daß Reduktionsmittel zunächst Wasserstoff entladen und dieser sich in der Platinelektrode auflöst, die Oxydationsmittel Sauerstoff freimachen und auch dieser sich in der Elektrode löst. Diese Wasserstoff- bzw. Sauerstoffbeladungen der indifferenten Elektroden werden diesen also ein Wasserstoff- bzw. Sauerstoffpotential erteilen. Der Wert derselben hängt von dem Wasserstoff- bzw. Sauerstoffdruck des Reduktions- bzw. Oxydationsmittels oder mit anderen Worten von der Reduktions- bzw. Oxydationsstärke dieser Mittel ab. W. Nernst und A. Lessing¹ konnten auch experimentell nachweisen, daß unangreifbare Elektroden, welche mit Reduktionsmitteln in Berührung sind, von diesen eine Wasserstoffbeladung erhalten, da ein nur mit einer Seite von einer oxydierenden Lösung berührtes Palladiumblech nach einiger Zeit auch auf der anderen Seite eine dorthin diffundierte Wasserstoffbeladung elektromotorisch erkennen ließ. In ganz analoger Weise erteilen Oxydationsmittel, z. B. eine Kobaltsulfatlösung einem Platinblech eine Sauerstoffbeladung.

¹ Nernst, W., u. A. Lessing: Göttinger Nachr. vom 22. Februar 1902.

Die Zerlegung der elektromotorischen Kraft von Oxydationsreduktionsketten in einzelne Potentialsprünge an den Elektroden ist ebenso möglich, wie dies für die aus Metall und Metalloidelektroden aufgebauten Ketten gezeigt wurde. Auch die unangreifbare Elektrode, die in ein Oxydations- oder Reduktionsmittel taucht, zeigt, gegen irgendeine Vergleichselektrode gemessen ein typisches Einzelpotential.

Man sieht sofort, daß die Begriffe reduzierend und oxydierend und damit die Potentiale der Oxydations- und Reduktionsmittel nur als relative Begriffe bzw. Zahlen aufzufassen sind, ähnlich wie das Fällungs- und das Nichtfällungsvermögen eines Metalles für ein zweites und damit die Potentiale der Metalle.

Man kann also die Potentiale der Reduktions- und Oxydationsmittel in eine Reihe untereinander und alle diese wieder in die Reihe der Metallpotentiale einordnen. Denn die Potentiale der Reduktions- und Oxydationsmittel sind ja nichts anderes als Sauerstoff oder Wasserstoffelektroden verschiedenen Sauerstoff- oder Wasserstoffdruckes, und es werden in dieser gesamten kontinuierlichen Spannungsreihe die Oxydationsmittel auf der positiven die Reduktionsmittel auf der negativen Seite zu stehen kommen.

Da aus einem Reduktionsmittel bei der Oxydation desselben immer ein Produkt, das selbst wieder ein Oxydationsmittel ist, entsteht, muß man in einem quantitativen Ausdruck für die Abhängigkeit des Potentials einer solchen Elektrode von der Konzentration des Reduktionsmittels auch immer die Konzentration des entstehenden Produktes berücksichtigen. Wenn man z. B. als Reduktionsmittel eine Ferrosalzlösung, also Fe^{2+} , verwendet, so werden bei der Oxydation dieser Ferroionen Ferriionen Fe^{3+} entstehen, die als Oxydationsmittel wirken.

Es hat sich nun ergeben, daß in dem erwähnten Beispiel und allen analogen Fällen wie bei den Metallelektroden (S. 21 ff) das Potential im Sinne der Nernst'schen Formel von der Konzentration der beim stromliefernden Vorgang beteiligten Ionen abhängig ist, und zwar nach der Formel:

$$\varepsilon = \varepsilon_h + \frac{0,058}{n} \log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}},$$

worin ε_h das Normalpotential des Oxydations-Reduktionsvorganges $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ bedeutet, das dann gegen die Wasserstoffnormalelektrode gemessen wird, wenn Ferro und Ferriionen normale Konzentrationen zeigen, das Verhältnis beider also gleich 1 ist. n bedeutet die Wertigkeitsänderung beim Übergang von der einen Ionenart in die andere und beträgt für diesen Fall 1.

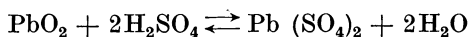
Eine besondere Art von Oxydations-Reduktionselektroden sind die Superoxydelektroden.

Superoxyde wie PbO_2 , MnO_2 , Ni_2O_3 , die den Strom mehr oder weniger gut leiten, stellen sich, auf einer metallischen Grundlage festhaftend, mechanisch befestigt oder besser elektrolytisch niedergeschlagen, gegenüber gegebenen Elektrolyten ähnlich wie bei den Metallen es der Fall ist, auf konstante Potentiale ein, die grundsätzlich Oxydations-Reduktionspotentiale sind.

Die Superoxydelektroden haben sowohl in galvanischen Elementen und Sammlern als auch in der technischen Elektrolyse (S. 145) ausge dehnte Verwendung gefunden.

Die Potentialbildung z. B. an einer Bleisuperoxydelektrode, die in

verdünnte Schwefelsäure taucht, denkt man sich so veranlaßt, daß das Bleisuperoxyd mit der Schwefelsäure nach der Gleichung:



reagiert, so daß kleine Mengen von Plumbisulfat, also vierwertigen Bleiionen in Lösung gehen, die nach dem Schema $\text{Pb}^{4+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\oplus$ als Oxydationsmittel elektromotorisch wirksam sind.

An einer solchen Elektrode wird also das Potential durch das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_{\text{Pb}^{4+}}}{C_{\text{Pb}^{2+}}}$ bestimmt sein.

Wegen der Anwesenheit von überschüssigem Bleisuperoxyd PbO_2 wird das Verhältnis der Schwefelsäurekonzentration zur Konzentration des gebildeten Plumbisulfat konstant sein:

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2}{C_{\text{Pb}(\text{SO}_4)_2}} = \text{konst.}$$

oder
$$\frac{C_{\text{H}^+}^4}{C_{\text{Pb}^{4+}}} = \text{konst.}$$

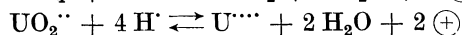
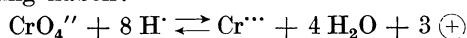
d. h. es wird die Konzentration der Plumbiionen $C_{\text{Pb}^{4+}}$ unmittelbar vom Wasserstoffionengehalt oder Säuregrad des Elektrolyten abhängig sein, und zwar derart, daß die Plumbiionenkonzentration mit Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration steigt. Andererseits ist die Konzentration der Plumbiionen Pb^{2+} in Schwefelsäure durch das Löslichkeitsprodukt

$$C_{\text{Pb}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} = k$$

bestimmt, die um so kleiner wird, je größer die Konzentration der Schwefelsäure ist. Es wird daher auch das Verhältnis $\frac{C_{\text{Pb}^{4+}}}{C_{\text{Pb}^{2+}}}$ größer.

Eine weitere Gruppe von Oxydations- und Reduktionsmitteln sind solche, die bei der Oxydation bzw. Reduktion ihren Sauerstoffgehalt ändern.

Im folgenden seien einige Reduktionsgleichungen solcher Vorgänge beispielsweise angeführt, die jedoch wegen der verwickelten Art nur eine Bruttobedeutung haben:



Da, wie man aus den Formeln sieht, in diesen Fällen auch Wasserstoffionen unmittelbar an der Potentialbildung beteiligt sind, müssen die Potentiale auch von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig sein.

Auf Grund der oben skizzierten Verhältnisse ergeben sich folgende Formeln:

$$\varepsilon_{\text{CrO}_4^{2-}} = \varepsilon_{\text{c}(\text{CrO}_4^{2-})} + \frac{0,0002}{2} T \log \frac{C_{\text{CrO}_4^{2-}} (C_{\text{H}^+})^8}{C_{\text{Cr}^{3+}}},$$

$$\varepsilon_{\text{MnO}_4^-} = \varepsilon_{\text{o}(\text{MnO}_4^-)} + \frac{0,0002}{2} T \log \frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot (C_{\text{H}^+})^4}{C_{\text{MnO}_2}},$$

$$\varepsilon_{\text{UO}_2^{2+}} = \varepsilon_{\text{o}(\text{UO}_2^{2+})} + \frac{0,0002}{2} T \log \frac{C_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot (C_{\text{H}^+})^4}{C_{\text{U}^{4+}}},$$

Auch Systeme von Oxydations-Reduktionsgleichgewichten, die sich aus organischen Verbindungen aufbauen, sind befähigt, unangreifbaren

Elektroden einen bestimmten Wasserstoffdruck bzw. Sauerstoffdruck zu verleihen, der der Elektrode ein bestimmtes Potential erteilt. Man kann daher, durch Potentialmessung auch bei organischen, nichtdissoziierten Verbindungen in Gegenwart einer Hilfselektrode den Wasserstoffdruck oder das Reduktionsvermögen bzw. den Sauerstoffdruck oder das Oxydationsvermögen der betreffenden Verbindung feststellen.

Die bekannteste Oxydations-Reduktionselektrode dieser Art, die bisher die ausgedehnteste Verbreitung gefunden hat, ist die Hydrochinon-Chinonelektrode. Diese besteht aus einem Platinblech, welches in einer Lösung eines Gemenges von Chinon und Hydrochinon in äquimolekularem Verhältnis, entsprechend der Verbindung Chinhydrone, taucht. Der ihr zugrundeliegende Vorgang



wurde zuerst von F. Haber und R. Russ untersucht. Für ihr durch die Formel:

$$\varepsilon = -\varepsilon_0 - \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{c_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}}{c_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}(\text{C}_\text{H}^-)^2}$$

ausdrückbares Potential wurde in 0,8-normal verdünnter alkalischer Lösung ein Wert von +0,743 gefunden, der sich bei konstantem Konzentrationsverhältnis von Hydrochinon und Chinon entsprechend der Theorie unabhängig von der absoluten Konzentration dieser Stoffe erwies.

Das Chinhydrone, die äquimolekulare Verbindung von Chinon und Hydrochinon kann leicht als Produkt von konstanter Zusammensetzung erhalten werden und eignet sich deshalb besonders zur Beschickung solcher Elektroden¹. Biilmann fand, daß diese Elektrode einer Wasserstoffelektrode entspricht, die bei 18° einen H₂-Druck von 10^{-24,4}, bei 25° von 10^{-23,84} at aufweist; das Potential stellt sich stets unabhängig von der Konzentration des Chinhydrone selbst ein, da sein Wert nach obigem nur vom Verhältnis Chinon/Hydrochinon abhängt. Alle Einflüsse, welche dieses Verhältnis zu ändern vermögen, beeinflussen auch das Potential der Elektrode, so vor allem, da Hydrochinon eine schwache Säure ist, nach obigem Reaktionsschema die Gegenwart von Säuren. Bei Anwesenheit von Sauerstoff sinkt das Potential der Ketten merklich.

Die Reproduzierbarkeit der Chinhydronelektrode ist ebenso gut wie die irgend-einer Normalelektrode. Da sie außerdem sehr schnell ihr Potential annimmt, eignet sie sich ausgezeichnet als Vergleichselektrode, besonders an Stelle der Wasserstoff-normalelektrode (S. 43).

Die Messung elektromotorischer Kräfte.

Zur praktischen Messung größerer Spannungen bedient man sich elektromagnetischer Meßinstrumente, der Voltmeter.

Handelt es sich jedoch um genauere Messungen kleiner elektromotorischer Kräfte, wie sie einzelne galvanische Elemente aufweisen, so muß man empfindlichere Methoden anwenden.

Zur Messung elektromotorischer Kräfte kann man sich entweder der galvanometrischen oder der elektrometrischen direkten Messung, oder aber der indirekten Kompensationsverfahren bedienen.

¹ Biilmann, E.: Ann. Chim. **15**, 109 (1921). — Trans. Faraday Soc. **19**, 679 (1924). — Biilmann u. Lund: Ann. Chim. **16**, 321 (1921). — Biilmann u. Krarup: Trans. Chem. Soc. **125**, 1954 (1924). — Biilmann u. Blom: J. amer. chem. Soc. **125**, 1719 (1924). — Biilmann, Jensen u. Pedersen: J. amer. chem. Soc. **127**, 199 (1925). — Biilmann u. Jensen: Bl. Soc. chim. Belg. (4), **41**, 151 (1927).

Man kann elektromotorische Kräfte direkt mittels eines Galvanometers messen, indem man die fraglichen Ketten durch einen großen Widerstand schließt, so daß der Widerstand der Ketten selbst, wie der des Galvanometers gegen diesen verschwindend klein wird. Unter solchen Bedingungen verhalten sich die Stromstärken und demgemäß die ihnen proportionalen Galvanometerausschläge unmittelbar wie die elektromotorischen Kräfte, so daß man bei abwechselnder Messung der zu untersuchenden Kette und solcher bekannter elektromotorischer Kraft, die als Normalelemente bezeichnet werden (S. 40) den Wert jener bestimmen kann.

Sind i und i_0 die Stromstärken und ε und ε_0 die elektromotorischen Kräfte der zu messenden Kette bzw. des Normalelements, so gilt die Beziehung: $\varepsilon : \varepsilon_0 = i : i_0$, aus der für $\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{i_0} i$ folgt. Man muß zu einer solchen Bestimmung ein empfindliches Galvanometer anwenden. Den erforderlichen großen Widerstand kann man unter anderem leicht erzeugen, indem man auf mattgeschliffenem Glase einen starken Bleistiftstrich zieht und dessen Enden durch aufgepreßte Kissen aus Stanniol mit der Leitung verbindet. Durch Verbreitern des Striches oder Nähern der Kissen kann man leicht die gewünschte Größe des Widerstandes herstellen und dann den Strich durch einen Überzug von Paraffin schützen. Weist die zu untersuchende Kette große Widerstände auf, so daß man nicht sicher ist, ob sie gegen den äußeren Widerstand verschwinden, so kann man die Kette mit dem Normalelement in einen Kreis schließen, den Ausschlag ablesen, sodann die beiden in umgekehrtem Sinne verbinden und wiederum den Ausschlag bestimmen. Es ist dann:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\varepsilon + \varepsilon_0}{\varepsilon - \varepsilon_0} \quad \text{und daher} \quad \varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \frac{(i_1 + i_2)}{(i_1 - i_2)}.$$

Zur Messung von Ketten, die gegen Stromentnahme äußerst empfindlich sind und bei welchen deshalb eine merkliche Stromentnahme zu vermeiden ist, benutzt man elektrostatische Meßinstrumente. Das älteste für diese Zwecke brauchbare Instrument dieser Art ist das Quadrantenelektrometer von W. Thomson (1860). Dieses besteht bekanntlich im Prinzip aus einer, zwischen einer viertgeteilten Messingschachtel schwebenden, achterförmigen Aluminiumscheibe (Nadel).

Neuerdings verwendet man Instrumente, in denen die Messingschachtel statt in vier, in zwei isolierte halbkreisförmige Teile geteilt ist, die sogenannten Binantenelektrometer, wie sie zuerst von Dolezalek¹ angegeben wurden und bei denen der Bereich der Proportionalität der Ausschläge bedeutend erweitert ist.

Innerhalb der durch einen Schlitz zweigeteilten Messingschachtel, des „Binanten“, ist an einem dünnen Platindraht eine Scheibe aus dünner Aluminiumfolie schwebend aufgehängt, welche zum Unterschied von der „Nadel“ des Quadranten aus zwei voneinander isolierten Hälften besteht. Binantenschachtel und Nadel sind gekrümmt, damit die Nadel die Wände der Schachtel nicht so leicht berühren kann, falls sie durch einen Stoß in Schwingungen gerät.

Wie man aus der Abb. 2 ersieht, erfolgt die Schaltung so, daß die beiden Nadelhälften N_1 und N_2 durch eine Hilfsbatterie B auf gleiches, entgegengesetztes Potential aufgeladen werden, während die beiden Schachtelhälften B_1 und B_2 mit den Polen der zu messenden galvanischen Kette x verbunden werden. Ein Pol dieses Elementes, sowie die Mitte der Hilfsbatterie ist geerdet.

¹ Dolezalek, Ann. Phys. 26, 312 (1908).

Die Methode zur Messung der elektromotorischen Kraft mittels Kompensation wurde zuerst von Poggendorff¹ angegeben und von Du Bois-Reymond² verbessert. Man bedient sich hierbei allgemein der folgenden, in Abb. 3 schematisch skizzierten Anordnung.

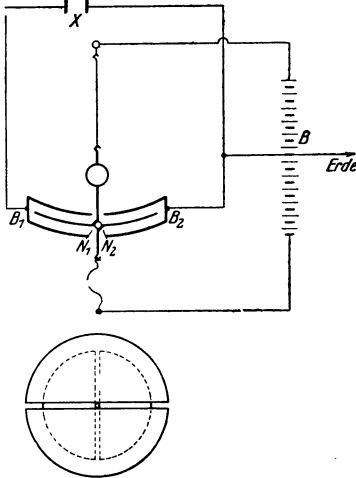


Abb. 2. Binantenelektrometer nach Dolezalek (oben). Binantenschachtel in der Aufsicht (unten).

entgegengeschaltet ist, so bleibt ein in diesen Zweigstromkreis geschaltetes Nullinstrument in seiner Nulllage, wenn der Spannungsabfall von A bis C innerhalb des gesamten Widerstandes A B gerade der

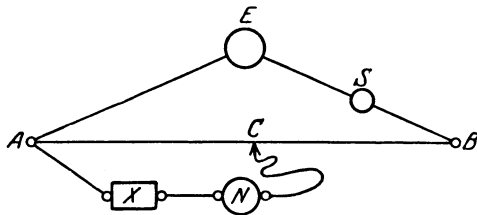


Abb. 3. Potentialmessung nach der Kompensationsmethode von Poggendorff.

entgegengesetzten zu messenden elektromotorischen Kraft X gleich ist, sie kompensiert.

Bei der praktischen Ausführung ergibt sich eine Schwierigkeit daraus, daß geradlinige und gleichförmige Widerstände von einigermaßen erheblichem Betrage schwer zu erlangen sind. Je kleiner aber der Widerstand ab ist, durch welchen das Bezugselement E geschlossen wird, um so weniger konstant ist die elektromotorische Kraft des Bezugselementes.

Unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen verwendet man einen Meßdraht in der Länge von 1 m. Die Berechnung der gesuchten elektromotorischen Kraft geschieht auf folgende Weise:

Sind die elektromotorischen Kräfte des Bezugselementes und des zu messenden Elementes E bzw. X , so gilt die Beziehung $E:X = AB:AC$, woraus $X = E \frac{AC}{AB}$ folgt.

Um die elektromotorische Kraft des Bezugselementes zu ermitteln, braucht

¹ Poggendorff: Pogg. Ann. 54, 160 (1841).

² Du Bois-Reymond: Pogg. Ann. 95, 607 (1855).

³ Manganin von 0,1 mm Stärke hat auf 1 m etwa 50 Ohm. Platiniridium von 0,15 mm Stärke einen solchen von 18 Ohm.

man nur an Stelle von X ein Normalelement bekannter elektromotorischer Kraft W zu schalten. Aus der Beziehung:

$$E:W = AB:AC$$

folgt für

$$E = W \cdot AB/AC.$$

Als Nullinstrumente können sowohl empfindliche Galvanometer als auch Elektrometer verwendet werden.

Der größten Beliebtheit jedoch erfreut sich als Nullinstrument wegen seiner Einfachheit und Empfindlichkeit das Kapillarelektrometer.

Dieses Elektrometer beruht auf der Tatsache, daß die Oberflächenspannung des mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung stehenden Quecksilbers sich ändert, wenn der Potentialunterschied Quecksilber-Schwefelsäure durch Anlegen einer Spannung geändert wird. Die Änderung der Oberflächenspannung bewirkt dann ein Steigen oder Fallen der in einer Kapillare befindlichen Quecksilberkuppe.

Eine sehr einfache, leicht zu handhabende und empfindliche Form des Kapillarelektrometers ist die neuere von Ostwald angegebene und in Abb. 4 abgebildete Form.

In ein Glasgefäß der abgebildeten Form wird in den schmälern Schenkel reines Quecksilber, in den rechten kölbchenartigen Schenkel verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 6 Vol. H_2O) gefüllt. Durch Neigen des Instruments läßt man dann etwas Quecksilber in das Kölbchen überfließen und verbindet die beiden Quecksilbermassen durch Platindrähte mit den entsprechenden Teilen der Strombahn.

Bei Verwendung des Kapillarelektrometers als Nullinstrument ist Kompensation ungefähr erreicht, wenn eine weitere Änderung des Abzweigwiderstandes eben gerade Umkehr in der Bewegungsrichtung des Quecksilbers hervorruft. Mit Hilfe einer Lupe oder eines Mikroskops bestimmt man diesen Punkt genau.

Wegen der Genauigkeit und bequemen Handhabung der Kompensationsmethode wird diese gegenwärtig wohl am häufigsten benutzt.

In neuerer Zeit werden zur Messung von elektromotorischen Kräften auch Anordnungen mit Elektronenröhren verwendet¹. Solche Röhrenpotentiometer beruhen im Prinzip darauf, daß die an das Gitter der Röhre angelegte Spannung die Stärke eines Anodenstromes beeinflusst, der an einem Galvanometer abgelesen wird. Sie sind ähnlich wie die elektrostatischen Meßinstrumente besonders dann am Platze, wenn der zu messenden Kette kein Strom entnommen werden darf oder der innere Widerstand derselben sehr groß ist.

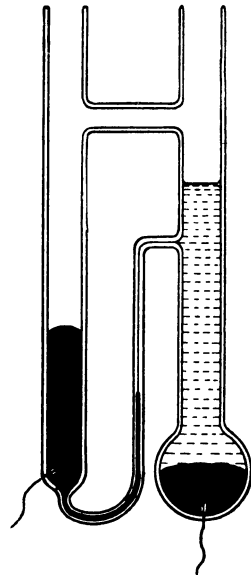


Abb. 4. Kapillarelektrometer als Nullinstrument.

¹ Müller, Fr.: Z. Elektrochem. **36**, 923 (1930), siehe auch: Berl, Herbert u. Wahlig, Chem. Fabrik. **3**, 445, 458 (1930).

Normalelemente.

Normalelemente dienen als Vergleichsgrößen bei der Messung elektromotorischer Kräfte

Sie müssen leicht herstellbar sein, verlässlich immer dieselbe Spannung zeigen und diese auch lange Zeit beibehalten.

Als Normalelemente sind eine ganze Reihe von Kombinationen vorgeschlagen worden, die alle grundsätzlich Daniellelemente darstellen, und von denen heute praktisch wohl nur zwei, das Clarkelement und das Westonelement verwendet werden.

Das von Clark¹ vorgeschlagene Element, ein Zink-Quecksilberelement der Form: Zink(amalgamiert)/ZnSO₄/Hg₂SO₄/Hg ist in seiner praktischen Form nebenstehend abgebildet (Abb. 5).

Die Zinkelektrode muß zur Erhöhung der Konstanz amalgamiert sein. Vorteilhafter ist es, überhaupt 10% iges Zinkamalgame zu benutzen, das im heißen Zustande flüssig ist. Das Element erhält dann die in Abb. 6 abgebildete Form.

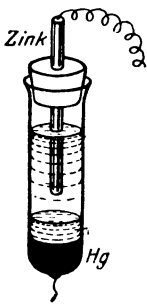


Abb. 5.
Clarkelement.

Es muß darauf geachtet werden, daß nicht Teile des Amalgams mit dem Quecksilber in Berührung treten und die Wände der Schenkel mit ersterem nicht beschmutzt werden. Auf das Quecksilber wird eine etwa 1 cm hohe Schicht einer steifen Paste gebracht, die durch Zusammenreiben von zwei Teilen Merkursulfat und einem Teile Quecksilber mit einem Brei aus zerkleinerten Zinksulfatkristallen und konzentrierter Zinksulfatlösung (letztere ist nur nötig, wenn das Quecksilber trocken ist) gewonnen ist. Die Paste muß überall von Zinksulfatkristallen und kleinen Quecksilberkugeln durchdrungen sein. Größere Luftblasen werden durch Klopfen entfernt. Man erhitzt das Element dann längere Zeit auf Siedetemperatur, um alle Luft aus der Paste zu entfernen. Paste und Amalgam werden mit einer 1 cm hohen Schicht von Zinksulfatkristallen, und zwar so viel, daß sie auch noch bei der höchsten vorkommenden Temperatur als Bodenkörper vorhanden sind, überdeckt. Dann wird das ganze Gefäß mit konzentrierter Zinksulfatlösung so weit gefüllt, daß beim Eindrehen des an seinem oberen Rande mit alkoholischer Schellacklösung bestrichenen Glasstöpsels nur eine kleine Luftblase bleibt, die das Gefäß bei starker Temperaturerhöhung vor dem Zerspringen schützt. Nun gießt man auf die Lösung etwas geschmolzenes Paraffin und verschließt das Glasgefäß mit einem Stöpsel aus paraffiniertem Kork.

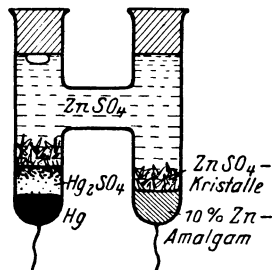


Abb. 6. Clarkelement mit
Zinkamalgame.

Dadurch, daß sowohl das schwerlösliche Quecksilberoxydulsalz bzw. Oxyd als auch das leichtlösliche Zinksulfat in Mengen eingebracht werden, welche sich nicht völlig lösen können, ist die übereinstimmende Herstellung mehrerer Zellen sehr erleichtert. Ist es doch offenbar viel einfacher, einen Überschuß an den in Reaktion tretenden Salzen im Elektrolyten aufzuhäufen, als eine präzierte Konzentration jedesmal einzuhalten.

Aus reinem Material hergestellte Zellen besitzen eine elektromotorische Kraft von 1,4336 Volt bei 15°. Abgerundet pflegt man für das Clarkelement 1,434 Volt zu setzen.

Die elektromotorische Kraft Clarkscher Zellen ändert sich in 1¹/₂ Jahren nicht mehr als um 0,0001 Volt, ist bis auf denselben Betrag bei

¹ Clark, Phil. Trans. 1874; Jof the Soc. of Electr. Eng. 7, 53 (1878).

verschiedenen Exemplaren übereinstimmend und variiert mit der Temperatur zwischen 0° und 30° nach folgender Formel:

$$\varepsilon_t = 1,4336 - 0,001 (t-15) \text{ Volt.}$$

Das Clarksche Element hat demnach den Nachteil eines sehr großen Temperaturkoeffizienten, welcher teilweise dadurch bedingt ist, daß die Löslichkeit des Zinksulfats sich stark mit der Temperatur ändert. Auch nimmt es die zu jeder Temperatur gehörige elektromotorische Kraft nur langsam an, so daß es ratsam ist, es in ziemlich kleinen Abmessungen auszuführen. Man darf nur Ströme bis etwa 0,0001 Ampere entnehmen, ohne seine elektromotorische Kraft merklich zu ändern, bei stärkerer Beanspruchung nimmt diese ab, doch „erholt“ sich das Element im Ruhezustand wieder.

Das Westonelement besteht aus einer Kette $\text{Cd}/\text{CdSO}_4/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$.

Die praktische Herstellung geschieht folgendermaßen:

Ein H-förmiges Gefäß (Abb. 7), dessen beide Schenkel mit eingeschmolzenen Platinableitungen versehen sind, wird einerseits mit trockenem, reinstem Quecksilber, andererseits mit Kadmiumpulver gefüllt, welches durch Zusammenschmelzen von einem Gewichtsteil reinem Kadmium und 10—12 Gewichtsteilen reinem Quecksilber hergestellt wird. Bei 100° , bei welcher Temperatur dieses Amalgam flüssig ist, läßt es sich leicht in den einen Schenkel des H-Rohres einfüllen. Als Elektrolyt dient eine gesättigte Kadmiumsulfatlösung, die man sich durch halbstündiges Verreiben von kristallisiertem CdSO_4 mit Wasser in der Reibschale herstellt. Erwärmen beschleunigt die Sättigung nur wenig, da der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit sehr klein ist. Das ungelöste Kristallpulver läßt man dann absitzen und gießt die klare Lösung ab. Ein Teil des verbleibenden Kristallbreies wird dann über das in dem einen Schenkel des H-Rohres befindliche Kadmium etwa 1 cm hoch geschichtet. Der andere Teil wird in der Reibschale mit Merkursulfat, etwas Quecksilber und der gesättigten Lösung von Kadmiumpulver gut verrieben, die überstehende Lösung nach dem Absitzen verworfen und das Verreiben mit neuer gesättigter Kadmiumsulfatlösung wiederholt, damit das Merkursulfat von allen leichter löslichen Verunreinigungen, vor allem von Merkursulfat befreit wird. Mit der schließlich erhaltenen gleichmäßigen Paste wird das Quecksilber im zweiten Schenkel des H-Rohres 0,5 cm hoch bedeckt und der übrige Raum des H-Rohres mit erbsengroßen Kristallen von Kadmiumsulfat gefüllt. Schließlich wird gesättigte Kadmiumsulfatlösung aufgefüllt. Man vergießt dann die beiden Schenkel mit Paraffin, wobei man wenigstens auf einer Seite eine kleine Luftblase einschließen muß, um zu verhindern, daß in der heißen Jahreszeit das Gefäß oder der Verschluß infolge der Wärmeausdehnung der Füllung gesprengt wird. Über das Paraffin kommt je eine Korkscheibe, und schließlich wird ein Siegellackverschluß aufgebracht. Fabrikmäßig hergestellte Normalelemente werden meist zugeschmolzen. Das fertige Element wird, wie Abb. 7 zeigt, auf einen Träger gesetzt und die Platinableitungen mit Klemmschrauben verbunden.

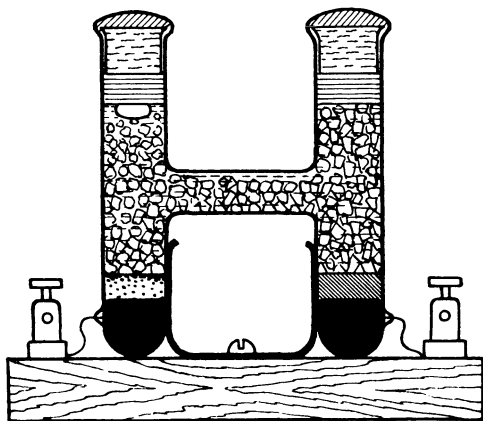


Abb. 7. Westonnormalelement.

Unter Zugrundelegung der in der Reichsanstalt geschaffenen Quecksilbereinheit des elektrischen Widerstandes, welche genau dem internationalen Ohm entspricht, und des Silberäquivalents = 1,11800 mg Silber für 1 C wurde im Jahre 1898 für das Element mit festem Hydrat als Bodenkörper der Wert 1,0184 Volt bei 20° gefunden.

Nach neueren Angaben beträgt bei einem Gehalt von 10—12% Cd die elektromotorische Kraft des Westonelements für Zimmertemperatur (18° C) 1,0187 Volt.

Die folgende Tabelle enthält für einige Temperaturen die experimentell ermittelten Spannungen:

t°	Volt	t°	Volt
0	1,0189	18	1,0187
5	1,0189	20	1,0186
10	1,0189	25	1,0184
15	1,0188	30	1,0181

Die Temperaturabhängigkeit der Spannung der Weston-elemente ist sehr klein. Sie wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_{20} - 3,8 \cdot 10^{-5} (t - 20) - 6,5 \cdot 10^{-7} (t - 20)^2.$$

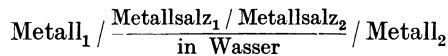
Um den Temperaturkoeffizienten des Westonnormalelementes zu verkleinern, verwendet man auch Elemente, die nicht eine mit festem Bodenkörper im Gleichgewicht stehende, also bei beliebigen Temperaturen gesättigte Lösung, sondern eine bei 4° gesättigte Lösung enthalten. Die elektromotorische Kraft solcher Elemente ist um $3 \cdot 10^{-4}$ Volt höher als die der gewöhnlichen Westonnormalelemente.

Die Kadmiumnormalelemente werden heute fast ausschließlich als Spannungsnormale verwendet, da sie verlässlich und wenig temperaturabhängig sind.

Die Einzelpotentiale der Elemente.

Allgemeines.

Wie bereits S. 22 erwähnt wurde, läßt sich die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette in eine Reihe von Potentialsprüngen zerlegen, die an den verschiedenen Grenzflächen der das Element aufbauenden Phasen ihren Sitz haben. Im einfachsten Fall einer Kette



treten 3 Potentialsprünge auf, von denen wie S. 24 gezeigt wurde, das Diffusionspotential an der Berührungsfläche der beiden Lösungen im allgemeinen zu vernachlässigen ist.

Es bleiben die beiden Potentialsprünge an den beiden Metallen, deren absolute Werte einzeln nicht einwandfrei gemessen werden können.

Was man allein mit großer Genauigkeit und hypothesenfrei feststellen kann, sind immer nur Potentialdifferenzen zwischen zwei metallischen Ableitungen oder Elektroden.

Es ist eine Sache des Übereinkommens, irgendeiner dieser Elektroden willkürlich das Potential Null zuzuschreiben und bei der Messung gegen andere Elektroden diese auf den angenommenen Nullpunkt zu beziehen. Vorbedingung für die praktische Brauchbarkeit einer solchen willkürlichen Bezugs elektrode ist vor allem strengste Reproduzier-

barkeit, möglichste Unempfindlichkeit gegen äußere Störungen und leichte Herstellbarkeit.

Alle Einzelpotentiale werden gegenwärtig nach einem Vorschlag von W. Nernst auf das Potential einer Wasserstoffelektrode bezogen, deren Potential willkürlich gleich Null gesetzt wird.

Auch eine Reihe anderer Bezugs- und Normalelektroden sind im Gebrauch, deren Potential ebenfalls auf Wasserstoff = Null bezogen wird.

Normalelektroden.

Die Wasserstoffnormalelektrode besteht aus einem Platinblech, das mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gespült wird und in reine bezüglich der H^+ -Ionen 1-normale Säure taucht.

Die praktische Form, die man der Wasserstoffelektrode als Bezugs- und Referenzelektrode zu geben pflegt, ändert sich mit dem Zwecke, den sie zu erfüllen hat.

Der mit Kaliumpermanganat gewaschene Wasserstoff tritt zunächst in ein Waschgefäß, welches mit 2-normaler Schwefelsäure gefüllt ist, um das Gas mit einer der Dampfspannung der 2-normalen Schwefelsäure entsprechenden Wasserdampfmenge zu beladen, um so Konzentrationsänderungen des gleich konzentrierten Elektrolyten der Elektrode zu verhindern. Aus der Waschflasche wird der Wasserstoff in das Elektrodengefäß geführt, welches soweit mit 2-normaler Schwefelsäure gefüllt ist, daß das platinierete Platinblech zur Hälfte eintaucht.

Die Wasserstoffzuleitung erfolgt derart, daß der Wasserstoff in Bläschen das Platinblech bestreicht. 2-normale Schwefelsäure wird deshalb verwendet, weil bei dieser Säurekonzentration die aktive Wasserstoffionenkonzentration sehr nahe 1-normal ist.

Wenn man die Elektrode im Thermostaten auf konstanter Temperatur hält und nach gründlicher Füllung des Apparates mit Wasserstoff diesen ganz langsam und gleichmäßig durchleitet, so bleibt diese Elektrode bis auf 0,0001 Volt konstant und reproduzierbar.

Wesentlich für das verlässliche Arbeiten der Wasserstoffelektrode ist die Sättigung der unangreifbaren Elektrode mit Wasserstoff.

Man erreicht dies schneller, wenn man den Wasserstoff vorerst sich elektrolitisch an der Elektrode entwickeln läßt, doch besteht hierbei die Gefahr der Übersättigung, die ebenfalls Zeit braucht, um sich auszugleichen.

Neben der oben besprochenen Wasserstoffnormalelektrode verwendet man noch eine Reihe anderer Bezugs- und Referenzelektroden, deren Potential gegen die Wasserstoffnormalelektrode sehr genau bekannt ist und welche meist den Vorteil größerer Handlichkeit vor der immerhin komplizierten und heikel zu behandelnden Wasserstoffnormalelektrode besitzen.

Eine Bezugs- und Referenzelektrode, welche besonders leicht herzustellen und in bezug auf Reproduzierbarkeit allen Anforderungen genügt, ist die Kalomelnormalelektrode, die zuerst von W. Ostwald¹ vorgeschlagen wurde. Diese Elektrode besteht aus reinstem Quecksilber, welches mit einer Kaliumchloridlösung von 1-normaler Konzentration, die mit Merkurchlorid gesättigt ist, in Berührung steht.

Zur Herstellung der notwendigen Lösung verreibt man reines Kalomel, etwas Quecksilber und wenig 1-normaler Kaliumchloridlösung solange, bis man einen zähen Brei erhält, der gleichförmig grau ist und beim Stehen nicht mehr zerfällt. Man setzt dann neuerdings 1-normale Kaliumchloridlösung zu, verreibt oder

¹ Ostwald, W.: Z. phys. Chem. 1, 583 (1887).

schüttelt, läßt absitzen und gießt die klare überstehende Lösung weg und wiederholt das Auswaschen mit der Lösung mehrere Male. Zuletzt schüttelt man den Brei mit einer größeren Menge der Kaliumchloridlösung und bewahrt die Mischung in einer Standflasche auf.

Die Herstellung der Kalomelnormalelektrode erfolgt folgendermaßen: In das Glasgefäß (Abb. 8) wird reinstes trockenes Quecksilber gegossen, so daß es den eingeschmolzenen Platindraht bedeckt, der als

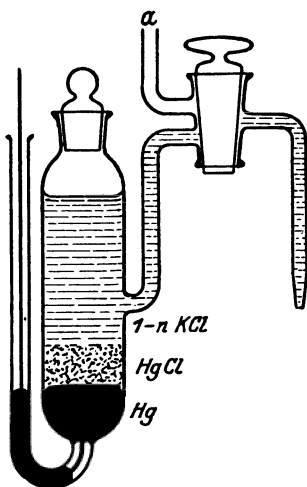


Abb. 8. Kalomelnormalelektrode.

Ableitung dient. Das Quecksilber kann auch durch eine gut durchamalgamierte Platinscheibe ersetzt werden. Dann schüttelt man die oben beschriebene Vorratslösung um und überschichtet das Quecksilber vorsichtig mit der trüben Aufschlemmung. Nach dem Absitzen des Kalomels wird die Elektrode gebrauchsfertig gemacht, indem man die klare überstehende Lösung durch leichtes Saugen bei a) und Neigen des Gefäßes zur Spitze des Flüssigkeitshebers treibt, der zur elektrolytischen Verbindung mit der andern zu messenden Elektrode dient. Gegen die Wasserstoffnormalelektrode ist sie bei 18° um 0,284 Volt positiver.

An Stelle der 1-normalen Kaliumchloridlösung kann man auch andere Konzentrationen dieses Salzes verwenden. So empfahl Richards¹ die Verwendung einer 0,1-normalen Lösung. Diese Elektrode ist bei 18° um 0,053 Volt positiver als die 1-normale Kalomelektrode.

Um die Flüssigkeitspotentiale an der Berührungsstelle der Normalelektrodenlösung mit der Lösung der zweiten Elektrode möglichst klein zu machen, wurde besonders in neuerer Zeit auch vorgeschlagen, eine bei 18° gesättigte Kaliumchloridlösung zu verwenden².

Da die Voraussetzung der Wirksamkeit dieser Kombination jedoch darin besteht, daß auch die zweite Elektrode gesättigte Kaliumchloridlösung enthält, was selten zutrifft, ist die Verwendbarkeit dieser Elektrode nur beschränkt, da sie auch in anderer Beziehung kaum Vorteile bietet. Das Potential der gesättigten Kalomelektrode bezogen auf die Wasserstoffnormalelektrode als Nullelektrode beträgt 0,2446 Volt bei 25°, ihr Temperaturkoeffizient ist 0,0002 Volt je Grad für das Temperaturintervall von 20—30°.

An Stelle von Kaliumchlorid wurde in der Kalomelektrode auch die Verwendbarkeit verschiedener anderer Chloride versucht, von denen fast nur die Kombination mit Salzsäure bei der Messung gegen andere saure Elektroden Verwendung gefunden hat.

Sehr gut reproduzierbare Elektroden liefert auch Silber in den gesättigten Lösungen seiner Halogenide. Man verwendet hierzu galvanisch versilberte Silberelektroden, welche durch abwechselndes anodisches und kathodisches Polarisieren in einer Halogenwasserstofflösung mit einer Schicht Halogensilber überzogen wurden. Die gut ge-

¹ Richards: Z. physik. Chem. **24**, 37 (1897).

² Z. B. Schreiner, E.: Z. anorg. u. allg. Chem. **121**, 321 (1922); **122**, 201 (1922).

waschenen Elektroden taucht man dann in eine 1-normale oder eine andere definierte, mit Silberhalogenid gesättigte Lösung von einem entsprechenden Alkalihalogenid. Diese Elektroden ändern ihr Potential bei Tageslicht ein wenig, bleiben aber dann sehr konstant.

Eine basische Normalelektrode mit Quecksilberoxyd und Natronlauge hat F. J. Smale vorgeschlagen, sie ist um 0,1296 Volt negativer als die normale Kalomelektrode.

Zum praktischen Gebrauch sei in folgender Tabelle nach Ostwald-Luther-Drucker eine nach neueren Messungen korrigierte Übersicht über die Potentialwerte der gebräuchlichsten Normalelektroden bezogen auf Wasserstoff = 0 wiedergegeben.

Normalelektrode	Konzentration des löslichen Salzes bzw. der Säure in Mol. im Liter	Potential bezogen auf die Kalomel- normalelektrode ϵ_c		Potential bezogen auf die Wasserstoff- normalelektrode ϵ_H	
		18°	25°	18°	25°
Hg/Hg ₂ Cl ₂ KCl	1,0	0,000	0,000	+0,284	+0,283
Hg/Hg ₂ Cl ₂ KCl	0,1	+0,052	+0,053	+0,336 ²	+0,336
Hg/Hg ₂ Cl ₂ KCl	3,5	-0,032	-0,033	+0,252	+0,250
Hg/Hg ₂ Cl ₂ KCl	0,1	+0,051	+0,052	+0,335	+0,335
Ag/AgCl KCl	0,1	+0,008	+0,007	+0,292	+0,290
Ag/AgCl HCl	0,1	+0,007	+0,006	+0,291	+0,289
Hg/Hg ₂ SO ₄ ^{1/2} H ₂ SO ₄	0,1	—	+0,399	—	+0,682
HgHgO NaOH	0,1	—	-0,118	—	+0,165

Messung von Metallpotentialen.

Vorbedingung zur Durchführung der Messung ist die Reinheit der Elektrodenoberfläche. Besonders bei leicht oxydierbaren Metallen ist die Oberfläche oft mit einer Oxydschicht bedeckt, die, wenn sie nicht porös ist, einen bedeutenden Abfall des Potentials bewirken kann. Man nennt solche Metalle „mechanisch passiv“.

Um eine Oxydation überhaupt zu verhindern, ist es ratsam, unter Luftabschluß zu arbeiten, allerdings können sich Deckschichten auch durch die Einwirkung des wässrigen Elektrolyten bilden, wie z. B. beim Aluminium.

Aber auch edle Metalle sind gegen Sauerstoff sehr empfindlich, was so weit geht, daß man Potentiale von Gold, Platin usw. unter normalen Bedingungen überhaupt nicht messen kann. Die Ursache ist bei den Edelmetallen aber eine ganz andere als bei den unedlen, leicht oxydierbaren. Sie werden chemisch passiv (S. 97), lösen den Luftsauerstoff und andere Gase und wirken so als Gaselektroden, d. h. nicht das Edelmetall, sondern das Gas ist der elektromotorisch wirksame Stoff.

Besonders in Berührung mit lufthaltigen Lösungen, Oxydationsmitteln, Alkalilösungen, vor allem aber mit starker Salpetersäure oder Bichromatlösungen geht das Potential des Eisens sowie verwandter Metalle wie Nickel, Kobalt, Chrom, Molybdän, Wolfram und der Platinmetalle in kurzer Zeit auf stark positive Werte herab, wie sie etwa Platin in diesen Lösungen zeigt.

Das Eisen verhält sich dann wie ein typisch edles Metall, es verliert seine Fähigkeit, von Säuren angegriffen zu werden.

Diesen Zustand des Eisens und verwandter Metalle bezeichnet man als chemisch passiven Zustand, in welchem anscheinend die Geschwindigkeit der Bildung von Ferro- bzw. entsprechender anderer Metallionen ein Minimum besitzt, im Gegensatz zum aktiven Zustand, in welchem sich die Ionenbildung ohne wesentliche Hemmung vollzieht.

Taucht man z. B. Eisen in konzentrierte Salpetersäure, so wird es nach kurzer Einwirkung der Säure unter Wasserstoffentwicklung plötzlich auffallend metallglänzend und wird von der Säure nicht weiter angegriffen. Es ist passiv geworden und zeigt edle, etwa sauerstoffbeladenem Platin entsprechende Potentiale. Auch andere Reagenzien, die sonst Eisen anzugreifen vermögen, wirken in diesem Zustande nicht mehr ein, so vermag das passive Eisen andere edlere Metalle nicht mehr aus ihren Lösungen zu fällen. Überläßt man das passive Metall sich selbst, so geht es langsam wieder in den aktiven Zustand über. Eine Ausnahme macht diesbezüglich das Chrom, welches dauernd passiv bleibt (S. 118).

Der passive Zustand stellt also anscheinend einen Zwangszustand vor, welcher langsam, besonders in Berührung mit Wasser und wässerigen, nicht passivierend wirkenden Lösungen nach einiger Zeit verlassen wird, um dem aktiven Zustand Platz zu machen.

Die Aktivierung kann ebenfalls durch geeignete Mittel beschleunigt werden, am stärksten wirken Reduktionsmittel oder kathodische Polarisation, welche ja im Wesen identische Mittel darstellen.

Ein sehr wirksames Mittel zur Aktivierung ist längere Berührung des passiven Metalls mit geschmolzenem Zinkchlorid oder Kalium-Natriumchlorid, welche auch von allen anderen Aktivierungsarten die beständigste Aktivierung bewirkt.

Auch Temperaturerhöhung erleichtert den Übergang in den aktiven Zustand, nach Überschreitung bestimmter Temperaturen wird eine Passivierung überhaupt unmöglich. Legierungen mit starker Neigung zu spontaner Passivierung, wie Chromstähle und dergleichen, halten dagegen nach B. Strauß und J. Hinn über eine Erhitzung bis auf etwa Siedetemperatur der 1-normalen Schwefelsäure aus, ohne aktiv zu werden. Weniger edle Proben werden dagegen schon bei niedrigerer Temperatur, z. B. bei 50° aktiv. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die wertvollen Eigenschaften der sogenannten nichtrostenden Stahlsorten vorwiegend durch Zusätze sehr leicht passivierbarer Komponenten wie z. B. Chrom bedingt sind (S. 118).

Ein weiteres, die Aktivierung beschleunigendes bzw. die Passivierung verhinderndes Mittel bei Eisen (und Nickel) ist die Gegenwart von Halogenionen. Ihre Wirkung ist jedoch wahrscheinlich spezifischer Natur, weil sie z. B. beim Chrom ausbleibt. Trotzdem ist es nicht anzunehmen, daß zwischen dem Verhalten von Eisen und Nickel einerseits und Chrom andererseits ein prinzipieller Unterschied besteht. Ein Mittel zur fast momentanen Aktivierung ist die Zerstörung der Metalloberfläche etwa durch Schmirgeln.

Die Eigenschaften der Passivität sind nicht auf die Gruppe der dem Eisen benachbarten Metalle Nickel, Kobalt und Chrom beschränkt, sondern finden sich in verschiedener Stärke bis zu schwachen Andeutungen bei einer ganzen Reihe von Metallen.

Neben den Hauptträgern der Passivität, den Metallen Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, zeigen auch Vanadium, Niob, Molybdän, ferner die Platinmetalle Platin, Iridium, Palladium, Ruthenium und Gold, schließlich andeutungsweise auch Wismut, Zinn und Kupfer Passivierungserscheinungen.

Die Fähigkeit zur Passivierung scheint sich, wie schon erwähnt wurde, mit der Temperatur zu verschieben, derart, daß bei tieferen Temperaturen auch Metalle, die sonst nicht zur Passivität neigen, in diesen Zustand übergehen können. So wird z. B. bei -11° auch Kupfer in Salpetersäure der Dichte 1,42 passiv.

Zur Erklärung der Passivität wurden eine Reihe verschiedener Erklärungsversuche unternommen (Näheres S. 101).

Die Normalpotentiale der Elektrodenvorgänge.

Zur vergleichenden Betrachtung der elektrolytischen Potentiale der Elemente oder irgendwelcher Oxydations- bzw. Reduktionsreaktionen genügt es nun nicht, die auf Wasserstoff oder irgendeinen anderen Nullpunkt bezogenen Potentialwerte zu benutzen, da als unbestimmter Faktor die Konzentration des Elektrolyten, wie S. 27 gezeigt wurde, die Potentialwerte unter Umständen sehr stark beeinflussen kann.

Es ist daher notwendig, die Messungen bei vergleichbaren Ionenkonzentrationen auszuführen. Übereinkunftsgemäß wählt man Lösungen, die ein Grammol des elektromotorisch wirksamen Ions enthalten, also 1-molare Lösungen des betreffenden Ions.

Die sich unter diesen Bedingungen ergebenden auf die Wasserstoffnormalelektrode bezogenen Werte bezeichnet man, wie schon S. 22 erwähnt wurde als Normalpotentiale ε_{h_0} .

Ist man gezwungen, die Messung in Lösungen anderer Ionenkonzentration vorzunehmen, so kann man, falls die Ionenkonzentration bekannt ist, aus der S. 22 gegebenen Formel

$$\varepsilon_h = -\varepsilon_{h_0} + \frac{0,0002 T}{n} \log c$$

berechnen. Erst die Normalpotentiale lassen einen strengen Vergleich untereinander zu, nach ihnen erst lassen sich die Metalle bzw. allgemeiner alle Oxydations- und Reduktionsmittel einwandfrei in eine Spannungsreihe (siehe S. 50) ordnen.

Die Anwendung dieser Formel verlangt aber die Kenntnis der Konzentration bzw. der Aktivität der an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Ionen. Bei verdünnten Lösungen einfacher binärer, stark dissoziierter Elektrolyte gibt der aus der Leitfähigkeit berechnete Dissoziationsgrad ein hinreichendes Maß für die Ionenkonzentration; bei schwachen und besonders bei ternären oder noch komplizierteren Elektrolyten ist man jedoch auf verwickeltere Berechnungen oder

Normalpotentiale der Elemente: Kationenbildung.

Niedere Oxydationsstufe	$+nF \rightarrow$ $n =$	Höhere Oxydationsstufe	Normal Potential ϕ_{eh}	Autor ¹
H ₂ gasf.	2	2 H ⁺	0,00	
Li	1	Li ⁺	-3,02	Lewis u. Keyes: J. amer. chem. Soc. 35 , 340 (1913).
Na	1	Na ⁺	-2,71	
K	1	K ⁺	-2,92	Lewis u. Keyes: J. amer. chem. Soc. 34 , 119 (1912).
Rb	1	Rb ⁺	-2,92	Lewis u. Arago: J. amer. chem. Soc. 37 , 1983 (1915).
Cu	1	Cu ⁺	+0,522	Fenwick: J. amer. chem. Soc. 48 , 860 (1926).
Cu	2	Cu ²⁺	+0,345	Lewis u. Lacey: J. amer. chem. Soc. 36 , 804 (1914).
Ag	1	Ag ⁺	+0,808	Jellinek u. Gordon: Z. physik. Chem. 112 , 207 (1924).
Au	1	Au ⁺	+1,5	
Au	3	Au ³⁺	+1,38	Jirsa u. Jellinek: Z. Elektrochem. 30 , 286, 535 (1924).
Be	2	Be ²⁺	-1,7	Latimer: J. physic. Chem. 31 1267 (1927).
Mg	2	Mg ²⁺	-1,55	
Ca	2	Ca ²⁺	-2,76	Drucker u. Luft: Z. physik. Chem. 121 , 307 (1926). — Tamele: J. physic. Chem. 28 , 502 (1924).
Sr	2	Sr ²⁺	(-2,7)	
Ba	2	Ba ²⁺	(-2,8)	Latimer: J. physic. Chem. 31 , 1267 (1927). — Devoto, G.: Z. Elektrochem. 34 , 19 (1928).
Zn	2	Zn ²⁺	-0,76	
Cd	2	Cd ²⁺	-0,40	Horsch: J. amer. chem. Soc. 41 , 1787 (1919).
2 Hg	2	Hg ₂ ²⁺	+0,793	Linhart: J. amer. chem. Soc. 38 , 2356 (1916).
Hg	2	Hg ²⁺	+0,86	
Al	3	Al ³⁺	(-1,33)	P. Drossbach: Z. Elektrochem. 33 , 114 (1927).
Ga	3	Ga ³⁺	-0,5	Richards u. Boyer: J. amer. chem. Soc. 43 , 274 (1921).
In	3	In ³⁺	-0,35	
Tl	1	Tl ⁺	-0,336	Richards u. Smith: J. amer. chem. Soc. 44 , 524 (1922).
Tl	3	Tl ³⁺	+0,72	
Sn	2	Sn ²⁺	-0,14	Noyes u. Toabe: J. amer. chem. Soc. 39 , 1537 (1917). — Prytz, M.: Z. anorg. u. allg. Chem. 172 , 147 (1928).
Sn	3	Sn ⁴⁺	+0,05	
Pb	2	Pb ²⁺	-0,130	Noyes u. Toabe: J. amer. chem. Soc. 39 , 1537 (1917); 40 , 84 (1918).
As	3	As ³⁺	+0,3	
Sb	3	Sb ³⁺	+0,2	Jellinek u. Gordon: Z. physik. Chem. 112 , 207 (1924).

¹ Die Angaben ohne Autor stammen aus Abegg-Auerbach: Potentialsammlung.

Niedere Oxydationsstufe	$+ n F \rightarrow$ $n =$	Höhere Oxydationsstufe	Normal Potential φ_{oh}	Autor ¹
Bi	3	Bi ⁺⁺⁺	+ 0,2	Kasarnowsky: Z. anorg. u. allg. Chem. 128 , 17, 33, 171 (1923).
Te	4	Te ⁺⁺⁺⁺	+ 0,569	
Cr	2	Cr ⁺⁺	— 0,56	Grube u. Schlecht: Z. Elektrochem. 32 , 178 (1926). — Grube, G., u. G. Breitingen: Z. Elektrochem. 33 , 112 (1927).
Cr	3	Cr ⁺⁺⁺	— 0,51	Grube u. Breitingen: 1927.
Mn	2	Mn ⁺⁺	— 1,1	Grube u. Metzger: Z. Elektrochem. 29 , 17 (1923).
Fe	2	Fe ⁺⁺	— 0,44	Hampton: J. phys. Chem. 30 , 980 (1926).
Fe	3	Fe ⁺⁺⁺	— 0,04	Lamb u. Larson: J. amer. chem. Soc. 42 , 2024 (1920).
Co	2	Co ⁺⁺	— 0,255	
Co	3	Co ⁺⁺⁺	+ 0,4	Mürata: Bl. chem. Soc. (Japan) 3 , 57 (1928).
Ni	2	Ni ⁺⁺	— 0,250	
Pd	2	Pd ⁺⁺	+ 0,82	

Normalpotentiale der Elemente: Anionenbildung.

Höhere Oxydationsstufe	$- n F \rightarrow$ $n =$	Niedere Oxydationsstufe	Normal Potential φ_{oh}	Autor ¹
F ₂ gasf. . . .	2	2 F'	+ 2,85	Latimer: J. amer. chem. Soc. 48 2868 (1926).
Cl ₂ gasf. . . .	2	2 Cl'	+ 1,36	Lewis u. Storch: J. amer. chem. Soc. 39 , 2544 (1917).
Cl ₂ gelöst . . .	2	2 Cl'	+ 1,40	
Br ₂ gasf. . . .	2	2 Br'	+ 1,082	
Br ₂ flüss. . . .	2	2 Br'	+ 1,066	
Br ₂ gelöst . . .	2	2 Br'	+ 1,087	Murray u. Keown: J. amer. chem. Soc. 127 , 882 (1925); s. a. Keown, A. Mac: Trans. Faraday Soc. 17 , 517 (1922).
J ₂ gelöst . . .	2	2 J'	+ 0,620	
3 J ₂ fest . . .	2	2 J ₃ '	+ 0,54	Kasarnowsky: Z. anorg. u. allg. Chem. 128 , 17, 33 (1923).
3 J ₂ gelöst . . .	2	2 J ₃ '	+ 0,79	
S fest	2	S''	— 0,55	
4 S fest	2	S ₄ ''	— 0,33	
Se fest	2	Se''	— 0,77	
Te fest	2	Te''	— 0,91	
2 Te fest	2	Te ₂ ''	— 0,84	
Po fest	2	Po''	— 1,0	

Schätzungen angewiesen, wodurch die Genauigkeit der berechneten Werte naturgemäß, in manchen Fällen sehr weitgehend, beeinträchtigt wird.

In nachstehenden Einzelpotentialtabellen sind im allgemeinen nur solche Werte aufgenommen worden, die aus tatsächlich gemessenen elektromotorischen

¹ Die Angaben ohne Autor stammen aus Abegg-Auerbach: Potentialsammlung.

Kräften sich berechnen lassen. Hiervon ist nur in wenigen Fällen wegen der besonderen Wichtigkeit der betreffenden Werte eine Ausnahme gemacht.

So wurden z. B. bei sehr unedlen, wasserzersetzenden Metallen, etwa Aluminium, dessen Gleichgewichtspotentiale sich direkt nicht einwandfrei messen lassen, sowie bei solchen Elementen, in deren Lösungen, abgesehen von der Undefiniertheit der Potentiale in bezug auf die Konzentration der Ionen ganz unbekanntes Verhältnisse herrschen, die aus thermischen Daten berechnete Normalpotentiale aufgenommen. Solche Werte sind in den folgenden Tabellen durch Klammern gekennzeichnet.

Viele der angegebenen Zahlen besitzen natürlich nur orientierenden Wert, solche Zahlen sind durch Kursivdruck gekennzeichnet.

Diese zum Teil berechneten Normalpotentiale weichen oft stark von den Potentialen, die man praktisch in Lösungen beobachtet, ab, da viele Lösungen ganz andere, oft viel geringere als 1-normale Ionenkonzentration besitzen.

Im folgenden speziellen Teil finden sich die in den wichtigsten Lösungen tatsächlich gemessenen Metallpotentiale jeweils in dem Abschnitt über die Eigenschaften des betreffenden Metalls.

Die Spannungsreihe.

Ordnet man die Metalle nach der Größe ihres Normalpotentials etwa derart, daß man mit den am stärksten negativen Potentialen beginnt, so erhält man die Spannungsreihe der Metalle.

Sie beginnt mit den Alkalimetallen als den unedelsten und endet mit den Edelmetallen. Die Metalloide muß man in eine eigene Spannungsreihe einordnen.

Während sich die Kationenbildner als Elektrode im galvanischen Element um so stärker negativ laden je unedler sie sind, ist es bei den Anionenbildnern gerade umgekehrt, indem die unedelsten Glieder, also jene mit dem größten Lösungsdruck, sich am stärksten positiv laden.

Da bei den Werten für die Normalpotentiale noch einige Unsicherheiten bestehen, wie etwa beim Lithium, für das anscheinend ein zu hoher Wert gefunden wurde, was sich möglicherweise aus der großen Neigung der Lithiumionen Komplexe zu bilden erklärt, ist die Reihenfolge der Metalle in der folgenden Spannungsreihe den wahrscheinlichen Verhältnissen entsprechend umgestellt, da infolge der jedenfalls ungenauen Werte einiger Normalpotentiale sonst eine unwahrscheinliche Reihenfolge zustande kommen würde, die den chemischen Erfahrungen nicht entspricht.

Die Spannungsreihe der Kationenbildner.

(Unedel, elektropositiv) Zäsium, Rubidium, Kalium, Natrium, (Lithium), Barium, Strontium, Kalzium, Magnesium, Aluminium, Mangan, Lanthan, Zerkon, Beryllium, Zink, Chrom, Eisen, Kadmium, Indium, Thallium, Kobalt, Nickel, Blei, Zinn, Wasserstoff, Antimon, Wismut, Arsen, Kupfer, Tellur, Quecksilber, Silber, Palladium, Platin, Gold (edel, elektronegativ).

Die Spannungsreihe der Anionenbildner

(Unedel, elektronegativ) Fluor, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur (edel, elektropositiv).

Jedes Element der Spannungsreihe kann alle in der Reihe folgenden edleren Elemente aus seinen Ionenlösungen fällen. Natürlich kann man auch die Oxydations-Reduktionsvorgänge in eine Spannungsreihe ordnen und auch hier wirkt jeder Stoff auf alle in der Reihe folgenden als Reduktionsmittel.

Die Potentiale der Legierungen.

Legierungen in festem Zustand können je nach ihrer Konstitution als Gefügebestandteile die reinen Bestandteile nebeneinander (Eutektikum), Mischkristalle, Metallverbindungen oder auch mehrere dieser Bestandteile zugleich enthalten.

Als wichtigste Regel für Legierungspotentiale gilt, daß der unedelste Gefügebestandteil potentialbestimmend ist.

Dies trifft meist für einen der reinen Bestandteile zu, Metallverbindungen sind in den allermeisten Fällen bedeutend edler als die Komponenten, da sie entsprechend der Bildungswärme der Verbindung ärmer an Energie sind als die reinen Bestandteile (S. 110).

Sind Mischkristalle potentialbestimmend, so ist meist anzunehmen, daß ihre Potentialwerte zwischen denen der reinen Komponenten liegen.

Diese einfachen Grundlinien werden öfter durch verschiedene Störungen verwischt. Durch Herauslösen des unedleren Metalls aus der Oberfläche, sowie durch Bildung einer deckenden Oxydschicht kann das Potential der Legierung bedeutend veredelt werden.

Natürlich hat die thermische Behandlung auf die Legierungspotentiale großen Einfluß, da es von dieser oft abhängt, ob sich das bei gewöhnlicher Temperatur stabile Gleichgewicht oder ein metastabiler Zustand ausbildet.

Elektrolyse und Polarisation.

Allgemeines.

Wie S. 13 erwähnt, setzt sich die bei galvanischen Vorgängen wirksame elektrische Energie aus dem Kapazitätsfaktor, der Elektrizitätsmenge und dem Intensitätsfaktor, der Spannung, zusammen.

Bei der Elektrolyse tritt erstere als durch die Zelle geleitete Strommenge, letztere als sogenannte Polarisationsspannung in Erscheinung.

Im folgenden sollen nun die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten besprochen werden, die für beide Faktoren maßgebend sind.

Der Zusammenhang zwischen Elektrizitätsmenge und transportierter Stoffmenge. Die Faradayschen Gesetze.

Die Beziehungen der Menge der Zersetzungsprodukte an den Elektroden zu der hindurchgehenden Elektrizitätsmenge hat M. Faraday¹ experimentell festgelegt, indem er die chemische Wirkung des Stromes mit anderen, zur Messung geeigneten Wirkungen des elektrischen Stro-

¹ Faraday, M.: Exp. Res., Ser. 3, 377; 7, 783 (1893).

mes, wie der magnetischen Wirkung, die in den Galvanometern zur Messung gelangt, verglichen hat.

Seine Untersuchungen führten ihn zur Aufstellung folgender Gesetze:
1. Scheidet der Strom ein einziges Zersetzungsprodukt an einer Elektrode ab, so sind die in der gleichen Zeit erzeugten Mengen desselben proportional der Stromstärke bzw. die überhaupt erzeugten Mengen proportional der Strommenge, welche während der Abscheidung die Lösung durchflossen hat.

2. Fließt der Strom durch verschiedene, hintereinander geschaltete Lösungen verschiedener Verbindungen, so stehen die Mengen der aus diesen in gleichen Zeiten abgeschiedenen Zersetzungsprodukte im Verhältnis von deren Äquivalentgewichten. Ebenso sind die vom Strome an Kathode und Anode derselben Zelle abgeschiedenen Substanzmengen einander chemisch äquivalent.

Wenn man also eine Reihe von elektrolytischen Zellen hintereinander schaltet, von denen jede einen anderen Elektrolyten enthält, die erste z. B. eine Lösung von Salzsäure, die zweite eine solche von Silbernitrat, die dritte eine solche von Nickelchlorid und die vierte eine solche von Wismutsulfat, so werden, wenn an der Kathode der ersten Zelle ein Äquivalentgewicht Wasserstoff, also 1,008 g H_2 abgeschieden werden, gleichzeitig an der zweiten 107,88 g Silber, an der dritten $\frac{58,68}{2}$ g Nickel und an der vierten $\frac{209,0}{3}$ g Wismut erscheinen. An der Anode der ersten Lösung wird zugleich 35,46 g Chlor, an der dritten ebensoviel, an der zweiten und vierten Anode dagegen $\frac{16}{2}$ g Sauerstoff in Freiheit gesetzt.

Die übereinkommengemäß festgelegte Einheit der Stromstärke, das Ampere, ist dadurch definiert, daß durch diese Stromstärke in der Sekunde 0,001118 g Silber aus einer Silbernitratlösung abgeschieden wird. Das Atomgewicht des einwertigen Silbers beträgt 107,88, daraus berechnet sich die mit dem Grammäquivalent Silberionen verbundene Elektrizitätsmenge zu $\frac{107,88}{0,001118} = 96494$ oder rund 96500 C, wie bereits S. 12 erwähnt wurde. Dieselbe Zahl erhält man natürlich für sämtliche Grammäquivalente anderer Elektrolysenprodukte. Man nennt diese Größe das elektrochemische Äquivalent, oder die Faradaysche Konstante, oder kurz Farad, und bezeichnet sie mit F.

In folgender Tabelle sind jene Mengen von Metallen und Metalloiden verzeichnet, die an der Kathode bzw. an der Anode durch die Strommenge 1 A/s bzw. 1 A/h abgeschieden oder durch gleichzeitige sekundäre Reaktion mit dem Lösungsmittel in andere Verbindungen, wie z. B. Hydroxyde, umgewandelt werden.

Abweichungen vom Faradayschen Gesetz können durch verschiedene Umstände hervorgerufen werden. Vor allem ist es wichtig, daß in den untersuchten Salzen nur je eine Ionenart zugegen ist. Diese Forderung ist oft nicht streng erfüllbar, da etwa Metallsalze, deren Kation mehrere Oxydationsstufen bilden kann, sehr oft durch diese verunreinigt sind.

Eine weitere Fehlerquelle bilden die sekundären Reaktionen der

Kationen	Äquival- gewicht	Durch 1 A/s ausgeschie- dene Menge in mg	Durch 1 A/h ausgeschie- dene Menge in g	Kationen	Äquival- gewicht	Durch 1 A/s ausgeschie- dene Menge in mg	Durch 1 A/h ausgeschie- dene Menge in g
Ag ⁺	107,87	1,1175	4,023	Hg ⁺	200,6	2,79	7,482
$\frac{1}{3}$ Al ⁺⁺⁺	9,03	0,09354	0,3367	K ⁺	39,10	0,4050	1,458
$\frac{1}{3}$ As ⁺⁺⁺	24,99	0,2589	0,9320	Li ⁺	6,94	0,07189	0,2588
$\frac{1}{3}$ Au ⁺⁺⁺	65,73	0,6808	2,451	$\frac{1}{2}$ Mg ⁺⁺	12,16	0,1260	0,4536
$\frac{1}{2}$ Ba ⁺⁺	68,68	0,7114	2,561	$\frac{1}{2}$ Mn ⁺⁺	27,47	0,2846	1,025
$\frac{1}{2}$ Ca ⁺⁺	20,04	0,2076	0,7474	Na ⁺	23,00	0,2383	0,8579
$\frac{1}{2}$ Cd ⁺⁺	56,20	0,5821	2,096	$\frac{1}{2}$ Ni ⁺⁺	29,34	0,3039	1,094
$\frac{1}{2}$ Co ⁺⁺	29,49	0,3055	1,100	$\frac{1}{2}$ Pb ⁺⁺	103,55	1,073	3,861
$\frac{1}{3}$ Cr ⁺⁺⁺	17,37	0,1799	0,6477	$\frac{1}{3}$ Sb ⁺⁺⁺	40,07	0,4151	1,494
Cu ⁺	63,57	0,6585	2,371	$\frac{1}{2}$ Sn ⁺⁺	59,5	0,6163	2,219
$\frac{1}{2}$ Cu ⁺⁺	31,29	0,3293	1,186	$\frac{1}{4}$ Sn ⁺⁺⁺	29,75	0,3082	1,109
$\frac{1}{2}$ Fe ⁺⁺	27,92	0,2892	1,041	$\frac{1}{2}$ Sr ⁺⁺	43,81	0,4538	1,634
$\frac{1}{3}$ Fe ⁺⁺⁺	18,62	0,1929	0,6944	$\frac{1}{4}$ Te ⁺⁺⁺	31,0	0,3304	1,190
H ⁺	11,008	0,01044	0,03759	$\frac{1}{2}$ Zn ⁺⁺	32,69	0,3386	1,219
Anionen				Anionen			
Br [']	79,92	0,8278	2,980	F [']	19,0	0,1968	0,7085
—	—	—	—	J [']	126,92	1,315	4,735
Cl [']	35,46	0,3673	1,322	NO ₃ [']	62,01	0,6423	2,312
—	—	—	—	$\frac{1}{2}$ O ^{''}	8,00	0,08287	0,2983

Abscheidungsprodukte an Anode und Kathode untereinander, falls die Diffusion von den Elektroden zueinander nicht durch Diaphragmen verhindert wird, oder mit dem Lösungsmittel.

Auch die Löslichkeit der Abscheidungsprodukte im Elektrolyten ruft einen bedeutenden Fehler hervor, falls man es versäumt, die gelösten Mengen mit zu bestimmen.

Besonders groß können die Störungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze (siehe S.142) werden, bei der eine Zerstäubung des ausgeschiedenen Metalls an der Kathode unter Bildung von Metallnebeln die Stromausbeute bis auf Null herabdrücken kann¹.

Jedenfalls darf man aber auch in solchen Fällen annehmen, daß die Faradayschen Gesetze primär gültig sind. Eine Ausnahme bilden nur Stoffe, die neben elektrolytischer auch metallische Leitfähigkeit besitzen, wie dies bei verschiedenen festen Salzen oder auch bei Lösungen von Alkali und Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak der Fall ist.

Die Gültigkeit der Faradayschen Gesetze ist übrigens eine selbstverständliche Folgerung der heute allgemein anerkannten atomistischen Elektronentheorie der Elektrizität, welche bei der Wechselwirkung mit Materie eine ähnliche Äquivalenz fordert, wie dies bei chemischen Umsetzungen aus der Atomtheorie folgt. Nach diesen Anschauungen muß daß Gesetz der multiplen Proportionen auch für die atomistisch zusammengesetzt gedachten Elektrizitätsmengen streng gültig sein.

Die Messung der Strommenge mittels der Coulometer.

Die Beziehung zwischen Elektrizitätsmenge und abgeschiedener Stoffmenge kann zur genauen Messung von Strommengen durch Feststellung

¹ Lorenz: Die Elektrolyse geschmolzener Salze. Halle (Saale) 1905 bzw. Lorenz, R., u. W. Eitel: Pyrosole. Leipzig 1925.

der Menge der ausgeschiedenen Elektrolyseprodukte dienen. Die praktische Anordnung dazu bezeichnet man als Coulometer.

Die verschiedenen Metallcoulometer bestehen aus einer elektrolytischen Zelle, in welcher die Kathode aus Platin oder demselben Metall besteht, welches ausgeschieden wird, während die Anode auf jeden Fall aus dem auszuscheidenden Metall bestehen muß.

Als Elektrolyte kommen nur eine verhältnismäßig kleine Zahl von Verbindungen in Betracht, solche nämlich, welche sekundäre Störungen in möglichst geringem Maße zeigen.

Beim Durchgang von bestimmten Strommengen löst sich im allgemeinen die Anode und an der Kathode scheidet sich eine ebenso große und zwar der Strommenge proportionale Menge Metall ab, die gewogen wird.

Silbercoulometer.

Für genaue Messungen eignet sich vor allem das Silbercoulometer.

Die Form in der es heute verwendet wird, zeigt Abb. 9. Als Kathode dient ein Platintiegel, die Anode besteht aus Feinsilber. Der Elektrolyt besteht aus 20—40 Teilen reinstem Silbernitrat in 100 Teilen Wasser.

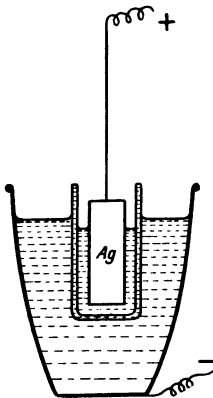


Abb. 9. Silbercoulometer.

Zur Erzielung größtmöglicher Genauigkeit darf der Elektrolyt nicht länger benutzt werden, als bis aus ihm 3 g Silber auf 100 cm³ abgeschieden wurden. Die Stromdichte soll nach den Vorschriften der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt¹ an der Kathode 0,02 A/cm² und an der Anode 0,2 A/cm² nicht überschreiten.

Um die Stromdichte über der Anode möglichst gleichförmig zu machen, gibt man dieser die Gestalt eines kurzen breiten, unten abgerundeten Zylinders und hängt unter sie zum Abfangen etwa herabfallender Teilchen ein Glaschälchen.

Vorzuziehen ist als Anodenschutz eine kleine poröse Zylinderzelle aus Porzellan, wie dies auch in Abb. 9 angedeutet ist. Der Flüssigkeitsspiegel soll innerhalb des Diaphragmas etwas niedriger stehen.

Den kathodischen Silberniederschlag wäscht man vor dem Wägen mit kaltem, dann mit 70—90grädigem Wasser, spült ihn mit Alkohol nach und trocknet ihn durch Erhitzen bis zur beginnenden Rotglut.

Zur Bestimmung ganz geringer Strommengen bedient man sich des Silberhaloidcoulometers² und der Mikrowaage.

Bei diesem wird die Gewichtszunahme, welche eine Silberanode in einer Lösung eines Chlorids oder Bromids durch Bildung von Silberchlorid- oder Bromid erfährt, gewogen. Die Anoden müssen bei dieser Anordnung vorher in einem Kalium-Silbercyanidbad versilbert worden sein, als Kathode verwendet man ein Platinblech oder elektrolytisch hergestelltes Silberchlorid, und als Elektrolyt eine angesäuerte Alkalichlorid- oder Bromidlösung, welche mit dem betreffenden Silberhaloid gesättigt sein muß.

¹ Elektrotechn. Z. 22, 435, 531 (1911).

² Ostwald-Luther-Drucker: Physiko-chemische Messungen. S. 567. Leipzig 1925.

Kupfercoulometer.

Weniger empfindlich ist das Kupfercoulometer und wird deshalb besonders beim präparativen Arbeiten zur Messung großer Strommengen verwendet. Hier wird der kathodisch abgeschiedene Kupferniederschlag zur Bestimmung der Strommenge benutzt. Der Fehler der Einzelbestimmungen kann bei diesem Instrument, auch wenn man alle Vorsichtsmaßregeln anwendet, 0,1 bis 0,3% betragen.

Das Kupfercoulometer besteht meistens aus einem rechteckigen Glastrog, in dem an den beiden Breitseiten zwei in Pergament gehüllte Bleche aus Handelskupfer angeordnet sind. Als Elektrolyt dient eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfersulfatlösung mit Alkoholzusatz (150 Teile CuSO_4 , 50 Teile H_2SO_4 und 50 Teile Alkohol). Die Stromdichte soll nicht unter 2 und nicht über 20 mA je Quadratcentimeter Kathodenfläche betragen.

Um das abgeschiedene Kupfer festhaltend zu erhalten, ist es vorteilhaft, den Elektrolyten gut durchzumischen, indem man Kohlendioxyd oder Wasserstoffgas durchleitet, ferner möglichst tiefe Temperatur und Trennung der Anode und Kathode durch eine Tonzelle anzuwenden¹. Es empfiehlt sich, vor Beginn der eigentlichen Messung Strom durchzuleiten¹.

Man kann auch einen empirischen Korrektionsfaktor anwenden, indem man die kathodisch abgeschiedene Kupfermenge mit $0,002/d$ multipliziert, worin d die Stromdichte bedeutet².

Einen starken Fehler verursachen die im Kupfersulfat entsprechend dem Gleichgewicht $\text{Cu}^{++} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^+$ immer vorhandenen Kuproionen. Die Konzentration des Kuprosalzes in einer molaren Kupfersulfatlösung ist von R. Luther³ bei 18° zu $3,4 \cdot 10^{-4}$ Grammatomen Kupfer gefunden worden, was einer Menge von 0,035% der gesamten Kupfermenge entspricht. Diese Menge nimmt entsprechend dem Massenwirkungsgesetz mit zunehmender Kuprionenkonzentration zu, auch Temperaturerhöhung wirkt im selben Sinne. Das an der Anode in höherer Konzentration entstehende Kuprosalz zersetzt sich unter Abscheidung eines feinen Kupferschlammes, der, wenn er zur Kathode gelangt, Fehler verursachen kann. Der Zusatz von Schwefelsäure vermindert die Kuproionenbildung. Die günstige Wirkung des Alkoholzusatzes wird teilweise dadurch bewirkt, daß durch ihn die Dissoziation und damit auch die Konzentration der Kuproionen herabgedrückt wird, teilweise auch dadurch, weil der Alkohol vermutlich den im Elektrolyten gelösten Sauerstoff schneller verbraucht als das sich oxydierende Kupfer.

Andere Coulometer.

Auch andere, sich bei der Elektrolyse rein abscheidende Metalle können zur Strommessung verwendet werden.

Von den verschiedenen Coulometern dieser Art soll nur noch das Quecksilbercoulometer besprochen werden, da es auch praktische Bedeutung erlangt hat.

Bei diesem wird an der Kathode Quecksilber aus einer Merkursalzlösung ausgeschieden und gewogen. Bolton⁴ hat eine Form des Quecksilbercoulometers beschrieben, das bis auf 0,1% fehlerfrei ist. Es ist nach Ostwalds Vorschlag mit 0,1-normaler Markuronitratlösung be-

¹ Foerster: Z. anorg. u. allg. Chem. **14**, 106 (1911).

² Hammerl: Ber. Wien. Akad. (2) **88**, 278 (1883).

³ Luther, R.: Z. physik. Chem. **38**, 395 (1901).

⁴ Bolton: Z. Elektrochem. **2**, 75 (1895/96).

schickt. Um die Lösung frei von Mercurionen zu machen, ist es notwendig, dieselbe vorher mit Quecksilber mehrtägig in der Wärme zu behandeln. Diese Coulometer geben nur mit frisch bereiteter Lösung gute Resultate, da sich beim Stehen wieder Merkursalz zurückbildet, das zu niedere Angaben veranlaßt¹.

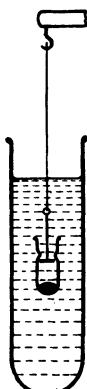


Abb. 10.
Quecksilbercoulometer nach Danneel.

Eine sinnreiche Abänderung, welche die Gewichtszunahme der Kathode direkt zeigt, ist von Danneel² angegeben worden. In ein zylindrisches Gefäß, welches den Elektrolyten enthält, taucht, wie Abb. 10 zeigt, die Kathode. Diese besteht aus einem T-förmigen Platinstück, das an einem feinen Platindraht an dem freien Arm einer Mohrschen Waage hängt und ein kleines Glasgefäß trägt, welches durch eine Einschnürung an der Kathode hängt. Die Anode, welche aus reinem Quecksilber besteht, ist nicht eingezeichnet. Bei der Elektrolyse tropft das Quecksilber in das Schälchen, und es kann die Gewichtszunahme durch Auflegen von Gewichten auf den Arm der Mohrschen Waage direkt bestimmt werden.

Lenz³ hat zuerst eine Form des Quecksilbercoulometers beschrieben, bei der nicht das Gewicht, sondern das Volumen des abgeschiedenen Metalls mittels einer feinen Teilung bestimmt wird.

Diesen Gedanken benutzte A. Wright⁴ zur Konstruktion eines

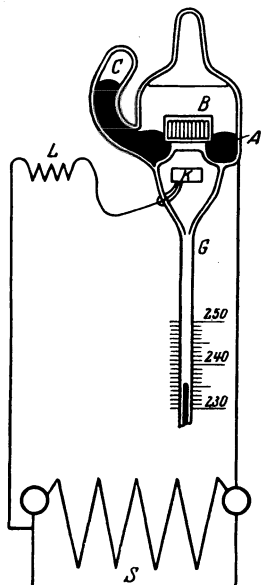


Abb. 11. Amperestundenzähler nach Wright.

Amperestundenzählers. Dieser ist im Prinzip ein Quecksilbercoulometer mit Volumenablesung, und enthält als Elektrolyt eine Quecksilberjodkaliumlösung ($\text{HgJ}_2 + 10 \text{KJ}$). Das Quecksilber wird an einer Iridiumkathode abgeschieden. Die in Abb. 11 dargestellte Anordnung besteht aus einem ringförmigen Glasgefäß A, in welchem sich das als Anode dienende Quecksilber befindet. In einer Abteilung darunter befindet sich die zylindrische Kathode K, ein Zaun von Glasstäbchen B verhindert das Übertreten des Anodenquecksilbers zur Kathode. Das bei Stromdurchgang sich aus der das ganze Gefäß erfüllenden Lösung ausscheidende Quecksilber fällt in Form feiner Tröpfchen herab und sammelt sich in dem mit einer Skala versehenen Rohre G, wo ohne weiteres an der auf Amperestunden geeichten Teilung die verbrauchte Strommenge abgelesen werden kann. Hat sich im Laufe des Gebrauchs eine größere Quecksilbermenge angesammelt, so kippt man den Apparat einen Augenblick, so daß alles Quecksilber nach C fließt.

¹ Sanford: Z. Elektrochem. 4, 263 (1897/98).

² Danneel: Z. Elektrochem. 4, 155 (1897/98). ³ Lenz: Beibl. Ann. Physik 1, 299.

⁴ Wright, A.: DRP. 245911 (1910) und Hatfield, H. S.: Z. Elektrochem. 15, 728 (1909).

Da dieser Apparat nicht durch zu hohe Stromdichten belastet werden darf, legt man ihn in Nebenschluß, während der Hauptstrom durch den Widerstand S fließt. Um die Temperatursteigerung bei Stromdurchgang zu kompensieren, ist in den Nebenschlußstromkreis noch ein Vorschaltwiderstand L aus Nickel und Manganin geschaltet, der so abgestimmt ist, daß die Temperaturerhöhung den Widerstand gerade um so viel erhöht, als der Widerstand des Elektrolyten durch die Temperaturerhöhung verringert wird.

Knallgascoulometer.

Beim Knallgascoulometer wird die Strommenge aus der gebildeten Menge von Wasserstoff und Sauerstoff, dem Knallgas, welches aus Natronlauge durch Elektrolyse an Platin- oder Nickelelektroden entwickelt wird, bestimmt.

Diese Art von Coulometern bieten den großen Vorteil, daß man die Menge der entwickelten Gase einfach durch Volumbestimmung feststellen kann, die bei geeigneter Anordnung natürlich jederzeit durch eine einfache Ablesung möglich ist.

Ursprünglich verwendete man im Knallgascoulometer zwischen zwei Platinelektroden verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt. Diese Form ist jedoch ungenau, weil bei der Elektrolyse von Schwefelsäure Nebenreaktionen vor sich gehen, indem Überschwefelsäure, Ozon und Wasserstoffsperoxyd gebildet werden. Auch kann man die Platinelektroden in diesem Falle nicht durch Nickelelektroden ersetzen.

Das Knallgascoulometer besteht meistens aus einem dicht verschließbaren Glasgefäß, das als Elektrolyt 10—20prozentige Natronlauge enthält und ein Gasableitungsrohr besitzt, welches gestattet, das Knallgas in einer Gasbürette aufzufangen.

Das Knallgascoulometer hat im besonderen auch den großen Vorteil, daß man mit seiner Hilfe die Stromausbeute des Vorganges zu beliebigen Zeitpunkten bestimmen kann, ohne die Elektrolyse unterbrechen zu müssen. Knallgascoulometer ergeben unmittelbar den Wert der kathodischen bzw. anodischen Stromausbeute.

Andererseits ist das Knallgascoulometer wegen der notwendigen Temperatur- und Druckreduktion unbequem, und außerdem nicht sehr genau.

Man kann auch die Volumablesung durch Gewichtsbestimmung ersetzen, wenn man das entweichende Knallgas trocknet, so daß durch die mitgeführte Feuchtigkeit keine Gewichtsverminderung der Zelle eintritt. Es wird dann einfach die Gewichtsabnahme des ganzen Coulometers samt Trockenrohr bestimmt.

Die Stromausbeute bei der Elektrolyse.

Wie bereits erwähnt wurde, entspricht wegen vieler sekundärer Störungen nur in verhältnismäßig wenigen Fällen die Stromausbeute dem theoretischen nach dem Faradayschen Gesetz berechenbaren Wert. Bei den meisten übrigen elektrochemischen Prozessen bleibt diese oft mehr oder minder hinter dem theoretischen Wert zurück, und es ist sehr oft von praktischer Bedeutung, die Stromausbeute festzustellen.

Dies gelingt, wenn man die durchgegangene Elektrizitätsmenge mit Hilfe eines Coulometers mißt und die theoretisch abzuschheidende Menge des betreffenden elektrochemischen Vorganges mit der tatsächlich abgeschiedenen Menge vergleicht.

Wenn man z. B. ein Kupfercoulometer in einen Stromkreis schaltet, so werden nach einiger Zeit etwa p Gramm Kupfer abgeschieden sein. Durch denselben Stromkreis sei nun eine zweite Zelle dahinter geschaltet, in welcher q Gramm eines Stoffes vom Äquivalentgewicht A durch den Strom ausgeschieden werden. So ergibt sich, da das Kupfer ein Äquivalentgewicht von 31,79 hat, aus der Proportion

$$\frac{p}{31,79} : \frac{q}{A} = 100 : x$$

der Wert für die Stromausbeute x in bezug auf die abgeschiedenen Stoffe in Prozenten.

Besonderes technisches Interesse beansprucht die Größe der Stromausbeute bei geschmolzenen Elektrolyten, bei denen große Verluste und Störungen auftreten können.

Bei den hohen Temperaturen, die zur Schmelzflußelektrolyse meistens notwendig sind, reagieren fast alle Abscheidungsprodukte mit der Schmelze, diffundieren sehr leicht zur anderen Elektrode, reagieren mit dem anderen Abscheidungsprodukt und neigen zur Zerstäubung (S. 142).

Minimal sind im Grenzfall die Stromausbeuten bei der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen, bei denen der Hauptsache nach Stromleitung erster Klasse und nur zu kleinen Bruchteilen solche zweiter Klasse erfolgt, und die wegen der Löslichkeit der überführten Metalle nur zu Konzentrationsverschiebungen an den Elektroden führt, wie noch S. 123 gezeigt werden soll.

Die elektrolytische Polarisation.

Da bei der Elektrolyse an den Elektroden durch Entladung oder Umladung von Ionen Änderungen in der stofflichen Zusammensetzung der Elektrode sowie der angrenzenden Lösung eintritt, ist es verständlich, daß sich auch die Spannungen oder Potentiale der Elektroden gegen die Lösung ändern werden.

Wenn man z. B. verdünnte Schwefelsäure mit zwei Platinelektroden elektrolysiert, so werden die ursprünglich keine Spannungsdifferenz zeigenden, also bezüglich ihrer Einzelpotentiale gleichen Platinelektroden dadurch verschiedene Spannungen annehmen, daß sich am negativen Pol der Kathode Wasserstoff, am positiven Pol der Anode Sauerstoff abscheidet, welche Gase den Platinelektroden, wie S. 28 gezeigt wurde, verschiedene Potentiale erteilen. Es entsteht eine Knallgaskette, deren Spannung der angelegten Elektrolysenspannung entgegengerichtet ist. Solche Gegenspannungen können auch entstehen, wenn bei der Elektrolyse etwa durch Abscheidung eines Metallions an der Kathode und Auflösung desselben Metalls an der Anode Konzentrationsunterschiede an den Elektroden entstehen.

Es bildet sich dann eine Konzentrationskette aus, die ebenso der Elektrolysispannung entgegengesetzt ist.

Die bei Elektrolysen mithin immer notwendig auftretende elektromotorische Gegenkraft nennt man „Polarisationsspannung“.

Die Größe der Polarisationsspannung kann jedoch, je nach den Umständen recht verschieden sein.

Sorgt man dafür, daß die Abscheidungsprodukte etwa durch chemische Mittel rasch entfernt werden, etwa indem man den sich abscheidenden Wasserstoff durch ein Oxydationsmittel, den Sauerstoff durch ein Reduktionsmittel bindet, oder indem man für den Ausgleich der Konzentrationsunterschiede durch lebhaftes Rühren sorgt, so kann die Polarisationsspannung wesentlich verringert werden. Man nennt solche Mittel, vor allem die chemischen, „Depolarisatoren“. Man kann aber sagen, daß streng unpolarisierbar keine Elektrode ist und der Wert der Polarisationsspannung und die Stärke des Polarisationstromes von der Art und Größe der Änderungen an den Elektroden abhängen.

Die kleinsten Änderungen an den Elektroden, mithin auch die kleinste Polarisationsspannung tritt wie oben erwähnt dann ein, wenn z. B. eine Metallsalzlösung unter Anwendung einer angreifbaren Elektrode aus dem gleichen Metall elektrolysiert wird. Im Idealfalle, der allerdings nur ganz zu Anfang der Elektrolyse gegeben ist, wird dann, bei der anodischen Auflösung des Metalls die gleiche Arbeit gewonnen werden wie an der Kathode zur Abscheidung verbraucht wird. Dies ist z. B. beim Zink der Fall. Wenn die Metallabscheidung, wie bei Kupfer, einen Arbeitsgewinn bedeutet, so wird die anodische Auflösung dieses Metalles die gleiche Arbeit verbrauchen. Wenn demnach eine lösliche Anode aus demselben Metall besteht, welches aus der Lösung kathodisch niedergeschlagen wird, so hat die Gesamtarbeit an den Elektroden, sofern die Elektrodenvorgänge ohne merkliche Reaktionswiderstände erfolgen, den Betrag Null, d. h. es kann bei beliebig kleinen Spannungen Stromdurchgang durch den Elektrolyten erfolgen.

Die einzigen Änderungen, die auftreten, sind Konzentrationsänderungen im Elektrolyten, indem an der Kathode Ionenverarmung, an der Anode Anreicherung eintritt, so daß der Strom allein die Spannung der Konzentrationskette zu überwinden hat. Man spricht in diesem Falle von „Konzentrationspolarisation“, die vermittelt der an der Anode bzw. an der Kathode sich einstellenden Konzentrationen der Metallionen c_A bzw. c_K durch die Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_K}{c_A}$$

ausdrückbar ist und sich in zwei Beträge an der Anode und Kathode zerlegen läßt.

Zu dieser Gegenspannung kommt noch das Flüssigkeits- oder Diffusionspotential, das bei der Berührung der beiden verschieden konzentrierten Lösungen auftritt, jedoch meist recht kleine Werte zeigt (S. 24).

Da die Polarisationsspannung in diesem Falle klein ist und durch hohe Elektrolytkonzentration sowie durch Rühren noch vermindert

werden kann, spricht man in diesem Falle von praktisch unpolarisierbaren Elektroden. Polarisierbar sind dagegen alle Elektroden, auf denen stoffliche Verschiedenheiten auftreten.

Diese veränderten Elektroden repräsentieren in dem Elektrolyten ein galvanisches Element, dessen elektromotorische Kraft, die Polarisationsspannung, während der Elektrolyse dauernd der von außen angelegten Spannung entgegengeschaltet ist und dadurch zustande kommt, daß die vom Strom aus dem Elektrolyten erzeugten Stoffe in jedem Augenblick bestrebt sind wieder in Form von Ionen in den Elektrolyten zurückzukehren. Der Überwindung dieses Strebens entspricht aber die chemische Arbeit, welche bei der Elektrolyse zu leisten ist und die Polarisationsspannung ist die dieser Arbeit entsprechende Spannung.

Solange die elektromotorische Kraft der äußeren Stromquelle einen bestimmten Wert nicht übersteigt, ist die elektromotorische Gegenkraft nahezu gleich der angelegten.

Ist aber ein bestimmter Grenzwert erreicht, so wächst die elektromotorische Gegenkraft oder die Polarisation nur langsam mit der Steigerung der äußeren Kraft.

Dieser Zustand tritt dem früher Gesagten gemäß ein, wenn die neue Beschaffenheit der Elektrode und des Elektrolyten durch den Strom eine solche geworden ist, daß sie durch weitere Stromsteigerung keine grundsätzliche Änderung erfährt, und dann beim Stromdurchgange nur mehr eine Konzentrationspolarisation erleidet.

Wenn man also z. B. an zwei in verdünnte Schwefelsäure tauchende Platinelektroden eine Spannung anlegt, die von anfänglich sehr kleinen Werten gesteigert wird, so bemerkt man zunächst keinen Stromdurchgang durch die Zelle. Die Polarisationsspannung kompensiert die angelegte Spannung vollständig. Übersteigt die letztere jedoch einen bestimmten Wert, so tritt Stromdurchgang und gleichzeitig an den Elektroden Gasentwicklung ein.

Den für eine bestimmte Temperatur und für eine gegebene Lösung konstanten Mindestwert der Polarisationsspannung, den die angelegte Spannung gerade erreichen bzw. überschreiten muß, damit dauernd die Elektrolyse vonstatten gehen kann, bezeichnet man nach Le Blanc als die „Zersetzungsspannung“ der betreffenden Lösung.

Die bei der Elektrolyse zu leistende chemische Arbeit setzt sich additiv zusammen aus den Beträgen der an den beiden Elektroden zu leistenden Einzelarbeiten. Dementsprechend setzt sich die Zersetzungsspannung aus der Summe der Einzelpotentiale der Elektroden zusammen.

Durch Messung dieser Einzelpotentiale einerseits, der Zersetzungsspannung andererseits hat sich nun in Übereinstimmung mit der Theorie ergeben, daß das Potential, welches zur Abscheidung von Metallen aus einer gegebenen Lösung zum mindesten erforderlich ist, den gleichen Betrag hat wie das Potential, welches dieses Metall der betreffenden Lösung gegenüber von selbst annimmt, d. h. es muß die Kathode von außen her mindestens auf dasjenige Potential gebracht werden, welches das an der Kathode sich abscheidende Metall gegen die Lösung besitzt. Zugleich muß die indifferente Anode mindestens auf das Potential des an ihr auftretenden Stoffes, wie z. B. von Sauerstoff, Halogen usw., gebracht werden. Die Summe dieser einzeln genommenen Elektrodenpotentialspannungen entspricht dem im ganzen gemessenen Wert der Zersetzungsspannung.

Die Methoden der Messung der Polarisations- oder Zersetzungsspannung.

Es ist von großer Bedeutung, jene Polarisationsspannung, d. h. die elektromotorische Kraft zu messen, welche für bestimmte Verhältnisse von Konzentration, Temperatur, Elektrodenbeschaffenheit usw. eben noch eine regelmäßige Elektrolyse erzwingt.

Die einfachste Methode der Bestimmung der Polarisationsspannung basiert auf der folgenden Anordnung: Man legt an die Klemmen der Zelle ein empfindliches und sehr gut gedämpftes Voltmeter von mindestens einigen hundert Ohm Eigenwiderstand an und liest unmittelbar nach Stromunterbrechung die Spannung ab, welche vom Voltmeter angezeigt wird. Ist die Kapazität der verwendeten Elektroden groß genug, daß die zur Speisung des Voltmeterstromes erforderlichen Substanzmengen in hinreichendem Maße auf den Elektroden vorhanden sind, wobei gasentwickelnde Elektroden zwecks Kapazitätssteigerung vorher platinirt sein müssen, so ist der gefundene Wert ein ungefähres Maß der gesuchten Größe, streng genommen aber nur die Klemmenspannung des Polarisationsstromes.

Es hat sich bei späterer Forschung die Notwendigkeit ergeben, den Zeitraum zwischen der Unterbrechung des primären Stromes und der Messung der Polarisation möglichst kurz zu wählen. Die Wippe von Poggendorff¹, der Unterbrecher von Siemens² dienen zu diesem Zweck. Dabei erweist es sich als zweckmäßig, den Wechsel zwischen dem polarisierenden Strom und der Meßvorrichtung nicht nur einmal vorzunehmen, sondern häufig und regelmäßig, etwa durch einen Stimmgabelunterbrecher zu wiederholen, um einen konstanten Endzustand zu erreichen.

Früher hatte schon Le Blanc³ auch eine andere grundlegende Methode zur Verfolgung der Polarisationsspannungen während der Elektrolyse und der Bestimmung der Zersetzungsspannung angegeben, die einfacher ist und heute vorwiegend verwendet wird.

Diese Methode besteht darin, daß an die zu untersuchende Zelle *Z* mit unangreifbaren Elektroden eine Stromquelle *A* angeschlossen wird, deren Spannung durch eine Nebenschlußeinrichtung von sehr kleinen Werten in feiner Abstufung bis zu einigen Volt gesteigert werden kann. In den Elektrolysenstromkreis ist ein Galvanometer *G* geschaltet, die beiden Klemmen der Zelle sind mit einem Elektrometer *E* (Binantelektrometer oder Kapillarelektrometer in Kompensationsschaltung) zur Messung der Spannung während der Elektrolyse verbunden, wie dies in Abb. 12 schematisch dargestellt ist.

Bei langsamer Steigerung der angelegten Spannung zeigt nun das Galvanometer solange keinen dauernden Stromdurchgang an, als die angelegte Spannung noch nicht zur Leistung der bei der Elektrolyse gebrauchten Arbeit ausreicht, also unterhalb der Zersetzungsspannung bleibt. Ist aber die Zersetzungsspannung nur ein wenig überschritten, so schlägt das Galvanometer dauernd aus, und die Ausschläge wachsen schnell, wenn die angelegte Spannung nur wenig über die Zersetzungsspannung gesteigert wird.

¹ Poggendorf: Poggendorffs Annalen 61, 586 (1844).

² Siemens: Wied. Elektr. 2, 648.

³ Le Blanc: Z. physik. Chem. 8, 299 (1891); 12, 382 (1893).

Wenn man die so gemessenen Werte der Stromstärke in Abhängigkeit von der zugehörigen Spannung graphisch darstellt, so erhält man eine sogenannte „Stromspannungskurve“ von der in Abb. 13 ersichtlichen Gestalt. Aus dem zur Abszisse verlängerten, geradlinig ansteigenden Ast kann man auf den Wert jener Spannung extrapolieren, bei welcher gerade die Zersetzung des Elektrolyten beginnt, zur sogenannten Zersetzungsspannung.

Bei der Messung der Zersetzungsspannung nach Le Blanc kann man auch so verfahren, daß man mit hohen Stromstärken beginnt und langsam zu immer niederen heruntergeht und so die Stromspannungskurve „heruntermißt“.

Theoretisch sollte unterhalb der Zersetzungsspannung die Stromstärke (da ja die Polarisationsspannung die angelegte Spannung vollständig kompensiert) überhaupt Null sein und erst beim Wert der Zersetzungsspannung geradlinig ansteigen, wie es durch die gestrichelte Verlängerung in Abb. 13 angedeutet ist.

Daß in Wirklichkeit schon früher zwar kleine und nur langsam steigende,

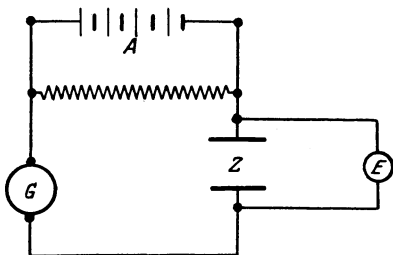


Abb. 12 Anordnung zur Messung der Zersetzungsspannung nach Le Blanc.

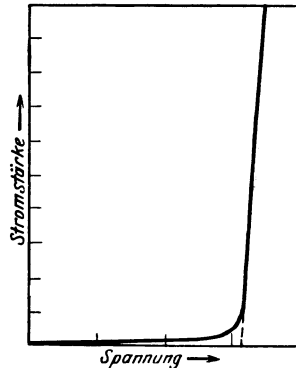


Abb. 13. Stromspannungskurve nach Le Blanc.

aber immerhin merkliche Stromstärken gemessen werden, beweist, daß der Vorgang bei der Elektrolyse doch nicht so einfach ist, wie er zunächst aussieht. Auch findet man nie einen wirklichen Knickpunkt, sondern dieser erscheint immer mehr oder minder abgerundet.

Jene kleinen Stromstärken, die, wie erwähnt, vor Erreichung der Zersetzungsspannung gemessen werden, nennt man den Reststrom.

Die Behauptung, daß eine an die Zelle gelegte Spannung unterhalb des Zersetzungspunktes gerade durch die Polarisationsspannung aufgehoben wird, kann nur dann strenge Gültigkeit beanspruchen, wenn die durch den Elektrolysenstrom, der im ersten Augenblick durchgeht, abgeschiedenen und die Polarisationsspannung bedingenden Elektrolysenprodukte an der Elektrode restlos erhalten bleiben. Diese Bedingung ist jedoch meist nicht erfüllt, denn die Elektrolysenprodukte werden sich, je nach ihrer Natur, mehr oder weniger in dem Elektrolyten oder manchmal auch in dem Elektrodenmetall auflösen und somit nach ihrer Entstehung von der Elektrodenoberfläche sogleich wegdiffundieren können. Mit der Verringerung der Konzentration der elektromotorisch wirksamen Stoffe muß aber die elektromotorische Kraft der

Polarisation sinken, so daß nun die angelegte Spannung durch dieselbe nicht mehr vollständig kompensiert wird.

Die Folge wird der als Reststrom bezeichnete Stromdurchgang sein. Durch diesen Reststrom werden zwar die abdiffundierenden Elektrolysenprodukte ersetzt, aber nur in jenem Betrage, in dem sie verschwinden, so daß sich ein Gleichgewicht bei einer bestimmten Stromstärke einstellt. Die Diffusion und damit der Reststrom könnte erst dann zum Stillstand kommen, wenn sowohl Elektroden als auch der Elektrolyt mit den Elektrolysenprodukten vollständig gesättigt sind, was aber praktisch deshalb oft nicht eintritt, weil die Elektrolysenprodukte in vielen Fällen mit dem Elektrolyten oder manchmal auch den Elektrodenmetallen chemisch reagieren und damit vollständig entfernt werden.

Mit der durch Steigerung der Spannung bewirkten Konzentrationserhöhung der abgeschiedenen Stoffe an den Elektroden, also dann, wenn man in die Nähe der Zersetzungsspannung gelangt, nimmt auch der Reststrom zu, da naturgemäß bei größerer Konzentration der Elektrolysenprodukte auch die Diffusion stärker werden wird. Aus diesem Grunde wird der Zersetzungspunkt in den meisten Fällen mehr oder weniger verwischt, was sich in einer Abrundung der Stromspannungskurve im Zersetzungspunkt äußert.

Mit zunehmender Löslichkeit oder Reaktionsfähigkeit der Elektrolysenprodukte wird der Reststrom naturgemäß zunehmen, ebenso bei Herbeiführung von Bedingungen, welche die Diffusionsgeschwindigkeit erhöhen, wie beispielsweise Temperaturerhöhung.

Da an der Kathode, als Elektrolysenprodukt sehr oft Wasserstoff auftritt, ist es verständlich, daß dann der Sauerstoffgehalt des Elektrolyten von großem Einfluß auf die Stärke des Reststromes sein wird, da letzterer den Wasserstoff oxydiert, also dessen wirksame Konzentration verringert.

Wie zu erwarten, treten die Reststromerscheinungen besonders stark auch bei der Elektrolyse von geschmolzenen Elektrolyten auf, weil bei diesen hohen Temperaturen einerseits die Reaktionsfähigkeit, andererseits die Diffusionsfähigkeit sowie andere Störungen, wie Konvektion der abgeschiedenen Produkte, stärker ins Gewicht fallen.

Aber nicht nur die geschilderten Umstände, sondern auch im Elektrolyten vorhandene Verunreinigungen mit niedriger Zersetzungsspannung können den Reststrom stark erhöhen.

In vielen Fällen, wo es sich um die Abscheidung von mit Wasser leicht reagierenden, also unedlen Metallen handelt, kann das Lösungsmittel, das meist Wasser ist, selbst die Rolle der „Verunreinigung“ übernehmen, indem es zunächst selbst durch den Strom zersetzt wird und daher erst bei höheren Stromdichten Abscheidung des Metalles eintritt (S. 80).

Auch das Herüberdiffundieren der Anodenprodukte zur Kathode oder umgekehrt der Kathodenprodukte zur Anode erhöht meist die Stärke des Reststromes, da diese Produkte miteinander reagieren und sich demnach aufzehren.

Um den Reststrom herabzudrücken, muß man also Vorsorge treffen, alle diese Umstände möglichst auszuschalten.

Das geschieht durch Trennung der Elektrodenräume mittels Diaphragmen, um die Diffusion von Elektrodenprodukten zur anderen Elektrode zu verhindern, durch Vermeidung der Anwesenheit von Verunreinigungen und ferner durch Anwendung möglichst niedriger Temperaturen.

Nach Überschreitung der Zersetzungsspannung beginnt der zunächst wenigstens annähernd lineare Anstieg der Kurve.

Wäre der Widerstand des Elektrolyten Null, so würde nach der kleinsten Überschreitung des Zersetzungspunktes die Stromstärke sofort unbegrenzt ansteigen, d. h. der ansteigende Ast würde in diesem idealen Fall eine senkrechte Gerade darstellen. Einen widerstandslosen Elektrolyten gibt es natürlich nicht, und deshalb wird in Wirklichkeit immer ein bestimmter Spannungsbetrag über die Zersetzungsspannung notwendig sein, um eine bestimmte Stromstärke zu erzeugen. Infolgedessen werden alle Stromspannungskurven gegen die Abszisse geneigt erscheinen, und zwar mit zunehmendem Elektrolytwiderstand in steigendem Maße.

Jener Betrag der Spannung, der über den Wert der Zersetzungsspannung angelegt wurde, wird also ausschließlich zur Überwindung des Elektrolytwiderstandes verbraucht werden.

Die Zersetzungsspannung ist jener Spannungswert, welchen man praktisch durch geradlinige Extrapolation des ansteigenden Astes bis zur Abszisse, auf der die Spannungen aufgetragen wurden, erhält, und welcher den zum Beginn der Zersetzung des betreffenden Elektrolyten theoretisch notwendigen Minimalwert der Spannung bedeutet.

Die Extrapolation muß ohne Rücksicht auf die Neigung des ansteigenden Astes immer zu identischen Werten führen, vorausgesetzt, daß nicht andere Störungen sekundärer Natur auftreten.

Im Gebiet des ansteigenden Astes, also in jenem Gebiet, in dem Zersetzung des Elektrolyten stattfindet, tritt nun ein weiterer Einfluß auf, der den Verlauf der Kurve beeinflusst.

Es sind dies die Konzentrationsänderungen an den Elektroden, die infolge der nur langsamen Nachlieferung der entladenen Ionen entstehen.

Im Falle der Elektrolyse mit unangreifbaren Elektroden wird immer eine Konzentrationsverminderung der Ionen eintreten müssen, welche eine Verschiebung des Potentials der elektromotorisch wirksamen Elektrolysenprodukte nach der unedleren Seite zur Folge hat. Die Zersetzungsspannung wird also erhöht werden. Man nennt diese Erscheinung, wie schon S. 59 erwähnt, Konzentrationspolarisation und diese nimmt naturgemäß mit der Stromstärke sehr schnell zu. Infolgedessen wird die zunächst annähernd geradlinig ansteigende Stromspannungskurve bei höheren Stromstärken sich gegen die Abszisse abbiegen, um schließlich einem Grenzwert, dem sogenannten Grenzstrom, zuzustreben. Die Stromspannungskurve hat demnach, wie Abb. 14 zeigt, in Wirklichkeit S-Form.

Dieses Abbiegen zum Grenzstrom kann durch alle Mittel, die der Konzentrationspolarisation entgegenwirken, z. B. durch Erhöhung der

Diffusionsgeschwindigkeit durch Elektrolytbewegung, Erwärmung oder hohe Elektrolytkonzentration zu höheren Stromstärken hinausgeschoben werden.

Um beim Vergleich der Stromspannungskurven von der Elektrodengröße, welche die Form der Kurven beeinflusst, unabhängig zu sein, arbeitet man bei der graphischen Darstellung meist mit der Stromdichte, das ist die Stromstärke geteilt durch die Elektrodenoberfläche. In diesem Falle spricht man von Stromdichte-Spannungskurven.

Aus der Definition der Zersetzungsspannung als der Arbeitsleistung, die zur Zerlegung des Elektrolyten, also der Entladung seiner Ionen an Kathode und Anode notwendig ist, folgt, daß sich dieser Wert aus der Summe der Potentiale zusammensetzen muß, welche die Elektrolysenprodukte, also eben diese entladenen Ionen, den Elektrolyten erteilen. Wenn man also beispielsweise die Zersetzungsspannung von Zinkchlorid betrachtet, so müßte dieser Wert gleich der Summe des Zink und des Chlorpotentials gegen dieselbe Lösung von Zinkchlorid sein. Man hat es also im allgemeinen in der Hand, die Genauigkeit der gemessenen Zersetzungsspannungen mit Hilfe des S. 48 mitgeteilten Zahlenmaterials von Potentialen zu überprüfen.

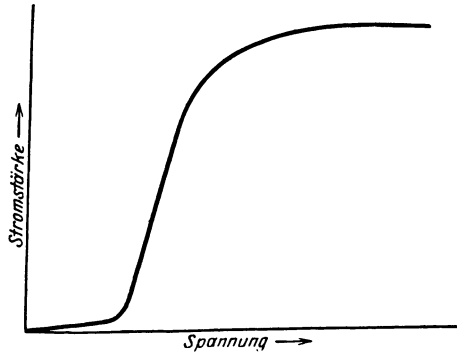


Abb. 14. Verlauf der Stromspannungskurve bei höheren Spannungen.

Eine Zersetzung des in Wasser gelösten Salzes unter Metallabscheidung erfolgt nur dann, wenn der Wert für die Abscheidungsspannung des Metalles nicht negativer ist als die Abscheidungsspannung des Wasserstoffs (siehe S. 71). Ist er dies, so tritt, wenigstens bei niederen Stromdichten, statt der Metallabscheidung eine Entladung der Wasserstoffionen der Lösung, mithin also Wasserstoffabscheidung ein, welche das Potential der Elektrode bestimmt.

Die Zersetzungsspannung wird in diesen Fällen immer niedriger sein, als der Summe der Entladungsspannungen der Ionen entspricht, und zwar um das der Differenz der freien Energie zwischen Metallionen- und Wasserstoffionenentladung entsprechende Potential. Theoretisch wäre zu erwarten, daß in Fällen, wo Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt wird, die Zersetzungsspannung den Wert der Knallgaskette von 1,23 Volt (S. 31) annimmt, vorausgesetzt, daß Störungen ausgeschlossen werden.

Für solche Lösungen muß also die Zersetzungsspannung unabhängig von der Natur des Elektrolyten sein, da nämlich in verdünnten wässrigen Lösungen das Ionenprodukt des Wassers konstant ist und eine an beiden Elektroden gleichartige Änderung der Elektrolytzusammensetzung eine Wirkung auf die einzelnen Elektrodenpotentiale hat, die sich heraushebt. Die gemessenen Werte der Zersetzungsspannung in

diesen Fällen sind vielfach zu hoch. Die Ursache ist in der Irreversibilität der Sauerstoffentwicklung zurückzuführen, welche gelegentlich der Besprechung der Knallgaskette (S. 32) bereits erwähnt wurde.

Die Methode der Messung der einzelnen Elektrodenpotentiale während der Elektrolyse.

Da man aus dem Werte der totalen Zersetzungsspannung eines Elektrolyten nicht ohne weiteres auf die Werte der Einzelspannungen an den einzelnen Elektroden einen Schluß ziehen kann, erscheint es notwendig, die auftretenden Potentialänderungen an den einzelnen stromdurchflossenen Elektroden zu untersuchen.

Am einfachsten geschieht dies, indem man eine unpolarisierbare Elektrode (Normalelektrode) verwendet, was in fast allen vorkommenden

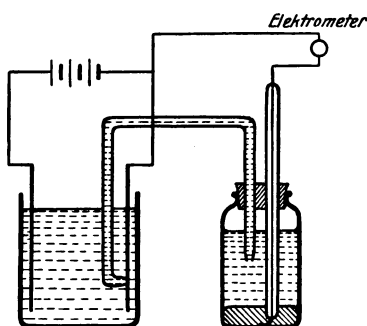


Abb. 15. Anordnung zur Messung der Elektrodenpotentiale nach Le Blanc.

Fällen möglich ist. Zu diesem Zwecke bringt man diese als Hilfselektrode an, die man zur Stromableitung benutzt; sie muß dann so gestellt sein, daß sie von dem Potentialgefälle zwischen den beiden tätigen Elektroden nicht getroffen wird. Hierzu werden nach M. Le Blanc¹ in einem geeigneten Gefäß, meist einem elektrolytischen, rechtwinkligen Trog in den zu untersuchenden Elektrolyten, zwei kleine glatte Platinbleche eingesenkt, an zwei Gegenseiten des Troges angelehnt und die elektrolysierende Spannung an sie angelegt. An die Vorderseite der zu untersuchenden Elektrode wird, wie Abb. 15 es zeigt, das horizontal umgebogene Ende eines zu einer Bezugslektrode, z. B. einer Kalomelnormallektrode, führenden Hebers gut angedrückt. Die nach den bekannten Methoden S. 36 zu messende Spannung zwischen der stromdurchflossenen Elektrode und der Bezugslektrode bekannter Spannung gibt demnach das Potential der ersteren an.

Damit bei merklichem Stromdurchgange nicht auch irgendein am Elektrolyten zwischen dieser Elektrode und der Mündung des Heberrohres eintretender Spannungsabfall mit gemessen wird, muß diese möglichst nahe auf der zu untersuchenden Elektrode aufsitzen. Bei der in Rede stehenden Meßanordnung kann man sich auch die Tatsache zunutze machen, daß bei zwei konzentrischen, zylindrischen Elektroden fast keine Stromlinien zur Rückseite des äußeren Zylinders treten, so daß man dort einfach den Bezugslektrodenheber einführen kann.

Es ist ferner von E. Müller und M. Soller² vorgeschlagen worden, das zur Bezugslektrode führende Verbindungsrohr an der Elektrode von hinten anzukitten, durch die Elektrode hindurchzuführen und die Mündung durch Abschleifen genau in die Ebene der Elektrodenfläche zu bringen, wie dies aus Abb. 16 zu ersehen ist.

Zur Messung der Einzelpotentiale an stromdurchflossenen Elektroden in wässrigen Lösungen haben W. Nernst und L. Glaser³ das Le Blancsche Verfahren

¹ Blanc, M. Le: Z. physik. Chem. **12**, 344 (1893).

² Müller, E., u. M. Soller: Z. Elektrochem. **11**, 863 (1905), s. auch R. Müller: Monatshefte **43**, 1 (1922).

³ Nernst, W. u. L. Glaser: Z. Elektrochem. **12**, 333 (1893).

der Messung der totalen Zersetzungsspannung dahin geändert, daß ein großes platinirtes Platinblech und eine kleine Spitze aus blankem Platin als Elektroden einander gegenübergestellt wurden (Abb. 17). Zwischen diesen Elektroden legt man wieder eine allmählich steigende Spannung an und bestimmt den dieser Spannung jeweils entsprechenden Stromdurchgang mittels einen empfindlichen Galvanometers. Soll das zur Abscheidung eines Kations aus einer gegebenen Lösung eben erforderliche Potential gemessen werden, so wird die Spitze zur Kathode, das Platinblech zur Anode gemacht. Bei Anwendung eines Salzes einer Sauerstoffsäure würde bei Stromdurchgang mit sehr kleiner Stromdichte Sauerstoff entstehen. Belädt man nun vor der Elektrolyse die als Anode dienende Elektrode mit Sauerstoff von Atmosphärendruck, so ändert ein schwacher Stromdurchgang an dieser Beladung praktisch nichts. Die so gefundene Zersetzungsspannung ergibt also den Unterschied zwischen dem zur Entladung des Kations erforderlichen Potentials gegenüber dem Potential einer in den benutzten Elektrolyten tauchenden Sauerstoffelektrode.

Soll nun das zur Abscheidung von Anionen erforderliche Potential gefunden werden, so macht man umgekehrt die Spitze zur Anode und das Platinblech zu einer Wasserstoffelektrode. Es ist jedoch zu bemerken, daß in der Verwendung von Gas, insbesondere Sauerstoffelektroden als Vergleichselektroden eine gewisse Unsicherheit liegt.

Die geschilderten Methoden der Messung einzelner Elektrodenpolarisationen kann man auch verwenden, um die Änderungen der Elektrodenpotentiale nach Überschreitung des Zersetzungspunktes mit steigender Stromstärke bzw. mit steigender Stromdichte, das ist die auf die Flächeneinheit bezogene Stromstärke, zu verfolgen. In letzterem Falle ist es notwendig, durch ein geeignetes Rührwerk für eine gute Durchmischung des Elektrolyten zu sorgen und zu achten, daß die Stromlinien die Rückseiten der Elektroden nicht treffen. Man kann dies dadurch erzielen, daß man, wie bereits oben erwähnt, die Elektroden fest gegen die ebene Seitenwand der Zelle drückt, oder noch besser, wenn es die Natur des verwendeten Elektrolyten gestattet, durch Isolation der Elektrodenrückseite durch Überziehen mit Japanlack, Paraffin oder aufgeschmolzenem Glas. Dann ist die von den Stromlinien gleichmäßig getroffene Elektrodenoberfläche genau in ihrem Flächenmaß definiert, und man kann die Änderung der Elektrodenpotentiale mit steigender Stromdichte nach Überschreitung des Zersetzungspunktes genau festlegen. Bei graphischer Darstellung derselben erhält man die sogenannten Stromdichtepotentialkurven, die die Beziehungen zwischen Elektrodenpotential und Stromdichte in jedem einzelnen Falle wiedergeben.

Um sich ein übersichtliches Bild der Anoden- und Kathodenvorgänge während der Elektrolyse zu machen, stellt man sich diese Stromdichtepotentialkurven in der in Abb. 18 wiedergegebenen Weise dar, indem

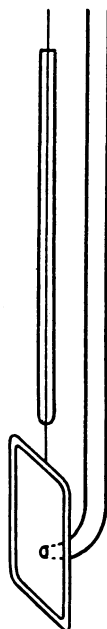


Abb. 16. Verbindung der Elektrode mit der Bezugselektrode nach E. Müller und Soller

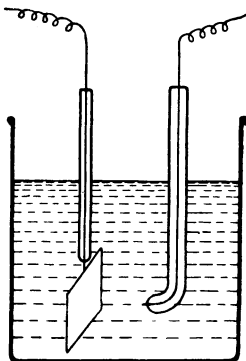


Abb. 17. Anordnung zur Messung der Elektrodenpotentiale nach Nernst und Glaser.

man die negativen Potentialwerte nach links, die positiven nach rechts aufträgt und vergleichshalber auch die Gesamtzersetzungskurve einzeichnet, die naturgemäß eine eigene Abszisse beansprucht, da auf dieser nicht die negativen und positiven Einzelpotentiale, sondern die gesamte gemessene Spannung zwischen den beiden Elektroden aufgetragen werden muß. Man benutzt aber zu diesem Zwecke in der Regel der Einfachheit halber die positive Potentialskala.

Der Zweck der Aufnahme von Stromdichtepotentialkurven ist im allgemeinen der, die Elektrodenvorgänge in allen Phasen der Elektrolyse zu kontrollieren und daraus einerseits auf die minimale Abscheidungsspannung, das ist also jener Spannung, bei welcher ein Metall bzw. ein anderer Stoff sich eben abzuscheiden beginnt, schließen zu können, und andererseits aus dem Verlauf der Kurve die Gebiete günstigster

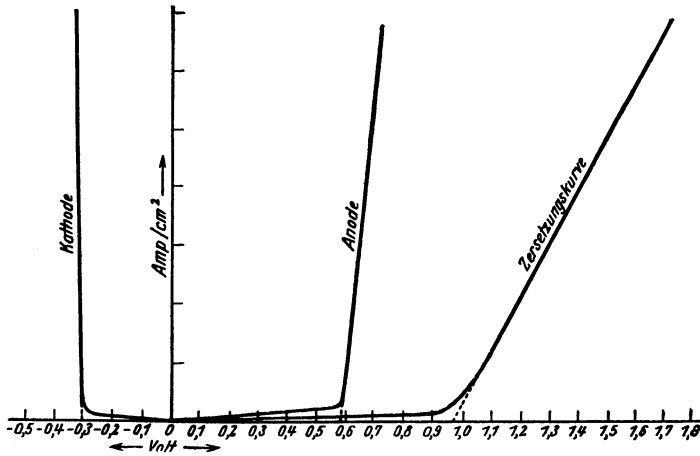


Abb. 18. Kathodische und anodische Stromdichtepotentialkurve sowie Gesamtzersetzungskurve.

Abscheidungsverhältnisse ausfindig zu machen bzw. sekundäre Reaktionen und sonstige Störungen zu erkennen.

Das Abscheidungspotential ist bei unendlich kleinen Stromdichten, also im Falle der Reversibilität, dadurch definiert, daß infolge der Abscheidung des elektromotorisch wirksamen Produktes, die Elektrode das Einzelpotential des betreffenden Stoffes annimmt. Diese Abscheidungspotentiale sind also definitionsgemäß mit den Gleichgewichtspotentialen derselben Stoffe in denselben Lösungen identisch, sofern nicht Störungen, etwa durch andersartige Polarisation oder durch unvollkommene Meßmethoden auftreten.

Daraus ergibt sich, daß die Abscheidungsspannung, also der kathodische und ebenso der anodische Zersetzungspunkt im Wege des Vergleiches mit den entsprechenden bekannten Gleichgewichtspotentialen ein wichtiges Mittel zur Feststellung der Art der Abscheidungsprodukte sind.

Zur Abscheidung eines Metalles muß man der Kathode von außen ein nur um ganz wenig negativeres Potential aufzwingen, als dem Eigen-

potential des Metalles in der betreffenden Lösung entspricht. Mit steigender Stromdichte wird es nun in der Nähe der Elektrode in steigendem Maße zur Ionenabscheidung kommen. Es tritt Ionenverarmung ein und das Kathodenpotential wird langsam negativer werden müssen, um nun auch die mit der Stromdichte stetig zunehmende Konzentrationspolarisation zu überwinden.

Auch die Stromdichtepotentialkurve der einzelnen Elektroden wird also etwas geneigt erscheinen. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß die Neigung gegen die Abszisse um so stärker sein wird, je größer die Konzentrationspolarisation ist.

Alle Mittel, welche letztere verringern, wie Elektrolytbewegung und Erwärmung, werden die Stromdichtepotentialkurven „aufrichten“, wie dies aus Abb. 19 nach Versuchen von Foerster bei verschiedener Rührgeschwindigkeit und Temperatur hervorgeht.

In gleicher Weise wird natürlich auch das Umbiegen der Kurven zum „Grenzstrom“ (S. 65) durch dieselben Umstände verzögert, d. h. nach höheren Stromdichten verschoben werden.

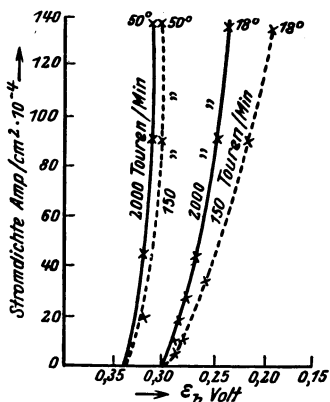


Abb. 19. Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Stromdichtepotentialkurven.

Chemische Polarisation.

Bisher wurde stillschweigend angenommen, daß die Vorgänge der Ionennachlieferung aus den undissoziierten Molekülen und der Ionenentladung, kurz, die Elektrodenvorgänge mit fast unendlich großer Geschwindigkeit verlaufen.

Daß diese lange Zeit in der Elektrochemie für weitgehend zutreffend gehaltene Annahme nicht allgemein richtig war, ergab sich schon bei Erwähnung der Passivitätserscheinungen (S. 45). Im Laufe der Zeit hat sich die Zahl der Fälle gemehrt, in denen die zur Entladung von Ionen erforderlichen Polarisationen ganz wesentlich höher gefunden wurden, als sie nach dem Ruhepotential des in Frage kommenden Vorganges unter Berücksichtigung der möglichen Konzentrationspolarisation zu erwarten war.

Die Ursache liegt jedenfalls in einer verzögerten Nachlieferung der verbrauchten Ionen durch Zerfall undissoziierter Moleküle. Da dieser Zerfall ein chemischer Vorgang ist, bezeichnet man die hierdurch bedingte Erhöhung der Abscheidungsspannung auch als „chemische Polarisation“. Sie drückt sich in den Stromspannungskurven durch Ausrundung derselben nach unedleren Potentialen aus.

Bei der Abscheidung von Kupfer und Zink aus ihren komplexen Salzen geht beispielsweise die Nachbildung der zur Abscheidung kommenden Metallionen aus den komplexen Ionen mit besonders geringer Geschwindigkeit vonstatten, indem schon, wie Abb. 20 zeigt, eine verhältnismäßig kleine Stromdichte eine erhebliche Erhöhung des Kathodenpotentials bewirkt, d. h. es sind in diesen Fällen die Ka-

thoden viel stärker polarisierbar als einer normalen Konzentrationspolarisation entsprechen würde¹.

Es wird die chemische Polarisation einerseits mit größerem KCN-Gehalt größer, andererseits fällt sie mit steigender Temperatur.

Erhebliche chemische Polarisation beobachtet man auch bei der Abscheidung der Eisenmetalle.

Die Abscheidungspotentiale des Eisens entfernen sich schon bei geringen Strom-

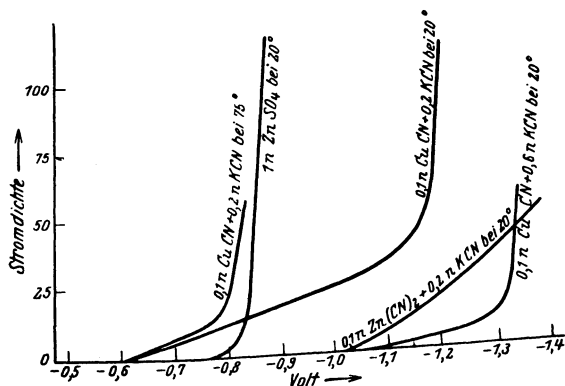


Abb. 20. Verlauf der kathodischen Stromdichtepotentialkurven bei Elektrolyse komplexer Kupfer- und Zinksalzlösungen.

dichten weit von dem Wert des Normalpotentials des Eisens (gegen Fe^{++}), das gegen die Wasserstoffnormalelektrode $\phi_{\text{Fe}}^{\text{e}}$ = -0,46 Volt bei Zimmertemperatur beträgt. Unter den gleichen Bedingungen erreicht die Polarisation bei anderen als den Eisenmetallen gegen Lösungen nichtkomplexer Salze kaum einige Millivolt.

Bei Nickel² und Kobalt³ liegen die Verhältnisse ebenso wie bei Eisen, nur sind die Zahlenwerte der Polarisation andere, bei Nickel größer, bei Kobalt kleiner.

Diese starken kathodischen Polarisationen bei der Abscheidung von Eisen und Nickel aus den Sulfatlösungen, die sich beispielsweise von der des Kupfers bei seiner Abscheidung aus Sulfatlösungen wesentlich unterscheiden, kann man in ähnlicher Weise erklären, wie jene bei der Kupfer- und Zinkabscheidung aus komplexen Zyanidlösungen, und zwar unter der folgenden Annahme: Es ist bekannt, daß die Ionen der Metalle hydratisiert sind. Möglicherweise ist die Zerfallsgeschwindigkeit der Hydrate von Kupfer- oder Zinkionen, und anderer bei der Elektrolyse sich ähnlich verhaltender Ionen, eine weitaus größere, als es der Fall ist, bei den Hydraten der Eisen-, Kobalt- und Nickelionen, weshalb bei Abscheidung der letzteren eben starke chemische Polarisation auftritt.

Da die Geschwindigkeit der meisten chemischen Reaktionen durch Temperaturerhöhung erhöht wird, muß man schließen, daß, wenn eine verminderte Reaktionsgeschwindigkeit die Ursache der chemischen Polarisation, das starke Ausbiegen der Stromdichtepotentialkurven nach der negativen Seite ist, Temperaturerhöhung — ähnlich wie auch bei der Konzentrationspolarisation — infolge Beschleunigung der in Frage kommenden Reaktionen die chemische Polarisation vermindern, also die Stromdichtepotentialkurven aufrichten müßte. Man sieht in der Tat aus der Abb. 20, wenn man die auf Kupferabscheidung aus einer 0,1-normalen CuCN -Lösung, die 0,2-normal bezüglich KCN war, be-

¹ Spitzer, F.: Z. Elektrochem. **11**, 345 (1905).

² Schweitzer, A.: Z. Elektrochem. **15**, 602 (1909).

³ Schildbach, R.: Z. Elektrochem. **16**, 967 (1910).

züglichen Kurven bei 20° und 75° vergleicht, den Temperatureinfluß im geschilderten Sinne.

Die Abscheidungsverhältnisse des Wasserstoffs an der Kathode.

Da die elektrolytische Wasserstoffabscheidung auch für die Elektrometallurgie große Bedeutung besitzt, weil sie häufig als störende Nebenerscheinung auftritt, muß dieses Kapitel der Elektrochemie hier eingehender behandelt werden.

Nicht nur aus Säuren und Basen, sondern auch aus vielen anderen wässrigen Lösungen wird neben anderen Ionen oft Wasserstoff abgeschieden. Die Ursache liegt darin, daß jede wässrige Lösung gemäß der zwar geringen, aber meßbaren Dissoziation des Wassers auch immer Wasserstoffionen enthält, die besonders dann entladen werden, wenn das Abscheidungspotential der übrigen Kationen negativer ist als das des Wasserstoffes.

Der Wasserstoff nimmt unter den übrigen kathodisch abzuscheidenden Stoffen insofern eine Ausnahmestellung ein, als er besonders befähigt ist, die Platinelektrodenoberfläche rasch durch Diffusion in das Innere der Elektrode bzw. in die Lösung zu verlassen. Somit können immer neue Strommengen die Elektrode passieren, welche den Verlust an Wasserstoff durch erneute Abscheidung wieder ersetzen. Der Reststrom (S. 62) wird somit bei der Wasserstoffabscheidung besonders merklich sein.

Eine weitere Sonderheit des Wasserstoffs ist die weitgehende Abhängigkeit seines Abscheidungspotentials vom Elektrodenmaterial.

Während das Abscheidungspotential des Wasserstoffs an platinierterm Platin oder Palladium nur um wenige Millivolt unedler ist als das Ruhepotential einer gleichen wasserstoffbeladenen Elektrode, ist die Abscheidungsspannung schon auf glattem Platin, noch mehr aber an Kathoden aus anderen Metallen in größerem oder geringerem Maße nach der negativen Seite verschoben.

Aus den zahlreichen Untersuchungen ging deutlich hervor, daß die Reversibilität des Wasserstoffpotentials nur an platinieren oder mit Palladiumschwarz überzogenen Elektroden streng vorhanden ist. An allen anderen Metallen bedarf es zur sichtbaren kathodischen Wasserstoffentwicklung stets einer Spannung, welche mehr oder weniger über dem reversiblen Wasserstoffpotential, also nach der unedleren Seite zu liegt.

Man nennt diese Verschiebung der Abscheidungsspannung des Wasserstoffs nach der unedlen Seite die Überspannung der Wasserstoffabscheidung.

Eine Übersicht der an verschiedenen Kathodenmaterialien in etwa 1-normaler Schwefelsäure von verschiedenen Autoren gemessenen Überspannungen, bezogen auf das reversible Wasserstoffpotential an platinierterm Platin gleich Null, gibt folgende Tabelle.

Kathodenmaterial	Wasserstoffüberspannung in Volt nach:					
	Caspari	Müller	Coehnu. Danneberg	Harkins	Thiel u. Mitarbeit.	Glasstone
Platin, platinirt	-0,005	-0,01	0,0	-0,002	-0,00002	—
Platin, blank . . .	-0,09	-0,07	—	-0,07	-0,080	—
Palladium	-0,46	-0,24	+ 0,26	-0,02	-0,00000	—
Gold	-0,02	-0,06	-0,05	—	-0,0165	—
Silber	-0,15	-0,05	-0,07	-0,13	-0,097	—
Kupfer	-0,23	-0,03	-0,125	-0,25	-0,19	—
Nickel	-0,21	-0,03	-0,138	-0,15	-0,1375	—
Retortenkohle . .	—	—	—	—	-0,143	—
Graphit	—	—	—	—	-0,335	—
Eisen	—	—	-0,03	—	-0,175	—
Kadmium	-0,48	—	—	—	—	—
Zinn	-0,53	-0,43	—	—	—	—
Blei	-0,64	-0,35	-0,36	-0,62	-0,402	-0,62
Zink	-0,70	—	—	—	—	—
Quecksilber . . .	-0,78	-0,42	-0,44	-0,74	-0,570	-0,74
Aluminium	—	—	-0,27	—	—	—

In Abb. 21 sind die Verhältnisse der kathodischen Wasserstoffentwicklung bei 12° und aus 2-normal H_2SO_4 an Kathoden aus verschiedenen massiven und polierten Metallen bzw. an rauhem Blei nach den Versuchen von Tafel¹ bei verschiedenen Stromdichten auch graphisch dargestellt.

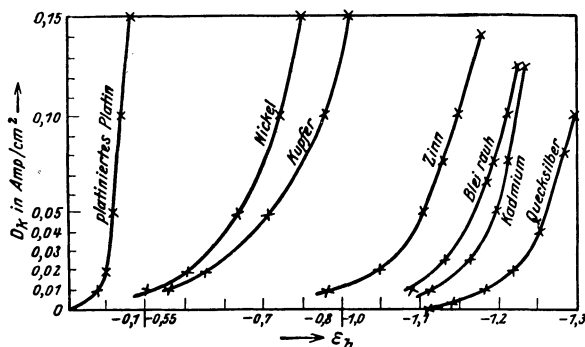


Abb. 21. Stromdichtepotentialkurven der Wasserstoffentwicklung an verschiedenen Metallkathoden.

steigen die Stromdichtepotentialkurven an anderen Metallen weit weniger steil nach unedlen Potentialen an und deuten auf das Vorliegen sehr beträchtlicher chemischer Polarisation.

Während am platinirten Platin sich der durch die Konzentrationspolarisation allein bedingte steile Anstieg zeigt, steigen die Stromdichtepotentialkurven an anderen Metallen weit weniger

steil nach unedlen Potentialen an und deuten auf das Vorliegen sehr beträchtlicher chemischer Polarisation.

Wie man sieht, stimmen zwar die Angaben der einzelnen Autoren nicht überein, was seine Ursache in der verschiedenen Vorbehandlung der Kathodenmaterialien zum Teil in der verschiedenen Meßmethode hatte. Doch besteht immerhin im großen und ganzen eine deutliche Parallelität des Verhaltens der einzelnen Metalle in bezug auf die Überspannung.

W. Nernst definierte jenes Potential der Kathode als Überspannung, bei welchem eben sichtbare Wasserstoffentwicklung eintritt, bezogen auf eine reversible, nicht von Strom durchflossene Wasserstoffelektrode

¹ Tafel: Z. physik. Chem. 1900, 641.

in demselben Elektrolyten und unter denselben äußeren Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur.

Nach dieser Definition der Überspannung ist in ihr stets auch die bei der Elektrolyse auftretende Konzentrationspolarisation (siehe S. 59) enthalten. Um sie auszuschneiden, müßte man das auf die reversible Wasserstoffelektrode bezogene kathodische Abscheidungspotential des Wasserstoffs, das nach S. 68 durch Verlängern der Stromdichtepotentialkurve bis zur x -Achse extrapoliert werden kann, als Überspannung annehmen.

Doch ist wegen der starken Reststromerscheinungen die Extrapolation des Abscheidungspotentials für die Stromdichte Null unsicher.

Um auch die Überspannungerscheinungen bei höheren Stromdichten in den Kreis der Betrachtung ziehen zu können, soll als Überspannung im weiteren Sinne der Spannungsunterschied einer arbeitenden, d. h. stromdurchflossenen und einer ruhenden reversiblen Wasserstoffelektrode bezeichnet werden, in welchem allerdings, wie oben, der kleine Betrag der Konzentrationspolarisation mit enthalten ist. Die bei eben beginnender Wasserstoffentwicklung gemessenen Überspannungen sollen dagegen im besonderen als „minimale Überspannungen“ bezeichnet werden. Die älteren Messungen beziehen sich meist auf die minimale Überspannung.

Nach den neuen Versuchen von E. Baars beruht die sogenannte „Mindestüberspannung“ überhaupt nur auf sekundären Einflüssen. Baars fand nämlich, daß auch noch weit unterhalb der nach der Bläschenmethode bestimmten Mindestüberspannung zweifellos bereits Wasserstoffentwicklung stattfindet.

Das scheinbare Aufhören der Wasserstoffentwicklung bei bestimmten Stromdichten, jener Punkt also, den man bisher als Mindestüberspannung bezeichnet hat, scheint vielmehr allein von sekundären Einflüssen, wie der Bildung von übersättigten Lösungen und Wegdiffundieren des Wasserstoffs, oder Reaktion desselben mit gelöstem Sauerstoff oder Lösung durch die Elektrode verursacht zu sein.

Nach diesen Ergebnissen liegt kein Grund vor, zu bezweifeln, daß bei Ausschaltung äußerer Störungen Wasserstoffentwicklung entsprechend dem Faradayschen Gesetz bis zu den kleinsten Stromdichten hinunter erfolgt, und daß die Überspannung dementsprechend stetig bis zum Spannungswert 0 für die Stromdichte 0 abfallen wird.

Eine Angabe der Überspannung ohne gleichzeitige Festlegung der Stromdichte ist also nicht möglich. Immerhin geben die Messungen nach der Bläschenmethode, wenn sie, wie z. B. von Thiel und seinen Mitarbeitern so ausgeführt sind, daß das Elektrodenpotential bei einer ganz bestimmten Geschwindigkeit der Blasenbildung (etwa 1 Bläschen je 10 Minuten) festgestellt wurde, wenigstens die annähernd richtige Reihenfolge der Metalle bezüglich der Überspannung bei kleinen Stromdichten an.

Die Überspannung steigt also im allgemeinen mit zunehmender Stromdichte. Andererseits ist eine Abnahme der Überspannung bei

höheren Stromdichten wegen der oft eintretenden Aufrauung und Vergrößerung der Oberfläche der Elektrode nicht ausgeschlossen.

Was die Verhältnisse bei höheren Stromdichten betrifft, so zeigte es sich, daß Metalle mit geringer Anfangsüberspannung bei höheren Stromdichten ihre Überspannung stärker erhöhen als jene, welche schon bei geringen Stromdichten hohe Werte der Überspannung zeigen, so daß sich die Überspannungen bei hohen Stromdichten einem Grenzwert zu nähern scheinen, der für alle Metalle gleich sein dürfte und zu ungefähr $-1,3$ Volt geschätzt wurde.

Wie schon S. 71 erwähnt wurde, ist die Größe der Überspannung vor allem durch die Natur des Kathodenmetalls bedingt.

Newbery¹ hat aus seinen Ergebnissen geschlossen, daß die Überspannung des Wasserstoffes eine periodische Eigenschaft der Elemente zu sein scheint.

Für die Überspannung an Legierungen scheint das Mischungsverhältnis der Legierungsbestandteile für die Überspannung ziemlich gleichgültig zu sein. Es ist wahrscheinlich, daß in den meisten Fällen jener Legierungsbestandteil die Überspannung bestimmt, der als reines Metall die kleinere Überspannung besitzt.

Dies ist praktisch von großer Bedeutung, da infolge dieses Verhaltens schon geringe Verunreinigungen, die in den Kathodenniederschlag gelangen, die Überspannung stark herabsetzen können, wie das z. B. beim Blei durch Spuren von Arsen, Nickel oder Platin der Fall ist. Es genügt nach Tafel schon die äußerst geringe Menge Platin, welche der Strom bei der Elektrolyse zwischen einer Platinanode und einer Bleikathode überführt, um die Überspannung des Bleies um $0,5$ Volt herabzusetzen.

Außer von dem Elektrodenmaterial hat sich die Überspannung des Wasserstoffes auch von der Oberflächenbeschaffenheit des Materiales abhängig gezeigt. Sie ist an ganz glatten Oberflächen am größten, an rauhen geringer, an schwammigen am kleinsten.

Auf der Aufrauung der Metalloberfläche beruht jedenfalls die wiederholt beobachtete Abnahme der Überspannung bei hohen Stromdichten. Die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit hängt meist mit der Fähigkeit einer Reihe von Metallen, Wasserstoff zu absorbieren, zusammen.

Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit scheint im wesentlichen auf der Verringerung der tatsächlichen Stromdichte bei fortschreitender Aufrauung der Oberfläche zu beruhen. Doch ist es möglich, daß daneben in geringerem Grade auch eine Änderung der spezifischen Eigenschaften der Oberfläche eine Rolle spielt.

Es ist im allgemeinen schon lange bekannt, daß Temperaturerhöhung die Werte der Überspannung merklich erniedrigt. Dies erscheint im Hinblick auf die Natur der Überspannung als eine Art chemischer Polarisation (S. 69) begreiflich, da die Ursache desselben, der träge Verlauf der Elektrodenreaktion, durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird.

Während der Einfluß des Elektrolyten und seiner Konzentration

¹ Newbery, E.: J. chem. Soc. Lond. **105**, 2419 (1914); **109**, 1051 (1916); **125**, 511 (1924).

nicht eindeutig festgelegt werden konnte, scheint die Gegenwart von hochmolekularen organischen Stoffen und Kolloiden im allgemeinen eine überspannungserhöhende Wirkung zu haben.

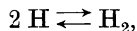
Theorien der Überspannung des Wasserstoffs.

Es wurde zunächst von W. Nernst versucht, die Überspannung des Wasserstoffes durch eine Verzögerung des physikalischen Vorganges des Entweichens des molekularen Wasserstoffes von der Elektrode in Zusammenhang mit seiner Löslichkeit in den Metallen zu erklären, doch ergaben sich dabei Schwierigkeiten.

Ebensowenig befriedigte auch die Annahme, daß für die Überspannung die Bildung von Metallwasserstoffverbindungen maßgebend sind.

Nach Tafel¹ erfolgt im Kathodenmetall vielmehr eine Anhäufung von „atomarem“ Wasserstoff, indem durch Verzögerung der Wasserstoffmolekülbildung aus den Atomen eine solche Anreicherung von atomarem, also „aktivem“ Wasserstoff bewirkt wird.

Nach dieser Ansicht bedingt also die Verschiebung des Mengenverhältnisses der Komponenten in der Gleichung



welche mit steigender Stromdichte immer mehr nach links erfolgt, den Spannungsunterschied zwischen ruhender und arbeitender Elektrode, d. i. eben die Überspannung.

Tafel nimmt an, daß diese Reaktion im Sinne der Wasserstoffmolekülbildung in der Gasphase nur sehr langsam verläuft und vermutete, daß die verschiedenen Metalle diesen Vorgang verschiedenartig beschleunigen.

Diese Ansicht ist auch deshalb wahrscheinlich, weil diejenigen Metalle, an denen nur geringe Überspannungen auftreten, wie z. B. an Palladium oder Platin, die den Vorgang der Wasserstoffmolekülbildung also am stärksten beschleunigen, auch bei Reaktionen des gasförmigen Wasserstoffes am stärksten katalytisch wirken, während Metalle mit hohen Überspannungen, wie Quecksilber oder Zink, solche Vorgänge gar nicht oder kaum beschleunigen². Auch ergibt sich aus den Messungen von A. Thiel und W. Hammerschmidt³ an einer großen Anzahl von Metallen einschließlich der Platinmetalle eine weitgehende Parallelität zwischen Überspannung und Fähigkeit zur Wasserstoffkatalyse, indem die Metalle der ersten, achten und sechsten Gruppe des periodischen Systems die niedersten Überspannungen und gleichzeitig die größte Fähigkeit zur Wasserstoffübertragung aufweisen.

K. F. Bonhoeffer⁴ hat kürzlich für diese Ansichten einen besonders augenfälligen Beweis erbracht, indem er zeigte, daß durch elektrische Entladungen in verdünntem, gaserfülltem Raume aktiv gemachter Wasserstoff, der bei Abwesenheit von Katalysatoren eine verhältnismäßig große Beständigkeit aufweist, durch metallische Katalysatoren, je nach der Natur des Metalles, mehr oder minder

¹ Tafel: Z. phys. Chem. **50**, 641 (1905).

² Lewis, G. N., u. R. F. Jackson: Z. physik. Chem. **56**, 207 (1906).

³ Thiel, A., u. W. Hammerschmidt: Z. anorg. u. allg. Chem. **132**, 15 (1923).

⁴ Bonhoeffer, K. F.: Z. physik. Chem. **113**, 199 (1924). — Erg. exakt. Naturwiss. **6**, 201 (1927). — Siehe auch Bennett, C. W., u. J. G. Thompson: J. phys. Chem. **20**, 296 (1916). — Z. Elektrochem. **22**, 233 (1916). — Siehe auch Ellingham, H. I. T., u. A. J. Allmand: Trans. Faraday Soc. **19**, 748 (1923).

rasch sich unter Wärmeabgabe in molekularen Wasserstoff verwandelt, und daß die Fähigkeit der Metalle zu dieser Katalyse in genau derselben Reihenfolge abnimmt, in der die Überspannung zunimmt.

Ebenso zeigte Bonhoeffer, daß die Oberflächenbeschaffenheit der Metalle sowohl auf die Katalysefähigkeit als auch auf die Überspannung einen parallel gehenden Einfluß ausübt, indem rauhe Oberflächen, welche, wie S. 74 gezeigt wurde, die Überspannung vermindern, auch die Katalysefähigkeit erhöhen, denn an aufgerauhten Oberflächen kann der Wasserstoff besser adsorbiert werden.

Nach dieser Ansicht ist die Überspannung also bedingt durch die ungenügende Vereinigungsgeschwindigkeit des atomaren Wasserstoffs zu molekularem Wasserstoff: je kleiner die Überspannung eines Metalles ist, desto größer ist seine Fähigkeit, die Einstellung des Gleichgewichtes im Sinne der Gleichung $2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$ zu beschleunigen.

Es wurden noch verschiedene andere Erklärungsversuche vorgeschlagen, und es ist nicht ausgeschlossen, daß auch andere Faktoren gleichzeitig die Überspannung beeinflussen. Da es aber praktisch wenig Bedeutung hat die verschiedenen Theorien gegeneinander abzuwägen, soll hiervon an dieser Stelle Abstand genommen werden.

Die Verhältnisse an der Kathode bei Anwesenheit mehrerer abscheidbarer Kationen.

Ob eine gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle aus den gemischten Lösungen ihrer Ionen erfolgt, wird von der gegenseitigen Lage der kathodischen Stromdichtepotentialkurven der beiden reinen Metalle unter den gleichen Konzentrationsbedingungen ihrer Lösungen abhängen.

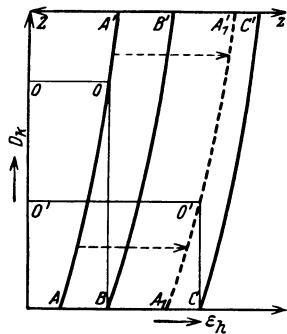


Abb. 22. Schema des Verlaufs der Stromdichtepotentialkurven bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Kationen und deren gemeinsamer Abscheidung.

Für drei Metalle A , B und C verschiedener Gleichgewichtspotentiale seien schematisch in Abb. 22 unterhalb der über Zz' liegenden Grenzstromdichte die Stromdichtepotentialkurven AA' , BB' und CC' . Dem Nullwert der Ordinaten (Stromdichten) entsprechen also die Gleichgewichtspotentiale der drei Metalle, wobei A das edelste, C das unedelste Metall wäre.

In Lösungen, die gleichzeitig die Ionen der drei Metalle enthalten, und zwar in Konzentrationen, wie sie den Potentialkurven der Abb. 22 entsprechen, wird eine gleichzeitige Abscheidung zweier oder mehrerer Metalle nur dann denkbar sein, wenn die Stromdichtepotentialkurven genügend nahe aneinander liegen. Denn bis zu Stromdichten vom Werte 0 wird lediglich das Metall A abgeschieden werden, da bei Stromdichten bis zu diesem Werte das Kathodenpotential von B noch nicht erreicht wird. Steigert man die Stromdichte über den Wert 0, so werden Kathodenpotentiale erreicht, die sowohl über denen der Eigenpotentiale von A als auch von B liegen, während im angenommenen Falle das Eigenpotential des Metalles C selbst bei Steigerung auf die maximalste, in Betracht gezogene Stromdichte Zz' nicht erreicht wird. Während

also im Intervall der Stromdichte OZ eine gleichzeitige Abscheidung der Metalle A und B denkbar ist, ist in demselben eine gleichzeitige Abscheidung des Metalles C nicht denkbar. Unter diesen Voraussetzungen kommt man also zu dem Schluß, daß die gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle aus der Lösung ihrer einfachen Salze nur dann durchführbar ist, wenn die Eigenpotentiale der beiden Metalle einander soweit nahe liegen, daß bei endlichen Stromdichten das zur Abscheidung des unedleren Metalles nötige Potential erreicht wird.

Nun ändert jede Stromdichtepotentialkurve ein und desselben Metalles je nach der Konzentration der Ionen des Metalles, auf die sie sich bezieht, ihre Lage, und zwar mit steigender Ionenkonzentration nach der Seite der edleren Potentiale, mit sinkender Konzentration nach der Seite der unedleren Potentiale. Man kann also durch geeignete Wahl der Ionenkonzentration der abzuschheidenden Metalle die Stromdichtepotentialkurven einander nähern, um die Mitabscheidung der unedleren Metalle zu ermöglichen bzw. voneinander entfernen, um die Mitabscheidung der unedleren Metalle zu verhindern.

Durch Verminderung der Konzentration der Ionen des Metalles A würde in Abb. 22 die Stromdichtepotentialkurve des Metalles A , im Sinne des gestrichelten Pfeilzeichens, nach rechts verschoben, d. h. nach der Seite der unedlen Metalle, und würde sich beispielsweise, wenn gleichzeitig die Ionenkonzentration des Metalles C praktisch ungeändert bleibt, soweit nähern, bis sie etwa der gestrichelten Kurve A_1A_1' entspricht. In diesem Falle werden schon bei Stromdichten über $O'O'$ beide Metalle, A und C , gleichzeitig zur Abscheidung kommen.

Die gegenseitigen Mengenverhältnisse der abgeschiedenen Metalle werden ihrerseits zunächst abhängen von der Größe der Annäherung der beiden Kurven aneinander.

Die Herabminderung der Konzentration der Ionen eines Metalles in einer Lösung kann natürlich praktischerweise nicht etwa durch Verdünnung der Lösung als solcher erfolgen; denn hierdurch würde einmal der Widerstand der Lösung sehr stark ansteigen, zum zweiten aber auch das Reservoir für eine Nachlieferung der abgeschiedenen Ionen ein zu geringes werden.

Vielmehr ist der einzige gangbare Weg der, daß durch Zugabe von Salzen, die komplexe Metallionen bilden, die Konzentration der betreffenden Metallionenart herabgesetzt wird (S. 26).

Wenn man weiter in Betracht zieht, daß der Verlauf der Stromdichtepotentialkurven nicht nur, wie in obiger Abb. 22 zunächst angenommen, durch Konzentrationspolarisation bedingt ist, sondern im besonderen bei Abscheidung der Metalle aus komplexen Salzlösungen, durch chemische Polarisation eine mehr oder minder starke Dehnung nach der Seite der unedlen Potentiale erfahren kann, so bieten sich neue Gesichtspunkte für die Näherung bzw. Entfernung der Stromdichtepotentialkurven zweier Metalle.

So würde beispielsweise, wenn das edlere Metall A mit der Stromdichtepotentialkurve AA' einer starken kathodischen, chemischen Polarisation, wie Abb. 23 es zeigt, unterliegt, selbst bei erheblichem Unter-

schied der Gleichgewichtspotentiale der reinen Metalle AC bereits bei niedrigen Stromdichten oberhalb $00'$ eine Näherung an die Stromdichte-

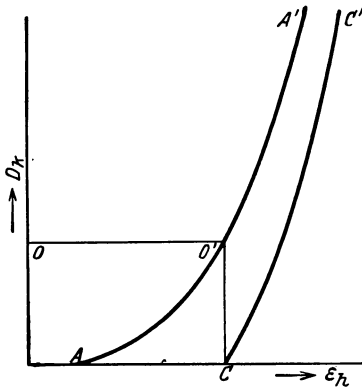


Abb. 23. Stromdichtepotentialkurven der gleichzeitigen Abscheidung zweier Metalle, begünstigt durch chemische Polarisation des einen.

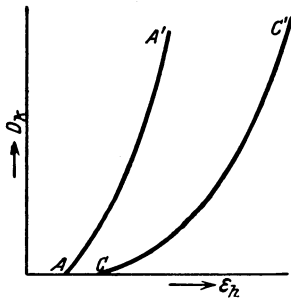


Abb. 24. Verlauf der Stromdichtepotentialkurven bei veränderter Mitabscheidung des zweiten Metalles durch chemische Polarisation.

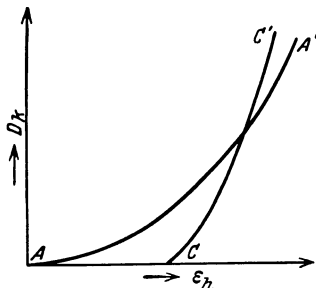


Abb. 25. Stromdichtepotentialkurve bei durch chemische Polarisation begünstigter gleichzeitiger Abscheidung zweier Metalle.

mit der Stromdichtepotentialkurve CC' des bei niedrigeren Stromdichten unedleren Metalles C kommt.

potentialkurve CC' des unedleren Metalles C und damit Mitabscheidung desselben erfolgen. Dies wäre bei endlichen Stromdichten unmöglich, wenn die Abscheidung des edlen Metalles ohne chemische Polarisation erfolgen, dessen kathodische Stromdichtepotentialkurve also etwa wie die Kurve AA' in Abb. 24 verlaufen würde.

Andererseits würde die Mitabscheidung des unedlen Metalles selbst bei geringem Potentialunterschied gegenüber dem edlen Metall bei erheblicher Steigerung der Stromdichte stark herabgesetzt, wenn umgekehrt der Verlauf der kathodischen Stromdichtepotentialkurve des unedlen Metalles

CC' von einer starken, die des edleren Metalles AA' von keiner oder nur einer geringen chemischen Polarisation begleitet ist, wie es beistehende Abb. 24 zeigt. Mit steigender Stromdichte wird hier immer weniger vom unedleren Metall mit abgeschieden.

Um also die Möglichkeit einer gemeinsamen Abscheidung zweier oder mehrerer Metalle an der Kathode zu übersehen, erscheint die Kenntnis der Abscheidungspotentiale für beide Metalle bei der jeweils angewandten Stromdichte notwendig, denn die gegenseitige Lage der Abscheidungspotentiale erfährt im allgemeinen für verschiedene Metalle mit Stromdichteänderungen ganz verschiedenartige Verschiebungen, und es kann beispielsweise der bisher nicht näher besprochene Fall eintreten, daß das bei niederen Stromdichten zu seiner Abscheidung edlere Potentiale erfordernde Metall bei höheren Stromdichten unedlere Potentiale zu seiner Abscheidung fordert, wie es etwa der in Abb. 25 schematisch skizzierte Fall zeigt, indem es zu einer Überschneidung der Stromdichtepotentialkurve AA' des bei niedrigerer Stromdichte edleren Metalles A

Was nun die relativen Mengen der beiden abgeschiedenen Metalle anlangt, so stehen dieselben im Verhältnis der auf die jeweiligen Elektrodenpotentiale entfallenden Anteile der Stromdichte, und diese hängen wieder ab von der relativen Lage der beiden Stromdichtepotentialkurven.

Würde man eine Lösung zweier Metalle, deren Stromdichtepotentialkurven Abb. 26 gegeben sind, mit einer Stromdichte yy' elektrolysieren, so wäre das sich einstellende Kathodenpotential durch die Abszisse x gegeben. Die Abschnitte d_1 und d_2 auf der in diesem Punkte x errichteten Ordinate würden die Stromdichtewerte darstellen, welche der gleichzeitigen Abscheidung von Metall 1 und Metall 2 entsprechen, und die Stromausbeuten an Metall 1 bzw. Metall 2 sind dann gegeben durch

$$\frac{d_1}{d_1 + d_2} \text{ bzw. } \frac{d_2}{d_1 + d_2} .$$

Es erübrigt sich nun noch die Erörterung des Falles, daß bei Anwesenheit zweier oder mehrerer abscheidbarer Ionen bis zur Erreichung der Grenzstromdichte des edelsten Metalles A die Abscheidungspotentiale der unedleren Metalle nicht erreicht werden, also unterhalb der Grenzstromdichte des Metalles A praktisch nur dieses abgeschieden wird, und die Stromdichte auf die Grenzstromdichte des ersten edelsten Metalles A gesteigert wird. Es steigt dann das Elektrodenpotential, wie S. 65 gezeigt wurde, bei praktisch gleichbleibender Stromstärke an, (Abb. 14) wie es im besonderen in beistehender Abb. 27 der Teil $A'B$ zeigt.

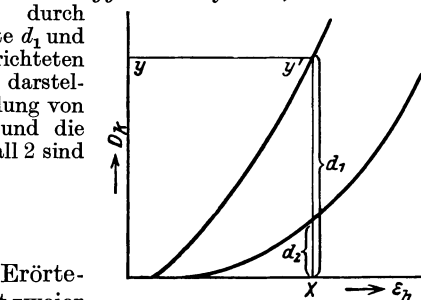


Abb. 26. Schema der Stromausbeute bei gleichzeitiger Abscheidung zweier Metalle.

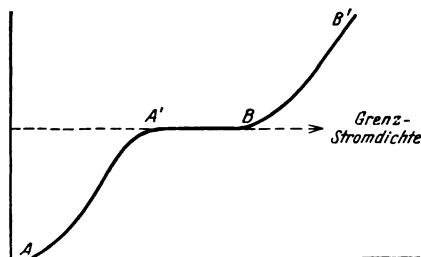


Abb. 27. Schema der gleichzeitigen Abscheidung nach Erreichung der Grenzstromdichte.

Wird jetzt die Stromstärke weiter gesteigert, so durchläuft das Potential die Potentialwerte des Intervalles $A'B$ bis zu einem Wert B , bei welchem der Überschuß der Stromstärke durch einen neuen Vorgang beschäftigt werden kann.

Als solcher kommt hier die Abscheidung der schwerer entladbaren Ionen des nächst unedleren Metalles B in Betracht. Vom Gleichgewichtspotential dieses Metalls (B in Abb. 27) erhebt sich dann eine neue Stromdichtepotentialkurve BB' , die der Abscheidung des nächst unedleren Metalles entspricht. Ein solcher stufenweiser Verlauf der gesamten Stromdichtepotentialkurve kann sich gegebenenfalls bei schließlich fortwährend gesteigerter Stromstärke für weitere, immer schwerer abscheidbare Kationen noch mehrmals wiederholen.

Die Mitabscheidung der schwerer entladbaren Ionen — also die der unedleren Metalle — bei höherer Stromdichte kann besonders leicht

dann eintreten, wenn von dem leichter abscheidbaren Ion des edleren Metalles eine nur geringe Konzentration im Elektrolyten vorliegt. Dagegen werden alle Umstände, die eine Steigerung der Grenzstromdichte gestatten, also z. B. bei gegebener Temperatur eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit, auch die Stromdichte steigern, bei der das edlere Metall noch zur Abscheidung gelangt.

Im folgenden seien als Beispiel die Verhältnisse bei der Elektrolyse einer 0,5% Silber, 5% Kupfer als Nitrate und 3% freie HNO_3 enthaltenden Lösung angeführt, das für die praktische Silberraffination (S. 366) von Bedeutung ist¹. Bei einer Stromdichte von $0,02 \text{ A/cm}^2$ wird sowohl an waagrechten wie an senkrechten Kathoden nur Silber, und zwar in Form von Nadeln, also mit beträchtlicher Oberflächenentwicklung, abgeschieden.

Bei $0,03 \text{ A/cm}^2$ fällt an senkrecht gestellten Kathoden Kupfer mit aus, weil die an Silber verarmte Lösung an der Kathode aufsteigt. Doch kann durch die leichteste Art der Rührung die Mitabscheidung des Kupfers vermieden werden. Ganz gleichartig wirkt die Verwendung horizontaler, am Boden des Elektrolyiergefäßes angeordneter Kathoden, da die durch das Aufsteigen der entsilberten Lösung veranlaßte Flüssigkeitsströmung in ihrer Rührwirkung genügt, um das Mitausfallen des Kupfers und den begleitenden Spannungsanstieg von etwa $0,3 \text{ Volt}$ zu verhindern.

Die Mitabscheidung des Wasserstoffes.

Ein praktisch sehr wichtiger Fall der gleichzeitigen Abscheidung zweier Ionenarten ist die Mitabscheidung des Wasserstoffes neben den Metallen.

Eine besondere Eigenart bei der Mitabscheidung des Wasserstoffes ist dessen vom Elektrodenmaterial abhängige Überspannung (S. 71), welche für die Möglichkeit der praktischen Abscheidung einer Reihe von Metallen von großer Bedeutung ist.

Würde der Wasserstoff keinerlei Verzögerung bei der Abscheidung erleiden, so wäre praktisch nur die Abscheidung jener Metalle möglich, deren Normalpotential positiver ist als das des Wasserstoffes.

Da nun aber, wie S. 72 gezeigt wurde, die Wasserstoffabscheidung an verschiedenen Metallen, vor allem an den unedleren, eine mehr oder minder große Überspannung erleidet, so daß sie erst bei viel negativeren Kathodenpotentialen eintritt, wird infolgedessen die Abscheidung auch bedeutend unedlerer Metalle, wenn nur der Wasserstoff an ihnen eine genügend hohe Überspannung aufweist, mit befriedigender Ausbeute ermöglicht.

Allerdings erfolgt dann neben der Metallabscheidung auch Wasserstoffentwicklung, und zwar in immer stärkerem Maße, je weiter die Stromdichtepotentialkurve nach der Seite der unedlen Metalle liegt. Die Stromausbeute der Metallabscheidung entfernt sich dann mehr oder weniger von der theoretischen.

Natürlich ist es nicht gleichgültig, ob man in saurer oder neutraler Lösung arbeitet. Während in ersterer das Wasserstoffpotential un-

¹ Chilesotti, A., Foerster: Elektrochemie wässriger Lösungen. S. 290. Leipzig 1922.

gefähr 0 Volt beträgt, liegt es in neutraler Lösung bei etwa $-0,4$ Volt, so daß also die Abscheidung unedler Metalle in neutralen Lösungen aus diesem Grunde ebenfalls erleichtert wird.

Im günstigsten Falle wird die Stromdichtepotentialkurve für alle Werte der Wasserstoffionenkonzentration ganz außerhalb des Bereiches der Kurven für die Metallabscheidung liegen.

Es kann dieser Fall auch bei relativ unedlen Metallen eintreten, an denen die eben zur Wasserstoffentwicklung erforderliche Überspannung erheblich über dem Gleichgewichtspotential der Metalle in verdünnter Lösung liegt.

Aus jenen Salzen der Metalle, die in der Spannungsreihe (S. 50) edler sind als Wasserstoff, wird an platinierem Platin selbst aus sauren Lösungen ohne gleichzeitige Wasserstoffentwicklung nur das Metall abgeschieden werden.

Es sind also nicht nur Silber, Quecksilber, Kupfer auch aus ihren sauren Lösungen mit theoretischer Stromausbeute fällbar, sondern bei Benutzung kleiner Stromdichten und bei Elektrolytbewegung auch die in nur kleinen Konzentrationen, z. B. in stark schwefelsaurer Lösung zu erhaltenden Metalle, wie Wismut oder Antimon. Infolge der hohen Überspannung des Wasserstoffes an Blei wird, z. B. im Bleiakкумуляtor mit der bei seiner Ladung am Bleischwamm herrschenden kleinen Stromdichte, das Blei mit quantitativer Stromausbeute gefällt, solange an der Kathode gesättigte Bleisulfatlösung erhalten bleibt.

Natürlich gelten diese Überlegungen nur solange, als die Grenzstromdichte nicht erreicht wird und die Wasserstoffionentladung nicht früher schon in anderer Weise erfolgt als unter Entwicklung gasförmigen Wasserstoffes. Einerseits kommt es nach Erreichung der Grenzstromdichte zur Mitabscheidung von Wasserstoff, andererseits kann die Wasserstoffentladung, wenn es zur merklichen Auflösung von Wasserstoff im Kathodenmaterial oder bei Gegenwart von Luft oder eines anderen Depolarisators zur Bildung von H_2O_2 bzw. anderer Reduktionsprodukte kommt, auch schon bei edleren Potentialen erfolgen, als der Wasserstoffentwicklung unter gewöhnlichen Bedingungen entspricht, so daß diese also grundsätzlich begünstigt wird¹.

Im allgemeinen ist diese depolarisierende Wirkung für die Wasserstoffionentladung und damit die ihr entsprechenden Stromdichten klein, da die Metalle in der Regel nur sehr kleine Wasserstoffmengen zu lösen vermögen und auch die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser nur klein ist. Erhebliche GröÙe erlangen sie nur in jenen Fällen, wo ein ausgesprochener Depolarisator der Reduktion unterliegt.

Gleichwohl kann aber durch die ersterwähnten Einflüsse, z. B. bei der Kupferabscheidung² aus Sulfatlösungen, die bei einer Stromdichte von $0,01-0,02$ A/cm² abgeschiedenen Kupfermenge um $0,1-0,2\%$ zu niedrig ausfallen, oder es kann die in einer Wasserstoffatmosphäre mit theoretischer Stromausbeute verlaufende Silberabscheidung aus zyankalischer Lösung bei Luftzutritt erhebliche Fehlbeträge aufweisen³.

¹ Siehe hierzu Redman, L. V.: J. physik. Chem. **29**, 1548 (1925).

² Richards, Th. W., Ed. Collins u. G. W. Heimrod: Z. physik. Chem. **32**, 328 (1900).

³ Farup, P.: Z. Elektrochem. **8**, 569 (1902) bzw. Brunner, A.: Dissertation. Zürich 1907. — Z. Elektrochem. **13**, 562 (1907).

Der andere Fall der alleinigen Wasserstoffentwicklung tritt bei solchen Metallen auf, welche selbst schon Wasser zersetzen, deren Gleichgewichtspotentiale also bedeutend negativer sind, als das der reversiblen Wasserstoffabscheidung.

Hierher gehören die Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle, sowie die Metalle der entsprechenden Untergruppen des Titans und wahrscheinlich auch das Vanadin, ferner Molybdän, Wolfram und Uran.

Die Metallabscheidung bleibt in diesen Fällen auch dann aus, wenn man von sauren Lösungen in das Gebiet der neutralen Lösungen übergeht, die Stromdichtepotentialkurve der Wasserstoffabscheidung, also in das Gebiet der unedleren Potentiale schiebt. In diesen Fällen tritt infolge der Schwerlöslichkeit der Hydroxyde der meisten der oben genannten Metalle infolge der Anreicherung von Hydroxylionen in unmittelbarer Nähe der Kathode eine Fällung von Hydroxyd ein, wie es vor allem z. B. bei der Elektrolyse der Salze von Aluminium, Magnesium, Cer, Thorium und anderen der Fall ist.

In bestimmten Fällen läßt sich das vermeiden, wenn man durch starke Rührung die Metallionenkonzentration hoch und die OH-Ionenkonzentration klein hält. Ist das Metall noch nicht zu unedel, so kann es dann zur Metallabscheidung kommen.

Im dritten und wichtigsten Falle wird durch die hohe Überspannung des Wasserstoffes die Abscheidung selbst verhältnismäßig unedler Metalle ermöglicht, allerdings unter gleichzeitiger Mitabscheidung von Wasserstoff.

Als Beispiel dieses Falles kommt vor allem die Abscheidung unedler Metalle, wie Zink oder Kadmium, aus saurer Lösung unter Verwendung einer Kathode aus einem unedleren Metall in Betracht. Hierbei wird durch die Überspannung der Wasserstoffentwicklung das Kathodenpotential des unedleren Metalles in der sauren Lösung so weit in die Höhe getrieben, daß das zur Abscheidung dieses Metalles erforderliche Potential erreicht wird.

Je größer die Überspannung des Wasserstoffes an dem angewandten Elektrodenmaterial ist, um so eher kann auf ihm auch aus stärker saurer Lösung ein unedleres Metall niedergeschlagen werden.

So ergab sich z. B., daß aus einer Lösung, die sowohl in bezug auf H_2SO_4 als auch $ZnSO_4$ zweifach normal war, mit einer Stromdichte von $0,01 A/cm^2$ auf glattem Kupfer Zink abgeschieden wird, was auf schwammigem Kupfer mit seiner geringeren Überspannung oder auf glattem Platin nicht gelingt¹. Doch gelingt die Zinkabscheidung auch an Platinkathoden bei kleinerer Azidität. Die Wasserstoffabscheidungskurve wird hierdurch so weit nach der negativen Seite verschoben, daß es zunächst zur Zinkabscheidung in ganz kleinen Beträgen kommt, wodurch in wechselseitiger Weise die Überspannung, damit das Kathodenpotential und die abgeschiedene Zinkmenge, steigen.

Erleichtert wird die Abscheidung natürlich dann, wenn man von vornherein Elektroden aus dem abzuscheidenden unedleren Metall verwendet, das in der Regel eine erhebliche Überspannung aufweist.

So erfolgt an Zinkstabelektroden dank der hohen Wasserstoffüberspannung an diesen aus einer 2-normalen $ZnSO_4$ -Lösung, die in bezug auf H_2SO_4 gleichfalls

¹ Beyer, A.: Dissertation. Dresden 1906.

2-normal ist, mit einer Stromdichte von $0,01 \text{ A/cm}^2$ die Zinkabscheidung mit 90% Stromausbeute, während unter sonst gleichen Bedingungen an Platinelektroden diese ausbleibt.

Die Abscheidungskurven von Zink und Kadmium, sowie in auffallendem Maße von Blei und Thallium liegen in saurer Lösung auch bei hohen Stromdichten bei relativ edleren Potentialen, erleiden also keine chemische Polarisation.

Die Stromdichtepotentialkurve der Wasserstoffabscheidung erleidet hingegen an diesen Metallen solche Überspannungen, daß die auf die Wasserstoffentwicklung entfallenden Stromdichten bei den Gleichgewichtspotentialen der Metalle auch in sauren Lösungen von Null nur wenig verschieden sind. Im Verlaufe der Elektrolyse wird natürlich der auf die Wasserstoffentwicklung entfallende Anteil aus zwei Gründen größer. Einmal werden die Abscheidungspotentiale der Metalle mit abnehmender Metallionenkonzentration immer unedler, also denen der Wasserstoffabscheidung näher gerückt. Zum zweiten erfolgt mit abnehmender Metallionenkonzentration die Abscheidung des Metalles immer feinkörniger, und die Oberfläche wird dabei immer rauher. Damit wird die Überspannung geringer (S. 74), die Wasserstoffabscheidungspotentiale werden immer positiver, so daß die Wasserstoffentwicklung immer höhere Stromdichten an sich zieht. Im Grenzfall werden die ihr entsprechenden Beträge ein Maximum erreichen können, wenn infolge der Erreichung der Grenzstromdichte die Metallabscheidung praktisch von der Wasserstoffabscheidung abgelöst wird.

Es ist zu beachten, daß bei den in Rede stehenden Metallen auch eine merkliche chemische Wiederauflösung in sauren Lösungen hinzutritt.

Mit sinkender Metallionenkonzentration sinkt die Metallausbeute naturgemäß rasch auf kleine Beträge und schließlich auf Null herab. Ganz allgemein kann man sagen, daß die Abscheidung von Zink grundsätzlich nur dann vonstatten gehen kann, wenn die Abscheidungsbedingungen erlauben, daß sie schneller geschieht als die Wiederauflösung.

Wird bei abnehmender Metallionenkonzentration für Zink die Stromausbeute Null erreicht, so entspricht dieser Zustand einem stationären, in welchem der Strom die in der Zeiteinheit an der Kathode chemisch in Lösung gehende Menge von Zinkionen in der folgenden Zeiteinheit wieder abscheidet und zugleich so viel Wasserstoffionen, daß die Summe beider der Stromstärke entspricht.

Da nun praktisch die Stromdichte nicht über die ganze Kathode dauernd eine gleichmäßige bleibt, sondern vielmehr infolge der kristallinen Metallausscheidung an einzelnen Punkten der Kathode absinkt, kann dieser stationäre Zustand nicht erhalten bleiben, und es wird sich an Stellen geringer Stromdichte mehr Zink lösen und Wasserstoff entwickeln, als diesem Zustand entspricht.

Unterstützt von der hierdurch erfolgten Aufrauung geht die Auflösung zunächst an dieser Stelle so weit, bis die oberste Schicht des Grundmetalles bloßgelegt ist. Dieses ist aber nicht, wie zu Beginn reines Platin, sondern infolge oberflächlicher Legierung eine Zinkplatinlegierung, an der der Wasserstoff sich sehr leicht mit kleiner Spannung entwickelt. Dieser Teil der Kathode erhält nun eine höhere Stromdichte als die übrigen noch mit Zink bedeckten Teile. Diese restlichen Anteile von Zink gehen nun infolge der auf sie fallenden verminderten Stromdichte restlos in Lösung. Da sich zugleich das Potential der ganzen Kathode stark erniedrigt, unterbleibt nun trotz der Vermehrung der Zinkkonzentration im Elektrolyten jede Wiederabscheidung von Zink.

Unter sonst gleichen Bedingungen steigt bei abnehmender Wasserstoffionenkonzentration der Lösung die Metallausbeute, doch hört auch in völlig neutraler Lösung die Mitabscheidung von Wasserstoff noch nicht völlig auf. Besonders deutlich tritt sie in verdünnter Zinksulfatlösung ein, zumal wenn durch erhöhte Temperatur die Dissoziation des Wassers vergrößert und die Wasserstoffentwicklung nun edleren Potentialen entspricht. Bei 90° tritt bei einer Stromdichte von $0,005 \text{ A/cm}^2$ in neutraler $0,001$ -normaler ZnSO_4 -Lösung neben der Metallabscheidung eine kräftige Wasserstoffentwicklung und nebenher durch die Anreicherung von OH-Ionen eine beträchtliche Fällung von Zinkhydroxyd ein, die auch in neutraler, konzentrierter Zinksulfatlösung nicht ganz ausbleibt, so daß man zur elektrolitischen Gewinnung von rein metallischem, hydroxydfreiem Zink an der Kathode eine kleine Azidität aufrechterhalten muß.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn nicht nur die Wasserstoffabscheidung, sondern auch die Metallabscheidung eine erhebliche chemische Polarisation erfährt, die bei den Stromdichtepotentialkurven etwa den in Abb. 20 dargestellten Verlauf zeigen.

Das ist z. B. der Fall bei der Abscheidung von Kupfer aus zyankalischer Lösung, deren Stromdichtepotentialkurve (schematisch Kurve AA' in Abb. 25) bei gewöhnlicher Temperatur und kleinem Zyankaliumüberschuß von der Kurve der Wasserstoffentwicklung am Kupfer aus dem schwach alkalischen Elektrolyten schematisch CC' überschritten wird. Es nimmt daher die Metallausbeute mit steigender Stromdichte ab, ohne daß es zu einem Hinaufweichen des Kathodenpotentials durch ein Grenzstromgebiet kommen kann.

Die hier mit erheblicher Stromdichte vonstatten gehende Mitabscheidung des Wasserstoffes nimmt mit abnehmender Kupferionenkonzentration bzw. zunehmendem Zyankaliüberschuß immer größere Beträge an, da hierdurch die Kurve der Metallabscheidung immer gestreckter wird und sich immer mehr nach negativeren Potentialen verschiebt, bis schließlich die Kupferausscheidung aus zyankalischer Lösung ganz aufhört.

Da die Kurven der Metallabscheidung sich aber bei hoher Temperatur aufrichten, wird mit steigender Temperatur wieder die Kupferabscheidung begünstigt. Ganz der analoge Fall liegt bei der Abscheidung der Eisenmetalle Eisen, Nickel und Kobalt vor, für deren Abscheidung die Reaktionswiderstände bei gewöhnlicher Temperatur höher, und an denen die Wasserstoffüberspannung relativ kleiner ist.

Es ist daher bei gewöhnlicher Temperatur schon in schwach saurer Lösung die Stromausbeute an diesen Metallen keine bedeutende. Da mit Temperaturerhöhung die Stromdichtepotentialkurven sich aufrichten, also weniger negativen Potentialen entsprechen, wird naturgemäß die Stromausbeute an diesen Metallen durch Temperaturerhöhung stark gesteigert, wie die folgenden auf 1-normale Metallsulfatlösungen und eine Stromausbeute von $D_k = 0,009 \text{ A/cm}^2$ bezüglichen, in folgender Tabelle wiedergegebenen Angaben F. Foersters¹ dies erläutern.

Metall	Konzentration der freien H_2SO_4 in Äquivalent im Liter	Stromausbeute in Prozent bei				
		1°	20°	50°	75°	95°
Ni . . .	0,01	21	40 (16°)	80	84	87
Co . . .	0,03	76	73	94	—	—
Fe . . .	0,0075	—	55	60	80	86

Man sieht, daß Kobalt die geringste und Eisen die relativ stärkste Polarisation aufweist, denn die Stromausbeuten sind am kleinsten am Eisen, am größten bei Kobalt. Zwecks Verbesserung der Stromausbeute an diesen Metallen muß der Säuregrad ein geringer, aber während der Dauer der Elektrolyse ein konstanter sein. Am zweckmäßigsten erreicht man dies durch einen Zusatz von 0,5—2% Borsäure (S. 509).

In säurefreien Lösungen kommt es zur Abscheidung der Wasserstoffionen des Wassers, und zwar bei unedleren Kathodenpotentialen als $-0,4$ Volt, dem Gleichgewichtspotential des Wasserstoffes gegen reines Wasser, welche durch die hohe Polarisation bei der Abscheidung der Eisenmetalle sehr leicht erreicht werden

¹ Foerster, F.: Elektrochemie wässriger Lösungen. S. 366. Leipzig 1922.

können. Dadurch nimmt die Konzentration der OH' -Ionen in unmittelbarer Nähe der Elektrode solche Beträge an, daß das Löslichkeitsprodukt überschritten wird.

Dann werden sich statt der rein metallischen Niederschläge dunkle, oxydhaltige bzw. wesentlich aus Hydroxyd bestehende Niederschläge auf der Kathode bilden, und dies um so eher, je schwerer abscheidbar das betreffende Metall ist, d. h. je größer die seiner Abscheidung entgegenstehenden Reaktionswiderstände sind, je kleiner die Konzentration seiner Ionen, je größer die Stromdichte, und vor allem, je niedriger die Temperatur ist.

Ähnlich wie das Eisen fällt auch das Chrom in neutralen Lösungen in Form von Hydroxyden aus. In sauren Lösungen wird die Chromabscheidung durch Wasserstoffabscheidung abgelöst. Nur aus tunlichst konzentrierter und schwach saurer Chromsulfat-, -chlorid- oder Chromsäurelösung wird mit hoher Stromdichte Chrom metallisch abgeschieden (S. 482).

Das Chrom, das im wesentlichen nicht unedler als Eisen ist, zeigt daher sicher eine noch erheblichere Polarisation als das Eisen, ebenso wie das bei Mangan der Fall sein dürfte, dessen elektrolytische Abscheidung auch stets von H_2 -Entwicklung begleitet ist und nur aus höchst konzentrierter und Chlorammonium enthaltender Chlorürlösung mit hoher Stromdichte (0,1—0,2 A/cm²) gelingt (S. 505).

Noch höhere Reaktionswiderstände dürften für die Abscheidung von Uran, Vanadin, Molybdän und die verwandten Metalle vorliegen, die ihre Abscheidung schwerer machen als die von Wasserstoff, da es nicht gelungen ist, diese Metalle auch aus ihren hochkonzentrierten wässrigen Metallsalzlösungen abzuscheiden.

Die kathodische Bildung von Metall-Wasserstofflegierungen bzw. -verbindungen.

Der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff wird in manchen Fällen sowohl vom Kathodenmaterial als auch von den gleichzeitig mitabgeschiedenen Metallen in Form von festen Lösungen mehr oder weniger aufgenommen, wodurch die Wasserstoffabscheidung erleichtert oder „depolarisiert“ wird.

Die ältesten Beobachtungen über die Aufnahme von Wasserstoff durch ein Kathodenmaterial wurde am Palladium gemacht. Palladiumkathoden nehmen günstigenfalls bis zum tausendfachen Betrage ihres Volumens Wasserstoff auf und behalten dabei ihr metallisches Aussehen.

Der Wasserstoff wird hierbei noch in Form einer metallischen Legierung, in der vielleicht die Verbindung Pd_2H auftritt, aufgenommen. Die mechanischen Eigenschaften derselben sind sehr verschieden von denen des Palladiums. Die ihre Entstehung begleitenden Volumvermehrungen machen sich an dünnen Palladiumblechen dadurch bemerkbar, daß diese sich anfangs der Anode zu-, später aber von ihr wegbiegen.

Die Palladiumkathode wirkt infolge Legierungsbildung auf die Wasserstoffabscheidung depolarisierend, was sich unter anderem dadurch zu erkennen gibt, daß der Anstieg der Stromspannungskurve an einer Palladiumkathode beginnt, schon ehe deren Potential den zur reversiblen Wasserstoffentwicklung erforderlichen Betrag erreicht hat, wobei bei kleinen Stromstärken die Wasserstoffaufnahme ohne H_2 -Entwicklung in Blasen erfolgt.

Bei stärkerer Beladung sättigt sich das Palladium mit Wasserstoff. In diesem Zustande kann man es monatelang ohne Wasserstoffverlust unter luftfreiem Wasser, Äther oder Alkohol aufbewahren.

Mit weiter steigender Stromdichte stellt sich schließlich das Kathodenpotential auf einen annähernd konstanten, erheblich unedleren Wert ein, als der reversiblen Wasserstoffentwicklung entspricht. Es preßt also gewissermaßen unter Spannungsaufwand der Strom erheblich mehr Wasserstoffatome in das Palladium hinein, als seiner Sättigung mit Wasserstoff von Atmosphärendruck entspricht, d. h. bei weiter gesteigerter Beladung geht das Palladium in einen Zustand der Übersättigung über, dem ein von der Stromdichte abhängiger Grenzzustand entspricht.

Eine unter dem Einfluß des Stromes mit Wasserstoff übersättigte Palladium-elektrode entwickelt nach Stromunterbrechung Wasserstoff mit rasch abnehmender Geschwindigkeit, und zwar in um so stärkerem und länger andauerndem Maße, je höher die angewandte Stromdichte war. Bei diesem Vorgang gehen die Potentiale der Palladium-Wasserstofflegierungen auf edlere Werte herab.

Nächst dem Palladium nimmt das Tantal gasförmigen Wasserstoff am leichtesten auf. Als Kathode in verdünnter H_2SO_4 belädt es sich bis zu 0,3% seines Gewichtes mit Wasserstoff und verliert dabei seine sehr hohe ursprüngliche Festigkeit und Elastizität so weit, daß es von selbst in Stücke zerspringt¹.

Daß sich auch Platin kathodisch in nachweisbarer Menge mit Wasserstoff belädt, gibt sich daraus zu erkennen, daß Platinkathoden nach Stromunterbrechung noch Wasserstoff entwickeln. Ähnlich wie beim Palladium wurde auch infolge häufig wiederkehrender durch Aufnahme und Wiederabgabe von Wasserstoff die mechanische Zerstörung von Platinkathoden, an denen mit hoher Stromdichte Wasserstoff entwickelt wurde, in der Technik beobachtet.

Die Verbiegungen, welche Palladium bei kathodischer Wasserstoffbeladung zeigt, sind auch in geringerem Grade an dünnen Blechen von Gold, Silber, Kupfer, Messing, Zinn und Blei beobachtet worden². Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch diese Metalle sich mit Wasserstoff legieren. Dies ist bei Blei, z. B. schon auf Grund der Erscheinung ziemlich sicher, daß frische Bleiflächen bei höherer kathodischer Stromdichte in kalter verdünnter Schwefelsäure vom entweichenden Wasserstoff lebhaft zerstäubt werden, glatte Bleibleche aber stets ganz wie solche aus Palladium, Platin, Nickel und Kupfer durch längere kathodische Wasserstoffentwicklung aufgeraut werden.

Bzüglich der Mengen Wasserstoff, welche die Eisenmetalle aufnehmen können³, ergab sich, daß Eisen, welches aus einer Lösung von 0,5-mol. $FeSO_4$ -Lösung elektrolytisch abgeschieden wurde, über das Hundertfache seines Volumens an Wasserstoff aufgenommen hat.

Die aufgenommenen Wasserstoffmengen werden vom Eisen über Kobalt zum Nickel immer kleiner. Für das gleiche Metall werden sie immer größer, mit Zunahme des zur Herstellung der Metallniederschläge erforderlichen Kathodenpotentials, also mit sinkender Temperatur und steigender Stromdichte.

Die Aufnahme von Wasserstoff verändert die mechanischen Eigenschaften der Metalle sehr bedeutend, sie macht sie hart und spröde. Die Abnahme des Wasserstoffgehaltes in den aufeinanderliegenden Schichten bedingt mechanische Spannungen zwischen ihnen, welche z. B. besonders bei Nickelüberzügen (vgl. S. 533) ein Abblättern oder Ablösen des Niederschlages oder eine Krümmung der Kathode, mit der konkaven Seite nach der Anode zu, veranlassen.

Da diese Erscheinungen durch die Ungleichmäßigkeit des Wasser-

¹ Bolton, W. v.: Z. Elektrochem. **11**, 50 (1905). — Oesterheld, G.: Z. Elektrochem. **19**, 585 (1913).

² Gouy: C. r. **96**, 1495 (1883).

³ Haber, F.: Z. Elektrochem. **4**, 410 (1898). — S. auch Lee: Dissertation. Dresden 1906.

stoffgehaltes bewirkt werden, so verringern alle Momente, welche dieser entgegen wirken, wie verminderte Stromdichte oder gesteigerte Temperatur auch die Neigung zum Ablättern.

Die Lösung von Wasserstoff im Kathodenmetall kann aber auch zur Bildung von Wasserstoff-Metallverbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen, den sogenannten Hydriden führen. Wenn man Wasserstoff an Kathoden aus solchen Metallen oder Wasserstoff gemeinsam mit solchen Metallen abscheidet, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Hydride bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung geben, so lassen sich diese auf elektrochemischem Wege, und zwar zweckmäßig mit gesteigerter Stromdichte darstellen.

Dies gelingt vor allem mit Tellur, Selen, Schwefel, Arsen, Antimon und Wismut.

Die kathodische Bildung von Legierungen und die dadurch bedingten Depolarisationserscheinungen.

Die bisherigen Darlegungen über die gemeinsame Abscheidung zweier oder mehrerer Metalle fußten stillschweigend auf der Annahme, daß sich beide Metalle als mechanisches Gemenge abscheiden bzw. ein an einer metallischen Elektrode abgeschiedenes Metall sich mit dieser nicht legiert. Da nun ein Nebeneinanderbestehen zweier oder mehrerer Metalle nur in wenigen Fällen dem Gleichgewichtszustande bei Zimmertemperatur entspricht, sondern diesem vielmehr in den meisten Fällen die Bildung von Verbindungen oder festen Lösungen bzw. beider gleichzeitig entsprechen, so muß, falls an der Kathode die Bildung solcher Verbindungen bzw. fester Lösungen zwischen dem Kathodenmaterial und einem abgeschiedenen Metall oder zwischen zwei gemeinsam abgeschiedenen Metallen in entsprechendem Betrage und mit genügender Geschwindigkeit eintritt, das Kathodenpotential nicht durch die Lösungstension der abgeschiedenen Metalle, sondern durch die der gebildeten Verbindung oder der festen Lösungen bestimmt sein. Da, wie schon S. 51 erwähnt wurde, die Lösungstension dieser Verbindungen in der Regel edleren Potentialen entspricht, wird auch das zur Abscheidung eines solchen Metalles nötige Kathodenpotential bei edleren Werten liegen, als wenn die Abscheidung ohne Bildung von Verbindungen oder festen Lösungen vonstatten gehen würde.

Eine solche „depolarisierte“, d. h. erleichterte Abscheidung von Legierungen kann sowohl bei Gegenwart von gleichzeitig abscheidbaren Ionen als auch bei der Abscheidung einer einzigen Ionenart unter Verwendung einer geeigneten Kathode, die mit dem abgeschiedenen Metall Verbindungen oder Lösungen liefert, erfolgen.

Sie wird im allgemeinen, d. h. abgesehen von den in den verschiedensten Fällen in ungleichem Maße sich geltend machenden hemmenden Wirkungen der Reaktionsfähigkeit, um so größer sein, je größer die Abnahme der freien Energie bei der Bildung der betreffenden Verbindungen bzw. der festen Lösungen ist, also in der Regel bei Bildung von Verbindungen weitaus größer.

Damit sich jedoch die depolarisierende Wirkung in ihrem vollen Betrage, der durch die Affinität der beiden Metalle definiert ist, bemerkbar macht, ist es auch notwendig, daß der betrachtete Vorgang

der Bildung von festen Lösungen und Verbindungen während des Abscheidungs Vorganges auch mit genügender Geschwindigkeit verläuft. Das Haupthemmnis ist die kleine Diffusionsgeschwindigkeit fester Metalle ineinander. Deshalb wird die depolarisierende Wirkung flüssiger Kathoden, sei es solcher aus Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur oder von geschmolzenen Metallkathoden bei höherer Temperatur, besonders zur Geltung kommen.

So gelingt beispielsweise die Abscheidung sehr unedler Metalle, wie der Alkali- und Erdalkalimetalle, aus wässrigen Lösungen an Quecksilberkathoden deshalb,

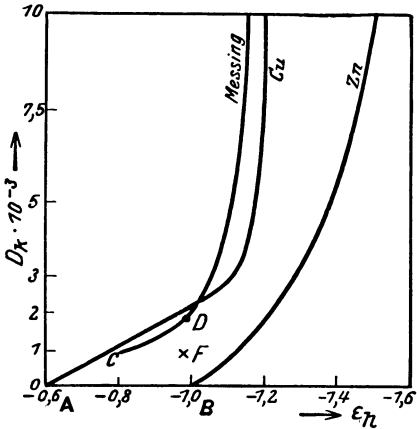


Abb. 28. Stromdichtepotentialkurven der Messingabscheidung sowie der Kupfer- und Zinkabscheidung.

weil die Lösungstension und dementsprechend das Abscheidungs potential der betreffenden Quecksilberlegierungen so tief liegt, daß an Stelle von Wasserstoffentwicklung wenigstens teilweise Metallabscheidung eintritt. Aber auch bei Verwendung fester Kathoden wird die Diffusionsgeschwindigkeit und damit die depolarisierende Wirkung durch Temperatursteigerung stark erhöht.

Das Abscheidungs potential der Legierung liegt in solchen Fällen zwischen dem der Komponenten oder sogar bei noch edleren Werten (Abb. 28). Liegen die Abscheidungs potentiale zweier Metalle weit voneinander, so kann eine gemeinsame Abscheidung dadurch erzwungen werden, daß man die

Ionenkonzentrationen der beiden Komponenten durch Zusatz komplexbildender Ionen derart ändert, daß die Abscheidungs potentiale einander genähert werden.

Es sind zahlreiche Fälle bekannt, bei welchen die direkte Abscheidung von Legierungen aus gemischten Salzlösungen bzw. gemischten Schmelzen gelingt. So ist nach Pfannhauser¹ technisch ziemlich vollkommen ausgearbeitet die Abscheidung von Zink-Kupferlegierungen in Form von Messing oder Tombak, von Zinn-Kupferlegierungen in Form von Bronze, ferner die Abscheidung von Legierungen des Goldes mit Silber oder Kupfer. Man verwendet hierbei zur Elektrolyse Lösungen der Doppelsalze der Zyanide oder der pyrophosphorsauren Salze (S. 378).

Ebenso gelingt die gemeinsame Abscheidung der Eisenmetalle (S. 546). Nickel bzw. Eisen depolarisiert die gemeinsame Metallabscheidung von Zink aus den einfachen Sulfatbädern, trotz des großen Unterschiedes der Kathoden potentiale, jedenfalls infolge der Bildung von Verbindungen der erstgenannten Metalle mit Zink der Zusammensetzung NiZn und NiZn₃, von denen letztere mit Zink feste Lösungen bildet, indem in den kathodischen Abscheidungen meist das unedlere Metall superponiert².

¹ Pfannhauser, W.: Z. Elektrochem. **20**, 439 (1914).

² Foerster, F.: Z. Elektrochem. **13**, 565 (1907). — Schoch u. Hirsch: J.

Den extremsten Fall der gemeinsamen Abscheidung zweier Metalle, bei großem Unterschied der Gleichgewichtspotentiale, stellt die gemeinsame Abscheidung von Nickel bzw. Kobalt-Magnesiumlegierungen aus den Lösungen ihrer einfachen Sulfate dar, wo der Potentialunterschied der beiden Metalle rund 1,26 Volt beträgt¹.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß durch Elektrolyse bei gewöhnlicher Temperatur abgeschiedene feste Legierungen nicht die gleiche Konstitution haben werden als solche, die bei höherer Temperatur durch Schmelzen gewonnen wurden.

Wegen der langsamen Einstellung von Gleichgewichten bei tiefer Temperatur werden daher diese Legierungen vielfach in Formen vorliegen, die keinen Gleichgewichten entsprechen. So wird häufig trotz der Fähigkeit zur Verbindungs- oder Mischkristallbildung bei der Elektrolyse nur ein mechanisches Gemenge der Metalle entstehen, welche erst beim Erhitzen (Tempern) in den Gleichgewichtszustand übergehen kann. Meistens tritt allerdings eine mischkristallartige Durchdringung der beiden Metalle in der kristallinen Abscheidung ein, doch ändert sich deren Zusammensetzung fortwährend mit der Zusammensetzung des Elektrolyten. Die Abscheidung technisch wichtiger Legierungen findet sich im übrigen im speziellen Teil behandelt.

Die Vorgänge an der Anode.

Allgemeines.

Beim Durchgang des elektrischen Stromes an der Anode sind grundsätzlich zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem ob die Anode in Lösung geht oder unangreifbar ist. Im ersten Fall ist an dem elektrochemischen Vorgang das Anodenmaterial beteiligt, indem die anodische Stromarbeit zur Überführung des Anodenmaterials in den Ionenzustand verbraucht wird. In diesem Falle handelt es sich um sogenannte lösliche Anoden, wie dies beispielsweise bei den Anoden aus Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Wismut, Antimon, Kadmium, Zink zutrifft, welche in die Lösungen ihrer einfachen oder komplexen Salze oder auch in Lösungen fremder Salze oder Säuren tauchen.

Bei zunehmender Stromdichte tritt so wie an der Kathode auch an der Anode eine Polarisierung auf, die aber hier nicht durch Ionenverarmung, sondern wegen der Auflösung der Anode durch Anreicherung von Ionen hervorgerufen wird.

Durch lebhaftere Bewegung des Elektrolyten oder Temperaturerhöhung läßt sich auch hier die Polarisierung, also die Erhöhung der aufzuwendenden Spannung verringern. Während jedoch die Konzentrationspolarisierung an der Kathode beliebig gesteigert werden kann, da die Verarmung an

amer. chem. Soc. **29**, 314 (1907). — Z. Elektrochem. **14**, 162 (1908). — Treadwell, W.: Z. Elektrochem. **17**, 884 (1911) bzw. Töpfer: Z. Elektrochem. **6**, 392 (1900). — Escher, W.: Dissertation. Dresden 1912.

¹ Coehn, A.: Z. Elektrochem. **8**, 591 (1902). — Siemens, A.: Z. anorg. u. allg. Chem. **41**, 249 (1904).

Ionen unbegrenzt weitergetrieben werden kann, ist der Erhöhung der Konzentrationspolarisation an der Anode eine Grenze durch die Löslichkeit des entstehenden Salzes gesetzt. Ist der Elektrolyt gesättigt, so kristallisiert Salz aus, und die Konzentrationspolarisation bleibt konstant. Allerdings kann, falls das auskristallisierende Salz auf der Anode eine dichte Deckschicht bildet, eine starke Erhöhung der Polarisation durch den Widerstand der Deckschicht auftreten, doch handelt es sich dann nicht um Konzentrationspolarisation.

Auch in vielen Fällen der anodischen Auflösung wurde beobachtet, daß die Polarisation an löslichen Anoden größer ist, als es bei bloßer Konzentrationspolarisation möglich wäre. Da entsprechende Erscheinungen auch bei der kathodischen Abscheidung gewisser Metalle und des Wasserstoffes auftreten (S. 69), ist es daher nur zu erwarten, daß auch beim umgekehrten Vorgang, bei der Auflösung der Metalle oder

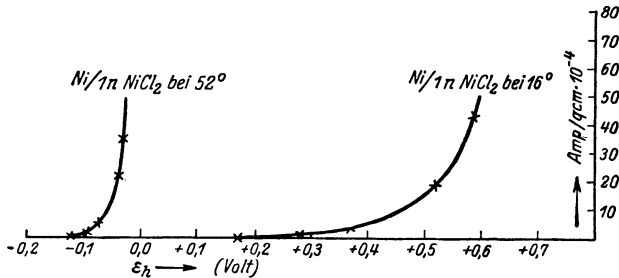


Abb. 29. Stromdichtepotentialkurve der anodischen Auflösung von Nickel bei 16° und 52° .

allgemein bei der anodischen Bildung von Kationen eine ganz analoge chemische Polarisation zu beobachten ist.

Schon M. Le Blanc¹ hatte festgestellt, daß kathodische und anodische Hemmungserscheinungen einander immer parallel gehen, d. h. daß starke Reaktionshemmungen bei ein und demselben Metall meist sowohl bei der kathodischen Abscheidung als auch bei seiner anodischen Lösung gleichzeitig zu beobachten sind. So bleiben diese Hemmungen z. B. an Silber, Zink, Kadmium, Quecksilber und Blei sehr klein, nehmen etwa bei Kupfer, Gold usw. deutliche Werte an und sind endlich besonders groß bei den Metallen der Eisengruppe.

Besonders bei letzteren Metallen entspricht bereits einem verhältnismäßig kleinen Anstieg der Stromdichte ein erheblicher Anstieg des Potentials nach der edleren Seite. Dies zeigt z. B. im besonderen die in Abb. 29 wiedergegebene anodische Stromdichtepotentialkurve nach Schweitzer², die sich auf die anodische Auflösung von Nickel in 1-normaler NiCl_2 bei 16° und 52° bezieht.

So wie die kathodische, chemische Polarisation durch Temperatursteigerung vermindert werden kann, gelingt dies naturgemäß auch bei der anodischen chemischen Polarisation, welche ja ebenfalls ihre Ursache in einer zu kleinen Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges hat, die durch Temperatursteigerung beschleunigt werden kann.

¹ Blanc, Le: Abh. Dtsch. Bunsenges. **3** (1910).

² Schweitzer, A.: Z. Elektrochem. **15**, 602 (1909).

In der Stromdichtepotentialkurve drückt sich diese Beschleunigung durch steileren Verlauf der Kurve, durch ein „Aufrichten“ derselben aus.

Ist die Geschwindigkeit der Auflösung der Metalle eine beschränkte, so kommt auch der mitbestimmende Einfluß der Struktur der Metalle zum Ausdruck. So ist Kupfer, welches ausgeglüht und in einer reduzierenden Atmosphäre, z. B. in Methylalkoholdämpfen, abgeschreckt wurde¹, weniger polarisierbar als gewöhnliches, gewalztes Kupfer. Ein Unterschied in der gleichen Richtung besteht zwischen gegossenem und gewalztem Nickel.

Die anodische Lösung von Metallen, die verschiedenwertige Ionen bilden können.

Bei der Betrachtung des anodischen Lösungsvorganges muß man nun aber auch den Fall berücksichtigen, daß das anodisch sich lösende Metall M , zwei verschiedenartige Ionen, niedrigerwertige M_n und höherwertige M_h bilden kann. Wenn man von Fällen absieht, in denen der anodischen Lösung erhebliche Widerstände wie (chemische Polarisationen in großen Beträgen) entgegenstehen, so läßt sich das anodische Verhalten solcher Metalle aus den Beträgen der Gleichgewichtspotentiale der Metalle gegenüber den Lösungen seiner Ionen übersehen. Es kommen hier die drei folgenden Vorgänge bzw. die ihnen entsprechenden drei Potentiale in Betracht:

a) das Potential, welches dem Übergang des Metalles M in das niedrigerwertige Ion M_n entspricht: $\varepsilon_M \rightarrow M_n$;

b) das Potential, welches dem Übergang des Metalles M in das höherwertige Ion M_h entspricht: $\varepsilon_M \rightarrow M_h$ und

c) das Potential, welches dem Übergange des niederwertigen Ions M_n in das höherwertige Ion M_h entspricht: $\varepsilon_{M_n} \rightarrow M_h$.

Stellt man sich nun vor, daß der Übergang eines Grammatoms eines Metalles in sein höherwertiges Ion einmal direkt, das andere Mal zuerst zum niederwertigen Ion und erst von diesem zum höherwertigen Ion führt, so müssen nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik bei konstanter Temperatur die auf beiden Wegen gewonnenen elektrischen Arbeiten einander gleich sein.

Eine unter der Voraussetzung, daß jeweils die Konzentration der niederwertigen Ionen M_n für die Potentiale der Vorgänge a und c und die der höherwertigen M_h für die Potentiale der Vorgänge b und c gleich ist, von R. Luther² gefundene Regel besagt, daß das Potential des zweitgenannten Vorganges b) jeweils zwischen den beiden Potentialen a) und c) liegt.

Je nachdem nun ersterer $\varepsilon_M \rightarrow M_n$ oder letzterer $\varepsilon_{M_n} \rightarrow M_h$ das unedlere Potential besitzt, muß man zwei Fälle, I und II, unterscheiden, in welchen also die folgenden Reihen der Potentiale von links nach rechts nach der edleren (positiven) Seite ansteigend vorliegen:

¹ Blanc, M. Le: Abh. Dtsch. Bunsenges. **3**. (1910).

² Luther, R.: Z. physik. Chem. **34**, 488 (1900); **36**, 391 (1909).

- Fall I. (a) $\varepsilon_M \rightarrow M_n <$ (b) $\varepsilon_M \rightarrow M_h <$ (c) $\varepsilon_{M_n} \rightarrow M_h$
 Fall II. (c) $\varepsilon_{M_n} \rightarrow M_h <$ (b) $\varepsilon_M \rightarrow M_h <$ (a) $\varepsilon_M \rightarrow M_n$.

Alle diese Potentiale sind natürlich in ihrem Betrage von der jeweiligen Ionenkonzentration abhängig, und zwar entspricht (a) immer positiveren, edleren Werten, wenn p_{M_n} wächst. Dadurch wird aber (c) immer negativer; (c) wird aber auch negativer, wenn p_{M_h} abnimmt. Hierdurch wird aber hinwiederum (b) immer negativer. Da nach obigem das Potential (b) immer zwischen (a) und (c) liegen muß, kann ein Wechsel der Konzentration von M_n und M_h nur bewirken, daß (a) und (c) gegenüber (b) ihren Platz tauschen. Bei einem bestimmten Metalle kann man also nur für bestimmt abgegrenzte Konzentrationen entscheiden, ob der Fall I oder II vorliegt.

Es soll nun zunächst an Potentialwerte gedacht werden, wie sie etwa gleichen Ionenkonzentrationen von M_n und M_h , und zwar etwa 1 Grammol je Liter, entsprechen, Konzentrationen, wie sie annähernd in den Lösungen der einfachen Salze der Metalle möglich sind.

Verwendet man ein Metall, für welches der Fall I gilt, als Lösungsanode in einer Lösung, in welcher praktisch keines seiner Ionen vorhanden ist, so wird sich zunächst der Vorgang abspielen, dem die niedrigste Potentialstufe entspricht, also der Vorgang: $M \rightarrow M_n$, d. h. das Metall geht praktisch einwertig in Lösung. Wenn nach Anreicherung der Ionen des niederwertigen Metalles das dem Vorgange (a) entsprechende Potential sich genügend dem nächst edleren Potential (b) des Vorganges $M \rightarrow M_h$ genähert hat und im Grenzfall beide Potentiale gleich geworden sind, geht das Metall auch höherwertig in Lösung. Dann ist aber auch gleichzeitig Gleichheit mit dem Potential des Vorganges (c) erreicht. Das Auftreten der Gleichheit aller drei Potentiale wird durch hohe Stromdichten begünstigt.

Da aber dem Vorgange (c) infolge seiner höheren Potentiallage eine relativ geringere Konzentration des höherwertigen Ions im Verhältnis zu dem niederwertigen Ion entspricht, geben die höherwertigen Ionen, sobald sie in höherer Konzentration vorhanden sind, also im metastabilen Gleichgewicht sich befinden, an das Metall ihre Ladungen unter Bildung der niederwertigen Ionen ab.

Es ist dieser Fall also dadurch gekennzeichnet, daß das Metall in Berührung mit einfachen Salzen der höheren Oxydationsstufe diese mindestens weitgehend unter Bildung der niedrigen Oxydationsstufe verschwinden läßt.

Die Anode löst sich also in diesen Fällen mit einer Wertigkeit, welche nur etwas über der niedrigsten Wertigkeit des Metalles liegt.

Dieser Fall I liegt vor, z. B. bei einer Eisenanode in Ferrosalzlösungen, deren Potential in 1-normaler Eisenlösung $-0,46$ Volt¹ beträgt, während das Potential Fe^{2+}/Fe^{3+} rund $0,7$ Volt entspricht, d. h. Eisen reduziert Ferrisalze zu Ferrosalzen. Ähnlich verhält sich Zinn in Zinnchlorür², in Salzsäure, Schwefelsäure und ihren Natriumsalzen, Blei gegenüber Salzsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure³ und Blei

¹ Wohlwill, H.: Z. Elektrochem. **9**, 635 (1903).

² Elbs, K., u. H. Thümmel: Z. Elektrochem. **10**, 364 (1904).

³ Elbs, K., u. R. Nübling: Z. Elektrochem. **9**, 781 (1903). — Vgl. Sprent, C.: Dissertation. Dresden 1910.

in Natronlauge¹. Es entstehen hier in diesen Fällen so gut wie ausschließlich zweiwertige Ionen aus dem Anodenmetall, und die auftretende Menge höherwertiger Ionen ist verschwindend klein. Auch Antimon und Wismut gehen als Anoden in Natriumchloridlösung und in Salzsäure oder Schwefelsäure praktisch ausschließlich dreiwertig in Lösung². In allen diesen Fällen ist die dem Gleichgewicht, das durch die Gleichheit der drei Potentiale (a) bis (c) definiert ist, entsprechende Konzentration von M_h verschwindend klein.

Einem bestimmbareren Betrag nimmt sie nur in wenigen Fällen, z. B. im Gleichgewicht zwischen Merkuri-Merkuroionen und Quecksilber an (S. 436)³.

Im II. Falle findet bei anodischer Polarisierung der Vorgang $M \rightarrow M_h$ als der dem unedelsten Potential entsprechende am leichtesten statt, vorausgesetzt, daß das Anodenmetall in eine Lösung taucht, die praktisch frei von den Ionen M_h ist.

Die fortschreitende Auflösung des Metalles bedingt aber eine Erhöhung der Konzentration von M_h und damit eine Verschiebung des Potentials nach der edleren Seite, so daß es sich immer mehr dem zunächstliegenden wegen der Kleinheit von M_n verhältnismäßig unedlen Wert des Vorganges $M \rightarrow M_n$ nähert.

So kann, je nach der Entfernung der Werte für $M \rightarrow M_h$ und $M \rightarrow M_n$ früher oder später Gleichheit der beiden Potentiale eintreten, von welchem Zeitpunkt an auch der Vorgang $M \rightarrow M_n$ vor sich geht, das Metall sich also gleichzeitig auch niederwertig löst, wenn auch zunächst nur in geringem Maße.

Wird die Konzentration von M_n aus irgendeinem Grunde höher als der Gleichheit der beiden Potentiale $\varepsilon_{M \rightarrow M_h}$ und $\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$ und mithin auch des dritten (Potentials) $\varepsilon_{M_n \rightarrow M_h}$ entspricht, so kann letzterer Vorgang nun von selbst verlaufen, indem die zur Bildung von M_h erforderlichen positiven Ladungen durch den Übergang eines Teiles von M_n in M , also in Metall, geliefert werden.

Der II. Fall ist also chemisch dadurch gekennzeichnet, daß die niederwertigen Metallionen im Gleichgewicht mit den höherwertigen Ionen nur in sehr kleiner Konzentration beständig sind und andernfalls von selbst, unter Abscheidung des Metalles, in die höherwertigen Ionen übergehen, und zwar solange, bis das Gleichgewicht erreicht ist, in welchem die Potentiale aller drei Vorgänge gleich groß geworden sind, und in welchem die Konzentration von M_h , also die des höherwertigen Salzes, stark überwiegt.

Bei der Auflösung einer Anode, für welche der Fall II gilt, wird sich nach einiger Zeit, besonders bei höheren Stromdichten, in unmittelbarer Nähe der Anode eine an M_h reiche Schicht ausbilden, welche bewirkt, daß das Potential des Vorganges $M \rightarrow M_h$ edler wird. Das kann zur Folge haben, daß mit dem Gleichwerden der Potentiale mit dem des Vorganges $M \rightarrow M_n$ auch dieser Vorgang in merklicher Weise eintritt und somit auch niederwertige Ionen gebildet werden. Gelangen diese nieder-

¹ Elbs, K., u. J. Forssel: Z. Elektrochem. 8, 760 (1902).

² Elbs, K., u. R. Nübling: Z. Elektrochem. 9, 781 (1903). — Vgl. Sprent, C.: Dissertation. Dresden 1910.

³ Ogg, A.: Z. physik. Chem. 27, 293 (1898) bzw. Abel, E.: Z. anorg. u. allg. Chem. 26, 375 (1901).

wertigen Ionen M_n in die verdünntere Lösung, so wird sich, damit das Gleichgewicht wieder eintritt, freiwillig der Vorgang $M_n - M_h$ unter Abscheidung des reinen Metalles abspielen.

Ein typischer Vertreter des II. Falles ist das Kupfer (S. 327); ganz ähnliches Verhalten wie dieses zeigt auch das Gold (S. 380), sowie das Silber (S. 365).

Wenn ein oder beide Ionen des in Lösung gehenden Metalles in der Lösung nicht in Form einfacher Salze verbleiben, sondern durch Komplexbildung in verschiedenem Grade auf relativ niedrige Konzentrationswerte gebracht werden, komplizieren sich die besprochenen Verhältnisse, da die beiden verschiedenen Ionenarten dann nicht mehr, wie vorausgesetzt, bei der Lösung des Metalles nach beiden Stufen in Konzentrationen gleicher Größenordnung entstehen.

Wenn, wie es die Regel ist, das höherwertige Ion M_h in sehr viel höherem Grade zur Komplexbildung neigt als das niederwertige Ion M_n , so kann die Komplexbildung den Fall I, den ein Metall gegenüber seinen einfachen Salzen zeigt, in den Fall II umwandeln. Dies tritt z. B. ein bei anodischer Lösung von Quecksilber in Alkalisalzen zu Halogeniden und ähnlichen Salzen, welche in der Merkurstufe eine sehr starke, in der Merkurstufe aber eine nur geringe Neigung zur Komplexbildung mit den entsprechenden Alkalisalzen besitzen.

Tritt dagegen der seltenere Fall ein, daß die niederwertigen Ionen stärker zur Komplexbildung neigen als die höherwertigen Ionen, so wird, falls sie dem Fall II entsprechen, eine Umwandlung in den Fall I eintreten. Tatsächlich lösen sich Kupfer und Gold für gewöhnlich zweiwertig, als Komplexsalze aber einwertig auf.

Diese Tatsachen sind für die anodische Auflösung von Metallen bei der technischen Raffination von Bedeutung.

Es ist schließlich hervorzuheben, daß in allen bisher erwähnten Fällen der anodischen Lösung von Metallen die Auflösung derselben mit quantitativer Stromausbeute erfolgt, der Anodenvorgang also ausschließlich in der Auflösung des Metalles besteht, welches sich also bei allen hier in Betracht kommenden Potentialen noch im Gebiete des sogenannten „aktiven Zustandes“ befindet.

Die Erscheinungen der Passivität.

Es sind nun eine Reihe von Fällen bekannt, in welchen die anfangs normal verlaufende anodische Lösung des betreffenden Metalles plötzlich ganz bedeutende Hemmungen erfährt und das Metall auch nach Aufhören der anodischen Polarisierung kürzere oder längere Zeit in diesem „passiven Zustande“ verharrt.

Die in Rede stehenden Reaktionshemmungen können von zweierlei Art sein, nämlich entweder mechanischer Natur, indem die Anodenreaktion durch eine Haut oder Deckschicht, welche sich an der Anode bildet, mechanisch verzögert oder ganz unterbrochen wird, oder chemischer Natur sein, indem der Vorgang der Ionenbildung aus irgendeinem Grunde plötzlich mit kleiner Geschwindigkeit vor sich geht.

Im ersten Falle spricht man von sogenannter mechanischer Passivität, im anderen Falle von chemischer Passivität (S. 45). Es können sich diese Zustände unter geeigneten Bedingungen schon vor bzw. gleich zu Beginn der Elektrolyse ausbilden.

Die mechanische Passivität und die Sperrfähigkeit von Anoden.

Die mechanische oder Deckschichtenpassivität kommt zunächst an freiwillig sich lösenden (aktiven) Anoden dadurch zustande, daß schlecht oder nicht leitende schwerlösliche Deckschichten den Stromdurchgang hindern bzw. den Strom nur auf wenige durchlässige Stellen der Haut zusammendrängen, wo durch die dort entstehende hohe Stromdichte noch außerdem starke Konzentrationspolarisation auftritt.

Es ist für die mechanische Passivität charakteristisch, daß die kathodische Abscheidung des gleichen Metalles keinerlei Hemmungen erfährt.

Solche Deckschichten entstehen dadurch, daß eine, aus den in Lösung tretenden Metallionen und den in derselben vorhandenen Anionen oder Lösungsmittellionen entstehende Verbindung in der Anodennähe ihre Löslichkeit überschreitet und sich in fester Form als Deckschicht auf der Anode abscheidet und deren Berührung mit dem Elektrolyten stört.

Eine solche deckende Haut kann auch durch einen in der Lösung vorhandenen Fremdstoff kolloider Natur gebildet werden, indem dieser infolge kataphoretischer Wanderung (siehe S. 139) vom Strome niedergeschlagen wird.

Es kann aber außerdem noch der Fall eintreten, daß ein durch Überschreitung der Löslichkeit in kolloider Form abgeschiedener Überzug durch kataphoretische Wirkung an die Anode angepreßt wird, falls seine kleinsten Teilchen negativ geladen sind. Falls sie positive Ladung tragen, werden sie abgestoßen. Im ersteren Falle werden besonders dichte, den Strom fast ganz unterbrechende hautartige Überzüge entstehen, im anderen Falle wird dagegen trotz Schwerlöslichkeit des Anodenproduktes sich dieses nur locker abscheiden oder überhaupt von der Anode wegwandern und den Stromdurchgang an der Anode also nur wenig oder gar nicht hemmen.

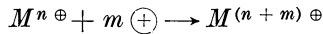
Die entstehenden Deckschichten können ganz verschiedene Grade der Porosität zeigen. In Fällen größerer Porosität entsteht durch die Deckschicht kein großer Spannungsabfall, die Erhöhung des Elektrodenpotentials bei größeren Stromdichten wird vielmehr durch die Konzentrationspolarisation an den mit großer Stromdichte belasteten durchlässigen Stellen verursacht. Werden die Poren kleiner, so steigt die Anodenspannung und kann bei fast vollständiger Abdeckung 10 bis 100 Volt und mehr betragen.

Von der Größe der Poren wird es daher abhängen, ob der Anodenvorgang der Metalllösung beschränkt aufrecht bleibt oder aber durch einen anderen, bei höherem (positiveren) Potential stattfindenden Anodenvorgang abgelöst wird.

Wenn der Vorgang der anodischen Lösung des Metalles zu der das niedrigste (unedelste) Potential erfordernden Ionenart die vorgegebene Stromarbeit nicht mehr zu befriedigen vermag, kommt es wie durch ein Grenzstromgebiet zu einer Steigerung des Anodenpotentials solange, bis ein neuer Anodenvorgang möglich wird, der den ersteren, in größerem

oder geringerem Umfange, nach Bedarf unterstützt bzw. ihn gänzlich ablöst.

Ein solcher Vorgang kann in einem Oxydationsvorgang bestehen, bei dem Metallionen niedriger Wertigkeitsstufe zu einer höheren Wertigkeitsstufe nach dem Schema:



umgeladen werden. In diesem Falle bleibt das Metall noch im aktiven Zustande, die Anode demnach löslich, geht aber in eine dem gesteigerten Anodenpotential entsprechende höhere Oxydationsstufe über bzw. in Lösung.

Kann aber ein solcher Vorgang nicht eintreten oder sich nicht in ausreichendem Maße vollziehen, so kommt es zur Entladung der Anionen des Elektrolyten, d. h. zur Entwicklung freier Halogene oder zur Abscheidung von Sauerstoff, Vorgänge, welche fast immer ein noch positiveres Potential erfordern, als die oben erwähnten Oxydationsvorgänge es verlangen.

Unter diesen Umständen werden sich die Anoden also wie nur teilweise lösliche bzw. wie unlösliche Anoden verhalten.

Es wird, wie gesagt, von dem Grade der Porosität der Deckschichten abhängen, ob die eine oder die andere Erscheinung eintritt, und es werden zwischen beiden alle möglichen Übergänge vorkommen.

Mechanische Passivität tritt bei fast allen Metallen auf, wenn man sie als Anoden in alkalischen Lösungen verwendet, weil die meisten Metallhydroxyde in Wasser schwer löslich sind.

In jenen Fällen, wo diese in Wasser oder in der Alkalilauge eventuell bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzen doch einigermaßen löslich sind, gehen die Metalle bei niedriger Stromdichte und bei ihren, den Gleichgewichtspotentialen naheliegenden Potentialen zunächst unter Bildung der die unedelsten Potentiale erfordernden Ionenart in Lösung.

Bei Anwendung größerer Stromdichten scheiden sich aber bald auch die Hydroxyde auf der Anode ab, weil sie sich nun nicht mehr schnell genug lösen können, und es kommt nun, indem durch die Deckschichtenbildung das Potential ansteigt, zur Bildung der höheren Oxydationsstufe oder zur Sauerstoffentwicklung.

Die bisher besprochenen Deckschichten aus schwerer löslichen Verbindungen, die also die mechanische Passivität veranlassen, sind noch in solchem Grade als porös anzusehen, daß sie an der Anode nur einen Spannungsaufwand ungefähr bis zur gleichen Größenordnung veranlassen, wie ihn etwa die Sauerstoffentwicklung an Anoden ohne Deckschichten erfordert. Es können sich aber auch an Anoden Deckschichten bilden, die den Stromdurchtritt außerordentlich erschweren, Deckschichten, deren Porosität so klein ist, daß sie sich der Undurchlässigkeit nähert. Dies bedingt dann zwischen Anode und Elektrolyt, je nach den Versuchsbedingungen, Spannungen von Zehnern, auch von mehreren Hundert, ja selbst von etwa 1000 Volt, letzteres z. B. in hochverdünnter K_2CO_3 -Lösung an Tantalnoden. Diese besondere Erscheinung bezeichnet man als „Sperrfähigkeit“ der Anoden. Sie

wurde zuerst von Buff¹ an Anoden aus Aluminium in Schwefelsäure oder Sulfatlösungen und späterhin seitens mehreren Autoren an anderen Metallen beobachtet und untersucht.

Die Sperrfähigkeit einer Anode wird dadurch gekennzeichnet, daß an dieser beim Stromdurchgang eine von Funkendurchgang begleitete, konstante Höchstspannung beobachtet wird.

Die bei Tantal erreichten hohen Spannungen hängen mit der weitgehenden Unlöslichkeit des Tantals und seines Oxydes in verdünnten Säuren und Alkalien zusammen. Aluminiumanoden, die im Elektrolyten etwas löslich sind, weisen keine so hohen Funkenspannungen auf, und diese werden bei anderen Elektrolyten um so kleiner, je geringer die chemische Widerstandsfähigkeit der Anode gegen diesen ist. In rauchender Schwefelsäure dagegen, in welcher Aluminium unlöslich ist, zeigt es quantitativ dasselbe Verhalten wie Tantalanoden. Man kann also durch entsprechende Wahl des Elektrolyten die Sperrwirkung der Anode beliebig abstufen.

Auf Grund der systematischen Untersuchungen von Günther-Schultze weiß man, daß außer Tantal und Aluminium die Sperrfähigkeit in wässrigen Lösungen auch an Niob, Magnesium, Antimon, Wismut, Zink und Kadmium unter geeigneten Versuchsbedingungen erfolgt.

Die Ursache der geschilderten hohen Sperrwirkungen der genannten Metalle, besonders des Tantals und Aluminiums, kann nicht allein an dem Widerstand der festen Oxydschichten, die ja, abgesehen von ihrer geringen Dicke, immer mehr oder minder porös sind, liegen.

An einer Aluminiumanode z. B., die sich schon an der Luft mit einer dünnen Oxydhaut überzogen hat, bedarf es, solange die Haut dünn ist, nur einer verhältnismäßig geringen Spannung, um Stromdurchgang zu erreichen.

Die eigentliche Sperrwirkung kommt nach der Theorie von Günther-Schultze erst dadurch zustande, daß der zunächst ohne sehr großen Widerstand hindurchgehende Strom Sauerstoff entwickelt, welcher teilweise als feine Gashaut an der Grenzfläche festgehalten, teilweise durch das Metall gebunden wird, wobei die Dicke der Deckschicht zunehmen und die festgehaltene Sauerstoffhaut stärker werden wird. Schließlich werden von den Anionen Elektronen abgerissen und überspringen die Gasschicht als leuchtende Entladungen bzw. Funken.

Macht man eine sperrfähige Anode plötzlich zur Kathode, so werden die vom Kathodenmetall abgegebenen Elektronen den Stromdurchgang durch die Sperrschicht besorgen und sich dann mit den angrenzenden Kationen zu neutralen Metallatomen vereinigen. Da Metalle leichter Elektronen abgeben als die meisten Anionen, wird die kathodische Funkenspannung geringer als die anodische sein: Tantal z. B., das in einer Alkalinitratlösung mit 85 Volt anodisch formiert war, zeigt eine kathodische Mindestspannung von nur 10 Volt. Dieser Unterschied im Verhalten der Sperrschichten gegen die beiden Stromrichtungen ermöglicht es, elektrolytische Zellen mit sperrfähigen Elektroden als elektrische Ventile zu verwenden, welche den Strom nur in einer bestimmten Richtung durchlassen und deren man sich auch als Gleichrichter für Wechselstrom bedient.

Wird die wirksame Schicht durch kathodischen Stromdurchgang, wie im Falle der Metalle Antimon, Wismut, Zink und Kadmium zerstört, so zeigt sich keine Ventilwirkung, wogegen Magnesium, Aluminium, Tantal, Niob und in konzentrierter Schwefelsäure auch Eisen eine solche aufweisen.

Die chemische Passivität.

Treten bei der anodischen Lösung von Metallen ohne sichtliche mechanische Ursache plötzliche Hemmungen auf, so daß statt des Übertrittes der am leichtesten sich aus der Anode bildenden Ionen andere, höhere Potentiale erfordernde Vorgänge, wie z. B. die Sauer-

¹ Buff: Liebigs Ann. 102, 269 (1857).

stoffentwicklung, eintreten, so spricht man von chemischer Passivität. Es wurde schon S. 45 erwähnt, daß eine Reihe von Metallen, wie Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom u. a. nach der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure oder anderer Oxydationsmittel, manchmal auch beim Liegen an der Luft in einen passiven Zustand übergehen, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die sich sonst ziemlich unedel verhaltenden Metalle den Charakter von Edelmetallen annehmen, dementsprechend sehr edle Potentialwerte zeigen. Entsprechende Erscheinungen treten nun auch bei der anodischen Lösung solcher Metalle auf.

Polarisiert man z. B. eine Eisen-, Chrom- oder Nickelelektrode anodisch, so gehen diese Metalle zunächst unter Ionenbildung in Lösung,

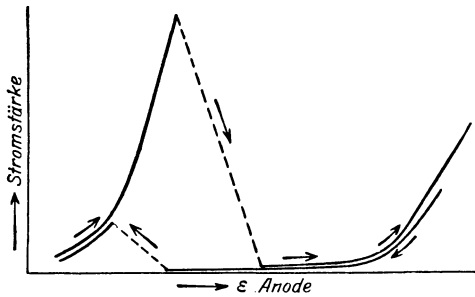


Abb. 30.

steigert man die angelegte Spannung, so erreicht man bald einen Punkt, in welchem die Stromdichte plötzlich auf sehr kleine Werte zurückgeht und das Anodenpotential zugleich auf sehr positive Werte hinaufschnellt.

Bei weiterer Erhöhung der Spannung steigt die Stromdichte zunächst nur langsam an, um, wie Abb. 30

zeigt, erst bei eintretender Sauerstoffentwicklung wieder höhere Werte anzunehmen. Man bemerkt hierbei, daß mit dem plötzlichen Abfall der Stromstärke auch die anodische Lösung des Metalles aufhört und auch bei höheren Stromdichten nur mehr Sauerstoff abgeschieden wird. Bei stufenweiser Verminderung der angelegten Spannung wird die Kurve nicht in entgegengesetzter gleicher Weise durchlaufen, woraus zu schließen ist, daß auf der Anode dauernde Änderungen hervorgerufen werden. Die Elektrode ist also praktisch unlöslich geworden und entspricht in ihrem Verhalten völlig dem erwähnten passiven Zustande.

Der Vorgang, der beim Eintauchen eines Metalles in eine Säure stattfindet, kann ebenfalls als eine lokale Elektrolyse betrachtet werden, bei der die Abgabe und Aufnahme der positiven Ladungen nicht durch Vermittlung der durch den äußeren Stromkreis fließenden Elektronen, wie bei der wirklichen Elektrolyse stattfindet, sondern durch unmittelbare Abgabe der positiven Ladung an die Atome des betreffenden Metalles, z. B. des eingetauchten Eisens. Die dabei herrschende „Stromdichte“, die dem elektrochemischen Äquivalent der in der Zeiteinheit entwickelten Wasserstoffmenge gleich ist und als solche bestimmt werden kann, erreicht, wenn die Säure nicht stark verdünnt ist, sehr beträchtliche Werte.

Da auch bei der Passivierung durch anodische Polarisation bei Verminderung der äußeren angelegten Spannung keineswegs wieder die bei entsprechenden Werten der aufsteigenden Spannung beobachteten Beträge der Stromstärke langsam in umgekehrter Folge durchlaufen

werden, sondern das Anodenpotential relativ hoch, die Stromstärke ganz niedrig bleibt, kann man daraus schließen, daß der durch anodische Polarisation hervorgerufene passive Zustand durch eine chemische Veränderung bedingt ist, welche nur langsam wieder verschwindet, wenn die sie erzeugende Polarisierung vermindert wird oder zu wirken aufhört.

Am auffälligsten ist die Tatsache, daß das Aufhören der Auflösung, z. B. des Eisens, bei der anodischen Passivierung plötzlich, sprunghaft erfolgt.

Diese plötzliche Änderung, welche eine entsprechende Veränderung der Eigenschaften der Elektrode voraussetzt, ist es, welche eine von der chemischen Polarisation gesonderte Besprechung der Passivitätserscheinungen rechtfertigt.

Alle Anzeichen sprechen dafür, daß die Veränderungen der Elektrode, welche die Passivität bedingen, nur die Oberfläche des Metalles betreffen, so vor allem die Tatsache, daß Zerstörung der Oberfläche passiver Metalle sofortige Aktivierung bewirkt.

Die durch die anodische Polarisation bewirkte Passivität ist bezüglich ihres Eintretens ein Zeitphänomen. Denn die bei einem bestimmten Potential unter gegebenen äußeren Bedingungen sich einstellenden Stromstärken sind anscheinend ebensowenig reproduzierbar als die Zeiten, die bis zum Eintritt der Stromkonstanz verfließen, oder das Potential, bei dem Passivität eintritt.

Letzteres liegt etwas positiver und wird erst von höheren Stromdichten erzeugt, wenn man die voraufgehenden niedrigeren Potentiale schneller durchläuft, als wenn dies langsam geschieht.

Die einem stationären Zustand entsprechende Passivität ist im allgemeinen nicht durch völlige Unterbindung, sondern nur durch eine sehr starke Hemmung des anodischen Lösungsvorganges gekennzeichnet.

Während bei Eisen und Nickel der Stromanstieg nach eingetretener Passivierung mit der Entwicklung von Sauerstoff verbunden ist und nur sehr geringe Metallmengen in Lösung gehen, geht das Chrom auch nach der Passivierung der durchgesendeten Strommenge proportional weiter in Lösung, nur werden an Stelle der im aktiven Zustand gebildeten Cr^{2+} -Ionen nun sechswertige Ionen gebildet, welche mit den Hydroxylionen des Wassers Bichromationen bilden. Das Chrom scheint sich also in diesem Punkte prinzipiell von den übrigen passivierbaren Metallen zu unterscheiden, indem es auch nach Eintreten des Passivierungszustandes quantitativ in Lösung geht, allerdings als höherwertiges Ion.

Es zeigte sich jedoch, daß diese Verschiedenheit nur scheinbar besteht. Daß das Chrom auch in passivem Zustand in Lösung geht, liegt nur daran, daß dieser Vorgang nach Aufhören der zweiwertigen Chromionenbildung leichter, also bei niedrigeren Potentialen als die Sauerstoffentwicklung, vor sich geht. Sind im Elektrolyten jedoch Anionen, wie z. B. J' zugegen, die weniger edle Potentiale zu ihrer Entladung beanspruchen, so werden diese entladen, und die Bildung der sechswertigen Chromionen also die Lösung des Chroms als Bichromation bleibt aus.

Bei Stromdurchgang scheidet sich dann an der Anode praktisch ausschließlich Jod ab, in diesem Falle ist also auch das Chrom „unangreifbar“.

Umgekehrt ist es G. Grube und H. Gmelin unter geeigneten Bedingungen gelungen¹, an Eisen neben Sauerstoffentwicklung auch eine Auflösung in sechswertiger Form, also unter Bildung von Ferraten, zu erreichen.

Die Tendenz zur anodischen Passivierung nimmt vom Eisen über

¹ Grube, G., u. H. Gmelin: Z. Elektrochem. 26, 459 (1920).

Nickel zum Chrom zu. Eine Chromanode wird schon bei $\varepsilon_h = \pm 0$ passiv¹.

Neben diesen Metallen mit typischen Passivitätserscheinungen besitzen, wie schon S. 45 erwähnt wurde, auch eine Reihe anderer Metalle eine mehr oder minder große Neigung zur chemischen Passivität, so vor allem Kobalt, Wolfram, Molybdän, die Platinmetalle Platin, Iridium, Palladium usw. sowie Gold, welche als sogenannte unangreifbare Elektroden vielfach Verwendung finden.

Den Eintritt der Passivität begünstigen alle sauerstoffhaltigen Lösungen, wie solche von Nitraten, Sulfaten, Chloraten, besonders aber ausgesprochene Oxydationsmittel. Diese wirken auch schon ohne anodische Polarisierung passivierend.

Dagegen verzögern Reduktionsmittel den Eintritt der Passivität.

Im gleichen Sinne wie die Reduktionsmittel wirkt kathodische Polarisierung der passiven Elektrode, weil es sich in beiden Fällen um wesensverwandte Vorgänge, nämlich die Ausbildung von Wasserstoffbeladungen, handelt.

Dementsprechend kann der Passivierung bei anodischer Polarisierung auch durch gleichzeitige Überlagerung eines Wechselstromes entgegen gewirkt werden, dessen Wirkung² darauf beruht, daß durch die kathodischen Stromstöße des Wechselstromes die chemische Polarisierung der Anode teilweise aufgehoben und dadurch der Passivierung entgegen gewirkt wird. Man kann auf diese Art z. B. Platin in Schwefelsäure anodisch in Lösung bringen (vgl. S. 550). Diese Wirkung des Wechselstromes wird auch bei der technischen Goldraffination verwendet (vgl. S. 385).

Die Ursache für die Tatsache, daß passive Metalle durch Berühren mit einem unedleren Metall, wie Zink oder Kadmium, unter einer Lösung aktiv werden, liegt ebenfalls in einer kathodischen Polarisierung des passiven Metalles durch den bei der Berührung entstehenden Lokalstrom zwischen dem als Anode wirkenden unedleren Metall und der als Kathode wirkenden passiven Metall. Endlich können auch unedlere Gefügebestandteile in Legierungen aktivierend wirken.

Infolge der starken aktivierenden Wirkung der kathodischen Polarisierung werden die zur Passivierung neigenden Metalle kathodisch auch immer besonders aktiv abgeschlossen. Die kathodische Aktivierung ist jedoch weniger haltbar als die durch rein chemische Mittel hergestellte.

Das Auftreten des passiven Zustandes wird durch steigende Säurekonzentration erschwert, d. h. der Übertritt in den aktiven Zustand wird durch das Vorhandensein von Wasserstoffionen erleichtert.

Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration ist bei Eisen, Nickel und Chrom grundsätzlich der gleiche.

Dementsprechend tritt Passivität besonders leicht in Alkalihydroxylösungen ein, so daß Eisenanoden, auch solche mit feinverteiltem Eisen, in ihnen fast ganz unlöslich sind. Dasselbe gilt in noch stärkerem Maße

¹ Müller, W. J., u. Erich Noack: Mh. Chemie 48, 293 (1928).

² Margules, M.: Wied. Ann. 65, 629 (1898); 66, 540 (1898). — Ruer, R.: Z. Elektrochem. 9, 235 (1903); 11, 661 (1915). — Siehe auch Z. physik. Chem. 44, 81 (1903).

für Nickel, so daß Nickelanoden in Kalilauge ohne Fehler im Knallgasvoltameter Verwendung finden können.

Auch Halogenionen erschweren den Eintritt der Passivität und vermögen auch in kleinen Mengen die Passivierung zu schwächen. So erhöht ein Salzsäuregehalt in Schwefelsäure sehr stark die zum Eintritt der Passivität nötige Stromdichte.

Aus diesem Grunde kann man im allgemeinen passive Metallelektroden nur dann als unangreifbare Elektroden bei der Elektrolyse verwenden, wenn der Elektrolyt frei von Halogenionen ist.

Die Reihenfolge der passivitätsvermindernden Wirkung der verschiedenen Halogenionen kann derzeit noch nicht eindeutig angegeben werden, wahrscheinlich wirken die Bromionen am stärksten.

Dem Chrom gegenüber wirken die Halogenionen nicht in dem Maße der Passivität entgegen, wie es bei Nickel und Eisen der Fall ist. Bei nicht zu hoher Konzentration derselben wird das Chrom auch in solchen Lösungen passiv.

Am schnellsten vollzieht sich die Rückkehr aus dem passiven Zustand in den aktiven beim Eisen, langsamer geht es beim Nickel und noch träger geht die Umwandlung beim Chrom vor sich, welches nach Flade auch dann noch passiv bleiben kann, wenn es bis zu schwacher Wasserstoffentwicklung kathodisch polarisiert wird und erst dann aktiv wird, wenn ein Potential von $\varepsilon_h = -0,33$ Volt erreicht ist.

Die zur Aktivierung erforderliche Stromdichte ist um so größer, je verdünnter die Lösung, je tiefer die Temperatur, d. h. je stärker passivierend der Elektrolyt selbst ist.

Was den Einfluß der Temperatur betrifft, so stimmen die Beobachtungen darin überein, daß Temperaturerhöhung die Passivierung erschwert, Temperaturerniedrigung dieselbe erleichtert.

Jedes Metall hat anscheinend einen kritischen Temperaturpunkt, oberhalb dessen die Passivität verschwindet. Für Eisen liegt dieser Punkt nahe bei 100° . Bei tieferen Temperaturen werden Metalle passiv, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht passiviert werden können.

Endlich sind noch als Faktoren, welche die Passivität beeinflussen, mechanische Einwirkungen auf die passivierten Metalle zu erwähnen. So wirkt die Zerstörung der Oberfläche durch Schmirgeln oder Schaben auf jeden Fall aktivierend.

Die verschiedenen Theorien zur Erklärung der Passivität sind sich darin einig, daß die Passivitätserscheinungen durch eine Verzögerung der Ionenbildung zustande kommen, und daß diese Hemmungen der Ionenbildung immer mit Veränderung der Oberflächenschicht des Metalles Hand in Hand gehen, welche auch über die passivierende Ursache hinaus bestehen bleiben können.

Die Meinungen, durch welche Ursache diese Verzögerungen bewirkt werden, gehen dagegen sehr weit auseinander.

Es besteht die Möglichkeit, anzunehmen, daß der passive Zustand der normale ist, und nur unter bestimmten Umständen durch kata-

¹ Hollis, W. A.: Proc. Cambridge philos. Soc. 12, 462 (1904).

lytische Wirkungen aufgehoben, die Reaktion der Bildung niederwertiger Ionen also beschleunigt werden kann, oder daß der aktive Zustand der normale ist und der passive durch die Wirkung negativer, reaktionshemmender Katalysatoren gekennzeichnet ist.

Zunächst wurde die letztere Annahme gemacht¹, indem als negativer Katalysator der in der Oberflächenschicht gelöste bzw. an dieser adsorbierte Sauerstoff angesehen wurde.

Später hat man² angenommen, daß diese Sauerstoffbeladung der passiven Metalle in Form von festen Lösungen des Sauerstoffes in der Metalloberfläche erfolgt bzw. daß sich hypothetische „Primäroxyde“ bilden.

G. Tammann³ denkt sich die Ursache der Passivierung so, daß sich die an der Oberfläche liegenden Metallatome mit Sauerstoff verbinden, ohne dabei die Verbindung mit den tiefer liegenden Metallatomen zu verlieren. Der Unterschied in dem Verhalten von Eisen und Chrom z. B. liegt darin, daß sich beim Chrom diese Sauerstoffbelegung leichter bildet und beständiger ist als beim Eisen.

Für die Sauerstofftheorie spricht auch die Beobachtung⁴, daß beim Liegen in reinem Stickstoff keine Passivität eintritt und die Versuche von G. Tammann, B. Strauss, sowie C. Benediks, und R. Sundberg, nach denen der Sauerstoffgehalt der Lösung einen direkten Einfluß auf die Passivierung ausübt⁵.

Die zweite Möglichkeit ist die Annahme, daß der passive Zustand der normale ist und der aktive durch bestimmte, beschleunigende Katalysatoren bedingt wird⁶.

Als reaktionsbeschleunigenden Katalysator war es naheliegend, den Wasserstoff anzunehmen, so daß also der aktive Zustand eine Wasserstoffbeladung der betreffenden Metalle voraussetzt.

Das ganz besonders aktive Verhalten des mit Wasserstoff beladenen Elektrolyteisens ist es, das diese Annahme ja sehr wahrscheinlich macht.

Ein passivierbares Metall, welches weniger leicht Wasserstoff, der es aktivieren kann, aufzunehmen vermag, wird daher viel empfindlicher schon gegen den passivierenden Einfluß des Luftsauerstoffes sein als das Eisen. Das Nickel und das Chrom sind Beispiele in dieser Richtung.

Die sehr sorgfältigen Untersuchungen von F. Flade und Koch⁷, welche zeigten, daß aktives Eisen auch nach Entfernung der letzten Wasserstoffspuren aktiv bleibt, haben zwar diese Theorie erschüttert, jedoch ist die Möglichkeit nicht aus-

¹ Muthmann, W., u. F. Fraunberger: Sitzgsber. bayer. Akad. Wiss., Math.-physik. Kl. **34**, 201 (1904). — Fredenhagen: Z. physik. Chem. **63**, 1 (1908).

² Schoch, E. P.: J. physik. Chem. **14**, 719 (1910). — Foerster, F.: Z. Elektrochem. **17**, 888 (1911); **22**, 96 (1916). — Flade, F.: Z. physik. Chem. **76**, 557 (1911).

³ Tammann, G.: Stahl u. Eisen **42**, 577 (1922).

⁴ Flade, F.: Z. physik. Chem. **76**, 513 (1911). — Siehe auch Eggert, H.: Z. Elektrochem. **33**, 94 (1927).

⁵ Tammann, G.: Z. anorg. u. allg. Chem. **127**, 257 (1923). — Strauss, B.: Z. Elektrochem. **33**, 317 (1927). — Benediks, C., u. R. Sundberg: J. Iron and Steel Inst., London **1926**, 177.

⁶ Grave, E.: Z. physik. Chem. **77**, 513 (1911). — Adler, A.: Z. physik. Chem. **80**, 385 (1912). — Rathert, W.: Z. physik. Chem. **86**, 567 (1914). — Schmidt, G. C.: Chem. News **109**, 51 (1914).

⁷ Flade, F., u. Koch: Z. physik. Chem. **88**, 335 (1912).

geschlossen, daß der Wasserstoff wenigstens bei der Herbeiführung des aktiven Zustandes eine Rolle spielt. Denn auch die Sauerstofftheorie allein vermag nicht alle Erscheinungen befriedigend zu erklären.

Die beiden Theorien lassen sich aber vereinigen und dadurch ihre Mängel teilweise beheben, wenn man daran festhält, daß die Sauerstoffbeladung die Passivität hervorbringt, die Wasserstoffbeladung dieser aber durch Reduktion des Sauerstoffes und Verhinderung neuer Beladung entgegenwirkt.

Während man dem okkludierten Wasserstoff die Rolle zuschreiben muß, die an sich träge elektromotorische und chemische Betätigung des Eisens und bestimmter anderer, sich analog verhaltender Metalle zu beschleunigen und so das Potential dem Gleichgewichtswert zuzuführen, darf man beim Sauerstoff die Fähigkeit annehmen, das Potential z. B. einer Eisenelektrode durch Hemmung der elektromotorischen Betätigung des Eisens von ihrem Gleichgewichtswerte sehr weit zu entfernen.

Nach dieser Auffassung ist auch der Übergang zur Deckschichtenpassivierung sehr gut möglich, wenn man sich vorstellt, daß die erwähnten Primäroxide, die die Passivität bedingen, das eine Mal sich nur in solcher Art und Menge bilden, daß sie in der Metalloberfläche löslich sind bzw. dieser Lösungsvorgang genügend rasch eintritt, die passivierende Elektrode also einphasig bleibt, das andere Mal aber die Elektrode an Primäroxid übersättigt wird, so daß es zur Abscheidung solcher Oxide als zweiter Phase, also zur Ausbildung eines Oxydhäutchens zunächst in nicht sichtbarer Dicke kommt. Ob der eine oder der andere Fall eintritt, hängt nun, ganz abgesehen von der Individualität des Metalles als solchem, auch für ein und dasselbe Metall in ziemlich unübersehbarer Weise von einer Reihe Bedingungen ab.

Eine dritte Auffassungsart, welche auf Hittorff zurückgeht, beruht auf der Annahme¹, daß der aktive und passive Zustand durch das Vorhandensein verschiedenwertiger, allotroper Modifikationen in der Metalloberfläche bedingt wird.

Für das Eisen wäre dann die Existenz einer Ferri- und einer Ferroform anzunehmen, welche sich wie die entsprechenden Ionen durch die Wertigkeit und ihr elektrochemisches Verhalten unterscheiden. In passivem Zustande würde demnach das Eisen von der edleren Ferriform oberflächlich bedeckt sein.

Den modernen Ausbau dieser Ansicht stellt die sogenannte Elektronentheorie der Passivität von W. J. Müller² dar, welche sich auf die Vorstellung gründet, daß bei Überschreitung einer „kritischen“ anodischen Stromdichte das Gleichgewicht zwischen Metallionen und Elektronen in der Metalloberfläche in der Richtung der Bildung höherwertiger Ionen verschoben wird.

W. J. Müller³ wies auf die durch eingehende Versuche belegte Tatsache hin, daß bei der anodischen Lösung der zu passivierenden Metalle zunächst eine Deckschicht aus dem anodisch gebildeten Metallsalz entsteht, indem sich aus der in der Umgebung der Elektrode übersättigten Lösung das feste Salz an der Elektrode

¹ Finkelstein, A.: Z. physik. Chem. **39**, 107 (1902).

² Müller, W. J.: Z. physik. Chem. **48**, 577 (1904). — Z. Elektrochem. **10**, 518 (1904); **11**, 755, 823 (1905); **30**, 401 (1924).

³ Müller, W. J.: Z. Elektrochem. **30**, 401 (1924); **33**, 401 (1927). — Mh. Chemie **48**, 61 (1927). — Müller, W. J., u. E. Noack: Mh. Chemie **48**, 293, 559 (1927). — Müller, W. J., u. Konopicky: Mh. Chemie **48**, 711 (1927).

ausscheidet, und daß erst diese Schicht, indem sie den größten Teil der Anodenfläche abdeckt, die gesamte durchgesandte Strommenge auf wenige Poren konzentriert, so daß Stromdichten zustande kommen, die sonst unter keinen Bedingungen zu erreichen sind.

Wichtig ist die auf breiter, experimenteller Basis von neuem gemachte Feststellung W. J. Müllers, daß der Vorgang der Passivierung ein ausgesprochenes Zeitphänomen ist. Bei Verwendung von sogenannten geschützten Elektroden, bei welchen das Abfließen des durch anodische Polarisation gebildeten Eisensalzes verhindert wird, zeigt sich die überraschende Tatsache, daß bei genügend lange andauerndem Stromdurchgang Eisen, Nickel und Chrom auch schon bei so niederen Stromdichten passiv wird, bei welchen man dies nie für möglich gehalten hätte. Die Verhältnisse liegen also so, daß große Stromdichten in kurzer Zeit, kleine Stromdichten in langer Zeit die Passivierung bewirken, indem sich die zur Passivierung notwendige Deckschicht das eine Mal schnell, das andere Mal langsam ausbilden kann. Dadurch wird auch der lange bekannte, verzögernde Einfluß des Rührens auf den Eintritt der Passivität verständlich, da ja dadurch die zur Bildung der Salzdeckschicht notwendigen konzentrierten Lösungsschichten von der Elektrode weggeführt werden.

Erst nachdem die Stromdichte in den Poren der Deckschicht die zur Umwandlung des Metalles notwendige kritische Größe erreicht hat, tritt an diesen Stellen Passivität ein, d. h. die anodische Lösung des Metalles hört auf. Von diesen Stellen aus schreitet dann die Passivierung unter fortschreitendem Abbau der Deckschicht über die ganze Oberfläche fort, die dann, wie schon S. 46 erwähnt, ein besonders metallglänzendes Aussehen zeigt.

Das Auftreten der Passivität ist also nicht an ein bestimmtes Anodenpotential gebunden, maßgebend ist allein die Stromdichte, welche auch bei kleinen angelegten Spannungen bei genügender Feinheit der Poren groß genug werden kann, um die Passivierung herbeizuführen.

Daraus folgt, daß die Passivierung wenigstens in den hier betrachteten Fällen nicht gut durch den anodisch ausgeschiedenen Sauerstoff zustande kommen kann, da ja die Potentiale bei weitem zu einer Sauerstoffabscheidung nicht hinreichen. Tritt doch z. B. bei Chrom die Passivität schon beim Potential des Wasserstoffes, $\epsilon_h = \pm 0$ Volt, ein.

Vorläufige Messungen der „effektiven passivierenden Stromdichte“ ergaben Werte zwischen 50—70 A/cm².

Nach Eintreten der Passivierung geht das Metall quantitativ höherwertig in Lösung, vorausgesetzt, daß nicht ein leichter entladbares Anion in der Lösung zugegen ist.

Das Auftreten von Deckschichten aus dem anodisch gebildeten Salz ist andererseits nicht in allen Fällen wahrscheinlich. So ist es bei anodischer Behandlung von Chrom¹ in 0,1 normaler HCl, bei der schon durch Belastung mit einer Stromdichte von 0,005 A/cm² Passivität eintrat und bei welcher erst sehr kleine Chrommengen in Lösung gegangen sein können, nicht gut denkbar, daß hier die Bildung einer Salzkruste eintreten kann.

Aus der W. J. Müllerschen Theorie folgt, daß nur Metalle, die höhere Wertigkeitsstufen zu bilden vermögen, zu echter Passivität neigen, was aus der bisherigen Kenntnis der Erscheinungen auch tatsächlich zutreffen scheint.

Die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffbeladung des Eisens und verwandter Metalle hätte nach dieser Ansicht also direkt nichts mit dem aktiven bzw. passiven Zustand dieser Metalle zu tun. Diese Folgerung scheint aber doch im Hinblick auf die älteren Beobachtungen den Tatsachen nicht zu entsprechen.

¹ Grube, G., R. Heidinger u. L. Schlecht: Z. Elektrochem. **32**, 70 (1926).

Wenn man auch die Bildung einer edleren Metallmodifikation als möglich annehmen muß, so kann man doch nicht leugnen, daß Passivierungsphänome¹ auch dann auftreten können, wenn von einer sperrenden Haut, welche die zur Passivierung nötige Stromdichte, sei es durch anodische Polarisierung, sei es durch kurzgeschlossene Lokalelemente in der Metalloberfläche erzeugen soll, absolut nichts zu bemerken ist.

So wird z. B. aktives Chrom², welches in einer trockenen Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurde, erst dann passiv, wenn Sauerstoff eingeleitet wird. Der so erreichte passive Zustand unterscheidet sich aber in keiner Weise von dem durch anodische Polarisierung erreichten. Hier ist eine Stromwirkung, wie sie die Metallumwandlungstheorie W. J. Müllers fordert, nicht gut denkbar.

Auch die Versuche von G. Tammann, B. Strauss, C. Benedicks und R. Sundberg sprechen dafür, daß der Sauerstoffgehalt der Lösung einen direkten Einfluß auf die Passivierung hat³.

Andererseits kann auch die Beobachtung F. Foersters⁴, daß wasserstoffhaltiges Eisen chemisch ganz besonders aktiv ist, indem etwa elektrolytisch abgeschiedenes, wasserstoffhaltiges Eisen sich an der Luft fast augenblicklich oxydiert, nicht gut übergangen werden.

Nach wie vor stehen sich also die „Metallumwandlungstheorie“ und die „Sauerstofftheorie“ ziemlich schroff gegenüber, doch ist eine Verständigung in dem Sinne möglich, daß man den Sauerstoff als Ursache der Umwandlung in die edle Modifikation, den Wasserstoff als die Ursache der Umwandlung in die unedle Modifikation ansieht, wofür eine Reihe von Beobachtungen spricht.

Das anodische Verhalten von Legierungen.

Für das anodische Verhalten von Legierungen, die entweder aus zwei bzw. mehreren Gefügebestandteilen oder aus festen Lösungen bzw. Mischkristallen bestehen können, ist das S. 51 besprochene elektromotorische Verhalten grundsätzlich bestimmend.

Sofern die Anoden löslich sind, d. h. die Potentiale unterhalb den zur Sauerstoffentwicklung an den betreffenden Legierungen nötigen Werten liegen, werden im allgemeinen die Stromdichtepotentialkurven der binären Legierungen ihren Anfang von Potentialen nehmen, wie sie die Legierungselektroden in den verwendeten Elektrolyten im Gleichgewichtszustande zeigen.

Mit steigender Stromdichte werden ebenso bei den Legierungselektroden, wie bei solchen aus reinen Metallen die Anodenpotentiale nach edleren Werten ansteigen, und zwar werden, je nachdem ob neben der Konzentrationspolarisation in geringerem oder stärkerem Maße gleichzeitig chemische Polarisierung eintritt, die anodischen Stromdichtepotentialkurven von Legierungselektroden steiler oder weniger steil verlaufen.

¹ Hinüber, J.: Z. Elektrochem. **35**, 95 (1929).

² Eggert, H.: Z. Elektrochem. **33**, 94 (1927). — Hasebrink, A.: Z. Elektrochem. **34**, 819 (1928).

³ Tammann, G.: Z. anorg. u. allg. Chem. **127**, 257 (1923). — Siehe auch Strauss, B.: Z. Elektrochem. **33**, 317 (1927). — Benedicks, C., u. R. Sundberg: J. Iron and Steel Inst., London **1926**, 177.

⁴ Foerster, F.: Abh. Dtsch. Bunsenges. Nr 2, 24.

Es ist ohne weiteres klar, daß in einer Legierungselektrode, die zwei Gefügebestandteile enthält, jeweils der unedlere Bestandteil in Lösung gehen und dieser Vorgang jeweils potentialbestimmend sein wird.

Hierbei ist natürlich zu beachten, daß für den Lösungsvorgang und das jeweilige Anodenpotential stets nur die an die Lösung grenzenden Oberflächenschichten maßgebend sind.

Wenn das Anodenpotential das Lösungspotential des zweiten Bestandteiles erreicht, so geht auch dieser in Lösung. Dies tritt in den meisten Fällen sehr rasch ein, und zwar aus folgenden Gründen:

Der unedlere Bestandteil wird sehr bald aus der Oberfläche herausgelöst sein, so daß der Elektrolyt nur mehr in Vertiefungen mit dem unedlen Bestandteil in Berührung steht. Diese Vertiefungen und Kanäle werden um so tiefer sein, je grobkristalliner die Legierung ist. Die Elektrode wird also gleichsam mit einer zwar porösen aber immerhin schützenden Deckschicht des edleren Bestandteiles bedeckt sein. Es wird hierdurch wie bei der S. 97 geschilderten mechanischen Passivität ein Ansteigen der Spannung zu positiveren Werten eintreten, wodurch nun auch die Auflösung des edleren Bestandteiles beginnen kann. Aber auch beim Vorhandensein eines einzigen Gefügebestandteiles, etwa eines Mischkristalles wird eine solche Veredlung durch Herauslösung des unedleren Bestandteiles eintreten. Besonders stark dann, wenn der edlere Bestandteil in solcher Menge vorhanden ist, daß die Legierung im Sinne Tammanns „resistent“ erscheint, d. h. das bei der Auflösung des unedleren Bestandteiles zurückbleibende Gefüge des edleren Bestandteiles als Kristallgerüst bestehen bleibt und die darunterliegenden unedleren Atome schützt. Man sieht also, daß die Stromdichtepotentialkurven der anodischen Lösung im allgemeinen einen ziemlich wenig steilen Verlauf zeigen werden, so daß eine Trennung zweier Metalle durch anodische Lösung nur bei großen Unterschieden der Normalpotentiale durchführbar ist.

Diese Feststellung ist für die technische Auflösung unreiner Anoden bei der Metallraffination von Bedeutung.

Im besonderen kommt dann noch das Verhalten der Metalle im einzelnen hinzu, die wie die Eisenmetalle starke chemische Polarisierung besitzen oder gar in den passiven Zustand übergehen können.

Auf der Tatsache, daß an mehrphasigen Legierungsanoden zunächst jeweils der unedlere Bestandteil in Lösung geht, basieren die Verfahren zur Trennung zweier miteinander legierter Metalle durch anodische Auflösung. Der idealste Fall wäre hier der, daß sich von der Legierung das unedle Metall restlos löst und der edlere Anteil an der Anode als Anodenschlamm zurückbleibt.

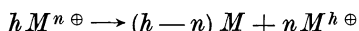
Diese ideale, vollständige Trennung gestaltet sich unvollkommen nach zwei Richtungen.

Erstens wird die Stromarbeit nicht nur in der Lösung des unedleren Bestandteiles bestehen, sondern wie aus obigem hervorgeht, auch zur Lösung edlerer Anteile, bzw. zu einem anderen ein höheres Anodenpotential erfordernden Vorgang etwa zur Sauerstoff- oder Halogen-

entwicklung verwendet werden, wenn diese edleren Anteile mechanische oder chemische Passivität zeigen.

Zweitens gehen nicht nur, wie gewünscht, die edleren Anteile in den Anodenschlamm, sondern es entstehen Verluste dadurch, daß auch unedlere Anteile in diesen mitgerissen werden.

Bei der Prüfung der Ursachen der unvollständigen anodischen Trennung nach beiden Richtungen muß naturgemäß vor allem stets an die Zusammensetzung und Konstitution der Legierungsanoden gedacht werden. Im einfachsten Falle, wenn die Legierungselektrode nur aus den beiden reinen Metallen besteht, wird das edlere Metall aus rein mechanischen Gründen um so leichter mit in Lösung gehen, je geringer die Menge des unedleren Metalles in der Legierung und damit in der Elektrodenoberfläche ist, und in je kleineren Teilen letzteres vorliegt, weil dann die Angriffskanäle zum unedleren nach dem Innern enge sind. Um so leichter ist es möglich, daß bei gegebener Stromdichte das Anodenpotential auf den zur Lösung des edleren Metalles nötigen Wert steigt. Ein solcher wird naturgemäß um so leichter erreicht, je höher die angewandte Stromdichte überhaupt ist. Andererseits ist dies wieder um so leichter schon bei niedrigen Stromdichten der Fall, je näher die anodischen Stromdichtepotentialkurven der beiden reinen Metalle aneinanderliegen. Mit steigender Stromdichte wird hinwiederum um so leichter eine Näherung des Anodenpotentials erzielt, eine je stärkere Polarisation die anodische Auflösung des unedleren Metalles erfährt gegenüber der anodischen Auflösung des edleren. Die Gründe für den Übertritt des unedlen Metalles in den Anodenschlamm statt in den Elektrolyten können aus den S. 93 erörterten Ursachen, wenn das Metall zwei verschiedenartige Ionen in Lösung zu senden vermag, chemischer Natur sein, indem sich in der Nähe der Anode die Reaktion



abspielt oder aber rein mechanischer Natur.

Durch die erwähnten Angriffskanäle wird das Gefüge der Anode unter Lösung des unedlen Anteiles zerstört, und die edleren Bestandteile gehen in den Anodenschlamm. Es ist nun ganz gut denkbar, daß von diesen auch Anteile unedlen Metalles umschlossen bleiben, ohne mit dem Elektrolyten in Berührung gekommen zu sein. Diese gehen dann mit den edleren Anteilen in den Anodenschlamm.

So kann beispielsweise aus einer Blei-Antimonlegierung, die praktisch aus einem Gemenge der beiden Metalle besteht, in einer Lösung von Blei-Silicofluorid, wenn der Antimongehalt 10% beträgt, bei niedrigen Stromdichten von etwa 0,006 A/cm² das Blei aus dem zurückbleibenden Antimon so weit herausgelöst werden, daß der Anodenrückstand nur mehr 30% Blei enthält. Bei einer Stromdichte von 0,01 A/cm² geht aber aus einer solchen bereits Antimon mit in Lösung.

Dagegen kann eine Silber-Kupferlegierung mit 50—60% Kupfer auch bei kleiner Stromdichte anodisch nicht gelöst werden, ohne daß auch Silber in den Elektrolyten übertritt, jedenfalls deshalb, weil diese Legierungen nicht aus den beiden reinen Metallen, sondern gesättigten Grenzmischkristallen zweier Mischkristallreihen bestehen.

Aber auch Anoden aus reinen Metallen, welche nur Ionen einer Wertigkeitsstufe in Lösung zu senden vermögen, können sich bezüglich ihrer

anodischen Angriffe ähnlich wie mehrphasige Legierungselektroden verhalten, d. h. sie gehen in bestimmten Fällen nicht vollständig in Lösung, sondern es hinterbleibt auch hier meist eine geringe Menge des Anodenmetalles in feiner Verteilung als Anodenschlamm. Als Ursache hiervon kann das Vorliegen von Verschiedenheiten der einzelnen Teile auch eines chemisch einheitlichen Metallstückes angesehen werden.

Wie die Versuche von W. Spring und G. Tammann¹ ergaben, haben kalt bearbeitete Metalle im allgemeinen einen etwas höheren Energiegehalt als unbearbeitete und damit mechanisch bearbeitete, gewalzte, gehämmerte oder zu Draht gezogene und so gehärtete Metalle um Bruchteile Millivolt höhere Lösungsdrucke als ganz unbearbeitete, aus dem Schmelzfluß langsam erkaltete und deshalb weiche Metalle. Denn die verschiedenen Teilchen eines reinen Metallstückes werden durch mechanische Bearbeitung verschieden getroffen werden und deren freie Energie wird durch die Wirkung äußerer mechanischer Kräfte in verschiedenem Maße kleinere Änderungen erfahren. Es werden also die mechanisch verschieden beeinflussten Metallteilchen auch kleine Unterschiede des Lösungsdruckes, der ja ein Maß ihrer freien Energie ist, aufweisen, also verschiedene Potentiale haben. Abgesehen von der hierdurch bewirkten lokalaktiven Lösung der unedleren Anteile (vgl. S. 111) werden durch die anodische Stromarbeit zunächst, wie bei Metalllegierungen aus zwei oder mehr Metallen, die leichter löslichen unedleren Anteile gelöst und die schwerer löslichen Anteile bleiben zurück und gehen, besonders wenn sie noch dazu in schlechten Kontakt mit der Anode gelangen, in den Anodenschlamm über.

Ferner kommt für die Angreifbarkeit auch noch der Grad der Verdichtung, der gegenseitiger Verfestigung in Betracht, welche Momente der sonst die Lösungstension erhöhenden Wirkung der Bearbeitung entgegenwirken, so daß z. B. gerade die äußere, durch Pressen oder Walzen besonders dichte Schicht des Metalles oder die beim schnellen Erkalten eines Gußstückes zunächst erstarrten äußeren, durch die Volumänderungen der später erstarrenden inneren Teile gespannten oder zusammengedrückten Schichten die edleren Anteile darstellen.

So zeigen sich bei der rein chemischen Auflösung dichtere Teile als schwer löslich als weniger dichte, und es kann eine sogenannte „Walzhaut“ zurückbleiben. Bei gewalzten Anoden von leichtlöslichen Metallen kann es vorkommen, daß die oberflächlichen, von der mechanischen Bearbeitung besonders getroffenen Schichten der Anoden zum großen Teil übrig bleiben, während die darunter liegenden Teile gelöst, die Anode gewissermaßen unterhöhlt wird, wie dies z. B. bei anodischer Auflösung von technischem, bleihaltigem Zink und bei Silber beobachtet wurde².

Bilden die beiden Metalle eine Verbindung, so wird sich bei jenen Mischungsverhältnissen der beiden Metalle, bei welchen das Gefüge der Anode aus der Verbindung und dem unedleren Metall besteht, aus den

¹ Spring, W.: Bl. Soc. chim. Belg. **1903**, 1074. — Tammann, G.: Z. anorg. u. allg. Chem. **107**, 171 (1919).

² Mylius, F., u. R. Funk: Z. anorg. u. allg. Chem. **13**, 151 (1897).

Legierungen unter den nötigen, oben skizzierten Vorsichtsmaßregeln wieder die unedlere Komponente herauslösen. Nur wird die Trennung der beiden Metalle deshalb unvollständig, weil in dem Anodenschlamm als edlere Komponente nicht wie früher das reine zweite, edlere Metall, sondern die Verbindung mit der unedleren Komponente zurückbleibt. Diese geht also selbst im Idealfalle mit demjenigen Mengenverhältnisse in den Anodenschlamm bzw. bleibt an der Anode, wie es ihrem Gehalte in der Verbindung entspricht.

Besteht aber die Anode in einem solchen Falle aus der Verbindung mit einem Überschuß des edleren Metalles, so wird sich unter dem eben erwähnten Vorbehalte als unedlerer Bestandteil die Verbindung lösen, d. h. es gehen beide Metalle in dem Verhältnisse in Lösung, wie es der Zusammensetzung der Verbindung entspricht.

Behandelt man z. B. eine Anode einer Kadmiumpolymerlegierung mit einem Gehalt von 5–10% Kupfer, deren beide Komponenten die Verbindungen Cu_2Cd und Cu_3Cd_3 bilden, in neutraler Kadmiumsulfatlösung mit einer Stromdichte von etwa $0,01 \text{ A}^{1/2}/\text{cm}^2$, so hinterbleibt nach P. Denso¹ auf der Anode eine dicke, weiße, kristallisierte Schicht der Zusammensetzung CuCd_3 . Da in Legierungen dieser beiden Metalle obiger Zusammensetzung aber nur die Verbindung Cu_2Cd_3 vorliegt, schützt diese hier vermutlich das Kadmiumpolymer in einem bestimmten Verhältnis. Da dieser Rückstand der Zusammensetzung CuCd_3 selbst 84,15% Kadmiumpolymer enthält, ist der Rückstand nur verhältnismäßig wenig kadmiumpolymerärmer als die ursprüngliche Legierung und enthält, z. B. wenn in dieser bloß 5% Kupfer vorhanden waren, etwa ein Drittel der ursprünglichen Kadmiumpolymermenge der Anode. Ist die Stromdichte aber wesentlich höher als $0,01 \text{ A}/\text{cm}^2$, beobachtet man auch das Mitinlösengehen von mehr Kadmiumpolymer, als selbst der Zusammensetzung CuCd_3 entspricht, und freies Kupfer bleibt an der Anode zurück, d. h. es wird auch aus der Verbindung zunächst der unedlere Bestandteil herausgelöst.

Ähnlich wird anodisch aus Kupferpyriten² unter Vermittlung von Kohlezuführungsanoden das Eisen herausgelöst und Kupfersulfid bleibt zurück bzw. wird im Rückstand angereichert.

Die Korrosion der Metalle als anodischer Vorgang.

Allgemeines.

Die Frage, ob ein Metall durch Sauerstoff oder andere Einflüsse mehr oder weniger rasch angegriffen wird, hängt zunächst von der Stellung des Metalles in der Spannungsreihe ab (S. 50). Die Metalle mit großer Elektroaffinität, also sehr negativen Normalpotentialen, werden stark, die mit positiveren Potentialen werden wenig angegriffen. Erstere bezeichnet man daher als unedle, letztere als edle Metalle.

In Wasser oder anderen wasserstoffionenhaltigen Lösungen werden theoretisch nur solche Metalle gelöst werden, deren Normalpotential unedler (negativer) ist als das des Wasserstoffes in der betreffenden Lösung. Dabei ist die Überspannung des Wasserstoffes an den verschiedenen Metallen (S. 71) zu beachten.

Demnach müßte also der Angriff und die Auflösung der Metalle in

¹ Denso, P.: Z. Elektrochem. **9**, 135 (1903).

² Saxon, R.: Chem. News **134**, 117 (1927); **135**, 263 (1927).

erster Linie von ihren Potentialen abhängen. Dies trifft insofern zu, als die edelsten Metalle, wie Platin, Gold, tatsächlich auch ein sehr positives Potential zeigen.

Auch Metallverbindungen sind in den meisten Fällen edler als die Komponenten, da bei der Verbindung desselben oft große Wärmemengen frei werden und der Energiegehalt ja für das Potential maßgebend ist. Folgende Übersicht enthält die Reaktionswärme bei der Bildung einer Reihe von Metallverbindungen.

	kcal		kcal
AlCu	32	CaZn ₁₀	199
Al ₂ Cu	23	Cd ₃ Cu ₂	48
Al ₃ Cu	—13	CdMg	9
Al ₃ Mg ₄	49	Cd ₂ Na	31
Ca ₃ Mg ₄	43	Cd ₅ Na	61
CaZn ₇	56	CuZn ₂	10

Leider sind aber alle Verbindungen um so spröder, je mehr Wärme bei der Vereinigung frei wird, daher meist unbrauchbar.

Es wurde im übrigen oft versucht, die Angreifbarkeit von Metallen in Parallele zu deren Potential zu setzen, doch zeigten sich immer Widersprüche.

Der Vorgang der Oxydation bzw. der Auflösung ist eben nicht allein durch die Stellung in der Spannungsreihe bedingt, sondern hängt in ziemlich verwickelter Weise von einer ganzen Reihe anderer Faktoren ab.

Die verschiedenen Ursachen der Korrosion.

Versuche über die „rein chemische“ Metallauflösung z. B. in Säuren haben ergeben, daß die Auflösung um so träger erfolgt, je reiner das verwendete Metall ist. So löst sich reinstes Zink in Schwefelsäure kaum, obwohl es ein recht unedles Metall ist. Ganz allgemein sind sehr reine Metalle weniger angreifbar als unreine.

Es ergab sich ferner, daß ganz geringe Verunreinigungen durch edlere Metalle oder Metallsalze sofort eine stärkere Auflösung verursachen. Man folgerte hieraus, daß der Vorgang der chemischen Lösung von Metallen kein rein chemischer, sondern ein elektrochemischer Vorgang ist, indem an den Berührungsstellen der beiden Metalle, des Grundmetalles und der Verunreinigung, mit dem Elektrolyten kurzgeschlossene galvanische Ketten entstehen, in denen das edlere Metall als Kathode, das unedlere als Anode oder Lösungselektrode wirkt. Während an der Kathode aus den in wässrigen Lösungen immer vorhandene Wasserstoffionen Wasserstoff abgeschieden wird, geht das unedlere Metall anodisch in den Ionenzustand über, löst sich also. So kann es kommen, daß schon geringe Spuren von edlen Metallen, wie Platin oder Kupfer, z. B. Zink zur raschen Auflösung veranlassen.

Aber nicht nur edlere Metalle können die Ausbildung von Lokalketten verursachen, sondern auch alle anderen Ursachen, welche das Potential einer Metalloberfläche stellenweise veredeln können. Alle diese Ursachen führen dann zur anodischen Lösung der unedleren Metalloberflächen, d. h. das Metall wird dort angegriffen oder korrodiert.

Nach dem Vorschlage des Reichsausschusses für Metallschutz versteht man unter „Korrosion“ die Zerstörung eines festen Körpers,

die durch unbeabsichtigte chemische oder elektrochemische Angriffe von der Oberfläche ausgeht.

Da uns hier nur Metalle interessieren, so kann gleich vorweg genommen werden, daß bei diesen rein chemischen Angriffe recht selten sind. Nur bei Metallen mit amphoteren, d. h. auch andeutungsweise nichtmetallischen Eigenschaften, wie z. B. Aluminium, kommen solche in Betracht, demnach reagieren solche Metalle auch beispielsweise mit trockenen organischen Flüssigkeiten wie etwa das Aluminium, das von Äthylbromid gelöst wird oder von ätherischer Sublimatlösung, die völlig undissoziiert ist, stärker angegriffen wird als von wässriger usw.

Für gewöhnlich treten diese Erscheinungen bei den meisten anderen Metallen jedoch stark zurück.

Zur Entscheidung, ob es sich um chemische oder elektrochemische Korrosion handelt, kann die Feststellung dienen, ob der Angriff eines Metalles durch verschieden verdünnte Säure proportional der Wasserstoffionenkonzentration erfolgt oder nicht. Die Proportionalität trifft für die meisten Metalle zu, nur Aluminium und einige verwandte Metalle machen eine Ausnahme.

Wie oben erwähnt, kann jeder Potentialunterschied auf Metalloberflächen zur elektrochemischen Auflösung, also zur Korrosion führen. Die Ursache der Entstehung solcher Potentialunterschiede kann nun sehr verschieden sein.

In erster Linie kommen Verunreinigungen der Metalloberfläche in Betracht. Alle Metalle, denen man in der Praxis begegnet, sind nicht chemisch rein, sondern enthalten häufig andere Metalle als Verunreinigungen, die sich meist in Form kleiner Partikel zwischen die Kristallite des Grundmetalles „interkristallin“ eingesprengt vorfinden. Hier korrodiert dann der Werkstoff durch Bildung kleiner galvanischer Elemente, die sämtlich kurzgeschlossen sind, besonders schnell.

Verunreinigende Metalle können aber auch erst durch den korrodierenden Elektrolyten (Feuchtigkeit, in der sich saure Gase und Staub auflösen) auf das Metall gelangen. Wenn nämlich der Elektrolyt spurenweise Salze edlerer Metalle enthält, so werden diese Metalle durch das unedlere Metall ausgefällt (zementiert) und gelangen so in die Oberfläche.

Ungleichheiten der Oberfläche können aber nicht nur durch fremde Metalle verursacht werden.

Auch mechanische Einwirkungen, die die Konstitution von Metallen oder Legierungen beeinflussen, wirken in dieser Richtung. Wohl ziemlich sicher kann heute als festgestellt gelten, daß Metalle eine bedeutend größere Korrodierbarkeit an Stellen zeigen, an denen eine Kaltbearbeitung, eine Biegung, Torsion, Kaltreckung oder Stauchung stattgefunden hat als an denjenigen Stellen, an denen keine äußeren Kräfte dieser Art eingewirkt haben.

Heyn und Bauer¹ haben eingehende Untersuchungen, besonders beim Stahl über die Beziehungen zwischen Vorbehandlung und Löslichkeit angestellt. Es wurden Versuche mit Probestäben in verdünnter Schwefelsäure ausgeführt, die in bestimmter Weise abgeschreckt und dann wieder angelassen worden waren. Auf diesem Wege war es möglich, aus der Lösungsgeschwindigkeit den Anlaßgrad ab-

¹ Heyn, E. u. O. Bauer: Mitt. Materialpr. 26, 1 (1908).

zuschätzen. Ferner hat sich auch allgemein ergeben, daß die Lösungsgeschwindigkeit von der Art der Kaltbearbeitung abhängt und mit der äußeren Beanspruchung zunimmt.

Auch von Hambuechen ist festgestellt worden, daß unter Zug oder Druck befindliche Eisenrohre ihr Potential gegen Eisenchloridlösungen nach der negativen Seite verändern, d. h. unedler werden.

Aber nicht nur Metalle können Lokalelemente verursachen, sondern auch die Beladung mit Nichtmetallen, besonders Gasen, wie Sauerstoff, Chlor usw. Diese Stoffe erteilen den Metallen, wenn sie sich in der Oberfläche lösen oder an diesen adsorbiert werden, edlere Potentiale, wie schon S. 45 gezeigt wurde. Im besonderen kommt hier natürlich der Sauerstoff der Luft in Betracht. Zuerst beobachtete Warburg die Ausbildung dieser sogenannten „Luftelemente“, d. h. er konnte das Auftreten einer schwachen Spannung feststellen, wenn zwei gleiche Metalle, von denen das eine in einen lufthaltigen Elektrolyten taucht, während das andere gegen eine sauerstofffreie Salzlösung grenzt, nach Art eines galvanischen Elementes kombiniert werden. Es zeigt sich, daß vor allem die Elektrode in der luftfreien Lösung, die nach obigem ja unedler sein muß, angegriffen wird.

Ein kurz geschlossenes Luftelement bildet sich, wenn man einen Metallstab zum Teil in einen Elektrolyten taucht, dann wird sich die Metalloberfläche in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche mit Sauerstoff beladen und edler werden. Das untere Ende des Stabes, das dagegen in verhältnismäßig luftärmeren Elektrolyten taucht, wird unedler bleiben. Der Ausgleich der Ladungen kann unmittelbar durch den Metallstab erfolgen, und es wird sich das Metall am unteren Ende lösen (korrodieren), während am oberen Ende Wasserstoff ausgeschieden wird.

Eine solche Wasserstoffabscheidung wird in allen Fällen an dem edleren Teil des Metalles eintreten, da in wässrigen Lösungen ja immer die leicht entladbaren Wasserstoffionen zugegen sind. Der abgeschiedene Wasserstoff verschiebt nun das Potential des edleren Metallteiles nach der unedleren Seite, die Kette wird also polarisiert. Dadurch würde der Vorgang der Auflösung verlangsamt werden oder praktisch aufhören. Der entladene Wasserstoff wird aber, noch ehe er sich gasförmig abscheiden kann, durch den gelösten Sauerstoff zu Wasser oxydiert. Daraus geht hervor, daß die Lösungs- oder Angriffsgeschwindigkeit weniger von dem Potentialunterschied der beiden Metallteile abhängt als vielmehr in erster Linie von der Geschwindigkeit der Sauerstoffnachlieferung an die edleren Gefügebestandteile bzw. belüfteten Bezirke. Auf dieser Tatsache hat Tödter eine elektrochemische Methode zur Korrosionsmessung begründet (S. 120).

Da nun die Wasserstoffentwicklung an einer Reihe von Metallen eine starke Hemmung erleidet, die sich als „Überspannung“ der Wasserstoffentwicklung (S. 71) kundtut, kann die Korrosion auch durch diesen Umstand verringert werden. Edle Metalle, an denen der Wasserstoff eine starke Überspannung erleidet, d. h. sich erst bei ziemlich unedlen Potentialen abzuschneiden beginnt, werden wegen des negativen Potentials, das sie bald annehmen, in den Lokalelementen nur schwach wirksam sein, die Korrosion also trotz ihrer edlen Natur in mäßigen

Grenzen halten. Andererseits können geringe Mengen von Metallen mit niedriger Überspannung die Wasserstoffentwicklung „katalytisch“ beschleunigen¹, die Korrosion also verstärken. Die Wasserstoffüberspannung spielt deshalb eine nicht zu unterschätzende Rolle.

Nur durch diese elektrochemische Deutung kann die auf den ersten Blick sonderbare Tatsache erklärt werden, daß die Korrosion bzw. Oxydation des Metalles gerade an jenen Stellen auftritt, die am sauerstoffärmsten sind. Besonders von U. R. Evans wurden diese Erscheinungen, welche durch ungleichmäßige Sauerstoffverteilung hervorgerufen werden, zur Grundlage einer Theorie der Korrosion benutzt. Aston fand in jüngster Zeit, daß mit feuchtem Rost bedecktes, also gegen Sauerstoff geschütztes Eisen sich gegen blankes Eisen negativ, also anodisch verhält.

Durch die Verschiedenheit der Belüftung erklärt sich auch die Tatsache, daß Korrosion an irgendwie geschützten Stellen, im Innern von Drahtseilen, aufgeschichteten Blechen, unter Schlacke und Zunder oder unter Schmutz am größten ist, während die direkt mit dem Sauerstoff in Berührung stehenden Metallflächen verschont bleiben.

Auch mechanische Veränderung der Metalloberfläche bei der Bearbeitung (Bildung von Rissen) kann zu einer verschiedenen Belüftung und Korrosion führen. Beim Vorhandensein kleiner Risse und Löcher der Metalloberfläche kann der sogenannte „Lochfraß“ eintreten. Die kleinen Vertiefungen, die am schlechtesten belüftet sind, werden am stärksten angegriffen, so daß sie sich rasch vergrößern und sich Löcher im Werkstoff ausbilden.

Es ist interessant und bildet eine Bestätigung der Theorie, daß der Lochfraß gerade an Metallen auftritt, die mit einem strömenden Elektrolyten, etwa fließendem Wasser in Berührung sind. Hierbei wird durch das fließende Wasser eine ausgiebige Belüftung der ganzen Oberfläche bewirkt, so daß Korrosion nur an vertieften Stellen, Rissen und Poren, in die der Sauerstoff kaum eindringen kann, stattfindet, dort aber besonders heftig.

Natürlich entsteht bei der Korrosion von Eisen nicht direkt Eisenhydroxyd (Rost). Wenn bei obigem Versuch (S. 112) z. B. ein Eisenstab verwendet wird und eine Lösung von Natriumchlorid, so wird am unteren anodischen Ende des Stabes Ferrochlorid FeCl_2 entstehen, während am oberen kathodischen Ende Wasserstoffionen entladen werden und die Lösung durch die zurückbleibenden OH -Ionen alkalisch wird. Dort, wo die beiden Lösungen ineinander diffundieren, entsteht Ferrohydroxyd, das an der Luft leicht zu Ferrihydroxyd oxydiert wird. Der auftretende Niederschlag bildet dann den festen Rost.

Sind die Metalloberflächen an und für sich porös, was bei allen Metallen wegen der kristallinen Struktur mehr oder minder der Fall ist, so wird sich die Korrosion nicht allein auf die Oberfläche, sondern wegen mangelnder Belüftung im Innern der Poren gerade dort besonders stark auswirken. In diesem Falle spricht man von interkristalliner Korrosion. Diese wird besonders dann gefährlich

¹ Thiel, A.: Z. Elektrochem. **33**, 370 (1927).

werden, wenn das gebildete Korrosionsprodukt (Oxyd) ein größeres Volumen hat als das gelöste Metall, denn dann tritt eine Auflockerung und Sprengung des Gefüges ein, welche die mechanische Festigkeit bis zur vollen Zerstörung vermindern kann.

Mit der Sauerstofflösung in der Metalloberfläche, also der Belüftung, hängen, wie S. 102 erwähnt, jedenfalls auch die Erscheinungen der Passivität zusammen, die naturgemäß für die Verhinderung der Korrosion große Bedeutung haben.

Die dritte mögliche Ursache der elektrochemischen Korrosion liegt endlich in der Beschaffenheit des Elektrolyten.

Selbst reinste Metalle können unter Ausbildung einer Lokalkette angegriffen werden, wenn der berührende Elektrolyt Konzentrationsunterschiede in bezug auf die gleichartigen Metallionen aufweist. Wenn also beispielsweise ein reiner Zinnstab in eine Lösung von Zinnchlorid taucht, die am Boden des Gefäßes konzentriert, weiter oben aber verdünnter ist, so wird sich das Zinn in der verdünnten Zone auflösen und in der konzentrierten Zone in kristalliner Form abscheiden. Es bildet sich in diesem Falle eine kurzgeschlossene Konzentrationskette aus, in der das Zinn in der verdünnten Lösung als Anode, in der konzentrierten Lösung als Kathode wirkt.

Hierdurch erklärt sich z. B. die ungleichmäßige Auflösung von Metallanoden, die erfahrungsgemäß meist knapp unter der Oberfläche des Bades am stärksten, am Boden dagegen am schwächsten angegriffen werden, weil sich die durch die Auflösung bildende konzentrierte Metallsalzlösung infolge ihres höheren spezifischen Gewichtes am Boden sammelt.

Auch Temperaturunterschiede im Elektrolyten können Potentialdifferenzen und mithin Korrosion verursachen.

Es möge auch noch erwähnt werden, daß unter Umständen an Metallen mit Verunreinigungen, die in wässrigen Elektrolyten nur wenig oder keine Korrosion veranlassen, weil der Potentialunterschied der Verunreinigungen gegen das Grundmetall zu klein ist, beim Eintauchen in andere Lösungen, wie Zyanidlösungen, oder organische Lösungsmittel, wie Pyridin, eine stärkere Korrodierung doch eintreten kann, wenn sich die Lage der Potentiale in solchen Lösungen verschiebt, der Unterschied also größer wird.

Bei der Korrosion von Werkstoffen in der Praxis wird anzunehmen sein, daß alle die angeführten Ursachen mehr oder minder gleichzeitig wirksam sein können.

Schließlich möge noch erwähnt werden, daß Korrosion auch durch fremde elektrische Ströme hervorgerufen werden kann, die, wenn die Stromrichtung das betreffende Metall zur Anode macht, zu einer anodischen Auflösung desselben führen.

Da z. B. die Schienen der meisten elektrischen Bahnanlagen vom Strom durchflossen werden, so tritt ein bestimmter Bruchteil dieses Stromes, falls die Schienen nicht vollständig gegen Erde isoliert sind, in den Boden über. Der Strom wird bei der Eintrittsstelle in die mit der leitenden Erde in Berührung stehenden Schienen teilweise aus diesen austreten und erst wieder beim Austritt des Stromes aus der Schiene in diese zurückkehren. Solche Streuströme treten bei dieser Art von elektrischen Anlagen besonders deshalb leicht auf, weil sich die Schienen-

verbindungen häufig lockern und dadurch den Gleiswiderstand beträchtlich erhöhen.

Um eine stärkere Korrosion der Schienen in der Nähe der Zentrale zu vermeiden, ist der Fahrdraht meistens mit dem positiven Pol verbunden, während die Schienen am negativen Pol der Dynamos liegen. Dadurch wird bewirkt, daß die Schienen in der Nähe der Zentrale kathodisch polarisiert werden, wodurch das Material geschützt wird, während anodische Polarisation und mithin Angriff an den jeweilig wechselnden Stellen erfolgt, wo gerade die im Verkehr befindlichen Triebwagen den positiven Strom aus der Fahrleitung in die Schienen überleiten.

So wird die unvermeidliche Korrosion auf das ganze Schienennetz verteilt und kommt praktisch nicht zur Geltung.

Von Bedeutung ist es aber, daß im Bereich des Streustromes liegende metallene Analge wie Rohrleitungen, Armaturen u. dgl. als Mittelleiter wirken, indem der Strom, der sie durchfließt, die eine Seite zur Kathode, die andere zur Anode macht. An letzterer tritt naturgemäß starke Korrosion auf. Die Gefährlichkeit dieser „vagabundierenden Ströme“ ist bei metallischen Werkstoffen jeder Art genugsam bekannt. Bei unbeweglich eingebauten Gegenständen ist eine gute elektrische Isolierung dieser Gegenstände durch einen nichtleitenden Anstrich, wie Teerung, verbunden mit Packung in Jute u. dgl., ein sicherer Schutz. Ebenso muß auf gute Isolierung aller in der Umgebung vorhandenen elektrischen Leitungen geachtet werden.

Umstände, welche die Korrosion vermindern. Korrosionsbeständige Legierungen.

Aus dem vorhergehenden ist der Schluß zu ziehen, daß vor allem folgende Umstände die Angreifbarkeit eines Metalles herabsetzen werden: Glatte Oberfläche, gleichmäßige Belüftung, möglichste Reinheit.

Auch die Berührung mit edleren Metallen ist zu vermeiden, was besonders in der Technik beim Einbau von Armaturen, Ablaufhähnen u. dgl. zu beachten ist. Nur wenn man die direkte Berührung der Metalle durch Isolierungen (Gummimanschetten u. dgl.) verhindert, ist ein solcher Einbau statthaft. Hierher gehört auch die zerstörende Einwirkung von Quecksilber auf Aluminium (S. 284) und ähnliche Metalle.

Berührung mit unedleren Metallen wirkt dagegen auf das zu schützende Metall günstig, da es zur Kathode wird, während sich das unedlere Metall löst.

Bauer und Vogel¹ haben die Schutzwirkung von Überzügen unedler Metalle auf Eisen sorgfältig untersucht und fanden, daß dafür vor allem Zink sowie auch Magnesium brauchbar ist. In neuerer Zeit gewinnt auch das Kadmium als Überzugsmetall erhöhte Bedeutung. Dagegen führen edlere Überzüge, z. B. Nickel, sofern sie nicht porenfrei sind, zu starker Korrosion. Das Überziehen mit unedlen Metallen gewährt aber nur einen zeitweiligen Schutz, da sich die Oberfläche des Schutzmetalles

¹ Bauer u. Vogel: Mitt. Matprüfsamt Berl.-Dahlem 36, 114 (1918).

bald mit einer Oxydhaut überzieht, welche die Schutzwirkung herabsetzt. Das Schutzmetall muß also in regelmäßigen Zwischenräumen gereinigt werden, um die Schutzwirkung zu erhalten. Anstatt die Metalle durch Berührung mit unedleren zu schützen, kann man sie auch durch eine angelegte Spannung kathodisch polarisieren¹, wodurch eine sehr ausgiebige Schutzwirkung erreicht wird.

Hierzu wird bei einem Spannungsabfall von 6—10 Volt der positive Pol mit besonderen, zur allmählichen Auflösung bestimmten Anodenmetallen verbunden, die isoliert in den zu schützenden Bauteilen sitzen, während der negative Pol mit dem als Kathode wirkenden Bauteil, der vor dem Rostangriff geschützt werden soll, verbunden wird. Die Größe der Stromdichte richtet sich nach dem vorhandenen Elektrolyten².

Hier ist jedoch zu bemerken, daß gerade passive Metalle, wenn sie mit einem unedleren Metall, z. B. Zink, in Berührung gebracht oder kathodisch polarisiert werden, ihre Passivität hierbei einbüßen, da sie sich mit Wasserstoff beladen und die Sauerstoffbeladung dadurch entfernt wird (S. 101).

Besonderes Interesse beansprucht das Verhalten der Legierungen in bezug auf Korrosion.

Für diese trifft die erste Forderung nach möglichster Reinheit natürlich nicht zu, da sie aus zwei oder mehreren Bestandteilen bestehen. Trotzdem zeigen auch gewisse Legierungen ganz hervorragende Beständigkeit.

Legierungen können entweder nur einen Gefügebestandteil (Mischkristall) oder mehrere Gefügebestandteile enthalten. Die ersteren sind homogen und werden deshalb weniger der Korrosion unterliegen. Letztere neigen naturgemäß stark zur Ausbildung von Lokalketten. Die Umstände, die hier maßgebend sind, sind aber wesentlich komplizierter als bei reinen Metallen.

Aus der elektrochemischen Theorie der Korrosion folgt, daß alle Legierungen, die verschieden edle Gefügebestandteile enthalten, also nicht homogen sind, wegen der Ausbildung von Lokalketten zwischen diesen besonders stark angegriffen werden müssen. Dieser Schluß wird auch vielfach durch die Erfahrung bestätigt.

Während z. B. ganz kleine Kupfermengen, die von Eisen unter Mischkristallbildung aufgenommen werden, veredelnd auf dieses wirken, tritt bei größeren Kupfermengen ein stärkerer Angriff ein, da dann nicht mehr alles Kupfer gelöst wird und Kupferkristalle als Gefügebestandteile auftreten, die zur Bildung von Lokalketten Anlaß geben.

Eutektische Gemische, eingelagerte Verbindungen und inhomogene Mischkristalle werden deshalb im allgemeinen bei korrosionsfesten Legierungen zu vermeiden sein. Besonders kleine Mengen eines edleren Metalles in einem unedleren werden, wenn es als selbständiger Gefügebestandteil auftritt, sehr ungünstig wirken.

Da bei der Bildung von Verbindungen zwischen Metallen in den meisten Fällen Wärme abgegeben wird, die Verbindung also energieärmer sind als die Komponenten (S. 110), kann auch das Potential

¹ Cohen, J.: Z. V. d. I. 46, 1167 (1902).

² Verfahren von Cumberland, Siemens & Halske, siehe Philippi: Siemens-Z. 1, 374 (1921). — Janzen: Z. V. d. Ing. 61, 140 (1917).

einer solchen Verbindung bedeutend edler sein als das der beiden Komponenten.

Daraus ergibt sich die Möglichkeit, daß Legierungen aus Metallen, deren Potentiale sich sehr nahe stehen, trotzdem sehr viel edlere Gefügebestandteile enthalten können.

Alle inhomogenen Legierungen wären also als unbeständig anzusehen. Von dieser Regel fand man jedoch wichtige Ausnahmen, bedingt durch die Ausbildung schützender Überzüge. Der primäre Angriff wird zwar bei Gegenwart verschieden edler Gefügebestandteile immer stark sein, kann aber sehr bald durch eine sich bei diesem Angriff bildende Oxyd- oder sonstige Haut so weit gehemmt werden, daß die betreffende Legierung besonders korrosionsfest erscheint. Solche zu Überzügen neigende Metalle sind z. B. Aluminium, Silizium, Beryllium, Antimon und andere.

Ein hierher gehöriges Beispiel ist das technische Blei. Kupferhaltiges Pattinson- und Krellblei wird von Schwefelsäure infolge der durch die Lokalelemente beschleunigt sich bildenden Bleisulfatdeckschicht fast gar nicht angegriffen¹, wogegen Salzsäure oder feuchtes Chlor sehr stark angreift, da das in diesem Falle gebildete Bleichlorid löslich ist.

Abgesehen von diesen Fällen, bei denen Schutzschichten auftreten, geht das Bestreben, wie erwähnt, dahin, im allgemeinen homogene Legierungen herzustellen, um möglichste Korrosionsfestigkeit zu erreichen.

Zur Erzeugung korrosionsfreier Legierungen, wie z. B. rostfreier Stähle u. a., werden deshalb Zusätze bevorzugt, die mit dem Grundmetall Mischkristalle bilden, in festem Zustand also vollständig löslich sind.

Eisen, Nickel und Kupfer haben in weitgehendem Maße die Fähigkeit, andere Metalle unter Mischkristallbildung aufzunehmen. Beim Eisen ist diese Fähigkeit unbegrenzt gegenüber dem Vanadium, Chrom, Kobalt und Nickel, weitgehend gegenüber Silizium, Molybdän und Wolfram. Von den genannten Metallen haben sich Chrom, Kobalt, Silizium und in geringerem Grade auch Nickel als sehr stark veredelnde Zusätze bewährt.

Das Nickel als Grundmetall nimmt Vanadium, Chrom, Kobalt, Mangan, Eisen und Kupfer unbegrenzt unter Mischkristallbildung auf, weitgehend Zink, Molybdän, Wolfram, Aluminium und Zinn².

Doch ist nicht anzunehmen, daß solche Mischkristalle etwa von vornherein frei von Korrosion wären. Auch hier bilden sich zwischen den nebeneinanderliegenden verschiedenartigen Atomen winzige Lokalketten aus. Es tritt jedoch ein neuer Umstand ein, der eine Folge der Raumgitterstruktur der Mischkristalle ist.

Alle Metalle bilden Kristalle, deren raumgitterartiger Aufbau gut bekannt ist. Ein solches Raumgitter besitzen natürlich auch die Mischkristalle.

In diesen Mischkristallen sind nun die einzelnen Raumgitterpunkte nicht durch gleichartige Atome, sondern abwechselnd durch die verschiedenen Metallatome der Legierungsbestandteile besetzt.

¹ Werner, M.: Z. Metallkunde 22, 342 (1930).

² Gürtler, W.: Z. Metallkunde 18, 365 (1926).

Tritt nun chemischer Angriff ein, so werden aus dem Kristallgitter die unedleren Atome herausgelöst, und es bleibt je nach der Menge des edleren Bestandteiles ein mehr oder minder schützendes Gerüst der regelmäßig angeordneten edleren Atome übrig.

Wegen des regelmäßigen Aufbaues der Kristalle ist es leicht einzusehen, daß die Schutzwirkung der edleren Atome bei ganz bestimmten Mengenverhältnissen sprunghaft zunehmen wird, und zwar immer dann, wenn in dem Mischkristall ein Raumgitterpunkt vollständig von der edleren Atomart besetzt sein wird.

Besonders einfach sind die Verhältnisse beim regulären würfelförmigen oder kubischen Raumgitter, daß auch bei den meisten technisch wichtigen Metallen vorliegt. Tammann¹ ist auf Grund systematischer Versuche an Zweistofflegierungen zu dem Ergebnis gekommen, daß die Einwirkungsgrenzen chemischer Agentien auf Mischkristallreihen bis zu bestimmten scharf zu ermittelnden Gehalten des zugesetzten edleren Metalles reichen, die ausgedrückt als Bruchteile aller vorhandenen Atome, ganzzahlige Vielfache von $\frac{1}{8}$ sind.

Grube und Fleischbein fanden² z. B., daß Chromeisenlegierungen mit steigendem Chromgehalt gegen Salpetersäure bei der Überschreitung der $\frac{1}{8}$ bzw. $\frac{2}{8}$ Mol-Grenze sprunghafte Erhöhung der Korrosionsfestigkeit zeigen. Dasselbe konnten Guertler und Ackermann³ an ternären Chrom-Nickellegierungen feststellen, bei denen ebenfalls bei den $n/8$ -Grenzen deutliche Sprünge in der Löslichkeit auftraten. In den ternären Legierungen trat bei Erreichung einer Chromkonzentration von $\frac{1}{8}$ Mol (11,74%) Chrom Schutzwirkung, d. h. Korrosionsfestigkeit der Legierung ein.

Da der Elementarwürfel kubischer Kristalle acht Ecken oder Raumgitterpunkte hat, wird immer $\frac{1}{8}$ der Gesamtzahl der Atome vom edleren Bestandteil notwendig sein, damit ein Raumgitterpunkt vollständig durch diesen eingenommen wird.

Bei $\frac{1}{8}$ Mol% des edleren Bestandteiles werden also eine, bei $\frac{2}{8}$ zwei usw. Elementarwürfelecken in der ganzen Kristallmasse durch die edlere Atomart ersetzt sein und dementsprechend wird bei diesen Prozentgehalten eine sprunghafte Veredlung der Legierung eintreten.

Zur Erzeugung korrosionsfreier Legierungen werden mit Vorliebe jene Metalle verwendet, die zur Passivität neigen. Die Metalle der Eisengruppe, Eisen, Nickel, besonders aber Chrom zeigen diese auffallende Erscheinung der Veredlung schon beim Liegen an der Luft, indem sie nach längerer Berührung mit der Luft positivere Potentiale als ihrem normalen Potential entspricht annehmen.

Während nun Eisen und Nickel in Berührung mit Elektrolyten oder Feuchtigkeit diese „Luftpotentiale“ wieder verlieren und sich langsam dem unedleren aktiven Zustand nähern, bleibt das Chrom unter den gleichen Bedingungen auch weiterhin passiv. Daher rührt der veredelnde Einfluß des Chroms auf Legierungen mit Eisen und Nickel, die als rostfreies Eisen und Stahl bekannt sind.

Die Schutzwirkung des Chroms kommt hauptsächlich in oxydierenden

¹ Tammann: Z. anorg. u. allg. Chem. **107**, 1 (1919).

² Grube u. Fleischbein: Z. zu Chem. **154**, 314 (1926).

³ Guertler u. Ackermann: Z. Metallkunde **20**, 269 (1928).

Angriffsmitteln zur Geltung. Bei Gegenwart von Halogenionen, z. B. in Salzsäure, werden die Legierungen dagegen mehr oder minder angegriffen, da diese Ionen, wie S. 101 erwähnt, aktivierend wirken. Eisen und Nickel allein sind überhaupt nicht befähigt, den passiven Zustand aufrechtzuerhalten.

Die Wirkung des Chroms in diesen Legierungen entspricht genau der Wirkung, die ein sehr edles Metall, das mit den übrigen Legierungsbestandteilen Mischkristalle bildet, haben würde.

In gewöhnlichen Chromeisen-Kohlenstofflegierungen finden sich ähnlich wie in angelassenem Stahl zwei Gefügebestandteile, nämlich ein dem Ferrit entsprechender Eisen-Chrom-Mischkristall und ein chromhaltiger Perlit, in welchem der Kohlenstoff als Karbid gebunden ist.

Demgemäß sind solche Legierungen leicht angreifbar, da sich Lokalketten ausbilden können. Die mikroskopische Untersuchung korrodierter Legierungen dieser Art zeigt auch starke Anfressungen rings um die Karbidkörner.

Um die Angreifbarkeit herabzusetzen, muß man daher den Karbidgehalt möglichst herabsetzen bzw. diese in Lösung bringen, was bekanntlich durch Abschrecken herbeigeführt werden kann.

Solche Stähle, wie der Kruppsche V2A-Stahl (20% Chrom, 7% Nickel, 0,25% Kohlenstoff) sind vollkommen austenitisch, d. h. alle Legierungsbestandteile liegen als einheitliche feste Lösung vor, die Legierung besteht nur aus einer Kristallart und ist demnach besonders unangreifbar.

Korrosionsprüfung auf elektrischem Wege.

Die wichtigste Methode der Korrosionsprüfungstechnik von Metallen besteht bekanntlich in der Feststellung des Gewichtsverlustes einer Metalloberfläche, die sich in Berührung mit dem korrodierenden Medium befindet. Dieses gewichtsanalytische Verfahren bedarf langer Zeiträume (24 Stunden) und ist außerdem mit einer Anzahl von weiteren Nachteilen und Unsicherheiten belastet.

Die Gewichtsabnahme erfolgt nicht gleichmäßig, anfangs ist sie größer, die übliche Zeit von 24 Stunden ist daher etwas Willkürliches; ferner ist die Sauerstoffkonzentration des zur Verwendung kommenden Elektrolyten, besonders bei Messungen über normaler Temperatur, stark unbestimmt, aber gerade für die Korrosionsvorgänge sehr maßgebend. Zu diesen zwei Mängeln kommt noch der Nachteil der langen Versuchsdauer von 24 Stunden. Es ist daher begreiflich, daß man vielfach versucht hat, die Korrosionsprüfung zu vereinfachen und vor allem zu beschleunigen.

Als man den elektrochemischen Charakter der Korrosion erkannt hatte, versuchte man für die Beurteilung der Korrosionseigenschaften von Metallen und Legierungen die Potentialmessung zu benutzen, welche schneller ausführbar ist als die gewichtsanalytische Korrosionsbestimmung.

Es zeigte sich jedoch, daß sich daraus kein eindeutiges Ergebnis

erzielen ließ, da das Potential der zu untersuchenden Metalle nur ein Faktor unter mehreren ist, der die Korrosion bestimmt.

So versuchte V. Duffek¹ Potentialmessungen bei der beschleunigten Korrosionswirkung durch erhöhten Sauerstoffdruck neben der üblichen gewichtsanalytischen Korrosionsprüfung zu verwenden, indem er aus eintretenden Potentialänderungen auf Änderungen in der Metalloberfläche, Beginn des Rostens usw. schloß. Doch erscheint diese Methode deshalb wenig verläßlich, weil bei örtlichen Anfressungen, solange noch Teile der Metalloberfläche intakt sind, keine Potentialänderungen aufzutreten brauchen.

Nach K. Konopicky² kann man die Tatsache, daß das Eisenpotential nicht nur auf die Ferroionenkonzentration, sondern auch auf die Ferriionenkonzentration anspricht, indem es in dieser oxydierenden Lösung edler wird, dazu verwenden, durch Potentialmessungen den Grad der Korrosion festzustellen. Da durch die Lokalströme auf der Eisenoberfläche an den anodischen Stellen Ferroionen gebildet werden, wird die Größe der Abweichung des Eisenpotentials im oxydierenden Agens vom Gleichgewichtspotential von der Stärke der Lokalströme und damit vom Angriff abhängen.

Solche Untersuchungen müssen nicht an besonders vorbereiteten Stücken vorgenommen werden; es genügt, einen Tropfen der Säure oder Salzlösung, mit der man prüfen will, versetzt mit etwas Ferri-Ferrosalz auf der zu untersuchenden Stelle aufzubringen. Vom Werkstück und von einem eintauchenden Platindraht gehen die Zuleitungen zum Meßinstrument. Auf diese Art ist es daher auch möglich, Fehlerstellen an Werkstücken festzustellen.

Ein neuer Weg zur Korrosionsprüfung ergibt sich durch die Feststellung von F. Tödt³, daß durch direkte Messung der Stromstärke einer nachgebildeten Lokalkette bei geeigneter Versuchsanordnung ein unmittelbares Maß für die Korrosion erhalten wird, da die Korrosion, wie S. 110 gezeigt wurde, fast ausschließlich durch Lokalströme verursacht ist, deren Stärke von den an die Kathodenflächen gelangenden Sauerstoffmengen abhängig ist, welche die entladenen Wasserstoffionen oxydieren (depolarisieren) und so erst einen nennenswerten Stromdurchgang ermöglichen.

Derartige „Sauerstoffdepolarisationsströme“, welche die Korrosion bedingen, sind leicht künstlich herzustellen. Man braucht zu diesem Zweck nur zwei verschieden edle Metalle in eine Lösung zu tauchen und die dabei auftretende Stromstärke zu messen. Nimmt man hierbei nicht gerade sehr stark saure Lösungen und sehr unedle Metalle, wie z. B. Zink in Säurelösung, so entsprechen die gemessenen Ströme den jeweiligen an die Kathode (die edlere Fläche) diffundierenden Sauerstoffmengen. Die Ströme sind daher weitgehend unabhängig von dem aus der Spannungsreihe der Metalle sich ergebenden Unterschiede der Potentiale, vom inneren Widerstand, vom Säuregrad und der Ober-

¹ Duffek, V.: Korrosion u. Metallschutz **2**, 183 (1926); **3**, 49 (1927); **4**, 251 (1928).

² Konopicky, K.: Z. Elektrochem. **36**, 245 (1930).

³ Tödt, F.: Z. Elektrochem. **34**, 586 u. 853 (1928). — Z. Ver. dtsh. Zuckerind. **79**, 1—16 (1929). — Siehe auch Gollnor, G.: Österr. Chem.-Ztg **33**, 14 (1930).

flächengröße des unedleren Metalles der gemessenen Kette. Dagegen wächst die Stromstärke proportional der Oberfläche des edleren Metalles und wird durch Elektrolytbewegung um das Zehnfache und mehr erhöht. Eine Steigerung der Sauerstoffkonzentration durch Einleiten von Sauerstoff oder durch Wasserstoffsperoxydzusatz verursacht eine entsprechende Erhöhung, eine Verringerung des Sauerstoffgehaltes eine Erniedrigung der Stromstärke.

Die in einer bestimmten Zeit sich auflösende Metallmenge ist also durch die Stromstärke des Depolarisationsstromes gegeben. Jede Eisenfläche z. B. rostet um einen Betrag, der demjenigen elektrischen Strom entspricht, welchen eine gleich große edlere, mit dem Eisen zu einer galvanischen Kette verbundene Metall-

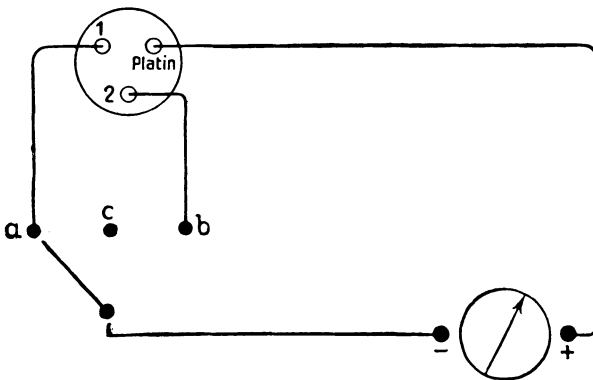


Abb. 31. Schema der Korrosionsmessung nach Tödt.

fläche liefert. Die Umrechnung von Stromstärken in Gewichtsmengen erfolgt nach dem Faradayschen Gesetz, 96540 A/s entsprechen also 28 g Eisen. Wenn z. B. zwischen einer Platinfläche von 1 cm² und einem beliebigen Stück Eisen eine Stromstärke von $1 \cdot 10^{-5}$ A gemessen wird, so korrodiert je Sekunde und cm² $\frac{28}{96540} \cdot 10^{-5}$ g Eisen, also je Tag etwa 0,3 mg.

Praktisch verbindet man eine Platinfläche bestimmter Größe mit einem beliebigen Stück eines auf Korrosion zu untersuchenden unedleren Metalles zu einer galvanischen Kette und mißt die Stromstärke dieser Kette. Es ist dann diese Stromstärke ein Maß für die Korrosion. Man kann das Meßinstrument auch direkt in Korrosionswerten eichen, z. B. in Gramm je Tag und Quadratmeter. Eine derartige Apparatur, bestehend aus einem Becherglas, in das die Platinelektrode und das Prüfstück hineinragen, sowie dem Meßinstrument, ist im Handel erhältlich. Die schematische Schaltungsskizze zeigt die Abb. 31.

Zur Ausführung der Messung spannt man das Prüfstück in die dazu bestimmte Haltevorrichtung ein und gießt die Lösung, deren korrodierende Wirkung auf das Prüfstück untersucht werden soll, in das Becherglas. An dem Meßinstrument kann dann die Rostgeschwindigkeit einfach abgelesen werden.

Wesentlich ist, daß die angezeigte Korrosion von der Form und der Größe des Prüfstückes unabhängig ist, und daß trotzdem die Korrosion dieses Prüfstückes je Oberflächeneinheit abgelesen wird.

Die Erklärung dieses Verhalten besteht darin, daß der an die Platinfläche diffundierende Sauerstoff die Stromstärke bestimmt. Da nun an 1 cm^2 Eisen ebensoviel Sauerstoff diffundiert wie an 1 cm^2 Platin, und die Korrosion in erster Linie von der Sauerstoffmenge abhängt, zeigt die Stromstärke an einer bestimmten Platinfläche die Korrosion einer gleich großen Eisenfläche, ohne daß hierbei die Größe und Gestaltung der Eisenfläche eine Rolle spielt.

Die Anwendbarkeit dieser direkten Korrosionsmessung ist naturgemäß nicht auf Eisen beschränkt. Auch vergleichende Korrosionsmessungen lassen sich durchführen,

Auch die Bildung von Deckschichten läßt sich durch diese Methode verfolgen. Hierzu muß man das zu untersuchende Metall mit einem unedleren Metall verbinden. Zur Messung von Eisen empfiehlt sich in diesem Fall eine Zinkfläche. Der Vorgang besteht dann darin, daß sich das Zink nach Maßgabe des an die oxydbedeckte Eisenfläche diffundierenden Sauerstoffes nur langsam auflöst. Auch in diesem Falle bestimmt daher der Sauerstoff die Stromstärke. Auch für die Prüfung von Anstrichen scheint dieses Verfahren geeignet zu sein, weil die Stromstärke proportional der freien Metallfläche ansteigt.

Reduktionen und Oxydationen.

Als Elektrodenvorgänge bei der Elektrolyse kommen nicht nur die Abscheidung von Metallen und Metalloiden an Elektroden bzw. die anodische Auflösung von Metallen in Betracht, auch Reduktion und Oxydation des Elektrolyten bzw. der in diesem enthaltenen Ionen sind mögliche Elektrodenvorgänge, die ebenso wie alle anderen durch bestimmte Stromdichtepotentialkurven gekennzeichnet werden können.

Solche Reduktionen und Oxydationen, z. B. die Umladung höherwertiger Metallionen in niederwertige und umgekehrt, werden vielfach technisch verwendet, gehören aber nicht in das Gebiet der Elektrometallurgie. Für diese haben sie nur gelegentlich als Störungen Bedeutung, indem, wie z. B. bei der Antimonabscheidung (S. 475), anodisch eine Oxydation des dreiwertigen zu vierwertigem Antimon eintritt.

Das nähere Eingehen auf dieses Gebiet verbietet der knappe Raum, und es möge daher dieser Hinweis genügen.

Elektrolyse mit Wechselstrom.

Da in der Praxis gegenwärtig in mehreren Fällen Elektrolysen mit Wechselstrom bzw. mit, einem Gleichstrom überlagerten Wechselstrom gearbeitet wird und in der Anwendung von Wechselströmen viele Möglichkeiten liegen, sollen auch die Grundlagen der Wechselstromelektrolyse kurz besprochen werden.

Bei der Elektrolyse mit einem Strom, der periodisch seine Richtung ändert, ist zu erwarten, daß im allgemeinen der anodische Stromstoß die vom kathodischen Stromstoß bewirkte Änderung an der Elektrode

rückgängig macht. Dementsprechend zeigen Kupferelektroden in Kupfersulfat bei Durchgang von Wechselstrom keine Veränderung.

Verwendet man aber¹ Kupferelektroden in Natriumsulfat, so geht an der anodisch polarisierten Elektrode Kupfer als Cu^{++} -Ion in Lösung. Nur wenn es sich beim Eintreffen des kathodischen Stromstoßes noch in nächster Nähe der Elektrode befindet, wird es wieder abgeschieden, und der Gesamteffekt beider Stromstöße bleibt Null, was bei sehr raschem Stromwechsel zu erwarten ist. Ist dagegen bei Eintreffen des kathodischen Stromstoßes das Cu^{++} -Ion bereits aus der Nähe der Elektrode fortgediffundiert bzw. durch den Strom fortgeführt, so wird es nicht wieder abgeschieden, sondern statt seiner wird ein anderes in unmittelbarer Nähe der Elektrode befindliches Ion, meist H^+ -Ionen, entladen. Es geht also bei langsamem Stromwechsel Kupfer in Lösung.

Eine in bezug auf die Summe der anodischen Stromstöße nahezu quantitative Auflösung wird in solchen Fällen eintreten, in denen die Natur der Lösung eine Metallabscheidung verhindert, wie etwa in Alkalischloridlösungen. Auch aus verdünnten zyankalischen Kupfersalzlösungen wird das Metall durch Gleichstrom nicht abgeschieden, dementsprechend werden Kupferelektroden in Zyankalilösung durch Wechselstrom stark gelöst. Le Blanc fand, daß die Auflösung auch noch bei Wechselzahlen von 1000 in der Minute fast quantitativ erfolgt, bei welchen Wechselzahlen in nichtkomplexen Salzen schon keine Auflösung mehr statthat. Bei weiterer Steigerung der Wechselzahl auf immer höhere Werte wird die Auflösung immer geringer, und schließlich hört sie nahezu auf.

Le Blanc deutete diese Ergebnisse, indem er annahm, daß aus dem komplexen Kaliumkupferzyanid bei mäßiger Kupferkonzentration kathodisch deshalb kein Kupfer abgeschieden wird, weil das durch den anodischen Stromstoß gelöste und in den Komplex CuCy_2 eingetretene Kupfer für den kathodischen Stromstoß wegen der außerordentlich kleinen Cu^{++} -Jonen-Konzentration unreduzierbar geworden ist. Andererseits erfordert diese Komplexbildung Zeit. Trifft der kathodische Stromstoß bei großer Wechselzahl vor Ablauf dieser geforderten Zeit ein, so wird das Kupfer noch abgeschieden, und der Effekt des anodischen Stromstoßes ist aufgehoben. Aus seinen Versuchen konnte Le Blanc schließen, daß nach $\frac{1}{90000}$ Minute die Komplexbildung noch nicht meßbar, nach $\frac{1}{1000}$ Minute aber praktisch beendet ist.

Überlagerter Wechselstrom wird in der Technik dazu verwendet, Niederschläge, die sich auf den Elektroden bilden und den Stromdurchgang sperren, aufzulockern und zum Abfallen zu bringen.

Auch zur Aktivierung von Anoden, die zur Passivität neigen, ist er verwendbar.

Elektrolyse von Metallegierungen.

Theoretische Grundlagen.

In letzter Zeit hat durch die systematischen Versuche von R. Kreermann das Gebiet der Metallektrolyse, d. h. der Zerlegung geschmol-

¹ Le Blanc: Z. Elektrochem. 9, 636 (1903).

zener Legierungen durch den elektrischen Strom sehr an Bedeutung gewonnen. Als Elektrolyt dienen dabei also weder Lösungen noch Schmelzen von Salzen sondern die Metalle selbst.

Wenn auch derzeit eine technische Anwendung nicht in Betracht kommt, so ist doch zu erwarten, daß es in nicht zu ferner Zukunft zu einer solchen kommen wird, weshalb auch dieses Gebiet berücksichtigt werden soll.

Über den Vorgang der elektrischen Stromleitung in Metallen sind die verschiedensten Theorien aufgestellt worden. Allen diesen Theorien über die Stromleitung (ohne Massentransport) in den Leitern erster Klasse, den Metallen und ihren Legierungen, ist die sicher wohl fundierte Annahme gemeinsam, daß die negativen Valenzelektronen als die Träger des Leitvermögens wirken. Daraus folgt aber, daß in jedem Zeitmoment der Stromleitung im Metall eine bestimmte Anzahl positiver bzw. negativer Ionen da sein muß. Für die Metalle darf man somit ein der Salzdissoziation analoges Dissoziationsgleichgewicht¹



annehmen.

Da die Wanderungsgeschwindigkeit der fast masselosen und daher leicht beweglichen Elektronen eine um mehrere Zehnerpotenzen größere ist als die der positiven Metallatome, werden unter normalen Bedingungen praktisch nur die ersteren die Leitung übernehmen, und die Mitwirkung der positiven Metallatome wird unter dem Schwellenwert des Meßbaren liegen.

Mit steigender Stromdichte wird naturgemäß die Mitbewegung der positiven Metallatome immer größer, und es werden schließlich die Elektronen immer weniger die Stromleitung allein bewirken können.

Solange als Leiter reine Metalle Anwendung finden, wird diese Tatsache äußerlich keine chemischen Veränderungen des Leitmaterials, höchstens bei besonders starker Beanspruchung, mechanische Veränderungen zeitigen, die leichter bei festen Metallen nachweisbar sein werden als in flüssigen, wo diese alsbald durch Diffusion ausgeglichen würden; andererseits aber müßten in festen Metallen, weil Gitterkräfte zu überwinden sind, solche Beanspruchungen hinwieder noch größer sein als bei flüssigen Metallen, um äußerliche Effekte zu bewirken.

Das Metall mit der niedrigen Ionisierungsspannung wird unter gleichen Umständen stärker dissoziiert sein, als das Metall mit der höheren Ionisierungsspannung.

Bei genügend hoher Stromdichte müßten nun die positiven Metallionen beider Metalle an der Stromleitung teilnehmen. Wenn man selbst für beide gleiche Wanderungsgeschwindigkeit annimmt, so wird das Metall mit der geringeren Ionisierungsspannung infolge seiner höheren Metallionenkonzentration stärker zur Kathode wandern als das Metall mit der höheren Ionisierungsspannung. Das heißt also, es wird zu einem Konzentrationsunterschied kommen müssen, indem ersteres Metall an der Anode, letzteres an der Kathode sich anreichert. Es sei vorweggenommen, daß man dieses Ergebnis in großen Zügen bei der Elektrolyse von Metallegierungen (als auch von Gasgemischen, für die die gleichen

¹ Skaupy: Verh. dtsh. physik. Ges. 16, 156 (1914).

Überlegungen gelten können wie für Metalle) tatsächlich beobachtet hat.

Dieses relativ einfache Bild wird aber kompliziert dadurch, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionenarten verschieden sind, wodurch die Konzentrationsverschiebungen größer oder kleiner werden können, gegenüber dem Falle gleicher Wanderungsgeschwindigkeit, ja falls das Ion mit hoher Ionisierungsspannung besonders schnell wandert, ihren Wanderungssinn sogar umkehren können.

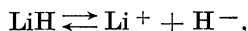
Solche Konzentrationsverschiebungen konnte Skaupy¹ beim Durchgang von Gleichstrom durch Edelgasgemische tatsächlich beobachten und im Sinne obiger Darlegungen erklären.

Für Edelgase gilt dabei die Regel, daß sich das Gas mit der niedrigeren Ionisierungsspannung an der Kathode, das mit der höheren an der Anode anreichert. Diese Gaselektrolyse ist nicht beschränkt auf Edelgase, sondern es wandert z. B. Quecksilber in Dampfform in einer Edelgasatmosphäre zur Kathode, da es eine geringere Ionisierungsspannung hat als die genannten Edelgase.

Kremann hat nun an zahlreichen Beispielen auch für die Metalle gezeigt, daß bei der Elektrolyse geschmolzener Legierungen das Metall mit der höheren Ionisierungsspannung sich meist an der Anode anreichert.

Auch die Tatsache, daß zahlreiche Elemente sich amphoter verhalten, je nach den Bedingungen also Kationen oder Anionen zu bilden vermögen, kann die Veranlassung für eine elektrolytische Stromleitung in geschmolzenen Metallegierungen, also eine solche unter Massentransport, sein.

Lithium und Wasserstoff sind im allgemeinen Kationenbildner, gleichwohl kann der Wasserstoff, amphoter wirkend, mit dem Lithium eine salzartige Verbindung, das Lithiumhydrid, geben. Bei der Elektrolyse dieser Verbindung² scheidet sich im geschmolzenen Zustande das positive Lithium an der Kathode, der weniger positive Wasserstoff an der Anode ab, ein Zeichen, daß letzterer als Anionenbildner wirkt, im Sinne der Gleichung:



In ganz ähnlichem Sinne kann man die Bildung von intermetallischen Verbindungen Zn_3Sb_2 , Na_2Hg , NaPb_2 , NaSn usf. deuten, so daß man in geschmolzenem Zustande in Analogie mit Lithiumhydrid auch für Metallverbindungen ein Dissoziationsschema



annehmen muß, in welchem allerdings wegen der geringen polaren Verschiedenheiten der Komponenten, und wegen der Tatsache, daß eine metallische Phase mit sehr kleiner Dielektrizitätskonstante als Lösungsmittel wirkt, die Ionenkonzentration nur klein sein kann. Aus den gleichen Gründen wie bei der obigen Annahme für reine Metalle werden bei genügend hohen Stromdichten neben der Leitung durch Elektronen auch die Metallionen zur Leitung herangezogen. Im Gegensatz zu den früher besprochenen Gasen sind nicht beide positiv geladen,

¹ Skaupy, Fr.: Verh. dtsch. physik. Ges. **16**, 156 (1914); **18**, 230 (1916).

² Moers, K.: Z. anorg. u. allg. Chem. **113**, 179 (1920).

sondern eines positiv und eines negativ. Ersteres wird zur Kathode, letzteres, wie die freien Elektronen, zur Anode wandern.

Die Konzentrationsverschiebung wird bei dieser Annahme nicht durch gleichsinnige Verschiebung infolge verschiedener Konzentration der beiden Ionenarten bzw. ihrer verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit bedingt, sondern durch eine Wanderung beider Metallionen in verschiedener Richtung. Auch bei dieser Annahme wird natürlich hohe Stromdichte nötig sein, um den Anteil an elektrolytischer Stromleitung neben der metallischen über den zum Nachweis nötigen Schwellenwert zu bringen. Löst man die intermetallische Metallverbindung in einem Lösungsmittel höherer Dielektrizitätskonstante, so wird der Dissoziationsgrad aus elektrostatischen Gründen ein größerer sein, und bei Stromdurchgang wird ein größerer Anteil des Stromes zu elektrolytischer, ein kleinerer zu metallischer Elektronenleitung verbraucht als in einem Medium mit geringer Dielektrizitätskonstante, wie etwa in einer metallischen Phase.

Dies geht z. B. aus den Versuchen von Kraus¹ hervor, der einerseits fand, daß bei der Elektrolyse einer Auflösung von NaPb_2 in flüssigem NH_3 sich das Natrium kathodisch, das Blei anodisch abscheidet; analog verhält sich eine Lösung von NaSn , bei der sich an der Kathode Natrium und an der Anode Zinn abscheidet. Andererseits stellte Kraus fest, daß doch noch nicht Elektrolyse nach dem Faradayschen Gesetz erfolgt, schon deshalb, weil die Elektrolysenprodukte im Lösungsmittel löslich sind, sondern nebenbei metallische Leitung erfolgt.

Die Möglichkeit einer elektrolytischen Stromleitung in Metallegierungen sowie eines stetigen Überganges von metallischer und elektrolytischer Stromleitung geht auch aus den neueren valenztheoretischen Vorstellungen² hervor.

Nach diesen ist der metallische Zustand dadurch gekennzeichnet, daß die Metallatome bestrebt sind, ihre äußersten höchstquantigen Elektronen abzugeben, um die Edelgasform zu erreichen.

Da z. B. Natrium ein, Magnesium zwei, Aluminium drei usw. Elektronen über die stabile Neonschale besitzt, wird Natrium leicht ein, Magnesium zwei, Aluminium drei usw. Elektronen abgeben. Aus diesem Grunde werden daher zwischen den Metallatomen immer bewegliche Elektronen vorhanden sein.

Der ideale metallische Zustand im festen Zustand wird aber nur in reinen Metallen anzutreffen sein, da nur in solchen alle Metallatome gleichwertige Gitterpunkte liefern können, so daß die Bindungselektronen gleichmäßig zwischen den verbundenen Metallatomen verteilt sind und ihre Beweglichkeit ein Maximum sein wird. Tatsächlich ist auch die Leitfähigkeit reiner Metalle am größten. Sind im Metallgitter jedoch verschiedene Atomarten enthalten, wie dies in Legierungen der Fall ist, so werden die Elektronen wegen den immer vorhandenen polaren Unterschieden der Metalle vorwiegend zu einer der beiden Atomgattungen hingezogen werden, und zwar zu jener, welche die höhere Ionisierungsspannung, also die größere Elektronenaffinität besitzt. Im

¹ Kraus: J. amer. chem. Soc. 29, 1557 (1908).

² Siehe z. B. Müller, R.: Der Aufbau der chemischen Verbindungen. Stuttgart: Ahrensche Sammlung 1928.

Extremfalle sehr starker polarer Gegensätze wird diese Anziehung der Elektronen zur Ausbildung stabiler Schalen führen, wie dies bei der echt polaren Bindung etwa in NaCl der Fall ist, wo das Chlor das äußerste Elektron des Natriums unter Ausbildung einer stabilen Argonschale an sich reißt. Das ist natürlich auch in geschmolzenen Legierungen der Fall.

Durch dieses Hinüberziehen der Bindungselektronen auf Seite des Partners mit höherer Ionisierungsspannung wird das metallische (Elektronen-)Leitvermögen verkleinert, um stetig in das Ionenleitvermögen überzugehen. Jede Legierung muß demnach mehr oder minder, je nach dem Unterschied der Ionisierungsspannungen der Bestandteile, auch elektrolytische oder Ionenleitfähigkeit besitzen.

Der Übergang von Körpern mit echter Ionenleitfähigkeit zu solchen mit metallischer oder Elektronenleitfähigkeit ist vollkommen stetig, wie dies etwa bei der Betrachtung der Reihe der Oxyde, Sulfide, Selenide, Arsenide und Antimonide deutlich wird.

Diese Verbindungen sind, sofern sie nicht von vornherein teilweise metallisch leiten, vielfach durch lichtelektrische Leitfähigkeit ausgezeichnet, indem auffallendes Licht den Elektronen die zur Elektrizitätsleitung notwendige Beweglichkeit zu erteilen vermag, welche bei echten Metallen schon im gewöhnlichen Zustande vorhanden ist.

Alle diese Verbindungen, in denen noch ein deutlich polarer Unterschied der Partner vorhanden ist, leiten auch elektrolytisch und bilden unter anderen Verbindungen immer auch solche, welche den Wertigkeiten der beiden Elemente entsprechen: z. B. Ag_2Se , Ag_3Sb oder As_2Cd_3 , Sb_2Cd_3 usw.

Es ist also der Unterschied in der Polarität noch so groß, daß hier noch die Tendenz zur Vervollständigung der Außenhüllen als für die Wertigkeit maßgebend angesehen werden darf.

Von den geschilderten möglichen Ursachen für die teilweise vonstatten gehende elektrolytische Stromleitung in geschmolzenen Metallegierungen (bzw. von Gasgemischen) wird weder die ersterwähnte, die eine in verschiedenen Beträgen bzw. mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgende Wanderung der beiden Metallkationen nach der Kathode, noch die zweite, die eine Wanderung eines Metallkations zur Anode, des anderen zur Kathode beinhaltet, allein die zu beobachtende Erscheinungsfolge restlos klären können.

Vielmehr ist es wahrscheinlich, daß beide Ursachen sich in ihrer Wirkungsweise überlagernd das Erscheinungsbild bestimmen, und es so noch komplizierter gestalten.

Die experimentelle Untersuchung der Elektrolyse von flüssigen Metallegierungen.

Die ältesten Beobachtungen, daß Legierungen im flüssigen Zustande beim Durchgange eines galvanischen Stromes Änderungen ihrer Zusammensetzung erfahren, stammen von Gerardin¹, der beobachtete,

¹ Gerardin: C. r. 53, 727 (1861).

daß eine Zinn-Bleilegierung, das sogenannte Klempnerzinn, nach Elektrolyse im flüssigen Zustande am positiven Pol spröde und brüchig, am negativen Pol (Kathode) weich und hämmerbar wird.

Es wurde auch beobachtet, daß Natriumamalgame durch Elektrolyse an der Kathode natriumreicher, an der Anode natriumärmer, und kleine Mengen von Gold oder Wismut, in Quecksilber gelöst, stets zur negativen Elektrode geführt werden, sowie daß die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Legierungen aus Kalium und Natrium durch den Strom an beiden Elektroden fest werden; d. h. die ursprünglich nahe dem Eutektikum zusammengesetzte Legierung zeigt bei Anreicherung sowohl des einen als des anderen Metalles einen höheren Schmelzpunkt, wird also fest.

Bei Wiederholung dieser Versuche durch E. Obach¹ mit Natriumamalgam, Kalium-Natrium- sowie Blei-Zinnlegierungen, sowie bei Versuchen der Elektrolyse geschmolzener Legierungen von Blei und Zink, Kupfer und Antimon, Zinn und Antimon sowie Blei und Wismut durch Elsässer² konnten solche Konzentrationsveränderungen nicht beobachtet werden³. Die Ursache dieser unterschiedlichen Ergebnisse von Gerardin einerseits, Obach und Elsässer andererseits liegt darin, daß, wie spätere Versuche ergaben, zur Erzielung merklicher Elektrolysen-effekte jeweils die Überschreitung einer bestimmten Stromdichte, die etwa der Größenordnung 100—1000 A/cm² entspricht, notwendig ist, und wahrscheinlich Gerardin in diesem, seine Nachfolger Obach und Elsässer unterhalb des erwähnten Stromdichtebereiches arbeiteten, Konzentrationsänderungen daher nicht beobachten konnten.

Weiterhin muß der Versuche von Lewis, Adam und Lanmann⁴ gedacht werden, die ergaben, daß der elektrische Strom in verdünnten Natrium- oder Kalium-Amalgamen einen Transport der Ionen des in Quecksilber gelösten Metalles in einem dem Strome entgegengesetzten Richtungssinn bewirkt.

G. N. Lewis, Adam und Lanmann haben für diese Konzentrationsverschiebungen eine von den bisherigen Darlegungen verschiedene Erklärung gegeben. Sie schlossen, daß der mit dem Strome auftretende Materialtransport von der Verschiedenheit des Widerstandes herrührt, die die Quecksilberatome bzw. die Quecksilber-Natrium- oder Quecksilber-Kaliumkomplexe dem Elektronenstrom entgegenzusetzen. Diese Komplexe hätten ein größeres Volumen, einen größeren Widerstand und erführen damit eine größere Reibung durch die Elektronen als die Quecksilberatome. Nach dem Prinzip der Aktion und Reaktion bekämen sie einen stärkeren Bewegungsantrieb in der Richtung der Elektronen und reichern sich so an der Anode an. Im Sinne dieser Erklärung konnten die genannten Autoren bzw. später M. Le Blanc und R. Jäckh⁵ feststellen, daß in verdünnten Amalgamen des Natriums, Kaliums und Bariums, welche das Leitvermögen vermindern, diese Metalle sich zur Anode verschieben, während die verdünnten Amalgame von Lithium, und Kalzium die das Leitvermögen von Quecksilber erhöhen, sich an der Kathode anreichern: Doch konnten Le Blanc und Jäckh die Theorie der obengenannten Amerikaner in quantitativer Hinsicht nicht bestätigen.

Im Hinblick auf die später zu erwähnende Tatsache, daß in konzentrierten Amalgamen das Quecksilber — ausgenommen Wismutamalgame — stes zur Anode wandert, muß man schließen, daß die Theorie der obengenannten Autoren auch in qualitativer Hinsicht nur an ein enges Versuchsbereich, das der verdünnten Amalgame, gebunden ist, und die Möglichkeit vorbehalten, daß in solchen Fällen, wo im Amalgam Verbindungen der Komponenten vorliegen, der Wanderungssinn sich mit wechselnder Konzentration auch umkehren kann.

¹ Obach, E.: Poggendorffs Annalen 7, 280 (1876).

² Elsässer: Wied. Ann. 8, 455 (1879).

³ Siehe Wiedemann: Lehrbuch der Elektrizität. Bd 1. Vieweg 1882.

⁴ Lewis, Adam u. Lanmann: J. amer. chem. Soc. 37, 2656 (1915).

⁵ Blanc, M. Le, u. R. Jäckh: Z. Elektrochem. 35, 406 (1929).

Dies konnte in neuester Zeit F. Bauer¹ bezüglich der Natriumamalgame nachweisen, indem er zeigte, daß in den Amalgamen bis 2% Natrium das Natrium zur Kathode, in solchen mit weniger als 2% Natrium zur Anode wandert.

Gegen die Theorie von G. N. Lewis, Adam und Lanmann sprechen übrigens auch die Versuche von Giovanna Mayer², die sehr verdünnte Amalgame (etwa 1:100000) von solchen Metallen, welche sich auf Grund von Diffusionsversuchen von Max Wogau³ einatomig und ohne Verbindungsbildung lösen, wie Zink, Zinn, aber auch von Kadmium und Thallium in etwa 20 cm langen Röhren mit einem Durchmesser von 1 cm elektrolysiert hat.

Es ergab sich, daß in den genannten Amalgamen ein Metalltransport, und zwar, wie es scheint, im Gegensinne des Stromes erfolgt, ohne daß hierbei ein nennenswerter Unterschied einerseits zwischen Metallen zu sehen ist, die sich als Quecksilberverbindungen lösen (wie Thallium usw.) und solchen, die sich ohne Verbindungsbildung darin auflösen (wie Zink usw.), als auch andererseits zwischen Metallen, die den Widerstand des Quecksilbers erhöhen (wie Natrium und Kalium) oder erniedrigen (wie Zink). Es erscheint also dieser Metalltransport — im Gegensatz zu der Annahme von Lewis — als nicht im Zusammenhange stehend mit der Zu- oder Abnahme des elektrischen Widerstandes.

M. Le Blanc und R. Jäckh⁴ haben auch versucht, diese Konzentrationsverschiebungen auf thermoelektrische Erscheinungen zurückzuführen, was aber gleichfalls nicht gelang. Mangels einer besseren Theorie soll also an den oben ausgeführten Vorstellungen festgehalten werden, die auf der obenerwähnten heteropolaren elektrolytischen Stromleitungstheorie in geschmolzenen Metallegierungen fußen, durch welche angeregt R. Kremann mit einer Reihe von Mitarbeitern⁵ die in geschmolzenen Metallegierungen bei genügend hohen Stromdichten auftretenden Konzentrationsänderungen studiert hat.

Die genannten Autoren verwendeten zu ihren experimentellen Versuchen als Elektrolysiergefäße Kapillaren je nach dem Schmelzpunkte der Legierung aus Weichglas, Hartglas oder Schamottemörtel, späterhin auch längere, schmale Tröge aus dem letztgenannten Material. Die Kapillaren von wechselnder Länge und einem

¹ Bauer, F.: Dissertation. Graz 1929.

² Mayer, Giovanna: N. Chim. **6**, 116 (1900). — Vgl. Mayer, Giovanna: Rendic. Inst. Lomb. **55**, 567 (1922).

³ Wogau, Max: Ann. Physik **23**, 348 (1907).

⁴ Blanc, M. Le, u. R. Jäckh: Z. Elektrochem. **35**, 395 (1929).

⁵ Kremann, R., H. Ortner u. R. Markl: Mh. Chemie **44**, 401 (1923). — Kremann, R., u. A. Brodar: Mh. Chemie **44**, 383 (1923). — Kremann, R., H. Kienzl u. R. Markl: Mh. Chemie **45**, 133 (1924). — Kremann, R., u. R. Müller u. H. Kienzl: Mh. Chemie **45**, 157 (1924). — Kremann, R., R. Müller u. H. Ortner: Mh. Chemie: **45**, 177 (1924). — Kremann, R., u. R. Gruber-Rehenburg: Mh. Chemie **45**, 311 (1924). — Kremann, R., u. O. Benda: Mh. Chemie **45**, 339 (1924). — Kremann, R., u. O. Baukovic: Mh. Chemie **45**, 379 (1924). — Kremann, R., u. J. Dellacher: Mh. Chemie **45**, 385 (1924). — Kremann, R., u. A. Hraovetz: Mh. Chemie **46**, 409 (1925). — Kremann, R., u. H. Krieghammer u. P. Gruber-Rehenburg: Mh. Chem. **46**, 515 (1925). — Kremann, R., H. Krieghammer u. A. Tröster: Mh. Chemie **46**, 531 (1925). — Kremann, R., u. O. Baukovic: Mh. Chemie **46**, 541 (1925). — Kremann, R., u. J. Dellacher: Mh. Chemie **46**, 547 (1925). — Kremann, R., u. O. Baukovic: Mh. Chemie **46**, 555 (1925). — Kremann, R., u. K. Bayer: Mh. Chemie **46**, 649 (1925). — Kremann, R., u. A. Tröster: Mh. Chemie **47**, 285 (1926). — Kremann, R., u. R. Gruber-Rehenburg: Z. physik. Chem. **110**, 559 (1924). — Kremann, R., u. P. Gruber-Rehenburg: Z. anorg. u. allg. Chem. **140**, 1 (1924). — Kremann, R., u. A. Kappaun: Z. anorg. u. allg. Chem. **140**, 183 (1924). — Kremann, R.: Mh. Chemie **47**, 306 (1926). — Ferner die Dissertationen von F. Korth, Pivetz und E. J. Schwarz. Graz 1929.

Durchmesser von rund 1—1,5 mm waren meist an beiden Enden rechtwinklig abgebogen. In diesen wurden nach Füllung der Kapillaren, bei solchen aus Glas durch Ansaugen, bei Kapillaren bzw. Trögen aus Schamotte durch Eingießen der geschmolzenen Legierung, Stromzuleitungsdrähte aus einem höher schmelzenden Metall als dem Schmelzpunkte der Legierung bzw. der angewandten Erhitzungstemperatur entsprach, eingefügt, meist solche aus Kupfer oder Eisen.

Die so gefüllten Kapillaren bzw. Tröge wurden meist in einem geeignet konstruierten Widerstandsofen, seltener in einem Gasofen auf die Versuchstemperatur gebracht, die meist um so viel höher gewählt war, als dem Schmelzpunkt der verwendeten Legierung entsprach, daß auch bei merklicher Anreicherung der einen oder anderen Komponente deren Anteile noch flüssig bleiben mußten. Bei dieser Anordnung ragten jedoch die rechtwinklig gebogenen, die Stromzuleitungsdrähte aus Kupfer oder Eisen tragenden Kapillarenden, zumindestens aber die Stromzuleitungsdrähte selbst aus dem Heizofen heraus, so daß die in der Nähe der Stromzuleitungsdrähte befindlichen Anteile der Legierung infolge Luftkühlung in den meisten Fällen, ausgenommen bei besonders niedrig schmelzenden Legierungen, fest wurden. Dies war meist auch beim Arbeiten in Trögen der Fall, wo die Luftkühlung in unmittelbarer Nähe der Stromzuleitungsdrähte Erstarren bewirkte.

Es wirkt dann praktisch die Grenzfläche geschmolzene, feste Legierung als Elektrode.

In den Fällen, in denen es nicht zur Erstarrung der Versuchslegierung in einem kleinen Bereich um die Stromzuleitungsdrähte kommt, wirkt die Grenzfläche: geschmolzene Legierung/festes Metall des Zuleitungsdrahtes als Elektrode.

Nach Stromdurchgang mit bestimmter Stromdichte und während bestimmter Zeit durch die geschmolzene, in der Kapillare in beschriebener Weise montierte Legierung wurde, um die im Schmelzfluß eingetretenen Konzentrationsverschiebungen zu fixieren, die elektrolysierte Legierung unter weiterem Stromdurchgange, sei es in langsamer Kühlung durch Abstellen des Ofens oder in rascher Kühlung durch Herausnehmen und Abschrecken in Luft oder in Wasser, zur Erstarrung gebracht. Der erstarrte Faden der Legierung wurde unter Verwerfung der in unmittelbarer Nähe der Elektroden, also der in dem umgebogenen Ende der Kapillare bzw. den Kapillarenköpfen und Trogenden sich befindenen Anteile in eine Reihe kleiner Stücke zerschnitten, die meist gegen die Enden zu kürzer, gegen die Mitte länger bemessen waren und nach einer von der Individualität des untersuchten Legierungspaares geforderten Methode analysiert wurden.

Den jeweils zwischen den beiden Enden der Kapillare durch die Elektrolyse bewirkten maximalen Unterschied der Zusammensetzung kann man als den in Prozenten ausgedrückten relativen Elektrolysen-effekt bezeichnen, der für jeden Versuch charakteristisch ist.

Abgesehen von der Individualität des untersuchten Legierungspaares ist in jedem Falle der beobachtete Wert des Elektrolyseneffektes von der Stromdichte, dem Elektrodenabstande und der Elektrolysendauer abhängig. Der zu erwartende Temperatureinfluß konnte bislang noch nicht gefaßt werden. Da bei der Elektrolyse einer intermetallischen Verbindung in geschmolzenem Zustande sich an den beiden Elektroden die beiden verschieden polaren Komponenten anreichern, ohne daß es zu ihrer Abscheidung in einer zweiten Phase kommt, wird in jedem Zeitmoment das entgegengesetzte Bestreben vorhanden sein, durch Diffusion die unter dem Einfluß des Potentialgefälles erzeugten Konzentrationsunterschiede wieder auszugleichen.

Beide entgegengesetzt wirkenden, zu einem bestimmten Zustande führenden Kräfte werden durch Zeitdauer der Elektrolyse, Länge der Strombahn, Temperatur, Stromdichte usf. in ganz bestimmter Weise beeinflußt, so daß ihre Summenwirkung, der jeweils erreichte stationäre Zustand, höchst komplizierter Natur ist.

Der Zeiteinfluß auf den Elektrolyseneffekt.

Dieser ergibt sich aus der Überlegung, daß bei sonst gleichen Bedingungen jeweils eine gewisse Zeit notwendig ist, um den diesen Bedingungen entsprechenden Elektrolyseneffekt zu erreichen.

Mit steigender Versuchsdauer wächst der Elektrolyseneffekt an, um nach einer gewissen Zeit asymptotisch den dem betrachtenden Versuchsbedingungskomplex entsprechenden Wert zu erreichen.

Natürlich ist diese Zeitdauer auch abhängig von der Individualität des Legierungspaares.

Was nun den Einfluß der Stromdichte auf den Elektrolyseneffekt, bei gegebenem Legierungspaar, konstanter Temperatur und konstantem Elektrodenabstand unter Voraussetzung der jeweils ausreichenden Versuchsdauer anlangt, so kann man sagen, daß nach Überschreitung des zum Eintritt eines experimentell merklichen Effektes nötigen Schwellenwertes der Stromdichte mit Wachsen derselben die Effekte stetig ansteigen, um sich asymptotisch einem maximalen Grenzwerte zu nähern.

Das Bild der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der angewandten Stromdichte ist durch die nebenstehende schematische Abbildung 32 wiedergegeben.

Dieses Bild wurde in allen Fällen, in denen es gelang, die Versuche unter vergleich-

baren Bedingungen bis zu genügend hohen Stromdichten, also im ganzen Felde III, durchzuführen, auch stets realisiert.

Je nach der Individualität des Legierungspaares und der Wahl sonstiger äußerer Bedingungen ist der der Grenzstromdichte, über die eine weitere Stromdichtesteigerung keine Steigerung der Elektrolyseneffekte mehr hervorruft, entsprechende Elektrolyseneffekt verschieden.

Nicht immer lassen sich aus Gründen der experimentellen Versuchstechnik oder der Individualität des Legierungspaares die Versuche bis zu genügend hoher Stromdichte, die der maximalen Grenzstromdichte entspricht, durchführen. In solchen Fällen, sowie dann, wenn auf Grund der Individualität des Legierungspaares eine Verschiebung bzw. Zerrung der Stromdichteeffektkurve im Sinne der Pfeilzeichen in Abb. 32 erfolgt, ist das realisierbare Bild der Stromdichtekurve so, wie die Kurve innerhalb des Feldes II oder nur innerhalb des Feldes I verläuft.

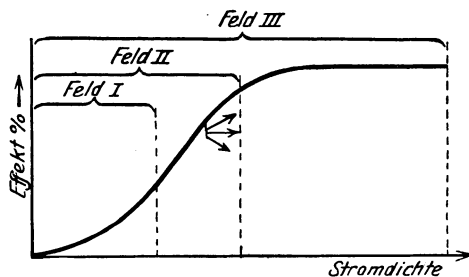


Abb. 32. Abhängigkeit des Elektrolyseneffektes von der Stromdichte.

Dies ist beim Arbeiten in Kapillaren meist bei hochschmelzenden Legierungen der Fall, bei denen die Stromdichteeffektkurve nach einem Gebiete etwas höherer Stromdichte verschoben erscheint und unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen sich ausschließlich der Anfangsteil der Stromdichteeffektkurve bis zu etwa 7—10 A/mm² realisieren läßt, welche Stromdichte bei solchen Legierungspaaren meist noch erheblich weit von der Grenzstromdichte entfernt ist. In solchen Fällen muß man zum Arbeiten in Trögen übergehen, um mit höheren Stromdichten arbeiten zu können.

Von weiteren Bedingungen, die bei den Stromdichteeffektkurven jeweils als konstant angesehen werden und die ihrerseits bei sonst gleichen Bedingungen für den Wert des Elektrolyseneffektes von Bedeutung sind, ist ferner der Elektrodenabstand oder die Länge der Strombahn (der Kapillare) von einschneidender Bedeutung.

Wie erwähnt, ist für die Größe des jeweils beobachteten Elektrolyseneffektes, der einem stationären Zustande entspricht, die Rückdiffusion eine bestimmende Größe. Bei konstanter Temperatur und Stromdichte wird bei gegebenem Legierungspaar die Wirkung der Rückdiffusion um so größer sein, je kürzer der Abstand zwischen den Orten höchsten Konzentrationsunterschiedes ist, d. h. es wird also die Rückdiffusion um so stärker ins Gewicht fallen und damit den Elektrolyseneffekt immer kleiner gestalten, je kürzer die Strombahn ist; im Grenzfall bei unendlich kleiner Entfernung der beiden Elektroden wird der Elektrolyseneffekt gegen Null konvergieren. Andererseits aber wird mit steigendem Elektrodenabstand, steigender Rohrlänge der Effekt infolge der immer weniger von der Länge abhängig werdenden Rückdiffusion steigen müssen, bis auch bezüglich der Rohrlänge ein Grenzwert des Effektes erreicht ist, der bei weiterer Steigerung des Elektrodenabstandes dann nicht mehr gesteigert wird.

Da andererseits bei jedem angewandten Elektrodenabstand in der vorher erwähnten Weise der Elektrolyseneffekt mit steigender Stromdichte ansteigen wird, wird man bei ein und derselben Legierung für eine jede Rohrlänge eine gesonderte Stromdichteeffektkurve erhalten, welche jeweils mit steigender Rohrlänge (Elektrodenabstand) immer höheren Werten der Elektrolyseneffekte entspricht, solange man sich unter der Rohrgrenzlänge befindet, oberhalb der eine weitere Steigerung der Rohrlänge eben keine Effektsteigerung mehr hervorruft.

Der bei einem Legierungspaar erreichbare und von seiner Individualität abhängige maximale Elektrolyseneffekt wird also bestimmt durch eine Grenzstromdichte und eine Grenzrohrlänge.

Temperatureinfluß.

Viel weniger durchsichtig und erforschbar ist der Temperatureinfluß auf den Elektrolyseneffekt.

Es liegt schon in der Natur der Sache, daß sich bei den verschiedenen Legierungspaaren die Elektrolysenversuche nicht bei der gleichen Temperatur durchführen lassen. Jedem Legierungspaar entspricht ein optimales Temperaturgebiet der günstigsten Untersuchungsmöglichkeit.

Nur in einzelnen Fällen gelang es R. Kremann und seinen Mitarbeitern, das Phänomen bei dem gleichen Legierungspaar innerhalb von Temperaturintervallen von mehreren hundert Grad zu untersuchen.

Es ergab sich hier bei der Elektrolyse einer 42% enthaltenden Blei-Wismutlegierung¹ mit einer Stromdichte von 2,53 A/mm² und einer die Grenzrohrlänge übersteigenden Länge der Kapillare von 20—21 cm in einem Temperaturintervall von 140—440°, sowie bei der Elektrolyse einer 58,5% Zinn enthaltenden Zinn-Aluminiumlegierung mit einer Stromdichte von 8,3 A/mm² und einer Rohrlänge von 20 cm² im Temperaturbereich von 800—1600°, daß die Elektrolyseneffekte keinen nennenswerten Unterschied zeigen².

Diese Tatsache ist recht auffällig, und wenn es nicht gerade Zufallserscheinungen bei den beiden untersuchten Legierungsparen ist, lautet das Ergebnis, daß innerhalb der Fehlergrenze die Elektrolyseneffekte geschmolzener Metallegierungen praktisch von der angewandten Temperatur unabhängig zu sein scheinen.

Eine Deutung dieser Erscheinung kann in der immerhin möglichen Annahme gemacht werden, daß die Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur und die Zunahme der reinen Konzentrationsverschiebung unter dem Einflusse des Potentialgefälles, als einer vom Schwingungszustande der Atome abhängigen Größe mit der Temperatur in den betrachteten Temperaturintervallen gerade zufällig einen gleichsinnigen und der Größenordnung gleich großen Temperaturkoeffizienten in den beiden untersuchten Fällen gehabt hätten.

Dagegen haben M. Le Blanc und R. Jäckh³ für verdünnte Natriumamalgame unter 1% im Temperaturbereich von 25—75° eine Abnahme der Elektrolyseneffekte beobachtet.

Einfluß der Zusammensetzung.

Was unter sonst gleichen Bedingungen den Einfluß der Zusammensetzung auf die Elektrolyseneffekte anlangt, so wurde bei der gegebenen Art der Definition des relativen Elektrolyseneffektes beobachtet, daß dieser in der Mehrzahl der Fälle bei einer gleichatomigen Legierung ein Maximum aufweist, so daß die Kurve der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Zusammensetzung der Legierungen schematisch etwa beistehenden Verlauf wie Kurve I in der Abb. 33 aufweist.

Mit dem Anfangsteil dieser Kurvenbilder steht es im besten Einklang, wenn M. Le Blanc und R. Jäckh finden, daß in verdünnten Natriumamalgame die von ihnen gefundenen Effekte nahe proportional der Natriumkonzentration zunehmen.

Doch verlaufen nicht immer die Kurven beiderseits des der äquimolaren Zusammensetzung entsprechenden Maximums ganz symmetrisch, sondern manchmal etwas abweichend, wie es etwas der gestrichelte Kurvenzug II in Abb. 33 ausdrückt, oder unter Verschiebung des

¹ Kremann, R., u. Brodar: Mh. Chemie 44, 343 (1923).

² Kremann, R., u. Dellacher: Mh. Chemie 45, 387 (1924).

³ Blanc, M. Le, u. R. Jäckh: Z. Elektrochem. 35, 401 (1929).

Maximums der Konzentrationseffektkurve an eine andere Stelle, als der äquimolaren Zusammensetzung entspricht, wie es die schematische Kurve III der Abb. 33 kennzeichnet.

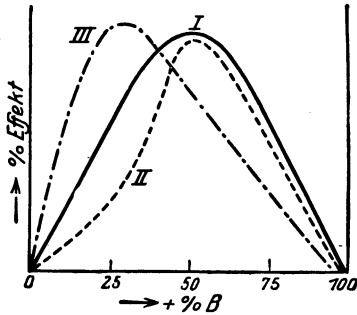


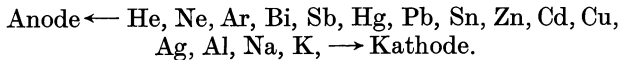
Abb. 33. Abhängigkeit der Elektrolysen-effekte von der Zusammensetzung.

Der erste Fall (II) wurde bei dem Legierungspaar Zinn-Quecksilber bei einer Stromdichte von 10 A/cm², der zweite (III) bei den Wismut-Zinnlegierungen bei einer Reihe verschiedener Stromdichten bei genügend langer Versuchsdauer beobachtet¹.

Wanderungssinn der Komponenten.

Bezüglich des Wanderungssinnes der Komponenten ist es jedenfalls sicher, daß, welche Annahme man über die Stromleitung bei Metallegierungen auch macht, in erster Linie jeweils die leicht ablösbaren Elektronen der äußeren Schalen für die metallische Leitung bestimmend sind, was schon die Tatsache plausibel macht, daß die Leitungskapazität der Metalle eine periodische Metalleigenschaft ist.

Das Maß für die Ablösbarkeit eines Elektrons sind die Ionisierungsarbeiten oder Ionisierungsspannungen des Metalles, d. h. die Energie J_1, J_2 , die man zuführen muß, um dem Metalle das erste, zweite usw. Elektron zu entreißen. Stellt man auf Grund der bisherigen Versuche über die Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen und der Skaupyschen Versuche über die Gleichstromelektrolyse von Gasgemischen bezüglich der Wanderungsrichtung ihrer Komponenten bei der Elektrolyse eine Art Spannungsreihe in dem Sinne auf, daß jeweils das rechts befindliche Metall sich zur Kathode verschiebt, so erhält man die Reihe:



Man kann sagen, daß in groben Zügen diese Spannungsreihe mit der Reihe der Ionisierungsspannungen, die bezüglich der Abspaltungen des ersten Elektrons, die folgende ist,

He	Ne	Ar	Hg	Zn	Cd	Pb	Cu	Mg	Ag	Mn u. Tl	Ca	Al	Sr
565	496	352	240	215	205	183	178	174	173	170	139	137	130
Li	Ba	Na	K	Rb	Cs								
123	119	118	99	95	89								

übereinstimmt.

Hierauf deutet die Stellung des Aluminiums in beiden Reihen (die hieraus folgende Annahme, daß dann bei der Elektrolyse das Aluminium als einwertiges Ion wandert, scheint nicht unwahrscheinlich zu sein), so wie die Tatsache, daß bei der Gleichstromelektrolyse von Edelmetallen bzw. Gemischen von Edelgasen und den Dämpfen anderer Metalle jeweils die Komponente mit der niedrigeren Ionisierungsspannung sich

¹ Kremann, R., u. H. Krieghammer u. A. Tröster: Mh. Chemie **46**, 531 (1926).

zur Kathode verschiebt. Allerdings beobachtet man andererseits auch zwischen der Spannungsreihe in der Richtung zur Kathode und der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen gewisse Unterschiede. Solche Unterschiede können aber kaum auffallen, da ja der Vergleich der experimentell festgestellten Spannungsreihe und die Ionisierungsspannungsreihe bezüglich des ersten Elektrons willkürlich ist. Denn es ist sehr gut möglich, daß in einzelnen Fällen auch die Abtrennung eines zweiten oder höheren Elektrons eine Rolle spielen kann. Damit würde für die betreffenden Fälle die Stellung des in Frage kommenden Metalles in der Reihe der vergleichbaren Ionisierungsspannungen sich verschieben, und eine Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Spannungsreihe wäre dann zu gewärtigen, d. h. es käme mit der Spannungsreihe eine Reihe von Ablösungsspannungen von Elektronen verschiedener Ordnung zum Vergleich, ohne daß sich von vornherein sagen läßt, welche bei den einzelnen Metallen gerade zu wählen wäre. Dies ließe sich eben nur aus der experimentell festgestellten Spannungsreihe ableiten, falls man für das Phänomen der Elektrolyse von Metalllegierungen und den Wanderungssinn der Komponenten eben die Ionisierungsspannung Metall/Elektron als entscheidend ansehen würde.

Diese Annahme allein erscheint aber sicher nicht ausreichend, weil neben dem physikalischen Moment der jeweiligen Dissoziation sicher auch bei Bildung intermetallischer Verbindungen in genügenden Konzentrationsbeträgen der Dissoziationsvorgang eine Rolle spielt.

Auch dieser Vorgang ist natürlich für den Wanderungssinn bei der Elektrolyse mitbestimmend und kann die Unterschiede der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen bezüglich des ersten, leichtest abspaltbaren Ions und der Spannungsreihe mit erklären.

Bei der geschilderten Sachlage ist die Suche nach quantitativen Beziehungen zwischen der Art der Legierungsteilnehmer und dem Elektrolyseeffekt verfrüht.

Man kann wohl nur eines mit einiger Sicherheit sagen: Immer dort, wo eine Komponente ein Metall mit mehr metalloidem Charakter ist, wie Wismut oder Antimon, sind die Effekte besonders groß, und zwar jedenfalls deshalb, weil der Polaritätsunterschied der Komponenten relativ am größten ist. Dies deutet eben darauf hin, daß die gegenseitige Verbindungsfähigkeit der Metalle im Sinne der obigen Ausführungen mit dem Wert der jeweils erzielten Elektrolyseeffekte im Zusammenhange stehen und so das Bild der Gesamterscheinung wohl noch verwickelter machen wird.

Elektrolyse ternärer Legierungen.

Recht interessante Beiträge für die Praxis und die Theorie der geschilderten Schmelzflußelektrolyse von Legierungen geben die Untersuchungen über die Schmelzflußelektrolyse ternärer Legierungen, in denen die dritte Komponente in relativ geringer Konzentration vorliegt.

Solche ternäre Legierungen ahmen verdünntere, wässrige Lösungen nach, in denen das in geringerer Menge vorhandene dritte Metall ge-

wissermaßen als gelöster Stoff, die beiden anderen, den Hauptbestandteil ausmachenden Metalle das Lösungsmittel darstellt, besonders dann, wenn die binären Legierungen dieser beiden Metalle keine, wie bei der Kupfer-Zinklegierung, oder nur relativ geringe Elektrolyseneffekte, wie bei den Kupfer-Zinklegierungen, zeigen.

Die von R. Kremann in dieser Hinsicht mit den ternären Legierungen angestellten Versuche gliederten sich in zwei Gruppen:

1. Versuche mit Kupfer-Zinklegierungen mit Gehalten von 0,88, 2,97 und 6,2% Blei bzw. mit Gehalten von 1,82, 5,2 und 10,48% Zinn.

Bei diesen Legierungen wurde festgestellt, daß die Hauptmasse nach vorhandenen Komponenten Kupfer und Zink bei den angewandten Stromdichten und dem sonstigen Bedingungsbereich Konzentrationsverschiebungen nicht oder nur in einem innerhalb der Fehlergrenze liegenden Maße erleidet.

Das ursprünglich vorhandene Messing hatte einen Kupfergehalt von 69%, der während des Schmelz- und Elektrolysenversuches infolge von Zinkabbrand auf 76—83% stieg, ohne daß jedoch an den beiden Elektroden die Kupfergehalte nennenswerte Unterschiede zeigten.

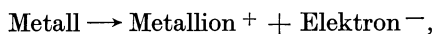
2. Versuche mit Kupfer-Zinnlegierungen mit Kupfergehalt von rund 29%, bei denen ein Teil des Zinns durch kleinere, jedoch wechselnde Mengen von Silber bzw. Blei ersetzt war.

Bei diesen Legierungen erleiden durch Elektrolyse auch die ursprünglichen Hauptbestandteile der Legierung, Kupfer und Zinn, im Gegensatz zu den Komponenten der Kupfer-Zinnlegierungen meßbare Konzentrationsverschiebungen, wie dies aus gesonderten Versuchen mit dem binären System Kupfer-Zinn festgestellt wurde. Es wurden hier Elektrolyseneffekte in dem Sinne beobachtet, daß im Einklang mit obiger Spannungsreihe Zinn sich zur Anode und Kupfer zur Kathode verschiebt.

In den ternären Legierungen reichert sich das Blei wie das Zinn an der Anode, das Silber dagegen wie das Kupfer an der Kathode an, und die Effekte bezüglich Kupfer und Zinn sind größer als in den binären Legierungen.

Als allgemeines Resultat bei der Elektrolyse der genannten ternären Legierungen ergab sich eine interessante Beziehung, bezüglich der in kleinen Mengen gelöste Stoffe Silber und Blei in den Kupfer-Zinnlegierungen bzw. Blei und Zinn in den Kupfer-Zinklegierungen. Wenn man die auf diese kleinen Mengen bezüglichen beobachteten maximalen Konzentrationsunterschiede zwischen der Anode und der Kathode, ausgedrückt in Differenzen zwischen den analytisch festgestellten Prozentgehalten am betreffenden Metall an den beiden Elektrodenenden, die sogenannten relativen Effekte, auf 100 Teile des ursprünglichen Metalles bezieht, so nehmen die „als absolute Effekte“ bezeichneten Effekte bei vergleichbarer Stromdichte bei abnehmendem Gehalt an Silber und Blei in den Bronzen bzw. an Blei und Zinn in den Messingen stetig zu.

Aus diesem Befund kann man einen Parallelismus ersehen zwischen der Dissoziation von Salzen in Wasser und der Dissoziation von Metallen nach dem Schema



wenn sie in genügend geringer Menge in einem metallischen Lösungsmittel gelöst ist. Denn mit steigender Verdünnung wird der Dissoziationsgrad größer, was als Ursache des Ansteigens der absoluten Elektrolyseneffekte mit der Verdünnung angesehen werden kann.

Das Messing oder die Bronze diente hier als Lösungsmittel, das Zinn, Silber oder Blei als Elektrolyt. Natürlich stützt dieser Schluß heute nur in qualitativer Hinsicht diese Analogie bzw. die in der Einleitung ausgesprochene Annahme der Ursache der Elektrolyseneffekte durch Metalldissoziation.

Die Elektrolyse fester Metallegierungen.

Bis zu einem gewissen Grade werden alle Erwägungen über den Eintritt elektrolytischer Leitung sich auch auf feste Metalle bzw. Metallegierungen übertragen lassen, obwohl hier höchstens ein geringer Teil der Atome frei beweglich ist. Es werden daher voraussichtlich Konzentrationsänderungen bei Stromdurchgang in festen Metallegierungen nur dann zu erwarten sein, wenn ein Bestandteil in den anderen zu diffundieren vermag, bei Temperaturen also, bei denen Platzwechsel der Atome im Raumgitter vorliegt, und bei Anwendung eines viel höheren Stromdichtebereiches als 100—1000 A/cm², welcher zum Eintritt von Konzentrationsänderungen bei flüssigen Legierungen sich als ausreichend erwiesen hatte. Diese noch höheren Stromdichten schienen vor allem deshalb notwendig, um die einer Zusammensetzungsänderung entgegenwirkenden Raumgitterkräfte zu überwinden.

So hat Riecke¹ gezeigt, daß ein jahrelanger Durchgang eines elektrischen Stromes durch die Berührungsfläche zweier Metalle keine nachweisbare Diffusion des einen Metalles in das andere bewirkt. Er preßte einen Aluminiumzylinder zwischen zwei Kupferzylinder und ließ 958 A/h hindurchgehen. Die Zylinder zeigten nach Stromdurchgang keine Gewichtsänderung, welche die Wägefehler überstieg.

Zum gleichen Resultat kam Kinsky² bei ähnlichen Versuchen mit Zink- und Kupfer- bzw. Eisen- und Messingzylindern.

Auch R. Kremann und R. Markl³ konnten bei der Elektrolyse von Zink-Antimonlegierungen mit 30% Antimon bei Zimmertemperatur (infolge Joulewärme bei etwa 60—70°) mit 5,8 A/mm² durch 19 Stunden bzw. Zink-Antimonlegierungen mit 22,5% Antimon bei 300° und 4,1 A/mm² durch 12 Stunden, sowie R. Kremann und A. Brodar⁴ bei der Elektrolyse von Blei-Wismutlegierungen mit 42% Blei bei 100° bei 3,1 A/mm² durch 96 Stunden, also unter Bedingungen, bei denen im flüssigen Zustande durch Elektrolyse Konzentrationsverschiebungen eintreten, im festen Zustande keine Elektrolyseneffekte nachweisen.

Wohl haben aber Versuche von G. Mayr⁵ auch Metalltransport beim Stromdurchgang durch feste Legierungen, wenn auch zu geringen Beträgen, ergeben, und zwar in dem Sinne, daß in Silber-Goldlegierungen das Gold, in Kadmium-Zinklegierungen das Kadmium, in Silber-Zinklegierungen das Silber, in Silber-Kadmiumlegierungen das Silber, in Kupfer-Zink-Bleilegierungen das Blei zur Kathode trans.

¹ Riecke: Physik. Z. **2**, 639 (1901).

² Kinsky: Z. Elektrochem. **14**, 406 (1908).

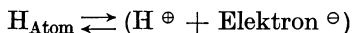
³ Kremann, R., u. R. Markl: Mh. Chemie **44**, 401 (1923).

⁴ Kremann, R., u. A. Brodar: Mh. Chemie **44**, 383 (1923).

⁵ Mayr, G.: Rendic. Inst. Lomb. **2**, 55, 567 (1922); **57**, 381 (1924).

portiert wird. Doch sind die Effekte verhältnismäßig klein, entsprechend der angewandten Stromstärke.

Dagegen ist anzunehmen, daß in Legierungen von Metallen mit Wasserstoff, der nach dem Schema:



gespalten ist, dessen Wanderung infolge seiner geringen Masse und damit einer viel höheren Größenordnung entsprechenden Beweglichkeit leichter bei geringeren Spannungen nachzuweisen wäre als die der übrigen Metallatome¹. Tatsächlich ist es in neuester Zeit² gelungen, experimentell nachzuweisen, daß in wasserstoffbeladenem Palladium beim Stromdurchgange eine Wanderung des Wasserstoffes in dem Sinne stattfindet, daß die positiv geladenen Wasserstoffatome sich zur Kathode bewegen.

Möglichkeit der technischen Anwendung.

Es wäre naheliegend, die kleinen Verunreinigungen von Blei im Messing, von Eisen im Aluminium, von Schwefel und Phosphor im Roheisen durch Schmelzflußelektrolyse zu entfernen, wofür seitens der Technik ein ausgesprochenes Bedürfnis besteht.

Doch erscheint wenigstens bis heute eine solche theoretisch mögliche Anwendung der Schmelzflußelektrolyse aus ökonomischen Gründen unzulässig, weniger wegen der nötigen hohen Ströme, da ja der Stromverbrauch ein kleiner wäre, als vielmehr wegen der Schwierigkeit der Konstruktion der ein Schamottekapillarsystem erfordernden Apparatur.

In der Praxis ist jedoch zu beachten, daß die geschilderten Elektrolyseeffekte auch in festen Metallen, besonders bei hoher Temperatur zu merklichen Veränderungen des Materiales führen können.

Auf solche Elektrolyseeffekte ist es wahrscheinlich zurückzuführen, das lange im Gebrauch befindliche Widerstandsdrähte, die aus zwei oder mehreren Metallen bestehen, in der Nähe der einen Stromzuführung brüchig, oft kristallin werden, was jedenfalls auf eine Anreicherung der einen oder anderen Komponenten zurückzuführen ist.

Hierher gehört auch vielleicht die Erscheinung, daß Schienen elektrischer Bahnen, die meist an den negativen Pol des Generators geschaltet sind, an den Kontaktstellen (Lauffläche der Räder) stark zum Rosten neigen, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, daß in der Schiene in Mischkristallen vorhandener Kohlenstoff heraus- elektrolysiert wird und so Anlaß zur Lokalelementbildung und zum Rosten gibt.

Elektroendosmose und Elektrophorese.

Während bisher ausschließlich galvanische Erscheinungen, d. h. die Vorgänge der Ionenbildung und Entladung behandelt wurden, soll im folgenden kurz ein anderes Gebiet gestreift werden, welches auch prak-

¹ Bennewitz, K., u. P. Guenther: Z. physik. Chem. **3**, 257 (1924).

² Cohn, A., u. Specht: Z. Elektrochem. **35**, 676 (1929). — Sperling, K.: Dissertation. Göttingen.

tisch, meist als Ursache von Störungen, für die Elektrometallurgie von Bedeutung ist.

Außer zur Überführung von Ionen ist nämlich der elektrische Strom auch zur Überführung bestimmter, in einer Flüssigkeit befindlicher, nicht gelöster Stoffe (fester Partikel, Flüssigkeitströpfchen oder Gasbläschen in verschiedenem Verteilungsgrad (einschließlich der kolloiden Systeme), oder wenn diese unbeweglich sind, zur Überführung der reinen Flüssigkeit befähigt.

Bei diesen von der elektrolytischen Überführung von Ionen grundsätzlich verschiedenen sogenannten elektrokinetischen Erscheinungen handelt es sich also um mechanische Bewegungen, welche an den Grenzflächen zweier Phasen, meist Flüssigkeit und feste Stoffe, durch Anlegen eines elektrischen Feldes hervorgerufen werden.

Die Bewegungen erfolgen immer so, daß die eine Phase bestrebt ist, gegen die eine, die andere gegen die andere der Elektroden, an welchen eine Spannung angelegt wurde, sich zu verschieben. Man darf daraus schließen, daß die beiden Phasen irgendwie mit elektrischen Ladungen behaftet sein werden. Die positiv geladene Phase wird zur Kathode, die negative Phase zur Anode wandern.

Es handelt sich also um Überführungserscheinungen in zweiphasigen Systemen, welche, je nachdem ob sich in einer Flüssigkeit suspendierte Teilchen im elektrischen Felde bewegen, oder ob sich eine Flüssigkeit durch eine poröse unbewegliche feste Wand bewegt, als Elektrophorese oder als Elektroendosmose bezeichnet wird. Je nachdem bei der Elektrophorese die beweglichen Teilchen positiv geladen sind und sich zur Kathode bewegen oder die beweglichen Teilchen negativ geladen sind und sich zur Anode bewegen, spricht man von Katakaphorese oder Anaphorese. Da man der Hauptsache nach die Erscheinungen der Kataphorese zeitlich zuerst beobachtet hat, bezeichnete man längere Zeit die elektrophoretischen Erscheinungen schlechthin als kataphoretische.

Für beide Erscheinungsgruppen der Elektrophorese und der Elektroendosmose sind auch die umgekehrten Phänomene bekannt, nämlich die Erzeugung elektrischer Ströme beim Hindurchfallen suspendierter Teilchen durch eine Flüssigkeit bzw. beim Durchpressen einer Flüssigkeit durch einen porösen, festen Körper. Die durch Umkehrung der Elektrophorese erzeugten Ströme nennt man elektrophoretische Ströme, die durch Umkehrung der Elektroendosmose erzeugten nennt man Strömungsströme oder Diaphragmenströme.

Die Überführung fester, in einer Flüssigkeit suspendierter Teilchen bei Durchgang des elektrischen Stromes, also die Elektrophorese, ist zuerst an einer Tonaufschlammung in Wasser entdeckt worden.

Ähnliche Erscheinungen beobachtete man später an Gewebefasern und an Stärkekörnern. Ebenso wandern wie die obgenannten suspendierten Stoffe auch andere fein verteilte Substanzen, wie Platin, Gold, Kupfer, Eisen, Graphit, Quarz, Feldspat, Braunstein, Asbest, gebrannter Ton, Porzellanerde, Schwefel, Baumwolle, Seide, Lycopodium, Karmin, Zellstoff und andere pflanzliche und tierische feste Stoffe, ferner Tröpfchen von Schwefelkohlenstoff, von Terpentinöl, auch Bläschen von Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Äthylen in Wasser zur Anode,

in Terpentinöl dagegen zur Kathode, mit Ausnahme von Schwefel, der auch in dieser Flüssigkeit zur Anode wandert.

Besondere Neigung zur Elektrophorese besitzen die dispersen Teilchen der Kolloide. Kolloide Teilchen wandern, je nachdem es sich um negative oder positive Kolloide handelt, zur Anode oder Kathode, werden an dieselbe angepreßt und überziehen die Elektrode als mehr oder minder dichtes Gel, welches unter Umständen eine den Stromdurchgang hemmende Haut bilden kann (S. 95).

Organische kolloide Stoffe können durch Kataphorese leicht in den kathodischen Metallniederschlag gelangen (S. 511).

Die Elektroendosmose beobachtet man leicht, wenn man in ein U-Rohr, dessen Biegung mit einem porösen Körper, wie Watte, Sand, Ton oder dergleichen, als Diaphragma verstopft ist, in beide Schenkel reines Wasser oder eine Lösung einfüllt und beiderseits des Diaphragmas eine kräftige Spannung anlegt. Dabei wird das Wasser nach der Kathode zu verschoben und steigt in dem betreffenden Schenkel des U-Rohres an.

Sobald eine bestimmte Flüssigkeitshöhe erreicht ist, stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der von den elektrischen Bedingungen des Systems abhängt. Ist das U-Rohr nicht hoch genug, so fängt bei Stromschluß die Flüssigkeit an, auszutropfen. Je nach den elektrischen Bedingungen wird also eine bestimmte Flüssigkeitsmenge in einer gegebenen Zeit übergeführt.

Diese Erscheinungen treten ebenso in wässrigen Lösungen, also auch mit anderen Flüssigkeiten, z. B. mit Alkohol, auf, bleiben aber aus, wenn das Lösungsmittel stark angesäuert wurde.

Die Ursache für die Entstehung der Potentialunterschiede an den beiden Phasen (suspendiertes Teilchen und Flüssigkeit oder Diaphragma und Flüssigkeit) denkt man sich durch selektive, d. h. auswählende Adsorption der in Lösungen immer vorhandenen Ionen. Stoffe, die vorwiegend Kationen adsorbieren (festhalten), laden sich naturgemäß positiv, solche, die Anionen adsorbieren, negativ auf.

Die Adsorption und damit die Ladung hängt also von den in der Flüssigkeit vorhandenen Ionen ab und kann dementsprechend durch Zusätze von ionisierten Stoffen stark beeinflusst, in ihren Vorzeichen umgekehrt und auch zum Verschwinden gebracht werden.

Am stärksten wirken H^+ und OH^- -Ionen, da sie besonders leicht adsorbiert werden.

Die Erscheinungen der Elektrophorese und Elektroendosmose werden auch praktisch verwendet, z. B. zur Entwässerung von Kaolin, zur Wasserreinigung, Entwässerung von Torf usw. in der Elektrometallurgie beschränkt sich ihre Verwendung höchstens auf die Erzeugung von Schutzüberzügen aus Hydroxyden (siehe anodisches Verhalten des Aluminiums S. 285), ansonsten verursachen sie meist Störungen, indem durch Kataphorese Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und andere Substanzen in den kathodischen Metallniederschlag gelangen können.

Spezieller Teil.

Die elektrolytische Abscheidung der Metalle und deren elektrochemische Eigenschaften.

Als Einteilungsschema der nun im einzelnen zu besprechenden Metalle wurde das periodische System der Elemente gewählt, weil dies die natürlichste Gruppierung ist, und weil auch darin nahe verwandte Metalle, deren Abscheidungsbedingungen und Eigenschaften ähnliche sind, als natürliche Gruppen vereinigt auftreten.

So lassen sich die Metalle der zunächst zu behandelnden ersten drei Hauptgruppen des Systems praktisch nur aus Schmelzen elektrolytisch abscheiden. Daher ist zunächst eine kurze Besprechung der allgemeinen Grundlage der Schmelzflußelektrolyse am Platze.

Elektrolyse im Schmelzfluß.

Salzschmelzen leiten den elektrischen Strom ebensogut wie wässrige Lösungen, es wird also wie bei diesen das Salz mehr oder minder stark ionisiert sein. Während man aber über die Stärke der Dissoziation in Lösungen durch eine Reihe von Methoden quantitativen Aufschluß (S.11) erhalten kann, ist dies für Schmelzen kaum möglich. Nur qualitativ kann man angeben, daß Schmelzen entsprechend ihrer verschiedenen spezifischen Leitfähigkeit, einen verschiedenen Dissoziationsgrad aufweisen werden.

Da die Moleküle der Salzschmelzen stark zur Assoziation, also zur Bildung größerer Komplexe neigen, nimmt man an, daß der assoziierte Teil der Schmelze als Lösungsmittel für den in Ionen gespaltenen Teil dient.

Für Schmelzen gelten im allgemeinen dieselben Betrachtungen, wie sie bezüglich Potential, Polarisierung, Zersetzungsspannung usw. im allgemeinen Teil für Lösungen besprochen wurden.

Nur der Wert der Ionenkonzentration läßt sich freilich in den meisten Fällen nicht berücksichtigen. Auch ist zu beachten, daß für einfache Schmelzen alle Erscheinungen wegfallen, die mit einer Verarmung an Ionen in Elektrodennähe zusammenhängen, vor allem also die Konzentrationspolarisation (S. 59), weil in Schmelzen Elektrolyt und Lösungsmittel ein und derselbe Stoff sind.

Für geschmolzene Elektrolyte wurde die Gültigkeit der Faradayschen Gesetze bereits durch Faraday selbst bestätigt, wenn auch hier die Übereinstimmung wegen der S.142 noch näher zu erörternden sekundären Störungen nicht so gut ist als bei wässrigen Lösungen¹.

¹ Eingehende Studien auf diesem Gebiet hat R. Lorenz (Die Elektrolyse geschmolzener Salze. S. 5ff. Halle [Saale] 1905) veröffentlicht.

Jedenfalls darf man annehmen, daß das Farada'sche Gesetz primär gültig ist.

Eine Ausnahme bilden nur Stoffe, die neben elektrolytischer auch metallische Leitfähigkeit besitzen, wie dies bei verschiedenen festen Salzen oder auch bei Lösungen von Alkali und Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak der Fall ist.

Abweichungen vom Farada'schen Gesetz können durch verschiedene Umstände hervorgerufen werden. Die Ursache der mangelhaften Stromausbeute liegt vor allem in dem sich ausbildenden Reststrom (S. 62), der von der Diffusion der anodisch und kathodisch abgeschiedenen Körper und deren Wiedervereinigung im Elektrolyten herrührt. Hierbei kommt den Metallen der Hauptanteil zu, da sie sich einerseits im Elektrolyten lösen, teils darin Nebel und fein verteilte Metalltröpfchen bilden können. Die anodisch abgeschiedenen Elemente spielen hingegen bei der Ausbildung des Reststromes eine geringere Rolle. Von ihnen wirkt das Jod stärker als das Brom und dieses stärker als das Chlor. Mit steigender Temperatur steigt die Reststrombildung und wird unterstützt durch mechanische Bewegung des Elektrolyten. Die Löslichkeit und Nebelbildung der Metalle im Elektrolyten verringert die Stromausbeute auch schon durch einfache Verluste an abgeschiedenem Material. Sie steht in einem deutlichen Zusammenhang mit der Dampfspannung der Metalle und tritt auf, wenn diese merklich wird, steigt mit steigender Temperatur und ist bei gleicher Temperatur bei stark flüchtigen größer als bei schwach flüchtigen Metallen.

Auch die Diffusion von Metaldämpfen aus der Schmelze spielt eine Rolle. Sie nimmt mit steigender Temperatur und Sättigung der Schmelze zu.

Die Beseitigung dieser Störungen erfolgt durch völlige Trennung der Anode und Kathode mit Hilfe von hierzu geeigneten Konstruktionen, wie Tondiaphragmen und Schaffung eines gesonderten Anoden- und Kathodenraumes.

Die Diffusion der Metaldämpfe in die Luft kann durch Einfrierenlassen der Oberfläche der Schmelze im Kathodenraum vermieden werden.

Lorenz zeigte, daß auch Temperaturerniedrigung, zunehmender Elektrodenabstand, große Stromdichte, sowie der Zusatz eines Salzes, daß bei der Elektrolyse nicht zersetzt wird, günstig auf die Stromausbeute wirkt.

Bei der Schmelzflußelektrolyse muß im allgemeinen die Temperatur an der Kathode über der Schmelztemperatur des abgeschiedenen Metalles liegen, weil man sonst das Metall in pulveriger unzusammenhängender Form und daher mit schlechter Ausbeute erhält.

Andererseits darf die Temperatur aus den angeführten Gründen nicht zu hoch sein.

Auch müssen die an der Anode abgeschiedenen Stoffe, vor allem das Chlor, rein mechanisch sorgfältig von der Kathode ferngehalten werden, da sonst eine Wiedervereinigung mit dem kathodisch abgeschiedenen Metall eintritt.

Oft lösen sich auch die Metalle in der Schmelze und gelangen umgekehrt zur Anode. Dann läßt sich die Wiedervereinigung der Anoden-

und Kathodenprodukte auch bei Verwendung von porösen Zwischenwänden, sogenannten Diaphragmen nicht vollständig vermeiden.

Wenn die Dichte des Metalles kleiner ist als jene des Bades, so sammelt sich das Metall an der Oberfläche der Schmelze und muß deshalb vor den aufsteigenden Anodengasen sowie dem Luftsauerstoff geschützt werden.

Um eine Zerstörung der feuerfesten Gefäße durch die Schmelzen sowie eine Verunreinigung der Schmelze durch das Gefäßmaterial zu verhindern, heizt man die Bäder möglichst nicht von außen, sondern durch die Stromwärme von innen und regelt dieselbe so, daß sich die Wände des Schmelzgefäßes mit einer erstarrten Salzkruste überziehen, welche die Gefäßwände schützt.

Störungen bei der Elektrolyse lassen sich durch Veränderung der Badspannung am Voltmeter, das zur Überwachung der Schmelzelektrolyse fortlaufend beobachtet werden muß, sofort erkennen.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Halogensalze, insbesondere der Fluoride und Chloride, tritt an der Anode oft sehr bald unter gleichzeitigem Anstieg der Spannung und Abfall der Stromstärke ein scharf zischendes Geräusch sowie eine Menge kleiner Funkenentladungen auf, wobei die Schmelze von der Anode zurückweicht.

Die Ursache dieser als „Anodeneffekt“ bezeichneten Erscheinung liegt nach Lorenz und Czepinski¹ darin, daß bei hoher anodischer Stromdichte das abgeschiedene Gas in solchen Mengen frei wird, daß es in einer zusammenhängenden Schicht die Schmelze von der Elektrode trennt, so daß zwischen beiden fast kein Strom mehr fließen kann.

H. v. Wartenberg² ergänzte diese Deutung noch dahin, daß er annahm, daß in oxydfreien Schmelzen die Anodengase negativ geladen sind und dadurch an der Anode als große Blasen haften bleiben, welche schon bei Stromdichten von wenigen mA/cm² den Stromdurchgang verhindern. Kleine Beimengungen von Oxyd laden dagegen die Blasen positiv, so daß sie als kleine Blasen abgestoßen werden.

Was die Zersetzungsspannung in Salzschnmelzen betrifft, so ist der Temperatureinfluß in diesen Fällen ein weit größerer als in dem beschränkten Temperaturbereich der Existenz wässriger Lösungen.

Da, wie S. 68 gezeigt wurde, die Zersetzungsspannung sich additiv aus den Elektrodenpotentialen zusammensetzt und deren Abhängigkeit von der Temperatur durch die Helmholtzsche Gleichung (S. 17) oder besser durch das Nernstsche Wärmetheorem bestimmt wird, wäre eine theoretische Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsspannung unter bestimmten Voraussetzungen möglich. Derzeit ist eine praktische Anwendung dieser theoretischen Untersuchungen im allgemeinen jedoch schwer durchführbar³.

¹ Siehe hierzu Kailan: Z. anorg. u. allg. Chem. **68**, 141 (1910). — Heppenstein, Th. A., u. W. J. Shutt: Trans. Faraday Soc. **20**, 97 (1924). — Taylor, C. S.: Trans. Amer. Electr. Soc. **47**, 301 (1925). — Schischkin, V.: Z. Elektrochem. **33**, 83 (1927). — Lorenz u. Czepinski: Z. anorg. u. allg. Chem. **19**, 240 (1899).

² Wartenberg, H. v.: Z. Elektrochem. **32**, 330 (1926).

³ Siehe hierzu Drossbach, P.: Metall u. Erz **25**, 437 (1928); **26**, 88, 246, 514 (1929).

Man muß sich daher vorläufig mit experimentellen Untersuchungen begnügen, wie sie z. B. bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsspannung in Schmelzen von Neumann und Mitarbeitern¹ durchgeführt wurden. Sie fanden, daß die Zersetzungsspannung mit steigender Temperatur in der Nähe der Salzschnmelzpunkte in einem Bereich von etwa 100° linear abfällt. Die Bestimmung der Einzelpotentiale der Metalle stößt in Schmelzen auf experimentelle Schwierigkeiten, auch deren Berechnung aus der Zersetzungsspannung ist nicht durchführbar, da die Anodenpotentiale, im besonderen z. B. die Halogenpotentiale, in solche Schmelzen nicht sicher bekannt sind.

Unangreifbare Elektroden.

Zur Durchführung von elektrolytischen Vorgängen, im besonderen der Metallabscheidung aus Schmelzen, sind in vielen Fällen unangreifbare Elektroden notwendig.

Die Ansprüche auf Unangreifbarkeit werden verschieden sein, je nachdem die Elektroden in Schmelzen oder Lösungen als Anoden oder Kathoden Verwendung finden.

Während kathodischer Polarisierung viele Stoffe ohne Angriff ausgesetzt werden können, ist die Auswahl unangreifbarer Anoden recht gering, da dem oxydierenden anodischen Angriff nur wenige Materialien widerstehen.

Als Kathodenmaterial wird besonders bei der Abscheidung der Metalle aus wässrigen Lösungen oft dasselbe Metall verwendet als abgechieden wird, wie z. B. bei Kupfer, Nickel, Eisen. Verwendung finden auch verchromte Kathoden² oder Metalle, von denen der Kathodenniederschlag leicht abgezogen werden kann, wie Aluminium, rostfreier Stahl, Tantal u. dgl.

Nur bei der Schmelzflußelektrolyse müssen in den meisten Fällen wegen der hohen Temperatur, bei der die abgeschiedenen Metalle flüssig sind, ausgesprochen unangreifbare Kathoden verwendet werden.

Es kommt meist nur Kohlestoff oder Graphit, in selteneren Fällen auch Nickel, Eisen oder Legierungen der Eisenmetalle in Betracht.

Das eigentliche Verwendungsgebiet der unangreifbaren Elektroden ist aber das als Anodenmaterial. Die dafür in Betracht kommenden Materialien sollen im folgenden kurz besprochen werden.

Metallische unangreifbare Elektroden.

Von allen Metallen sind die Platinmetalle, vor allem das Platin selbst, gegen anodischen Angriff am widerstandsfähigsten. Platin wird zwar von manchen Elektrolyten merklich gelöst (S. 550), doch ist es immer noch das unangreifbarste Metall. Für technisch-metallurgische Zwecke kommt aber das Platin derzeit wegen seines hohen Preises nicht in Betracht.

¹ Neumann u. Bergwe: Z. Elektrochem. **21**, 143 (1925). — Neumann u. Richter: Z. Elektrochem. **31**, 287, 296, 481 (1925).

² Grube, G.: Z. Elektrochem. **29**, 150 (1923); **30**, 67 (1924).

Ein anderes chemisch sehr widerstandsfähiges Metall ist das Tantal, das vielfach als Platinersatz verwendet wird.

Als Kathodenmaterial ist Tantal mit Erfolg bei der Elektrolyse von Metallsalzen benutzt worden, Metalle wie Silber, Kupfer, Platin, Zink, Nickel, Antimon, lassen sich auf einer Kathode aus Tantal niederschlagen und mit Säuren oder Königswasser wieder ablösen ohne Schaden für das Tantal. Bei der Elektrolyse von Zinksalzen hat es vor dem Platin den Vorzug, daß es vorher nicht verkupfert oder verzinkt zu werden braucht, da es mit Zink oberflächlich keine Legierung bildet.

Tantal ist auch gegen alle bei der Elektrolyse in Betracht kommenden Reagenzien viel widerstandsfähiger als Platin. Durch Wasserstoff vermag Tantal allerdings brüchig zu werden, doch unter Bedingungen, die z. B. bei der Elektroanalyse nicht in Frage kommen. Am günstigsten in Verbindung mit einer Platinanode vermag man mit einer Tantal-kathode alle üblichen elektroanalytischen Bestimmungen auszuführen. Die Niederschläge lösen sich leicht in Säure, ohne daß die Elektrode eine Gewichtsveränderung erfährt.

Als Anodenmaterial läßt es sich jedoch nicht verwenden, da es sich sofort mit einer den Stromdurchgang sperrenden Oxydschicht überzieht (S. 96).

Immerhin ist es als Rahmen und Stützmaterial für dünne Platinelektroden sehr brauchbar, da es in den meisten Elektrolyten auch anodisch nicht angegriffen wird.

Gelegentlich können auch Nickel, Eisen oder rostfreie Stähle und dergleichen als Anodenmaterial verwendet werden, vor allem dann, wenn der Elektrolyt alkalisch ist, wie z. B. bei der Zinnabscheidung aus Stannatlösungen. Bei Verwendung von Eisen eignet sich am besten Elektrolyteisen, doch genügt auch Flußeisen.

Da das Eisen in Alkalilauge nicht vollständig unlöslich ist, sondern etwas Ferritsalz bildet, wird es vorteilhaft durch Nickel ersetzt, welches unangreifbarer ist als Eisen.

Es werden auch Legierungen verwendet, deren Unangreifbarkeit nur für besondere Fälle gilt. So werden bei der Kupfergewinnung aus Erzlauge (S. 333) Anoden aus Kupfersilizium sowie aus antimonarmem Hartblei benutzt.

Eisen mit hohem Siliziumgehalt ist ebenfalls widerstandsfähig. Noch weniger angegriffen werden Elektroden aus reinem Silizium, die aber einen erheblichen elektrischen Widerstand besitzen. Die Unangreifbarkeit oder besser verminderte Angreifbarkeit der letzteren Elektroden beruht auf der Ausbildung mechanisch passivierender Deckschichten von Kieselsäure bzw. Antimonsäure.

Diese Elektroden leiten zu einer anderen Art unangreifbarer Elektroden über, die aus einem zwar nicht unangreifbaren Metall bestehen, daß sich aber bei anodischer Behandlung mit einer dichten, metallisch leitenden und das Metall schützenden Oxyd bzw. Superoxydschicht bedeckt.

Hierher gehört vor allem das Blei, über dessen anodisches Verhalten näheres auf S. 460 zu finden ist.

Bei anodischer Polarisation in sauren oder alkalischen Lösungen überzieht es sich mit einer dichten Bleisuperoxydschicht (PbO_2), die die Funktion einer unlöslichen Anode übernimmt.

Eine solche Superoxydschicht kann auch auf anderen Grundmetallen anodisch aus Bleisalzlösungen ausgeschieden werden.

Nach einem Patent von Siemens & Halske AG.¹ erhält man einen guten Überzug von Bleisuperoxyd auf irgendeinem elektrischen Leiter, wenn man letzteren als Anode in einer alkalischen Lösung eines Bleisalzes nach Zusatz einer organischen Verbindung (Phenol, Resorzin, Hydrochinon, Pyrogallol, Tannin, Phlorogluzin, Glycerin, Zucker, Fluoreszin, Essig- oder Bernsteinsäure, Dimethylglyoxim, Alizarin-Bordeaux, Rhodanid oder Cyanid) benutzt.

Besonders brauchbare Superoxydelektroden gewinnt man, wenn man Bleisuperoxyd auf rotierende Kohlestäbe anodisch niederschlägt.

Bei der Elektrolyse von Mangansalzlösungen erhält man ganz analoge Überzüge von leitendem Mangansuperoxyd (MnO_2), das ebenfalls als unlösliche Elektrode dienen kann, allerdings sind solche Überzüge meist zu dünn.

Mangansuperoxydplatten² können auch durch Zersetzung von Mangannitrat in der Hitze erzeugt werden. Hierzu wird das Salz in flachen Schalen auf $160\text{--}200^\circ$ erhitzt, wobei es in Mangansuperoxyd und nitrose Gase zerfällt. Es bilden sich ziemlich dichte und feste Platten, deren Leitfähigkeit und Festigkeit noch dadurch gesteigert werden kann, daß man sie wiederholt mit Mangannitrat tränkt und nochmals erhitzt. Auch poröse Füllkörperplatten können durch wieder-

holtes Tränken mit Mangannitrat und Erhitzen in brauchbare Elektroden verwandelt werden, wodurch eine Verbilligung erzielt wird³.

Die Kontaktgebung macht wenig Schwierigkeiten, wenn man schon bei der Herstellung Graphitkontakte, die etwas porös sind und Mangannitrat aufsaugen, in die zu zersetzende Masse einführt.

Solche Elektroden eignen sich sehr gut als Anoden in Nitrat- und Sulfatlösungen. Hinderlich für ihre Einführung sind die ziemlich hohen Herstellungskosten.

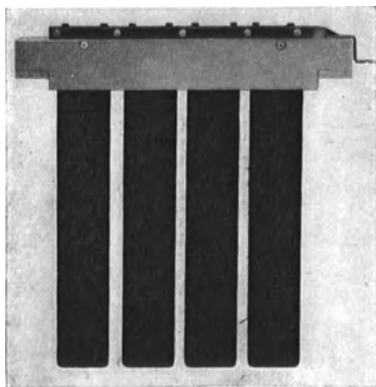


Abb. 34. Magnetitanoden (Siemens & Halske).

Zuweilen wird als Elektrodenmaterial auch Magnetit (Eisenoxyduloxyd) verwendet. Dieses Material ist vor allem in chlorionenhaltigen Lösungen anodisch verwendbar, falls die geringe Menge Eisen, die in Lösung geht, nicht stört. Das geschmolzene Material wird meist in

¹ Siemens & Halske AG. E. P. 299306 (1928). siehe auch N. A. Isgarischew u. A. A. Kusnetzowa: Z. Elektrochem. **37**, 359 (191).

² Siemens & Halske AG.: DRP. 213004, 221130, 235234 (1908); 279192 (1913); 282225 (1914).

³ Siemens & Halske AG.: DRP. 408059 (1922).

Stab- oder Rohrform gegossen und zu kammartigen Elektroden verbunden (Abb. 34). Größere Platten lassen sich nur schwierig erzeugen. Solche Elektroden stellte in Deutschland Siemens & Halske sowie die I. G. Farbenindustrie AG. in verschiedenen Größen (als Voll- oder Hohlstäbe) her.

Sie sind sehr spröde, auch macht die Kontaktgebung einige Schwierigkeiten. Hierzu werden die Stäbe an den Enden, die Rohre im Innern verkupfert und das Stromzuführungsblech angelötet. Blackmann¹ hat als Anodenmaterial auch Ilmenit empfohlen.

Kohle- und Graphitelektroden.

Schon Bunsen hat für seine nach ihm benannten galvanischen Elemente Kohleelektroden verwendet, die er aus Retortenkohle schnitt oder künstlich formte, indem er ein Pulver aus zwei Teilen backender Steinkohle und einem Teil Koks in inniger Mischung in Eisenformen bei Rotglut brannte. Da solche künstlich hergestellte Kohleelektroden porös sind, haben Reiser und Schmidt (1843) dieselben mit Teer oder Sirup getränkt und nochmals unter Luftabschluß geglüht.

Nach Carré (1877) mischt man z. B. 15 Teile Koks pulver mit 5 Teilen geglühtem Ruß und 7—8 Teilen Sirup und bettet die daraus geformten Stücke beim Brennen in Koks pulver ein. Gaudoin verwendete Gemenge von Pech oder Petrolkoks mit Ruß und Teer, das mit einer mit Dampf geheizten hydraulischen Strangpresse verarbeitet wurde.

Die ersten Kohleelektroden von genügender Reinheit und Härte, die auch zur Schmelzflußelektrolyse geeignet waren, wurden um 1890 von der Firma Lessing, Fabrik galvanischer Kohlen, Nürnberg, hergestellt.

Der zunehmende Bedarf an Kohleelektroden auch für andere Zwecke wie für die Karbidindustrie, die Herstellung von Bogenlampenkohlen, Kohlebürsten u. a. führte in der Folge zu zahlreichen Neugründungen von Erzeugungsstätten, wie z. B. die Fabrik galvanischer Kohlen C. Konradty in Nürnberg, die Abteilung zur Fabrikation von Bogenlampenkohlestifte der Brüder Siemens & Co. in Berlin, welche letztere seit 1905 auch die Erzeugung von Elektrodenplatten und Blöcken nach einem elektrischen Stampfverfahren aufgenommen hat. In Wien nahm 1883 F. Hardtmuth & Co. die Erzeugung von Kunstkohlen auf, wobei sie zum erstenmal Anthrazit verwendete.

Gegenwärtig werden als Rohstoffe verschiedene Arten von Koks, Retortenkohle, Anthrazit, Ruß, Pech und Teer verwendet.

Alle Ausgangsmaterialien sollen möglichst aschefrei und frei von Schwefel sein. Der nebst der wertvollen Retortenkohle verwendete Koks soll möglichst hart sein. Anthrazit wird vor der Verarbeitung zunächst durch Erhitzen unter Luftabschluß entgast. Der Teer muß dickflüssig und wasserfrei sein. Letzteres wird durch Entwässern bei 170° erreicht.

Während man für Elektroden, die bei elektrothermischen Prozessen verwendet werden, möglichst viel Retortenkohle in die Mischung bringt, genügt zur Erzeugung von Anoden zur Aluminiumelektrolyse, bei der, wie S. 250 gezeigt werden wird, die Elektroden an dem elektrochemischen

¹ Blackmann: Amer. P. 568229—568231.

Vorgang teilnehmen und verzehrt werden, die Verwendung von reinem Koks, wie aus dem folgenden Beispiel einer Mischung hervorgeht.

Petrolkoks	400 kg
Pechkoks	300 „
Elektrodenreste	150 „
Ruß	90 „
Pech	100 „
Teer	130 „

Der Koks wird gebrochen, in einem bestimmten Verhältnis von großstückigem zu kleinstückigem Material in Kalzinieröfen gebrannt, nochmals gebrochen und gesiebt.

Das Material passiert dann ein magnetisches Feld, von dem noch größere Mengen Eisen zurückgehalten werden, und wird noch weiter zerkleinert.

Das zum Formen notwendige Pech wird ebenfalls zerkleinert und fein gemahlen. Dann werden diese Materialien in der Wärme mit Teer und Ruß zu einem dicken Brei angerührt, außerdem kommt dann noch etwas Tonerde dazu.

Der Koks kann teilweise durch Elektrodenreste ersetzt werden. Auch Abfall der „grünen“, d. h. ungebrannten Masse kann zugesetzt werden. Die Tonerde soll die Elektroden durch Bildung einer Schutzschicht vor Luftangriff schützen. Nach gutem Durchmischen wird der Teig auf schweren Kollergängen zu einem harten, aber elastischen Kuchen verarbeitet und zu Ballen geformt. Diese kommen in eine hydraulische Presse, in der sie bei einem Druck bis 500 kg/cm^2 gepreßt werden. Dann werden sie durch das Mundstück der Presse, welches die Dimensionen der Elektroden, z. B. $35 \times 35 \times 40 \text{ cm}$ hat, herausgedrückt, oder nach dem Verfahren von Siemens gestampft, wobei häufig gleichzeitig eiserne Stromleitungsstücke in die Masse mit eingebettet werden.

Die Formstücke läßt man trocknen und brennt sie dann in geeigneten Öfen, neuerdings meist in Ringöfen. Um die Elektroden während des Brennens vor Abbrand zu schützen, werden sie in Kohlenstaub eingebettet. Das Brennen muß langsam erfolgen, um den Gasen den Austritt zu gestatten, weil sonst die Elektroden rissig werden.

Statt die Stromleitungen von Anfang an einzubetten, bohrt man häufig auch nach der Fertigstellung der Kohleelektroden zylindrische Löcher mit Gewinde ein. Die eingesteckte Stromleitungsstange kann auch durch Ausgießen der Löcher mit Metall befestigt werden.

Genügend gebrannte Elektroden geben beim Anschlagen mit dem Hammer einen hellen Ton, bei ungenügendem Brennen ist der Ton dumpf, die Härte also gering. Gutgebrannte Elektroden leiten den elektrischen Strom besser als schlecht gebrannte. Die Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchung hängt außer vom Brennen auch von der gleichmäßigen Verteilung der Bestandteile und gleichmäßigen Pressung bei der Herstellung ab.

Weitere Vorschläge bezüglich der Herstellung haltbarer und gutleitender Kohleelektroden wurden z. B. von Gebr. Siemens & Co.¹ gemacht. Sie verwen-

¹ DRP. 461094 (1925).

deten Elektroden mit Metalleinlage aus zusammenhängendem Netzwerk. Nach einem Patent von Anschütz & Co. (Neumühlen bei Kiel¹) können zum Schutz von Elektroden gegen chemische und elektrochemische Zerstörungen diese mit graphitiertem, leitendem Kautschuk überzogen werden.

Der Zusammenhalt der Elektroden nach dem Brennen beruht außer auf der Verkohlung der Bindemittel auch auf der teilweisen Verwandlung der Kohle in Graphit. Dabei ist zu bemerken, daß bei durchgehender Graphitierung, die erst bei sehr hohen Temperaturen eintritt, die Härte abnimmt, da Graphit weicher als Koks ist. Für gut graphitierte Elektroden liegt die Temperatur der beginnenden Verbrennung bei Luftzutritt etwa bei 600°.

Der Aschegehalt nimmt mit Erhöhung der Brenntemperatur ab, da sich die Verunreinigungen verflüchtigen.

Was die näheren Umstände bei der Graphitierung von Kohlenstoff betrifft, ist zu sagen, daß auch gewöhnlicher sogenannter amorpher Kohlenstoff, wie er etwa durch Erhitzen von Zucker auf 500° hergestellt werden kann, bei der Röntgenuntersuchung das Beugungsbild des Graphits liefert. Bei der sogenannten Graphitierung beim Brennen der Kohle bei höheren Temperaturen (über 2000°) scheint es sich demnach nur um eine Vergrößerung des Kristallgefüges zu handeln.

Nach Untersuchungen von K. Arndt² hat sich ergeben, daß die Struktur des Rohproduktes bei der Graphitierung äußerlich erhalten bleibt. Merkwürdigerweise zeigt es sich, daß zur Graphitierung ein kleiner Aschegehalt notwendig ist, denn ganz reiner Kohlestoff, wie er etwa im Azetylenruß vorliegt, wird auch bei langem Erhitzen auf die Graphitierungstemperatur nur wenig graphitiert.

Diese Tatsache spricht für die Annahme, daß die Graphitierung nur über den Umweg einer vorübergehenden Karbidbildung erfolgen kann. Im übrigen hängt die Eignung zur Graphitierung auch noch von der Struktur der verwendeten Kohle ab.

Acheson gebührt das Verdienst, gezeigt zu haben, daß es möglich ist, in elektrischen Öfen einen Graphit von höchster Reinheit billig herzustellen, der dem natürlichen Graphit hinsichtlich Preis und Qualität ebenbürtig ist.

Zusätze von Al_2O_3 setzen die Graphitierungstemperatur herab, und zwar desto mehr, je mehr hiervon vorhanden ist. Magnesiumoxyd ist für die Graphitierung unwirksam, da es kein Karbid liefert. Nach Werkbecher beträgt die Graphitierungstemperatur 1900—2400° C.

Beim Graphitierungsprozeß kann man die Erhitzung so weit treiben, daß praktisch reiner Kohlenstoff entsteht, so daß also alle Verunreinigungen und Zusätze der Charge verflüchtigt werden. Man kann demnach z. B. Anthrazit mit 5% Asche in Graphit mit 0,03% Asche verwandeln. Es ist aber für die meisten technischen Zwecke nicht erforderlich, soweit zu gehen.

In sogenannten Graphitierungsöfen werden die geformten und im Gasofen gebrannten Elektroden in Kokspulver zwischen zwei großen Kohlepolen eingebettet und ein elektrischer Strom solcher Stärke durchgeschickt, daß der aus den leitenden Formstücken gebildete Kern durch die Stromwärme auf die Graphitierungstemperatur erhitzt wird.

Die Formstücke, das sind Kohlestäbe, Platten usw., dürfen nicht nach ihrer Längsrichtung in den Ofen eingebaut werden, weil dann der

¹ DRP. 428875, 462302 (1923).

² Arndt, K.: Technische Elektrochemie. S. 163. Stuttgart 1929.

Widerstand des Ofens zu sehr sinken würde und die verschiedenen parallel liegenden Stücke an der Stromleitung und damit an der Erwärmung zu ungleichmäßig teilnehmen würden. Man legt sie daher senkrecht zur Längsrichtung des Ofens ein, der ein dementsprechend breites Bett haben muß. Die fertiggestellten Graphitelektroden enthalten 0,8 bis 0,1% Asche (SiC , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3).

Auf diese Weise hergestellte Graphitelektroden haben eine elektrische Leitfähigkeit, welche viermal so groß ist als die der gleichen ungraphitierten Elektroden. Der Widerstand ist bei 1 cm Länge und 1 cm² Querschnitt bei ungraphitierten Elektroden 0,0033—0,0075 Ohm, bei graphitierten Elektroden 0,0008—0,0020 Ohm.

Graphitelektroden sind vor allem gegen chlorionenhaltige Lösungen widerstandsfähig; sie werden dagegen durch Sulfationen u. a. sauerstoffentwickelnde Ionen stark angegriffen. Natürlich unterliegen sie auch in Chloridlösungen einem allmählichen Verbrauch.

Um ihre Haltbarkeit zu erhöhen, hat man versucht, sie mit verschiedenen Stoffen zu tränken. Die besten Ergebnisse erzielte Pomilio¹ mit Naphthalin, Chlornaphthalin und Paraffin.

Zum Zwecke der Schmelzflußelektrolyse, z. B. bei der Aluminiumerzeugung, ist ein vollständiges Graphitieren der Elektroden nicht notwendig, es genügt einfaches Brennen.

Bis 1914 war die International-Acheson-Graphite-Comp. in Niagarafalla die einzige Unternehmung, welche künstlichen Graphit als Massenprodukt herstellte. Da eine ganze Anzahl elektrolytischer Verfahren (Elektrolyse von NaCl und KCl usw.) auf die Anwendung von Graphit als Anodenmaterial angewiesen ist, entstanden während des Krieges in Mitteleuropa einige Fabriken zur elektrothermischen Herstellung von Graphit, namentlich von Graphitelektroden. So von Siemens & Co. in Lichtenberg, Konradi in Nürnberg, Schweizerische Graphitwerke in Afoltern bei Zürich und vom Österreichischen Verein in Aussig und Falkenau. Alle bedienten sich im wesentlichen desselben Verfahrens wie die Acheson-Comp.

Eine wesentliche Verbesserung gewöhnlich gebrannter Kohleelektroden stellt die sogenannte kontinuierlich brennende „Söderbergelektrode“ dar, die u. a. auch für die Aluminiumgewinnung von Bedeutung ist.

Das Prinzip des Söderbergverfahrens besteht darin, daß die Elektrodenmischung fortlaufend in einen senkrechten Blechzylinder eingestampft wird und das Brennen durch die Hitze des betreffenden elektrischen Ofens bzw. der Schmelzflußelektrolyseeinrichtung fortlaufend gebrannt wird, indem sie entsprechend dem Abbrand an dem Ende der Zylinder mit der Elektrodenmasse langsam gesenkt und allmählich von der aus der Anlage kommenden Hitze gebrannt wird.

Da der Blechmantel entsprechend dem Abbrand mit der Elektrodenmasse nach unten gelangt und abschmilzt, muß man oben immer wieder einen neuen Blechmantel anschweißen oder nieten.

Der elektrische Strom wird am besten nahe dem unteren gebackenen Ende der Elektrode eingeleitet, wo die heiße Kohle leitfähig geworden ist, kann aber auch weiter oben eingeführt werden, wenn die eiserne Hülse stark genug ist, um den Strom von dem ungebackenen Ende zu dem gebackenen Teil des unteren Endes zu leiten.

¹ Pomilio Giorn. chim. ind. appl. 7, 63 (1925).

Die rohe Elektrodenmischung ist praktisch die gleiche, welche bei den bisher gebräuchlichen fertigen Elektrodenmischungen verwendet wird. Die Bestandteile sind Koks, Anthrazit, Teer und Pech, welche im bekannten Verhältnis bei einer Temperatur von etwa 80°C miteinander vermischt werden.

Zur Erlangung einer hohen Leitfähigkeit in der gebackenen Kohle wird der Anthrazit zweckmäßig in halbgraphitischem Zustand verwendet.

Die Eisenhülse wird in Teilen von entsprechender Länge hergestellt, welche von der Gestalt der Elektrode und der Verwendungsart abhängig sind. Die einzelnen Teile sind vollkommen gleich, und es wird der neue Teil mit Nieten oder Schrauben an die alten Teile befestigt, um die Elektrode zu verlängern. Die einzelnen Teile sind aus mehreren Längsteilen zusammengesetzt und an ihren Berührungsflächen rechtwinklig nach innen umgebogen. Mit diesen Umbörlungen ragen sie in das Innere der Elektrode hinein, um so die Stromübertragung zu verbessern. Die Eisenhülse ist mit zahlreichen Löchern, welche gestanzt oder gebohrt werden, versehen, um den Teerdämpfen freien Austritt zu gestatten.

In letzter Zeit wurde die Söderbergelektrode mit pneumatischer (oder hydraulischer) Nachstellung ausgestattet. Hierzu wird Preßluft in die Fassung eingelassen, welche ringförmig oberhalb des Herdes die Elektrode umgibt und den Strom zuführt; die Preßluft hebt die Klemmbacken ein wenig ab, die Elektrode sinkt langsam und wird, sobald die Stromstärke emporschnellt, durch Abblasen der Preßluft wieder festgeklemmt.

Das Einstampfen der neuen Elektrodenmischung, die auf 80°C erwärmt wird, um sie weich zu machen, wird entweder von Hand aus oder durch eine Maschine, die mit komprimierter Luft angetrieben wird, besorgt (S. 148). Nach Beendigung des Stampfens wird die oberste Schicht der Mischung mit Stroh oder Holzwolle überdeckt, um Staub und Luft abzuhalten und so die Oberfläche weich zu erhalten, bis die nächste Masse aufgestampft wird, so daß für eine gute Verbindung der alten und der neuen Masse Sorge getragen ist.

Bei Inbetriebsetzung einer vollkommen neuen Elektrode werden mehrere Teilstücke der genannten Hülse nach der angegebenen Weise zusammengebaut und schließlich das unterste gefüllte Teilstück zum Zwecke des Backens durch ein mäßiges Holzfeuer, welches ringsum angezündet wird, erhitzt.

Die Vorteile der Söderbergelektrode liegen vor allem in der durch sie möglichen Kontinuität des Betriebes und in der einheitlichen Qualität des Rohmaterialies, das verarbeitet wird, da es in der Qualität der Rohmaterialien keine derartigen plötzlichen Änderungen geben wird, wie dies nahezu unvermeidlich ist, wenn fertig gekaufte Elektroden nacheinander eingesetzt werden.

Die Söderbergelektrode verhindert vor allem die Stillstände, welche notwendig sind, wenn fertige Elektroden gewechselt und erneuert werden müssen, und vermeidet den sonst beträchtlichen Restanfall fertiger Elektroden.

Alkalimetalle.

Die elektrolytische Abscheidung der Alkalimetalle aus wässrigen Lösungen gelingt wegen der hohen Abscheidungsspannung dieser Metalle in reiner Form nicht, da die Überspannung des Wasserstoffes (S. 71)

nicht so weit getrieben werden kann, daß unter günstigen Umständen ihre Abscheidung in reiner Form eintritt.

Es müßte zwar theoretisch möglich sein, durch Verwendung sehr hoher Stromdichten in Gebiete zu gelangen, in denen die Abscheidungskurve des Wasserstoffes sich der Grenzstromstärke nähert und so Spannungen erreicht werden, welche der Abscheidungsspannung der Alkalimetalle entsprechen, doch wurde dieser Fall experimentell noch nicht verwirklicht¹. Die Abscheidung der Alkalimetalle in reiner Form ist daher nur aus nichtwässrigen Lösungen oder aus Salzschnmelzen möglich.

Aus wässrigen Lösungen gelingt die Abscheidung der Alkalimetalle nur auf depolarisierend wirkenden Kathoden, vornehmlich an Quecksilber, und zwar in Form von Legierungen. Seit Davy² ist es bekannt, daß an einer Quecksilberkathode bei der Elektrolyse eines Alkalisalzes oder einer Alkalihydratlösung zunächst kein Wasserstoff auftritt, sondern nur Alkaliamalgam entsteht.

Wenn auch infolge der Überspannung des Wasserstoffes (S. 71) an der Quecksilberkathode die Abscheidungspotentiale des Wasserstoffes in Alkalilösungen weit höher sind als unter gewöhnlichen Umständen, so würde diese Verschiebung allein doch nicht ausreichen, um die Abscheidungspotentiale der sehr unedlen Alkalimetalle zu erreichen. Daß es doch zur Abscheidung derselben kommt, hat mit seinen Grund darin, daß Quecksilber mit den Alkalimetallen und einer Reihe anderer Metalle Verbindungen liefert, so daß es für die Abscheidung des unedlen Metalles als Depolarisator wirken kann (S. 87). Die Bildungswärme der entstehenden Metallverbindung ist relativ groß, so daß die depolarisierende Wirkung des Quecksilbers hohe Werte annehmen kann und die kathodischen Zersetzungsspannungen sehr stark nach der edleren Seite verschiebt³.

So fanden z. B. Haber und Sack⁴ das Potential von Natriumamalgam mit einigen Prozenten Natrium nur um etwa 1 Volt negativer als das einer Wasserstoffelektrode in einer gleichen Lösung von Natronlauge gleicher Konzentration. Auch die natriumreicheren Amalgame sind nur wenig negativer.

J. Heyrovsky⁵ hat die Affinität A der Amalgambildung aus der Differenz der gemessenen Abscheidungspotentiale ε an Quecksilber und dem Normalpotential ε_{h_0} des reinen Metalles ermittelt und die folgenden Werte angegeben:

Metall	ε_{h_0}	ε	$A = \varepsilon_{h_0} - \varepsilon$
Lithium . .	— 3,304	— 2,033	1,281
Natrium . .	— 2,998	— 1,860	1,138
Kalium . . .	— 3,208	— 1,883	1,325
Rubidium . .	— 3,205	— 1,796	1,409
Cäsium . . .	— 3,3	— 1,837	(1,5)

Die Affinität zum Quecksilber nimmt demnach mit zunehmendem Atomgewicht des Alkalimetalles — abgesehen von der abnormen Stellung des Natriums bzw. Lithiums — ab.

Erst die Depolarisation, welche die Metallabscheidung durch die Quecksilberelektrode erfährt, macht unter gleichzeitiger Berücksichtigung der hohen Überspannung des Wasserstoffes an Quecksilberelektroden die Dar-

¹ Siehe hierzu S. 158.

² Davy, H.: Philos. Transact. Roy. Soc. London 98, 353 (1808).

³ Vgl. Kettembeil: Z. anorg. u. allg. Chem. 38, 213 (1898).

⁴ Haber, F., u. M. Sack: Z. Elektrochem. 8, 245 (1902).

⁵ Heyrovsky, J.: Philosophic. Mag. (6) 45, 303 (1923).

stellung fester Alkaliamalgame einigermaßen hoher Konzentration möglich.

Da die Darstellungsmethoden für alle Alkalimetallamalgame die gleichen sind und auch von den meisten Forschern verschiedene Amalgame hergestellt wurden, sei es gestattet, die hierhergehörigen Versuche zusammen zu besprechen.

Schon Lampadius¹ hat ein hartes und festes Natriumamalgame mit 3,7% Natrium (NaHg_3) auf elektrolytischem Wege erhalten.

Geeignete Versuchsanordnung zur elektrolytischen Darstellung der Amalgame der Alkalimetalle Kalium, Natrium, Rubidium und Lithium gaben Kerp, W. Böttger, St. Winter und H. Iggena² an. Es kommt ein kontinuierlich arbeitender Apparat mit ständig laufendem Amalgamfaden zur Anwendung, um einerseits die relative Oberfläche der Elektrode groß zu machen, andererseits der Amalgamzersetzung entgegenzuwirken. Man erhält so verhältnismäßig niedrig konzentrierte Amalgame, aus welchen man durch Abkühlung bzw. Abdestillation von Quecksilber konzentriertere Amalgame gewinnen kann.

So wurde z. B. in einem solchen Apparate aus kalt gesättigter Lithiumchloridlösung aus 1 kg Quecksilber mit 14—16 Volt Spannung bei 100maligem Durchlaufen durch den Apparat nach dem Abkühlen auf 0° 40—50 g festes Amalgam mit etwa 0,7% Lithium gewonnen, während die Mutterlauge 0,04% Lithium enthielt. Ebenso wurde aus gesättigter Kaliumchloridlösung ein flüssiges Amalgam erhalten, das beim Abkühlen konzentriert werden konnte. Auch Rubidiumamalgame kann man so ohne Schwierigkeit, wenn auch mit geringer Ausbeute, erhalten. Beim Abkühlen in einer Kältemischung ließ sich ein Amalgam mit 3,35—3,44% Rubidium gewinnen.

Da man bei der gewöhnlichen Elektrolyse wässriger Alkalisalzlösungen wohl höherprozentige, nicht aber feste Amalgame erhält (außer bei Anwendung höherer Spannungen), weil, wie oben erwähnt, das Amalgam leichter als Quecksilber ist und an der Oberfläche bleibt, bringt E. F. Shepherd³ das Kathodenquecksilber in ein Diaphragmengefäß, welches oben in eine gesättigte Kochsalzlösung eintaucht. Man kann so mit 7 Volt gegen die sonst nötige Spannung von 14 Volt, bei 25° ein etwa 1,5% iges Amalgam erhalten. Bei höheren Temperaturen kann man größere Amalgamkonzentrationen erreichen, so z. B. bei 95° ein 1,6% iges Amalgam mit 60% Stromausbeute. Gegen eindringendes Wasser muß man hierbei das Amalgam etwa nach Brunel⁴ durch eine Schicht von geschmolzenem Naphthalin schützen. Auch G. Smith und I. R. Withrow⁵ bedienen sich des Verfahrens von Shepherd, wobei gleichfalls das als Kathode dienende Quecksilber auf den Boden einer Tonzelle gebracht wurde, die mit ihrem unteren Ende in die zu elektrolysierende Alkalilösung taucht. Diese befindet sich in einer als Anode dienenden Platinschale und wird, um das Erstarren des Amalgams während der Elektrolyse zu erschweren, auf 60—80° gehalten. Um den Angriff des durch die Zelle eindringenden Elektrolyten möglichst klein zu machen, bringt man festes Alkalihydrat oder ein geeignetes Alkalisalz auf das Quecksilber. Die so entstehende, sehr konzentrierte Lösung greift das Amalgam weniger an als eine verdünntere. So wurden aus Natriumazetat mit 170 g Quecksilber bei 3,5—4 A und 12—17 Volt ein festes Amalgam mit 1,3% Natrium, aus Kalilauge oder Kaliumnitratlösung und 3—5 A und 100—300 g Quecksilber schön kristallisierte Amalgame mit 1,50—1,60% dargestellt.

In bezug auf die Abscheidungsspannungen ist die Abscheidung der Alkaliamalgame ausführlicher zuerst von M. Le Blanc untersucht worden.

¹ Lampadius: Berz. Jb. 1831, 96.

² Kerp, W.: Z. anorg. u. allg. Chem. 17, 284 (1898). — Kerp, W., W. Böttger, St. Winter, H. Iggena: Z. anorg. u. allg. Chem. 25, 1 (1900). — Vgl. auch Güntz u. Féréé: C. r. 131, 182 (1900).

³ Shepherd, E. F.: J. physic. Chem. 7, 29 (1903).

⁴ Brunel: DRP. 96020. — Patentbl. 19, 206 (1897).

⁵ Smith, G. M. P., u. J. R. Withrow: J. amer. chem. Soc. 29, 321 (1907).

In der nachstehenden Tabelle sind die beobachteten elektromotorischen Kräfte verzeichnet, die bei der Elektrolyse verschiedener Salze zwischen amalgamiertem Zink und einer Quecksilberkathode beobachtet wurden.

	Spannung Volt	ε_h Volt
Lithiumchlorid LiCl	— 1,26	— 2,0
Natriumchlorid NaCl	— 1,07	— 1,8
Kaliumchlorid KCl	— 1,10	— 1,9

Zum Teil wird durch Übergang zu nichtwässrigen Lösungsmitteln auch die Gewinnung der Alkali-amalgame erleichtert.

So erhielt bei Anwendung von Quecksilberkathoden Laszinsky¹ die Amalgame des Lithiums, Natriums, Kaliums und des Ammoniums aus Lösungen in Azeton.

Ebenso erhielten R. Müller und F. Hölzl, A. Pontoni und O. Wintersteiner² bei der Elektrolyse von Lithiumchlorid, Natriumjodid und Kaliumrhodanidlösungen in wasserfreiem Pyridin leicht die entsprechenden Amalgame. Es wurden auch neben den Zersetzungskurven die kathodischen und anodischen Stromdichtepotentialkurven bei der Zersetzung dieser Salze aufgenommen, woraus sich das Ausscheidungspotential des durch Quecksilber depolarisierten Lithiums aus 1-normaler Lösung zu $\varepsilon_h = -1,9$ Volt ergab. Die Zersetzungsspannung der 0,1-normalen Lösung von Natriumjodid bei Verwendung einer Quecksilberkathode beträgt 1,95 Volt; der kathodische Zersetzungspunkt liegt bei $\varepsilon_h = -1,49$ Volt.

In einer gesättigten Lösung von Rhodankalium KCNS beträgt das durch Quecksilber depolarisierte Kaliumabscheidungspotential — 1,49 Volt.

Praktisch wird nur die Natriumabscheidung an Quecksilberkathoden in wässrigen Lösungen ausgeübt, und zwar zum Zwecke der Gewinnung von Natriumhydroxyd, welches durch Zersetzung des Natriumamalgams mit Wasser erhalten wird. (Verfahren der Castner-Kellner Co.)

Lithium.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Die Abscheidung reinen Lithiums aus wässrigen Lösungen gelingt, wie erwähnt, nicht. Aus nichtwässrigen Lösungen dürfte das Lithium zuerst von St. Laszinsky³ abgeschieden worden sein, und zwar aus einer Lösung von Lithiumchlorid in Azeton.

Später wurde auch die Abscheidung aus Pyridin und Azeton durchgeführt³.

L. Kahlenberg⁴ gelang auch die Abscheidung aus Lösungen von Lithiumchlorid in Anilin, Benzonnitril, Chinolin und Pyridin. Die Abscheidung aus letzterem Lösungsmittel hat Kahlenberg sogar zur präparativen Darstellung dieses Metalles verwendet.

A. Siemens⁵ gibt an, daß die Lithiumabscheidung aus Azeton erst bei einer angelegten Spannung von mindestens 8 Volt beginnt, und daß zu hohe Spannungen die Abscheidung wieder verschlechtern, da das Azeton zu Pinakon reduziert wird.

In Pyridinlösungen untersuchte auch G. v. Hevesy⁶ die Elektrolyse von Lithiumjodidlösungen und fand, daß mit Leichtigkeit metallisches Lithium an der Kathode ausgeschieden wird.

¹ Laszinsky: Z. Elektrochem. **2**, 55 (1895).

² Müller, R., F. Hölzl, A. Pontoni u. O. Wintersteiner, Mh. Chemie **131**, 419 (1922).

³ Laszinsky, St., u. St. Gorski: Z. Elektrochem. **4**, 292 (1897). — Levi, M. G., u. M. Voghera: Gazz. chim. ital. **35**, 277 (1905).

⁴ Kahlenberg, L.: J. physic. Chem. **4**, 394 (1900).

⁵ Siemens, A.: Z. anorg. u. allg. Chem. **41**, 249 (1904).

⁶ Hevesy, G. v.: Z. Elektrochem. **16**, 672 (1904).

Die ersten quantitativen Versuche zur Ermittlung der Abscheidungsspannung des Lithiums haben H. E. Patten und W. R. Mott¹ angestellt, indem sie die Stromspannungskurven bei der Elektrolyse von Lithiumchloridlösungen in Äthyl-Propyl-, Butyl-, Amyl- und Allylalkohol sowie in Phenol untersuchten.

Zur Darstellung des Lithiums in größeren Mengen kommt nur die Schmelzflußelektrolyse in Betracht. Durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids stellten das Lithiummetall zuerst R. Bunsen und Mathiessen² dar. Bunsen arbeitete hierbei mit seiner sogenannten „Berührungselektrode“, welche die Ansammlung größerer Metallmengen in Tropfenform an der Kathode begünstigt. Als Kathode diente ein Eisendraht, als Anode ein Kohlestab.

Man senkt zu diesem Zwecke die Kathode gerade nur mit der Spitze ein, an der sich dann ein Metallkügelchen bildet, das sich in lebhaft zitternder Bewegung befindet, durch Adhäsion an der Spitze haftet und erst dann wegschwimmt, wenn es eine gewisse Größe erreicht hat. Die Temperatur muß dabei so niedrig sein, daß sich ein schützender Überzug halberstarrer Schmelze über das Kügelchen zieht und es vor dem Verbrennen behütet.

Als Schmelzgefäß³ (Abb. 35) dient ein gußeiserner Tiegel mit einem gut schließenden Deckel, welcher mit zwei Durchbohrungen versehen ist. Die eine gestattet die Einführung der Kathode *K*; durch die andere weitere ist ein Blechrohr *B* bis zur halben Höhe des Tiegelinnern ragend, eingelassen. Das Innere des Blechzylinders ist mit einem Porzellanrohr ausgekleidet, er dient als Hülle für die Kohleanode *A* und zur getrennten Ableitung des Chlors. Das Lithium sammelt sich an der Kathode, und man kann den Apparat längere Zeit sich selbst überlassen, wenn man nur von Zeit zu Zeit in dem Maße, wie das Chlorid zersetzt wird, durch das Porzellanrohr frisches Chlorid in Stückchen nachträgt. Das sich an der Oberfläche sammelnde Lithium stellt bald die leitende Verbindung mit dem Metalltiegel her, so daß dieser selbst als Kathode wirkt⁴.

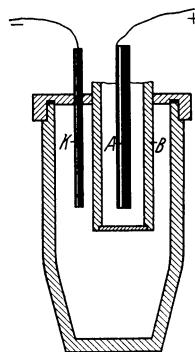


Abb. 35. Zelle zur Lithiumabscheidung, nach Bunsen u. Mathiessen.

W. Borchers⁵ elektrolysierte geschmolzenes Lithiumchlorid, gegebenenfalls im Gemenge mit anderen Alkali- und Erdalkalichloriden und versetzte die Schmelze zur Verhinderung der Bildung von Lithiumhydroxyd mit einer geringen Menge Ammoniumchlorid. Die Stromstärke betrug 0,1 A/cm² bei 5 Volt. Das abgeschiedene Metall wurde vor der Einwirkung des Luftsauerstoffes dadurch geschützt, daß er die Schmelze durch Kühlung der Oberfläche zum Erstarren brachte.

Am bequemsten wird Lithium elektrolytisch nach M. Guntz⁶ aus einer möglichst tiefschmelzenden Mischung von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid abgeschieden, die schon bei 450° schmilzt. Die Ausbeute ist um so besser je niedriger die Temperatur ist, da bei höherer Tempe-

¹ Patten, H. E., u. W. R. Mott: J. physic. Chem. 8, 153 (1904); 12, 49 (1908). — Müller, R., A. Pontoni, O. Wintersteiner u. F. Hölzl: Mh. Chemie 43, 419 (1922).

² Bunsen, R., u. Mathiessen: Liebigs Ann. 94, 107 (1855).

³ Troost, Ann. chim. phys. (3) 51, 112 (1856).

⁴ Siehe auch DRP. Nr 26962 (1883).

⁵ Borchers, W.: Z. Elektrochem. 2, 39 (1890).

⁶ Guntz, M.: C. r. 117, 732 (1893). — Z. Elektrochem. 5, 297 (1898). — Z. angew. u. allg. Chem. 11, 158 (1898); 16, 578 (1903).

ratur sich Subchlorid bildet. Als Anode dient Graphit, als Kathode ein in ein Prozeßrohr eingeführter Eisendraht. Das so gewonnene Lithium enthält jedoch 1—2% Kalium. S. A. Tucker¹ trennte den Anoden- und Kathodenraum durch eine fast bis zum Boden reichende Asbestwand.

Ruff und Johannsen² gingen zur Darstellung von möglichst reinem Lithium von einem Gemenge des Bromids mit 10—15% Chlorid aus, welches einen verhältnismäßig niederen Schmelzpunkt von 520° besitzt, und das mittels Lichtbogen in ein Kupfergefäß niedergeschmolzen wurde. Als Kathode diente ein Eisendraht, als Anode Retortengraphit. Mit den Elektrolysebedingungen geschmolzenen Lithiumchlorids beschäftigten sich auch B. Neumann und E. Bergve³. Sie fanden bei 630° eine Zersetzungsspannung von 2,6 Volt.

Lithium kann nach Nernst⁴ auch aus geschmolzenem Lithiumhydrid LiH und Lithiumnitrit LiN elektrolytisch abgeschieden werden.

Eine Legierung von Lithium mit Magnesium wird nach Le Redotte⁵ durch Elektrolyse eines schmelzflüssigen Gemenges von Magnesiumchlorid und Lithiumchlorid unter Luftabschluß oder Durchleiten eines indifferenten Gases erhalten. Diese Legierung ist leichter als Wasser.

Mit geschmolzenem Blei als Kathode konnte Acker⁶ eine Lithium-Bleilegierung durch Elektrolyse des geschmolzenen Zyanides LiCN gewinnen.

Nach Hackspill⁷ entsteht auch bei der Einwirkung von metallischem Kalzium auf geschmolzenes Lithiumchlorid durch Fällung eine Lithium-Kalziumlegierung.

Technische Gewinnung.

In letzter Zeit hat das Lithium als Legierungsmetall an Bedeutung gewonnen, so daß man wohl, wenn auch nur in bescheidenem Ausmaß, von einer technischen Gewinnung sprechen kann.

Zur Herstellung des Lithiums in größeren Mengen z. B. bei der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt (Frankfurt), bedient man sich der Elektrolyse des schmelzflüssigen Lithiumchlorids, die leichter als die des Natriumchlorids vor sich geht, weil der verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkt des Lithiumchlorids (606°) auch eine niedrigere Badtemperatur als das Natriumchlorid (900°) erlaubt, die durch Zusatz von Kaliumchlorid noch weiter und zwar bei äquimolekularer Mischung KCl·LiCl auf 450°, beim Verhältnis 2 KCl·LiCl auf 380° herabgesetzt werden kann, wodurch die zu Ausbeuteverlusten führende Bildung von Subchlorid vermieden wird. Allerdings wird bei zunehmenden KCl-Gehalt das gewonnene Lithium zunehmend Kaliumhaltig (2—5%).

¹ Tucker, S. A.: J. amer. chem. Soc. **24**, 1024 (1902).

² Ruff u. Johannsen: Z. Elektrochem. **12**, 185 (1906). — Siehe auch Brandes: Schw. J. **8**, 120. — Kailan: Z. anorg. u. allg. Chem. **68**, 141 (1910).

³ Bergve, E.: Z. Elektrochem. **21**, 159 (1915).

⁴ Nernst: Z. Elektrochem. **26**, 374 (1921).

⁵ Redotte, Le: Br. P. 21976/96.

⁶ Acker: Amer. P. 1142220 (1915).

⁷ Hackspill: C. r. **141**, 106 (1905).

Eine möglichst niedere Badtemperatur ist auch deshalb wünschenswert, weil das Lithiumchlorid dicht oberhalb seines Schmelzpunktes stark verdampft.

Das aus lithiumhaltigen Mineralien in Form von Chlorid oder Sulfat gewonnene Salz enthält naturgemäß andere Alkali- und Erdalkalimetalle, die chemisch nur schwer vom Lithium zu trennen sind. Doch stören solche Salze bei der Schmelzflußelektrolyse wenig, da sich aus einem Gemisch der Alkali und Erdalkalichloride mit Lithiumchlorid bei der Elektrolyse das Lithium leicht fast rein gewinnen läßt. Nur Magnesium und größere Mengen von Kalium müssen entfernt werden, da sich diese Metalle gemeinsam mit dem Lithium abscheiden würden.

Das Lithiumchlorid LiCl ist ein sehr zerfließliches Salz, daß sich beim Entwässern bei höherer Temperatur hydrolytisch spaltet, indem sich Hydroxyd und freie Salzsäure bildet, die entweicht. Man muß das Chlorid deshalb ähnlich wie das Magnesiumchlorid (S. 211), z. B. durch Überleiten von trockener Salzsäure, entwässern.

Zur technischen Gewinnung verwendet man einen Kupfertiegel, der durch Wasser gekühlt werden kann. Als Anode dient ein Kohlestab, als Kathode ein von oben eingesenkter Eisenstab. Bei 10 Volt Spannung und 100 A Stromstärke beträgt die Stromausbeute etwa 80%.

Zur Elektrolyse kann übrigens jede der für die Magnesium- oder Natriumfabrikation als brauchbar empfohlenen Vorrichtungen Verwendung finden. Nur ist dabei zu berücksichtigen, daß die Stromdichte in diesem Falle keine so hohe zu sein brauchte wie bei der Natriumgewinnung.

Wegen seiner Leichtigkeit sammelt sich das Lithium bei der Elektrolyse an der Oberfläche der Schmelze und wird mit einem durchlochtem Löffel von Zeit zu Zeit abgeschöpft.

Eigenschaften und Verwendung.

Lithium, das erste Glied in der Reihe der Alkalimetalle, mit dem Atomgewicht 6,94, nähert sich in seinen Eigenschaften etwas der zweiten Gruppe, den Erdalkalimetallen. Es ist ein weiches zähes Metall (Härte 0,6), das schon bei 186° schmilzt, aber erst oberhalb 1400° flüchtig ist.

Seine Dichte beträgt bei 20° 0,534; es ist das leichteste aller Metalle und nur halb so schwer wie Wasser.

Die Potentiale des Lithiums und auch der anderen Alkalimetalle sind wegen der Stellung derselben in der Spannungsreihe als sehr unedle, d. h. leicht oxydierbare Metalle die Wasser zersetzen, nur schwierig bestimmbar.

Quantitative Messungen wurden zunächst nur an Amalgamen vorgenommen, die natürlich nicht das wahre Potential der Alkalimetalle, sondern edlere Werte zeigen

Erst in neuerer Zeit wurden sorgfältige Messungen der Alkalimetallpotentiale angestellt¹.

¹ Lewis u. Keyes: J. amer. chem. Soc. **35**, 340 (1913). — Lewis u. Kraus: J. amer. chem. Soc. **32**, 1459 (1910). — Lewis u. Argo: J. amer. chem. Soc. **37**, 1983 (1915).

Stück Ätznatron elektrolysierte, wobei als Anode ein Platindraht diente. Das Natrium schied sich an der Platinschale in kleinen Kügelchen ab.

Versuche zur Abscheidung von Natrium (und Kalium) in nichtwässrigen Lösungen wurden von St. Laszinsky¹, H. E. Patten und W. R. Mott² in Azeton, B. D. Steele³ in flüssigem Schwefeldioxyd, von M. G. Levi und M. Voghera⁴ in Pyridin und Azeton und von R. Müller und O. Wintersteiner⁵ in Pyridin mit negativem Erfolg angestellt. A. Siemens⁶ will allerdings bei Anwendung von 72 Volt aus Lösungen von Natriumnitrat in Azeton metallisches Natrium aus Kaliumnitrat und Kaliumhydroxyd in Azeton metallisches Kalium erhalten haben, ebenso geben St. Laszinsky und St. Gorski⁷ an, daß nach der Elektrolyse von Kaliumrhodanid in Pyridin in dem gelbbraunen kathodischen Niederschlag Kaliumfitterchen, die mit Wasser Wasserstoff entwickelten, zu bemerken waren.

Hoopes⁸ schlug für die Natrium-, sowie Kalium-Abscheidung Lösungen von Chloriden in flüssigem Ammoniak vor. Die Elektrolyse soll in einer Diaphragmazelle, in deren Kathodenraum von Zeit zu Zeit das Chlorid zugegeben wird, mit 5 Volt und einer Anodenstromdichte von 0,055 A/cm² ausgeführt werden. Auch Ewan⁹ benutzt flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel, in dem er entweder Alkaliamalgame als Anoden in Zyaniden oder Haloiden elektrolysiert oder unmittelbar Alkalijodide löst.

Aus geschmolzenen Hydroxyden hat zuerst Davy¹⁰ die Alkalimetalle dargestellt. Aus seinen Arbeiten geht hervor, daß bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kalium- und Natriumhydroxyd an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Alkalimetall abgeschieden wird; Wasserstoff erscheint nur dann, wenn Wasser zugegen ist.

Durch spätere Arbeiten¹¹ wurden die Ergebnisse Davys bestätigt.

Die Darstellung des Natriums wird im regelmäßigen industriellen Betrieb nur durch Schmelzflußelektrolyse durchgeführt, und zwar bis vor kurzem vorwiegend mit geschmolzenem Ätznatron als Elektrolyt, da die Elektrolyse des Chlornatriums wegen seines hohen Schmelzpunktes zunächst Apparatschwierigkeiten verursachte. Man benutzte hierzu die Anordnung von Castner¹² oder kann auch mit Erfolg im großen, ähnlich der alten Bunsenschen Methode der Lithiumdarstellung, mit einer Berührungselektrode arbeiten (näheres S. 161). In der Möglichkeit bei der Ätznatronelektrolyse bei der niedrigen Temperatur von 310—330° zu arbeiten und als Gefäßmaterial das billige und bequeme Eisen zu verwenden, beruht der große Vorteil dieser Methode, gegen den der Nachteil des teuren Rohmaterials zunächst zurücktritt.

Die elektrolytische Darstellung des Natriums aus geschmolzenem Kochsalz geht auf Versuche von Bunsen und Mathiessn (1855)

¹ Laszinsky, St.: Z. Elektrochem. **2**, 55 (1895).

² Patten, H. E., u. W. R. Mott: Chem. News **100**, 319 (1909). — Jb. Elektrochem. **1903**, 427.

³ Steele, B. D.: Chem. News **66**, 224 (1907).

⁴ Levi, M. G., u. M. Voghera: Gazz. chim. ital. **35**, 277 (1905).

⁵ Müller, R., u. O. Wintersteiner: Mh. Chemie **43**, 419 (1922).

⁶ Siemens, A.: Z. anorg. u. allg. Chem. **41**, 249 (1904).

⁷ Laszinsky, St., u. St. Gorski: Z. Elektrochem. **4**, 292 (1897).

⁸ Hoopes: Amer. P. 788315.

⁹ Ewan: Br. P. 218373, 218563, 218606; Fr. P. 583653/4.

¹⁰ Davy: Gilb. Ann. **30**, 369; **31**, 113.

¹¹ Brester: J. **1866**, 84. — Arch. neerl. **1**, 296. — Bourgoin: Bl. (2) **12**, 435. — Janeczek, G.: Ber. dtsh. chem. Ges. **8**, 1018 (1875).

¹² Castner, H. Y.: DRP. 58121 (1890).

zurück. Sie verursachte zuerst erhebliche Schwierigkeiten¹, einerseits weil das gebildete Natrium von der Natriumchloridschmelze unter Bildung von Subchlorid aufgenommen wird, andererseits, weil reines Natriumchlorid so schwer (900°) schmelzbar ist, so daß das Natriummetall schon merklich verdampft, wenn der Elektrolyt gut fließt.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz wird das abgeschiedene Metall außerdem in einen hochdispersen Zustand übergeführt, den R. Lorenz² als Pyrosol bezeichnete. Auch die Verwendung von niedriger schmelzenden Natriumchlorid-Kaliumchloridgemischen bedingt nicht nur eine um etwa 200° höhere Temperatur als bei der Ätznatronelektrolyse, sondern auch einen komplizierteren und widerstandsfähigeren Apparat, weil bei Rotglut das metallisch abgeschiedene Natrium Ton oder Porzellan, das anodisch gebildete Chlor Metalle, wie Eisen, zerstört.

Die kathodische Abscheidungsspannung des Natriums aus geschmolzenem Natriumhydroxyd haben Rolla und R. Salani³ nach der S. 67

Temp. °	NaOH geschmolzen		Gesamt-zersetzungs-spannung Volt
	Kathodische Abscheidungsspannung	Anodische Abscheidungsspannung	
460	— 2,08	~ 0,2	~ 2,28
412	— 2,13	~ 0,2	~ 2,33
364	— 2,24	—	—

beschriebenen Methode von Nernst, Glaser bestimmt. Sie fanden die in nebenstehender Tabelle wiedergegebenen Werte.

Die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Natriumhydroxyds und

Natriumchlorids haben auch B. Neumann und E. Bergve⁴ studiert. Sie fanden die in folgender Tabelle wiedergegebenen Werte.

	Temp. °	Zersetzungs-spannung Volt
NaOH geschm. .	335	2,25
NaOH geschm. .	640	1,32
NaCl geschm. .	550	3,05
NaCl geschm. .	690	2,83
NaCl geschm. .	835	2,6

Man sieht, daß die Zersetzungsspannungen mit steigender Temperatur kleiner werden.

Die Abscheidungsverhältnisse von Natrium sowie der übrigen Alkalimetalle aus geschmolzenen Halogeniden haben auch L. Cambi und G. Devoto⁵ studiert.

Auch aus geschmolzenem Natriumnitrat NaNO_3 kann⁶ Natrium gewonnen werden, und zwar unter Verwendung eines geeigneten Diaphragmas⁷. Darling⁸ gab auch eine

¹ Siehe Fischer: Z. Elektrochem. 7, 349 (1901).

² Lorenz, R., u. W. Eitel: Pyrosol. Leipzig 1926.

³ Rolla, L., u. R. Salani: Gazz. chim. ital. 52, 286 (1922). — Siehe auch Sacher, J. F.: Z. anorg. u. allg. Chem. 28, 385 (1901). — Fleck, A., u. Th. Wallace: Trans. Faraday Soc. 16, 346 (1921).

⁴ Neumann, B., u. E. Bergve: Z. Elektrochem. 21, 143 (1915).

⁵ Cambi, L., u. G. Devoto: Giorn. Chim. ind. appl. 8, 303 (1926). — Gazz. chim. ital. 57, 836 (1927). — Siehe auch Mazza, L.: Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura appli cata Palermo 1926, 719.

⁶ Darling u. Forrest: Br. P. 5808/94; DRP. 83097. — Siehe auch Geradin: C. r. 53, 728 (1861).

⁷ DRP. 97166; Amer. P. 590826; DRP. 115746; Amer. P. 641276; DRP. 118178; Amer. P. 641438; Br. P. 23755/99.

⁸ Darling: J. Franklin Inst. 153, 65 (1902).

Beschreibung einer größeren Anlage, die längere Zeit in dem Werk von Harrison, Bros & Comp. in Philadelphia in Betrieb war.

Rogers, Korbig und Mann¹ schlugen als Elektrolyt auch Natriumsulfid vor. L. Wöhler² untersuchte die Natriumabscheidung aus geschmolzenem Natriumamid NaNH_2 und fand bei 210° eine Zersetzungsspannung von 0,71 Volt.

Auch durch Schmelzflußelektrolyse von Borax³ konnte Natrium abgeschieden werden. Die Temperatur der Schmelze darf hierbei wenigstens an der Kathode nicht über 800° betragen, was durch Wasserkühlung derselben erreicht werden kann. Die übrige Schmelze muß höher erhitzt werden, da sie sonst zu zähflüssig ist und den Sauerstoff nicht entweichen läßt.

Natrium kann, wenigstens spurenweise, auch bei der Elektrolyse von festem Glas abgeschieden werden, wie dies aus den Arbeiten von P. Selenyi, R. C. Burt und H. Hurter⁴ hervorgeht.

Technische Gewinnung.

Natriumhydroxyd als Elektrolyt.

Zur technischen Gewinnung des Natriums auf elektrolytischem Wege wurde früher ausschließlich das Natriumhydroxyd benutzt.

Das zur Elektrolyse gelangende Hydroxyd soll in möglichst wasserfreiem Zustand zur Anwendung kommen, denn wasserhaltige Schmelzen schäumen beim Elektrolysieren stark und geben Veranlassung zu kleinen Explosionen. Die ausnehmend große Hygroskopizität der Hydroxydschmelze bringt es mit sich, daß sie unter gewöhnlichen Verhältnissen, selbst nach vorangehendem energischen Glühen, rasch Wasser aus der Luft aufnimmt, so daß sie deshalb schon nach kurzer Zeit einen merklichen Wassergehalt aufweist.

Über den Einfluß des Wassers in Ätznatronschmelzen geben die Versuche von M. Le Blanc und Brode⁵ Aufschluß.

Bei der Aufnahme der Zersetzungskurven (Stromspannungskurven) ergab sich, daß bei wasserhaltigem Hydroxyd der Anstieg der Zersetzungskurve schon bei 1,3—1,4 Volt beginnt und ein zweiter Anstieg bei etwa 2,2 Volt erfolgt. Wasserfreie Schmelzen zeigen dagegen nur einen Anstieg bei 2,2 Volt (Abb. 36).

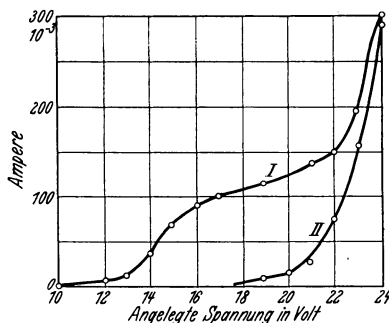


Abb. 36. Einfluß von Wasser auf die Stromspannungskurve der Natriumabscheidung aus geschmolzener NaOH nach Le Blanc und Brode.

Der erste Anstieg entspricht der Wasserzersetzung, wobei an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Erst bei höheren Spannungen tritt in immer steigendem Maße auch Natriumabscheidung ein.

Wasser gelangt aber nicht bloß aus der Luftfeuchtigkeit in die

¹ Rogers, Korbig u. Mann: Amer. P. 296357; Br. P. 6116/84.

² Wöhler, L.: Z. Elektrochem. 24, 261 (1918).

³ Audrieux: C. r. 182, 126 (1926).

⁴ Selenyi, P.: Ann. Physik (4) 84, III (1927). — Burt, R. C.: J. opt. Soc. Am. 11, 87 (1925). — Hurter, H.: Helvet. chim. Acta 9, 1069 (1926).

⁵ Blanc, M. Le, u. Brode: Z. Elektrochem. 8, 697, 717 817 (1902).

Schmelze, sondern es wird auch durch einen sekundären Anodenvorgang gebildet. Das anodisch entladene Hydroxylion reagiert nämlich unter Bildung von Wasser und Sauerstoff nach dem Schema:



Das gebildete Wasser verteilt sich in dem geschmolzenen Ätznatron. Elektrolysiert man eine wasserfreie Schmelze, so tritt anfangs gar kein Wasserstoff an der Kathode auf. Nach und nach gelangt aber anodisch gebildetes Wasser an die Kathode und ruft dort mit dem ausgeschiedenen Natrium eine Wasserstoffentwicklung hervor, bei welcher natürlich Natrium aufgelöst wird.

Technisches Ätznatron ist immer mit Karbonat verunreinigt. B. Neumann und Giertsen¹ fanden bei ihren Laboratoriumsversuchen, daß eine Beimengung von Karbonat auf die Stromausbeute günstig wirkt, und zwar ergaben sich die besten Resultate bei einem Gehalt von 17% Natriumkarbonat, in Übereinstimmung damit, daß sich in dem von ihnen aufgenommenen Zustandsdiagramm Natriumhydroxyd-Natriumkarbonat sich bei 17% Karbonat der tiefste Schmelzpunkt des Gemisches nämlich bei 280° befindet, während das reine Hydroxyd bei etwa 315° schmilzt.

Nach den Versuchen von G. v. Hevesy² ist es als erwiesen zu betrachten, daß sich metallisches Natrium in geschmolzenem Hydroxyd bis zu einer gewissen Sättigungskonzentration auflöst. Das gelöste Metall kann naturgemäß zur Anode diffundieren und hier mit dem gebildeten Wasser reagieren bzw. oxydiert werden. Diese Auflösung verringert also ebenfalls die Stromausbeute.

Wie man aus folgender Tabelle entnehmen kann, nimmt die Löslichkeit des Metalles mit steigender Temperatur stark ab. Man könnte also annehmen, daß die Stromausbeute mit steigender Temperatur wächst. Tatsächlich zeigt sich das

Temp. °C	Löslichkeit des Natriums in 100g NaOH
480	25,3
600	10,1
610	9,9
670	9,5
760	7,9
800	6,9

Umgekehrte, da offenbar die schädlichen Wirkungen der hohen Temperatur (Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit, Abnahme der Viskosität usw.) den günstigen Einfluß der Abnahme der Löslichkeit überkompensieren. Die eigentliche Löslichkeit des Natriums in Hydroxyd ist also praktisch nur von geringerer Bedeutung. Bei der meist eingehaltenen Elektrolysentemperatur von 320—330° konnte die Löslichkeit des Natriums nicht bestimmt werden, da sich bei diesen Temperaturen kein Lösungs-gleichgewicht einstellte.

Man muß also trotzdem möglichst die Temperatur herunterdrücken, was z. B. Grabau³ durch Zusatz von Kaliumchlorid, Bariumchlorid oder Kalziumchlorid oder Strontiumchlorid, etwa im Verhältnis 3:1, erreichen will.

Scholl und Röpper⁴ setzten dem Ätznatron anfangs etwas Natriumsulfid zu, das nach Richards⁵ aber allmählich zu Sulfat oxydiert wird und das Bad immer schwerflüssiger macht. Allerdings wird weniger Wasserstoff frei, die Tempe-

¹ Neumann, B., u. Giertsen: Z. angew. u. allg. Chem. 27, 194 (1921).

² Hevesy, G. v.: Z. Elektrochem. 15, 529 (1909).

³ Grabau: DRP. 56230; Br. P. 16060/90. — Siehe auch DRP. 62851.

⁴ Scholl u. Röpper: Amer. P. 679997 (1901).

⁵ Richards: Trans. Amer. Electr. Soc. 9, 355 (1906).

ratur läßt sich zunächst niedriger halten, und die bei reiner Ätznatronverwendung auftretenden Detonationen werden vermieden.

Die chemische Fabrik von Heyden AG.¹ verwendete an Stelle des im Betriebe allmählich in Karbonat übergehenden Ätznatrons von vornherein Natriumkarbonat als Elektrolyt². Wegen des hohen Schmelzpunktes der Soda, bei dem schon eine merkliche Verflüchtigung des Natriums einsetzt, müssen andere Salze zur Schmelzpunktniedrigung zugesetzt werden, so setzten Smith und Veazey³, die ebenfalls Soda als Elektrolyten benutzen, ein Salz, wie Natrium- oder Kaliumchlorid, im Äquivalentenverhältnis zu und drücken so den Schmelzpunkt des Bades unter 600° herunter. Ein Gemenge von 55% Soda und 45% Natriumchlorid schmilzt nach den vorliegenden Angaben bei 600°, bei weiterem Zusatz von Kaliumchlorid geht der Schmelzpunkt noch weiter zurück.

Natriumhydroxydbäder.

Die technische Darstellung des Natriums mittels Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron gehört zu den schwierigsten Prozessen. Um eine gute Stromausbeute zu erzielen, müssen hohe kathodische Stromdichten angewendet werden. Trotzdem muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Schmelze in der Umgebung der Kathode nicht wesentlich über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird, da die Stromausbeute sonst rasch sinken würde. Andererseits darf die Temperatur der Schmelze auch nicht so niedrig sein, daß dieselbe an der Oberfläche krustenförmig erstarrt. Dadurch würde einerseits die Vereinigung der ausgeschiedenen Metallkügelchen verhindert, andererseits würde die wirksame Oberfläche der Kathode verringert werden und so die Stromdichte über das erlaubte Maß steigen. Man ist also auf die Einhaltung eines sehr geringen Temperaturintervalles von 15—20° angewiesen, welcher Bedingung sich in großen Apparaten leichter entsprechen läßt als in kleinen.

Was die Konstruktion der Zellen anlangt, so ist man hinsichtlich der Auswahl des Materiales sehr beschränkt, da nur wenige Stoffe dem Angriff des geschmolzenen Ätznatrons widerstehen.

Die Gefäße werden ausschließlich aus Eisen hergestellt und bilden in manchen Fällen direkt die Anode. Als Kathodenmaterial dient meist Eisen. Kohle oder Graphit sind nicht genügend haltbar.

Schon Dickson⁴ hat vorgeschlagen, geschmolzenes Ätznatron in Gußeisenkessel mit Kohleanode zu elektrolysieren. Das älteste praktische Verfahren zur Elektrolyse des Ätznatrons ist jedoch das von H. Y. Castner⁵.

Der Ofen besteht aus einem zylindrischen oder konischen gußeisernen Kessel *S* mit einem zentralen Rohrfortsatz nach unten, durch den innen die Kathode *K*, ein Eisenstab, der sich oben zylindrisch verbreitert, hochgeführt ist (Abb. 37).

¹ Heyden, A. G.: DRP. 269713; Fr. P. 464661; Br. P. 25957/1913.

² Siehe auch Dickson: Br. P. 2266/62. — Carrier: Z. Elektrochem. 1904, 568.

³ Smith u. Veazey: Amer. P. 1334179 und 1375330.

⁴ Dickson: Br. P. 2266/62.

⁵ Castner, H. Y.: DRP. 58121 (1890); Amer. P. 452030; Br. P. 13356/90; Fr. P. 211419; Schwz. P. 3552.

Der Kathodenkopf hat 10 cm Durchmesser bei 20 cm Höhe; er ist in etwa 5 cm Abstand von einer Eisen- oder besser Nickelanode *A* ringförmig umgeben. Über die Kathode ist eine Sammelglocke *g* für das gebildete Natrium angebracht. Der verbreiterte Teil *K* der Kathode

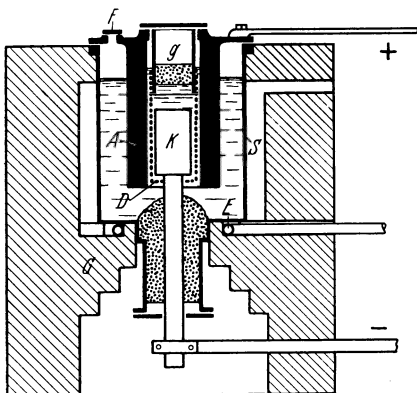


Abb. 37. Natriumofen von Castner.

ist von der Anode durch einen frei von oben in das Bad hineinhängenden, von der Glocke *g* gut isolierten Zylinder, der einen Drahtnetzzyylinder *D* hält, getrennt, wodurch das sich an und über der Kathode sammelnde Metall von dem Übertritt nach dem umgebenden Anodenzyylinder *A* abgehalten werden soll. Der Elektrolyt reicht wenig über die Kathode hinaus. In dem unteren Rohrfortsatz erstarrt die Schmelze und bildet so einen natürlichen Abschluß. Der Kessel wird durch einen Gasringbrenner *E* geheizt. Der etwa 100 kg Ätznatron fassende Ofen wird bei einer Badspannung von 4–5 Volt mit etwa 1200 A belastet. Die kathodische Stromdichte beträgt etwa 2, die anodische 1,5 A/cm². Da die Zersetzungsspannung des Ätznatrons etwa 2,2 Volt beträgt, wird etwa die Hälfte der Betriebsspannung zur Wärmeerzeugung verbraucht.

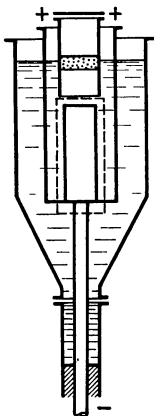


Abb. 38. Castnerzelle (neuere Gestalt).

Später ist man dazu übergegangen, auch größere Öfen, die bis zu 250 kg Schmelze fassen, zu bauen. Die neueren Öfen¹ haben stark konische oder kelchförmige Gestalt (Abb. 38), wodurch ein zweckmäßiger Absitzraum für die Verunreinigungen aus dem Bade geschaffen ist; ferner ist der Spannungsersparnis halber der Abstand zwischen den Elektroden möglichst gering gehalten. Als Kathodenmaterial verwendet man vielfach Kupfer, als Anodenmaterial Reinnickel oder Nickelstahl. Eisen ist zwar in wasserfreier Schmelze nicht angreifbar, löst sich jedoch in wasserhaltigen Schmelzen und verschmutzt durch Oxydbildung das Drahtnetzdiaphragma.

Das Diaphragma könnte, wie aus Versuchen von Hambeecken und Burgess² hervorgeht, auch aus Aluminium bestehen, das infolge der sich bildenden Oxydhaut nicht an der Stromleitung teilnimmt und im geschmolzenen Natriumhydroxyd unangreifbar ist.

Die Innenwand der gußeisernen Gefäße schützt man am besten dadurch, daß man die Temperaturverhältnisse so regelt, daß sie sich

¹ Siehe Neumann: Z. angew. u. allg. Chem. 1914, S. 70.

² Hambeecken u. Burgess: L'Industrie electrochimique durch Ch. Z. Rep. 1, 48 (1904). — Elektrochem. Ind. 1, 488. — Trans. Amer. Electr. Soc. 4, 105.

mit erstarrter Schmelze bedecken. Auf eine Außenheizung wird demnach bei den neueren Castnerzellen verzichtet.

Das Ätznatron wird in die Zellen entweder in geschmolzenem Zustande eingefüllt, dann sofort unter Strom gesetzt und durch die Joulesche Wärme flüssig erhalten, oder aber man schmilzt das Ätznatron durch Außenfeuerung in den Zellen. Frische Ätznatronschmelzen schäumen beim Einschalten des Stromes und beruhigen sich erst nach einiger Zeit, worauf sie dann die besten Betriebsergebnisse liefern. Man erklärt dies durch einen sich einstellenden Karbonatgehalt, durch welchen der Schmelzpunkt des Elektrolyten etwas herabgesetzt wird. Ein höherer Karbonatgehalt von 10% aufwärts wirkt dagegen schädlich, da er den Schmelzpunkt wieder erhöht.

Das Ätznatron soll auch sonst möglichst rein sein, es soll insbesondere kein Chlor (Chlornatrium), keine Schwefelsäure (Natriumsulfat), kein Eisen und Mangan, keine Silikate oder Aluminate enthalten. Ein Gehalt an Natriumkarbonat schadet zwar nicht, verlangt aber einen früheren Wechsel des Bades.

Da die Schmelze schon infolge der durch die Elektrolyse selbst bewirkten Wasserbildung schwer oder kaum wasserfrei zu halten ist, findet durch Einwirkung des Natriums an der Kathode und unter der Glocke, wo sich das Natrium ansammelt, stets Entwicklung von Wasserstoff statt, den man aus einer Glockenöffnung entweichen läßt und anzündet.

Wegen der bei der Elektrolyse nicht gänzlich zu verhindernden Knallgasbildung an der Anode finden ständig kleine Explosionen statt, die sich im Elektrolysierraum wie Peitschenknallen anhören. Wird das Knallen zu heftig, so ist dies ein Zeichen für nicht ganz normalen Betrieb. Es muß dann eine Regelung der Temperatur und der Stromstärke bzw. der Spannung vorgenommen werden. Durch zeitweises Nachfüllen von Ätznatron wird das Niveau der Schmelze im Tiegel konstant gehalten.

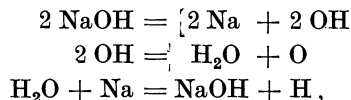
Im Laufe der Zeit färben sich die Schmelzen infolge von Metallnebelbildung rot und werden schließlich schwarz, beginnen dann wieder zu schäumen und geben schlechte Ausbeuten. Dann muß das Bad völlig erneuert werden, was in der Praxis etwa alle 2—3 Wochen, je nach der Reinheit des Ätznatrons, zu geschehen hat. Bei dieser Gelegenheit ist auch der Drahtnetzzyylinder nachzusehen und zu reinigen, sowie etwaige Krusten in der Glocke und an der Kathode zu beseitigen.

Wichtig ist die Erkenntnis Hulins, daß die Ausbeute mit gewissen Verunreinigungen des Bades zusammenhängt, die sich an der Kathode ansammeln und die durch deren Wechsel aus dem Bade genommen werden, worauf die Ausbeute wieder steigt, bis sich von neuem durch die erforderliche Bäderergänzung wieder störende Mengen dieser Verunreinigung an der Kathode angesammelt haben.

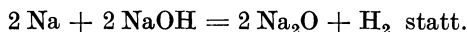
Wenn die Badtemperatur zu hoch steigt, schwimmt das Metall nicht mehr in Kugelform an der Oberfläche, sondern haftet infolge der bei höherer Temperatur verminderten Oberflächenspannung an dem Rand der Glocke. Ist die Temperatur zu niedrig, so wird die Schmelze dickflüssig, und es bildet sich im Kathodenraum ein zäher Schaum, der das Aufsteigen und die Vereinigung der Natriumtropfen verhindert. Stö-

rungen sind am Voltmeter leicht zu erkennen, da bei zu niedriger Temperatur die Badspannung zu groß, bei hoher Temperatur aber bedeutend zu klein ist.

Was die Ausbeuteverhältnisse betrifft, so zeigen die Reaktionsgleichungen



daß bei der Elektrolyse von Ätznatron überhaupt nur 50% der theoretisch denkbaren Natriummenge entstehen können. Außerdem findet bei 450° die Reaktion



Auch die hohe Schmelztemperatur des Ätznatrons (327° bei reinem, bis 300° bei chlorid- oder karbonathaltigem) im Vergleich zu jenem des Natriums, die Einwirkung der Schmelze auf die Materialien, aus denen das Schmelzgefäß, die Elektroden, Diaphragmen usw. besteht, mit denen die Schmelze in Berührung kommt, noch mehr aber die chemischen und physikalischen Erscheinungen bei der Elektrolyse selbst, wie die Auflösung von Natrium und Sauerstoff in der Schmelze und deren Vereinigung bedingen naturgemäß eine Herabsetzung der Ausbeute.

In der Praxis werden im Höchstfall 90%, im Durchschnitt aber nur 72% der oben genannten theoretischen Menge erreicht, d. h. man rechnet mit 45 bzw. 36% Ausbeute. Neumann¹, der mit seinem kleinen Versuchsapparat bei sorgfältiger Temperaturregelung eine Stromausbeute von 50—55% erreicht hatte, rechnet für die Praxis im allgemeinen nur mit 40%, läßt aber für größere Öfen die Möglichkeit einer Ausbeute von 55% offen.

Bei 40% Stromausbeute im Mittel und 5 Volt Badspannung würde sich ein Energieverbrauch von 14,54 kW/h für 1 kg Natrium berechnen, der bei 55% Ausbeute bis auf 10,69 kW/h herabzudrücken wäre. Dies entspräche ungefähr einer Leistung von 14 kg Natrium in 24 Stunden.

Das sich oben sammelnde Metall wird durch den beweglichen Deckelverschluß mit vorgewärmten eisernen Sieblöffeln ausgeschöpft, wobei der größte Teil der Schmelze durch die Löcher abläuft.

Die Castner-Kellner-Co. hatte in Runcorn bei Liverpool und in Newcastle on Tyne zeitweise 3000 PS für Natriumfabrikation in Benutzung. Die Electrochemical Co.-Niagarafalls USA. besitzt 120 Schmelzkessel für je 100—120 kg Schmelze, die in vier Reihen zu 30 Einzelelementen stehen, die von je einer Dynamo je Reihe mit Strom versorgt werden. Die Tagesproduktion erreichte 1 t Natrium. Als Rohmaterial diente Ätznatron, das dem Castner-Kellner-Quecksilberverfahren entstammt (S. 154).

In Deutschland verwendeten die Electrochemischen Werke in Rheinfelden, welche die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a. M. für Zwecke der Erzeugung von Natriumzyanid und -superoxyd mit Natriummetall versorgten, das geschilderte Verfahren. Außerdem

¹ Neumann: Z. angew. u. allg. Chem. 1914, 66.

benutzten es die Höchster Farbwerke in kleinem Umfange; nach diesem Verfahren werden ferner in Vadheim, Norwegen, jährlich über 300 t Natrium gewonnen.

Die Badkonstruktionen von H. Becker (Usines de Riouxpérourx) unterscheiden sich nur in einzelnen Details von der Castnerschen. Die von Becker¹ vorgenommene Änderung (Abb. 39) besteht im wesentlichen in der Anbringung einer gekühlten Deckelhaube, aus der das sich unter ihr ansammelnde Natrium seitlich abgeführt werden soll; auch ist der Kopf der Kathode kein Vollzylinder, sondern besteht aus einzelnen nach aufwärts gerichteten Zinken. Diese sollen ein leichteres und sicheres Aufsteigen der Natriumkügelchen bewirken, so daß der die Kathode von der Anode trennende Drahtnetzzyylinder wegfallen kann. Auch das nach unten fortgesetzte Rohr ist von einem Kühlring umgeben. Nach einer Mitteilung in Neuburgers Elektrometallurgie² waren in den „Usines de Rioupérourx“ an der Isère, Frankreich, derartige Apparate mit zusammen 5000 A in Betrieb; 24 PS/h lieferten 1 kg Natrium.

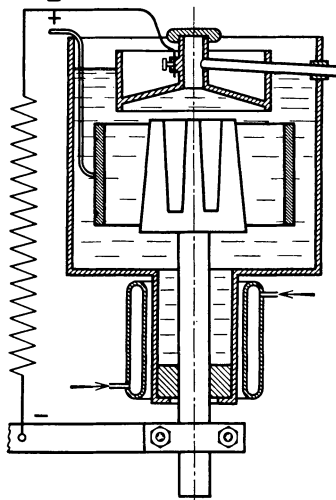


Abb. 39. Natriumofen von Becker.

Die Elektrolyseure von Hulin³ bei der Societe d'Electrochimie haben andersgestaltete Elektroden (Abb. 40). Die als Ring mit senkrecht nach unten angesetzten Kupferstäben ausgebildete Kathode hängt von oben in das durch elektrische Außenheizung flüssig erhaltene Bad, Drahtnetzdiaphragma ist keines vorhanden. Die Kathode ist auswechselbar, über derselben ist ein Ring oder eine Schale mit Durchbrechungen für den als Stromzuführung dienenden Kathodenhalter und

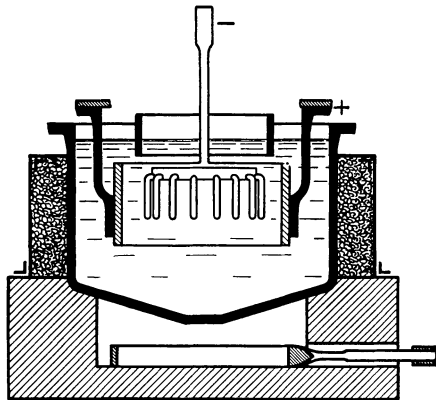


Abb. 40. Natriumofen von Hulin.

¹ Becker: DRP. 104955; Amer. P. 663719; Br. P. 11678/99, Schwz. P. 19389; Ö.P. 126; Fr. P. 284125. —

Siehe auch Blanc, Le, u. Carrier: Z. Elektrochem. 10, 568 (1904).

² Neuburgers Elektrometallurgie 1907, 155.

³ Hulin, P. L.: DRP. 224852, 224853 und 229325; Amer. P. 971198, 978888, 979497; Br. P. 22824/08; Fr. P. 393706, 412631; 571325 578548 Ö. P. 44310, 50713; Schwz. P. 45168 und 51150.

mit Abzug für das Metall angebracht. Der Ring taucht halb ins Bad, halb in die als oberflächliches Kühlmittel dienende Luft.

Hulin schaltet auch die Kathode etwa zweimal im Tag unter Einschaltung einer Hilfskathode auf kurze Zeit als Anode, um eine Reinigung zu bewirken (S. 165).

Wie schon gesagt, soll die Temperatur des Bades höchstens 20° über dem Schmelzpunkt des Ätznatrons, bei etwa $310\text{--}330^\circ$ liegen, aber auch nicht zu nahe an diesen heruntergehen, weil sonst Störungen durch das stellenweise Erstarren des Bades eintreten würden.

Diese Öfen nahmen je etwa 2500 A auf und liefern je Bad bis zu 20 kg Natrium täglich. Heute baut man Öfen von 5000 bis 15000 A Stromaufnahme.

Andere Wege geht das Verfahren von Rathenau und Suter bzw. Bölsterli¹, welches auf den Elektrochemischen Werken Bitterfeld

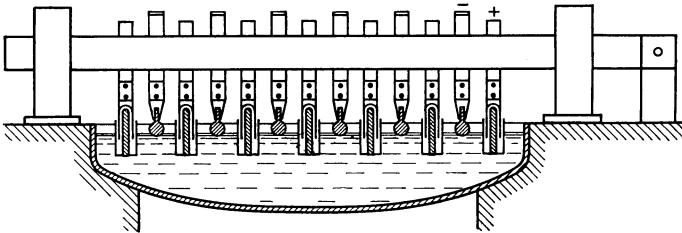


Abb. 41. Ofen von Rathenau und Suter zur Natriumgewinnung.

(Griesheim-Elektron) ausgearbeitet wurde, dort im großen betrieben wird und dann auch auf die Aluminium-Industrie AG. in Neuhausen a. Rh. übergegangen ist.

Bei diesem Verfahren wird vor allem die Berührungsdauer und die Berührungsfläche des ausgeschiedenen Natriums mit der Schmelze möglichst verringert. Dies erfolgt, indem man den Kathoden die Form eines runden Knopfes oder eines kleinen schuhartigen Gebildes gibt, welches nur die Oberfläche der Badschmelze berührt. Die nach diesem Verfahren arbeitenden Apparate haben einen großen Umfang. Sie bestehen aus Ätznatronschmelzkesseln, die mit einer größeren Anzahl solcher kleiner Kathoden ausgerüstet sind (Abb. 41). Der Schmelzkessel hat die Form eines flachen Troges von geringem Querschnitt und großer Länge, in welchem die Anode und die Kathoden in einer Reihe nebeneinander abwechselnd eingebaut werden. Die Anoden haben größere Abmessungen und tauchen in die Schmelze ein. Um eine Ausbreitung der anodisch entwickelten Gase vorzubeugen, und um das Herankommen des Natriums an die Anoden zu verhindern, werden dieselben von mantelförmigen Diaphragmen umgeben, welche innerhalb der Schmelze aus Drahtgewebe bestehen. Diese Diaphragmen sind von den Anoden elektrisch isoliert.

¹ Rathenau u. Suter bzw. Bölsterli: Amer. P. 589523; Ö. P. 1809; Schwz. P. 12875; Br. P. 21027/96; DRP. 96672.

Die Kathoden sind etwas höher angeordnet, so daß sie die Badoberfläche nur berühren oder in dieselbe nur ganz wenig eintauchen. Sie bestehen aus einem Schuh, der aus Schmiedeeisen gefertigt, unten schwach konvex gebogen ist, und der von einer gemeinsamen Kupferleitung herabhängt.

Das Natriummetall sammelt sich im Laufe der Elektrolyse in Tropfenform an der Unterseite dieser Berührungselektroden an. Die Tropfen vergrößern sich immer mehr, bis das Metall seitlich von der Kathode an die Oberfläche herantritt, ohne eine längere Schmelzschicht durchsetzen zu müssen. Vor der Einwirkung des Luftsauerstoffes wird das Metall durch ein dünnes Häutchen geschmolzenen Ätznatrons geschützt.

Der Vorteil dieses Verfahrens besteht namentlich darin, daß die Kathoden eine relativ niedrige Temperatur besitzen und durch Luft ausgiebig gekühlt werden, so daß eine Überhitzung des Natriums nicht eintritt.

Zum Ausschöpfen des Metalles dienen trichterartige Schöpfer mit Verschußstöpsel, die den Überschuß an mitgeschöpftem Ätznatron zuerst abzulassen gestatten. Das abgeschöpfte Metall wird in Sammelgefäße gebracht, in welchen sich nach dem Zusammenschmelzen der metallischen Teile die anhaftende Schmelze leicht abtrennen läßt.

Die kathodische Stromdichte erreicht wegen der guten Kühlung der Kathoden durch die Luft und der großen Badfläche 1000 A/dm². Das Bad muß dauernd beheizt werden; es arbeitet mit einer Badspannung von 5,5—6,5 Volt und gibt bei sorgfältiger Fernhaltung der Feuchtigkeit 40—55% Ausbeute.

Bei der großen, der Luft ausgesetzten Badoberfläche ist die Kohlen säureaufnahme stärker als bei den tiegelförmigen Apparaten. Da die Temperatur sich hier nicht so gleichmäßig halten läßt und auch örtliche Stromdichteerhöhungen und dadurch bedingte Störungen und damit verbundene Knallgasbildungen sich weniger leicht vermeiden lassen, so sind hier die kleinen Explosionen häufiger und im Zusammenhang damit wohl auch die Stromausbeute nicht sehr viel höher als bei den älteren Verfahren.

Alle Betriebserfahrungen haben gezeigt, daß bessere Ausbeuten nur bei möglichster Niederhaltung der Temperatur, möglichster Verhinderung ausgiebiger Berührung des abgeschiedenen Natriums mit der Schmelze und möglichster Fernhaltung des anodisch gebildeten Wassers erhalten werden können. Neumann und Giertsen suchten letzteres bei ihren Laboratoriumsversuchen dadurch zu erreichen, daß sie in ihrem im übrigen dem Castnerschen Ofen nachgebildeten Elektrolyseur den Anodenraum teilweise vom Kathodenraum abtrennten und durch hohe Anodenstromdichten den Elektrolyten im Anodenraum stark überhitzten, so daß das gebildete Wasser rasch verdampfte. Dadurch konnten sie die Ausbeute bei gleichzeitiger Verwendung eines Zusatzes von 17% Karbonat bis auf 67% steigern.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik (J. Billiter)¹ versuchte das Übertreten

¹ Badische Anilin- und Sodafabrik (J. Billiter): DRP. 284742; Amer. P. 1191799; Br. P. 177 63/14; Schwz. P. 69991.

des Wassers aus der Umgebung der Anode zur Kathode dadurch zu verhüten, daß der Elektrolyt von der Kathode zur Anode strömen gelassen wurde, wodurch sich naturgemäß die Apparatur komplizierte.

Baur¹ will das an der Anode entstehende Wasser vor seiner Wanderung zur Kathode durch chemische Bindung, z. B. durch eine Schicht von Ätzkalk (Ätzstrontium, Ätzbaryt), abfangen.

Der Österreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion Aussig a. E. (jetzt A.G. für chemische und metallurgische Produktion, Karlsbad²) versuchte nach einem Vorschlag von v. Kügelgen und Seward³ zum erstenmal in großem Maßstab mit Erfolg die Wirkung des Anodenwassers abzuschwächen, ohne daß die Apparatur hierbei wesentlich komplizierter wurde.

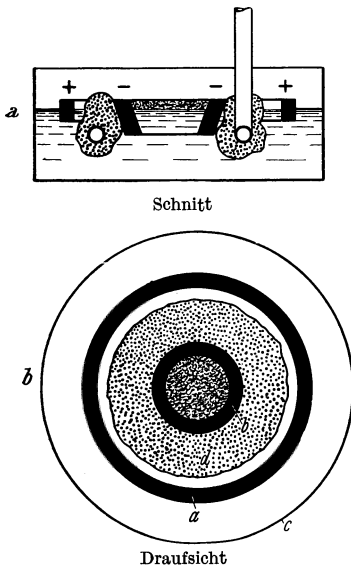


Abb. 42. Zersetzungszelle zur Natriumgewinnung nach den Verfahren der A.G. für chem. u. mat. Prod. Karlsbad.

Die Anode ist bei dieser Anordnung ringförmig ausgebildet und umschließt die gleichfalls ringförmige Kathode. Beide Elektroden werden aus Eisen hergestellt und tauchen nur wenige Millimeter unter die Oberfläche des wannenförmigen Schmelzbades (Abb. 42). Zwischen beiden Elektroden wird etwas näher an der Kathode als an der Anode eine Trennungswand aus erstarrter Schmelze hergestellt. Zu diesem Zwecke ist ein eiserner Kühlring konzentrisch zu beiden Elektroden angeordnet. Dieser Kühlring hat zwei Enden, welche aufwärts gerichtet und mehrere Meter lang sind. Er ist mit Wasser gefüllt, das durch die heiße Schmelze verdampft wird. Der Dampf sucht durch die aufwärts gehenden Enden zu entweichen, da dieselben aber ziemlich lang sind, wird er darin kondensiert, und das Wasser läuft in die Kühlringe zurück. Diese Einrichtung ermöglicht es, daß die Temperatur der Schmelze unmittelbar am Kühlring bis unter den Erstarrungspunkt der Schmelze sinkt, so daß sich dort eine Ätznatronkruste bildet. Diese Kruste darf jedoch weder bis zur Kathode noch zur Anode reichen, sondern das Schmelzbad muß in der Umgebung beider Elektroden eine Temperatur behalten, die um 10—20° höher ist als die Erstarrungstemperatur. Die so an den Wänden des Kühlringes gebildete Kruste von schlechtleitendem Ätznatron ragt einige Zentimeter tiefer hinunter, als es die Unterkanten der Elektroden tun und trennt so den Anodenraum vom Kathodenraum. Durch diese mechanische Trennung wird einerseits verhindert, daß das abgeschiedene Natrium in die Nähe der Anode gelangt, andererseits wird auch das anodisch gebildete Wasser vom Kathodenraum tunlichst ferngehalten, weil die spezifisch leichtere wasserfreie

¹ Baur: DRP. 350394.

² DRP. 267897; Ö. P. 58537 (1911).

³ Kügelgen, v., u. Seward: Amer. P. 1007897.

Schmelze an die Oberfläche steigt und wegen der Trennungsschicht nicht in den Kathodenraum gelangen kann, sondern im Anodenraum verbleiben muß. Da der Schmelzkessel auch von außen geheizt wird, ist Gelegenheit gegeben, daß das Wasser in Form von Dampf aus der Schmelze in die Luft übergeht. Dieser Vorgang erfolgt um so leichter, je größer der Anodenraum ist. Beim Aussiger Verfahren ist dieser Forderung in der Art Rechnung getragen, daß innerhalb des Schmelzkessels längs des Randes desselben 20—24 kleine kathodische Zersetzungapparate angeordnet sind, so daß die ganze Mittelfläche des Schmelzkessels einen Anodenraum großer Oberfläche darstellt. Die Betriebsspannung beträgt etwa 8 Volt. Das Natrium scheidet sich innerhalb des Kathodenringes in Form von Tropfen ab und wird mittels eines Sieblöffels herausgeschöpft. Durch allerlei Kunstgriffe kann die Ausbeute in einem solchen Bade auf 80% heraufgedrückt werden.

Das Aussiger Verfahren ist von den Ätznatronverfahren auf jeden Fall sowohl das eleganteste als auch das wirtschaftlichste. Der Energieverbrauch des Verfahrens von Suter und Rathenau ist im günstigsten Falle 13—15 kW/h je 1 kg Natrium, während das Aussiger Verfahren trotz der höheren Badspannung kaum deren 10 beansprucht. Eine weitere Ausbeutesteigerung durch Verminderung des Wassergehaltes der Schmelze ist jenoeh nicht durchführbar. Nach Versuchen von R. Thilenius¹ tritt bei vollständiger Verhinderung der Wasserdiffusion aus dem Anodenraum durch Verwendung von Zinkendiaaphragmen an der Kathode starke Pyrosolbildung, also Metallzerstäubung auf. Die Schmelze färbt sich rasch braunschwarz.

Nach diesen Versuchen ist ein Wassergehalt bis 1% erwünscht, weil er die Pyrosolbildung verringert.

Natriumchloridbäder.

Da das Ätznatron elektrolytisch aus Kochsalz hergestellt wird, stellt seine Verwendung zur Natriumdarstellung eigentlich einen Umweg dar, und es war naheliegend, zu versuchen, direkt durch Elektrolyse von Kochsalz Natrium zu gewinnen. Da dieses einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzt (etwa 800°), stellten sich mannigfache Schwierigkeiten ein. Vor allem treten große Verluste durch Verdampfen des ausgeschiedenen Natriums auf, da der Siedepunkt dieses Metalles bei 882,9° liegt und die Badtemperatur auf 850—900° gehalten werden muß, um teilweises Einfrieren der Bäder zu verhindern.

Reines Chlornatrium kann deshalb nicht verwendet werden, sondern nur Gemische mit anderen Salzen, die einen bedeutend tieferen Schmelzpunkt haben. Aber auch bei 600° ist die Dampfspannung des Natriums noch so groß, daß es an der Luft sofort verbrennt und daher geschützt aufgefangen werden muß.

Die Chemische Fabrik von Heyden, Dresden-Radebeul, elektrolysierte eine Zeitlang eine Schmelze aus 55 Teilen Soda und 45 Teilen Chlornatrium; die Sodium Process Co. setzte den Chlornatriumschmelzflüssen Fluornatrium zu; das in der

¹ Thilenius, R.: Z. Elektrochem. **37**, 740 (1931).

Schweiz praktisch verwendete Verfahren des Elektrizitätswerkes Lonza AG., Basel, benutzt Chlornatriumschmelzen mit Natrium- und Kaliumfluorid.

Die Virginia Laboratory Co. bzw. deren Mitarbeiter¹ setzen dem Alkalichlorid ebenfalls ein Alkalifluorid, das wegen seiner höheren Zersetzungsspannung nicht angegriffen wird, aber den Schmelzpunkt erniedrigt und einen Erdalkalifluorid, das ebenso wirkt und die Lösung des Metalles im Bade vermindern soll, zu. Nach einem weiteren Patent² soll dem Chlorid das Fluorid des Alkalimetalles und außerdem ein Erdalkalichlorid, wie BaCl_2 , zugesetzt werden. Auch das Konsortium für Elektrochemische Industrie³ versetzt den Haloidelektrolyten mit einem Alkalifluorid, und zwar wenn jener Natriumchlorid ist, mit Kaliumfluorid, wenn er Kaliumfluorid ist, mit Natriumfluorid, um einen niedrigen Schmelzpunkt des Bades zu erzielen. Die von Stoerk⁴ empfohlene Mischung des Chlorids und Fluorids des gleichen Alkalimetalles ($\text{NaCl} + \text{NaF}$) ergibt einen zu hohen Schmelzpunkt.

Schon 1851 machte Watt⁵ den Vorschlag, geschmolzene Haloide in einem mit halb herabreichender Scheidewand unterteilten Apparat unter Anwendung von Goldelektroden zu zerlegen.

1862 schlug Dickson⁶ die Zersetzung von geschmolzenem Natriumchlorid in einem gußeisernen Kessel mit einer in der Mitte eingehängten Kohlenanode vor, ebenso Grätzel⁷.

In neuerer Zeit ist man ernstlich daran gegangen, auch die Natriumdarstellung auf dem Wege der Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz in technisch brauchbarer Form auszubilden.

Versuche zur Natriumgewinnung aus Chloridschmelzen in technischem Maßstab hat zunächst H. Danneel⁸ bei der Lonza AG. Basel durchgeführt.

Der Ofen von Danneel (Abb. 43) war doppelwandig gemauert: innen aus feuerfesten Steinen, außen mit gewöhnlichen Ziegeln. Dazwischen wurde ein Schlitz *S* freigelassen, der nach dem Austrocknen der Mauer mit Kochsalz ausgefüllt wurde, welches etwa durchsickernde Schmelze aufnehmen sollte. Der Elektrolyt bestand aus einer Mischung von Natriumchlorid mit Natrium- oder Kaliumfluorid und enthielt etwa 72% Natriumchlorid, 10% Kaliumfluorid und 18% Natriumfluorid. Statt dessen können auch 62,5% Natriumchlorid, 25% Natriumfluorid und 12% Kaliumchlorid verwendet werden. Die Badtemperatur beträgt 610—650°.

Als Anode *A* diente ein Kohleblock, der aus einer größeren Anzahl Kohleplatten zusammengefügt war. Sie wurde beweglich von oben in eine Glocke *G* aus Schamotte eingeführt. Die Glocke ist mit einem Abzugsrohr für das anodisch entwickelte Chlor versehen.

Eine Besonderheit der Danneelschen Konstruktion ist der Trennungssteg *T*, der die Anode von der Kathode trennt und leicht ausgetauscht werden kann.

Er besteht aus einer in Beton eingebetteten Kühlschlange und über-

¹ Kügelgen, v., Seward u. Bidder: Amer. P. 868670.

² Amer. P. 841724.

³ Konsortium für Elektrochemische Industrie: DRP. 160540.

⁴ Stoerk: DRP. 68335; Br. P. 15649/22; Schwz. P. 8219.

⁵ Watt: Br. P. 13755/51.

⁶ Dickson: Br. P. 2266/62, prov.

⁷ Grätzel: DRP. 26962; Br. P. 551/84. — Fischer: Wagner-Fischer, Handbuch der chemischen Technologie. 1886.

⁸ Danneel: Z. Elektrochem. **30**, 145 (1924). — DRP. 268280; Br. P. 3575/13; Fr. P. 447224; Ö. P. 63847, 72009; Schwz. P. 63847.

zieht sich in der Schmelze mit einer schützenden Kruste erstarrten Kochsalzes.

Unmittelbar an den Trennungssteg anschließend ist die Kathode *K* angebracht, die innen einen sich nach oben verengenden Hohlraum hatte und an der oben ein Überlaufrohr für das sich ansammelnde Natrium angebracht ist. Schwierigkeiten bereitete die Auswahl eines geeigneten Kathodenmaterials.

Es erwies sich die Verwendung besten Gußstahles am vorteilhaftesten. Da die Natriumabscheidung natürlich nicht nur im Innern des Hohlkörpers, sondern auch an den äußeren Rändern stattfindet, muß die Verbindung der Kathode mit der Ofenwand besonders sorgfältig vorgenommen werden. Bei der Badtemperatur um 600° greift das Natrium die meisten Gefäßwänden stark an, dringt wegen seiner Leichtflüssigkeit in die feinsten Risse ein und zerstört so fast alle Materialien.

Hält man die Temperatur niedriger, so wird die Schmelze dickflüssig, und es wachsen Metallbrücken von der Kathode zur Anode, welche die Stromleitung übernehmen, wodurch sich die Schmelze weiter abkühlt und einfriert.

Die Badwände in der Umgebung der Kathode werden daher mit besonders sorgfältig hergestellten Schamotteplatten ausgekleidet.

Bei der Inbetriebsetzung des Ofens erfolgt das Einschmelzen des Elektrolyten mit Hilfe von Wechselstrom, der auch zum Aufschmelzen des Bades beim Auswechseln des Trennungssteges benutzt wird.

Während des Betriebes beim Nachfüllen von Salz ist zu beachten, daß die Schmelze innerhalb der Hohlkathode nicht zu hoch steigt, da sie sonst in das mit Petroleum gefüllte Natriumsammelgefäß überläuft und zu Bränden Anlaß geben kann. In der Hohlkathode soll immer eine Natriumschicht von 5 cm Höhe schwimmen.

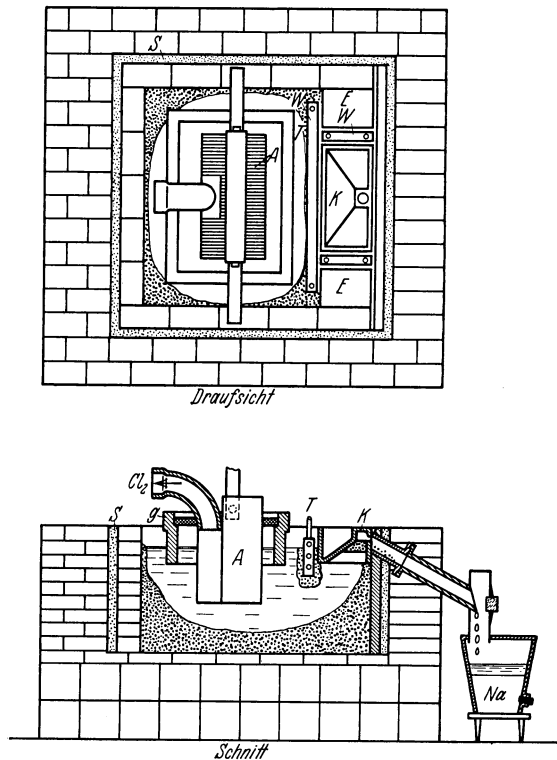


Abb. 43. Natriumchloridzelle von Dannel.

Der Ofen kann etwa ein halbes Jahr in Betrieb bleiben, ehe er gründlich erneuert werden muß.

Die Trennungsstege haben jedoch wesentlich kürzere Lebensdauer, sie müssen jeden Monat zweimal ausgewechselt werden, die Anode hält etwa zwei Monate.

Wenn der Trennungssteg nach einiger Zeit schadhft geworden ist, so können von der Kathode Natriumkügelchen zur Anode und an die Oberfläche gelangen, wo sie zu Natriumsuperoxyd verbrennen. Dieses

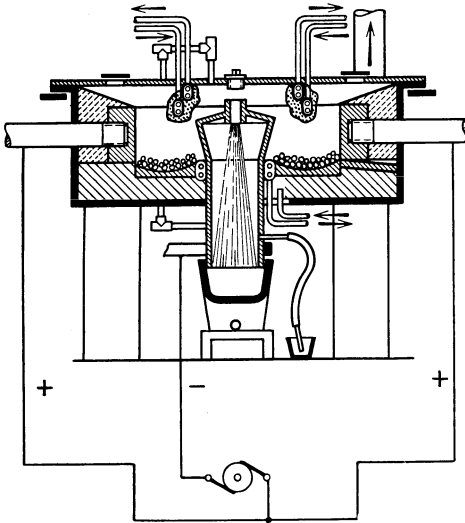


Abb. 44. Natriumchloridzelle nach K ü g e l g e n ,
Seward und Bidder.

geht in die Schmelze über und wird elektrolytisch zerlegt, wobei der anodisch entwickelte Sauerstoff die Kohlelektroden unter Kohlenoxydbildung angreift und verbraucht. Das Kohlenoxyd reagiert mit dem gleichzeitig entwickelten Chlor unter Bildung von Phosgen COCl_2 , welches wegen seiner Giftigkeit die Verwendung des Anodenchlors beeinträchtigt. Der Trennungssteg muß daher öfters erneuert werden. Dazu wird das Bad mit Wechselstrom vollständig aufgeschmolzen.

Zuerst wurde das Bad mit 1000 A belastet. Neuere Öfen wurden mit 3500 A bei einer Badspannung von 17—19 Volt

belastet. Von dieser Spannung werden etwa 3 Volt zur Zersetzung der Schmelze, 2—5 Volt zur Überwindung der Übergangswiderstände und der Rest zur Erhitzung des Bades verbraucht. Die Stromausbeute beträgt etwa 48%. Zur Erzeugung eines kg Natrium waren 24 kW/h notwendig. Obwohl eine solche Anlage in Genf versuchsweise einige Zeit in Betrieb war und eine größere Fabrik in Bozel vor dem Kriege mit 40 Zellen erbaut wurde, befriedigte das Verfahren nicht völlig. Bei Beginn des Weltkrieges wurde der Betrieb eingestellt.

In Amerika ist die Schmelzflußelektrolyse des Natriumchlorids betriebsmäßig zuerst von der Sodium Process Company nach dem Verfahren von F. v. K ü g e l g e n , G. O. Seward und F. v. Bidder bei der Virginia Laboratory Co.¹ durchgeführt worden.

Die Wand der Elektrolysezelle ist mit Kohleplatten ausgekleidet,

¹ K ü g e l g e n , F. v., G. O. Seward u. F. v. Bidder bei der Virginia Laboratory Co.: DRP. 247444 und 268727; Schwz. P. 69948; Ö. P. 66879; Br. P. 29418/13. — Siehe auch Br. P. 11175/10; Ö. P. 56173; Schwz. P. 53108; Fr. P. 426749; Amer. P. 1043154, 1092178.

die mit dem positiven Pol verbunden eine polygon- oder ringförmige Anode bilden, während die zentral von unten bis fast zur Oberfläche der Schmelze aufragende Kathode hohl ausgebildet ist und eine Öffnung am Scheitel zur Abführung des Metalles dient (Abb. 44). Der obere Teil des Kathodenraumes wird von einem Kührling eingeschlossen, der sich mit einer Salzkruste umgibt. Eine weitere Ausbildung dieser Vorrichtung besteht darin¹ daß über die bis fast an die Oberfläche des Bades reichende Kathode eine Haube mit Randkühlung gestülpt wird.

Mit dauerndem Erfolg wurde die Zerlegung von Kochsalz zwecks Natriumerzeugung erstmals von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Ciba)² betriebsmäßig durchgeführt, und zwar zunächst in einer nur unwesentlich veränderten Castnerschen Zelle, wie sie zur Ätznatronelektrolyse verwendet wird (S. 164).

Nach den Patenten dieser Gesellschaft (Erfinder Scheib und Steinbruch) trennt man die zum Auffangen der Produkte der Elektrolyse bestimmten Räume durch vertikale Scheidewände, die nur im Hauptstromfeld als für die Stromlinien durchlässige Diaphragmen ausgebildet sind; oder die Scheidewände sind schräg ansteigend, um das von der in diesem Falle unter der Kathode liegenden Anode entwickelte Chlorgas nach außen abzuführen.

Obwohl anfänglich Schwierigkeiten auftraten, gelang es, das Verfahren wirtschaftlich zu gestalten und es wird auch heute noch benutzt.

Die Zellen von etwa 1 m Außenmaß haben rechteckige, neuerdings auch ovale Form und sind mit feuerfestem Material ausgekleidet.

Die Kathode besteht aus Eisen und ist wie bei der Kastnerzelle von einem Drahtnetzdiaphragma umgeben. Die Anoden bestehen aus Graphit. Feuerfeste und chlorbeständige Scheidewände im oberen Teil der Zelle, sowie Quarzrohr dient zur Ableitung des Anodenchlors.

Die Elektrolyse wird ohne Außenheizung in einer NaCl-Schmelze mit Fluoridzusätzen bei einer Temperatur von etwa 620° durchgeführt. Um ein Einfrieren zu vermeiden, muß die Stromdichte hoch gehalten werden.

Das Natrium wird in Sammelhauben aufgefangen, welche mit der Kathode elektrisch verbunden sind.

Die durchschnittliche Badspannung beträgt bei 1800 A 9,5—10 Volt, die durchschnittliche Stromausbeute etwa 75%, auf umgeschmolzenes Metall gerechnet etwa 72%. Der Energieaufwand pro kg Metall bewegt sich zwischen 14 und 16 kW/h. Er ist also wenig von demjenigen verschieden, mit welchem man bei der Ätznatronelektrolyse zu rechnen hat. Das Verfahren ist im übrigen jedoch wirtschaftlicher. Wichtig ist die Fernhaltung von Wasser und die richtige Zusammensetzung des Elektrolyten, die konstant erhalten werden muß, um die Durchführung der Elektrolyse bei etwa 620° zu ermöglichen.

Ein Wassergehalt führt zu störenden Nebenreaktionen, durch welche CO, COCl₂ ferner SiCl₄ SiF₄ gebildet werden.

¹ Amer. Pat. 1007897.

² Gesellschaft für chemische Industrie in Basel: DRP. 236804; Amer. P. 1012470; Br. P. 18300/10, 17047/11; Fr. P. 417246; Ö. P. 57917; Schwz. P. 52899, 52900.

Die Anlage umfaßte bis vor kurzem 24 Zellen, deren Zahl gegenwärtig auf 50 erhöht wird, jede Zelle wird mit 6000 A belastet: die Jahresproduktion wird dann auf 1200 t Natrium erreichen.

In ein neues Stadium ist die Natriumdarstellung aus Kochsalz durch die Konstruktion von Downs bei der Roessler und Hasslacher Chemical Company in Niagara Falls¹ getreten. Diese Zelle stellt ebenfalls eine weitere Ausbildung des Castnerschen Bades dar (Abb. 45).

Der aus starkem Eisenblech bestehende Kessel *C* ist mit feuerfesten Steinen *S* ausgemauert. Die Stromzuführung zur Anode, die aus einem zylindrischen Kohleblock besteht, geht durch den Boden der Zelle. Die Kathode *K* ist aus Eisen oder Kupfer und umgibt die Anode *A* ringförmig. Die Stromzuführungen sind außengekühlt, so daß deren Abdichtung durch erstarrte Schmelze erfolgt.

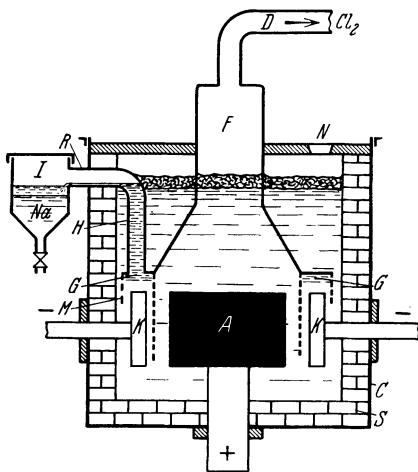


Abb. 45. Downs-Zelle zur Natriumchloridelektrolyse.

Oberhalb der Anode befindet sich eine Glocke *F* mit Abzugsrohr *D* für das Chlor, das anodisch entwickelt wird. Diese Glocke setzt sich nach unten in Form eines Drahtnetzes fort, das als Diaphragma den Anoden vom Kathodenraum trennt. An der Stelle, an welcher an der Glocke das ringförmige Drahtnetz angebracht ist, ist auch ein ringförmiger Sammelraum *G* über der Kathode *K* vorgesehen, in welchem sich das geschmolzene Natrium sammelt und durch das Steigrohr *H* in den Sammelbehälter *I* gelangt. Auch die Außenwand des ringförmigen Sammelraumes setzt sich nach unten in Form eines elektrisch isolierten Drahtnetzes *M* fort, so daß die von der Kathode aufsteigenden Natriumtropfen in den Sammelraum geleitet werden und auch nicht an die Außenwand gelangen können.

Als Elektrolyt dient eine Mischung von Kochsalz und Chlorkalzium. Allerdings bildet Natrium bei der Einwirkung auf ein geschmolzenes Gemisch von Chlornatrium und Chlorkalzium durch Fällung eine gesättigte Legierung, die etwas weniger als 1% Kalzium enthält. Danach müßte bei der Elektrolyse eines Gemisches von Chlornatrium und Chlorkalzium ein Natriummetall mit etwa $\frac{3}{4}$ % Kalzium entstehen. Praktisch fällt aber das gelöste Kalzium beim Abkühlen bis auf sehr kleine Reste aus und es bleiben im Natrium nur wenige Hundertstel Prozent zurück. Dieses Metall ist bisher für alle technischen Zwecke

¹ Roessler u. Hasslacher Chemical Company in Niagara Falls: Amer. Pat. 1501756 (1924); Can. P. 275511 (1927); Schwz. P. 111355. Engl. P. 238 956 (1924).

werwendbar gewesen und unterscheidet sich vom Casternatrium höchstens mechanisch durch eine etwas größere Härte. Nach Maßgabe des Verbrauchs an Kochsalz durch die Elektrolyse wird neues Salz durch die Öffnung *N* zugegeben, das beim Einschmelzen im oberen Teil des Ofens zunächst vollkommen entwässert wird, so daß die Elektrolyse bei diesem Verfahren außerordentlich ruhig verläuft.

Dieses Verfahren wird in Amerika in großem Maßstab ausgeübt. Auch in Deutschland ist es von der Deutschen Gold- und Silberscheidanstalt in Knappsack bei Köln übernommen worden, wo sich eine größere Anlage in Betrieb befindet¹.

Nach einem weiteren Patent² derselben Gesellschaft sollen die dem Angriffe unterliegenden Teile aus Zirkonmasse (wesentlich Zirkonoxyd) bestehen, die dem Chlor und Alkali widersteht und auch den thermischen, chemischen und mechanischen Anforderungen entspricht. Der Energieverbrauch der Downszelle ist je kg Natrium 14—15 kW/h also ungefähr gleichgroß wie bei der Ätznatronelektrolyse. Der Vorteil des Verfahrens liegt aber in dem billigeren Rohprodukt, der größeren Haltbarkeit der Apparatur, dem ruhigen und sicheren Betrieb ohne Belästigung der Arbeiter durch Ätznatroneteilchen, ferner in der Möglichkeit größere Einheiten zu bauen und das Anodenchlor zu verwerten.

Das rohe Natrium wird in Eisenformen gegossen, vom Ätznatron befreit unter Paraffinöl umgeschmolzen, gereinigt und in eisernen Formen erstarren gelassen. Die so gewonnenen Barren werden in Blechbüchsen dicht verpackt, diese sogleich luftdicht verlötet und sind so für den Versand fertig.

Abscheidung von Natriumlegierungen.

Es wurde auch versucht, das Natrium an einer geschmolzenen Schwermetallkathode abzuscheiden und so eine Natriumlegierung, etwa Bleinatrium, zu gewinnen.

Auch die Gewinnung von reinem Natrium aus diesen Legierungen schien aussichtsreich, und es wurden in dieser Richtung zahlreiche Versuche gemacht. Dabei kommen sogenannte Doppelzellen, wie sie mit Erfolg auch bei der Magnesium- und Aluminiumerzeugung verwendet werden, zur Anwendung. Im Prinzip bestehen diese Einrichtungen darin, das Natrium aus einem billigen Elektrolyten an einer Metallkathode, welche die Natriumabscheidung depolarisiert, d. h. erleichtert, als Legierung abgeschieden und diese Legierung in einer anschließenden „Sekundärzelle“ anodisch zerlegt wird, indem das Natrium in Lösung geht, während das Blei zurückbleibt. An der Kathode wird in der Sekundärzelle reines Natrium abgeschieden.

Insbesondere E. A. Ashcroft³ beschäftigte sich eingehend mit der Lösung dieser Aufgabe. Ursprünglich wollte Ashcroft reines Natrium in der Sekundärzelle herstellen. Hierzu sollte in der Primärzelle ein

¹ Br. P. 1933/13; Schwz. P. 65581; Fr. P. 458731.

² DRP. 291240.

³ Ashcroft, E. A.: DRP. 158574; Amer. P. 801199; Br. P. 12377/03; Ö. P. 19465; Fr. P. 335829; Schwz. P. 30081. — Trans. Amer. Electr. Soc. 9, 123 (1906.)

Salzgemisch mit vorwiegend Kochsalz und etwas Fluornatrium verwendet werden. Blei dient als Kathode und eine Kohle als Anode. In der Sekundärzelle dient Ätznatron als Elektrolyt, die in der Primärzelle erhaltene Bleilegierung als Anode und Nickel als Kathode (Abb. 46).

Wegen der vielfachen Schwierigkeiten im Betrieb verzichtete Ashcroft¹ schließlich, metallisches Natrium in der Sekundärzelle herzustellen und begnügte sich damit, durch Zerlegung der Bleinatriumlegierung wertvolle Natriumverbindungen zu gewinnen. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Legierung entsteht z. B. Natriumamid, welches durch Wasserdampf in Ammoniak und Natriumhydroxyd zerlegt wird. Das Ammoniak wird wieder in den Betrieb zurückgeführt.

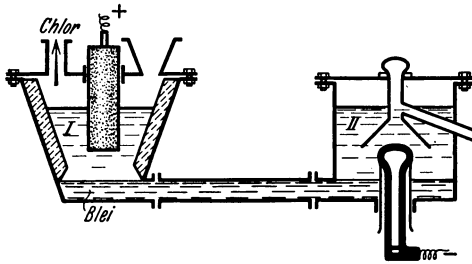


Abb. 46. Doppelzelle zur Natriumgewinnung von Ashcroft.

Zur direkten Gewinnung von Natriumcyanid ließ Ashcroft² das Natriumamid auf erhitzte Kohle einwirken; bei noch höherer Temperatur (800°) entsteht Natriumcyanid.

Ähnlich sind die Anordnungen von Acker³, die ebenfalls größtenteils für die direkte Gewinnung von Alkaliverbindungen, wie Natriumhydroxyd und Natriumcyanid, bestimmt sind und nur für die Zirkulation des Zwischenmetalles konstruktive Besonderheiten enthalten.

Als Elektrolyt in der Sekundärzelle wird Zyanatrium empfohlen⁴. Vor allem gewinnt Acker⁵ aus der Bleinatriumlegierung durch Einblasen von Wasserdampf hochkonzentrierte Natronlauge.

Später ging Acker⁶ dazu über, in der Sekundärzelle, in der sich geschmolzenes Natriumcyanid oder Zyanamid befindet, direkt in Natriumcyanid überzuführen. Während des Stromdurchganges, durch den Natrium aus der Legierung anodisch herausgelöst wird, wird durch Einleiten von Ammoniak und Zufügen von Kohle oder auch stickstoffhaltiger organischer Stoffe, wie Methylamin, das Natrium in Zyanid übergeführt.

Nach weiteren Patenten⁷ kann als Elektrolyt in der Primärzelle auch Nitrat, Sulfid, Sulfat, Hyposulfid oder auch Amid⁸ verwendet werden. Die Bewegung der Zwischenelektrode aus Blei geschieht elektromagnetisch, die Heizung wird durch den Strom bewirkt. Der Unterschied im Stromverbrauch in den beiden Zellen kann durch Nebenschlüsse ausgeglichen werden. Es empfiehlt sich⁹ eine niedrige Temperatur und kleine Kathodenfläche in der Sekundärzelle anzuwenden, um Verlust an Natrium durch Oxydation zu vermeiden. Die Sekundärkathode

¹ Ashcroft: DRP. 268826.

² Ashcroft: DRP. 256563.

³ Acker: DRP. 110548 und 119361; Amer. P. 623691, 649565, 674691, 687709, 914100 und 1019002.

⁴ Amer. P. 1116865 und 1142220.

⁵ Acker: Trans. Amer. Electr. Soc. 1, 65 (1901).

⁶ Acker: Amer. P. 1142220; DRP. 283765.

⁷ Br. P. 7056/04.

⁸ Br. P. 5013/10.

⁹ Br. P. 5648/05.

kann auch kugelig ausgebildet¹ unter einem isolierten Sammeltrichter angeordnet und der Behälter luftdicht abgeschlossen werden.

Als Primärelektrolyt kann auch eine äquimolekulare Mischung von Natrium- und Kaliumchlorid², die bei 670° schmilzt, benutzt werden, wobei allerdings eine Kalium-Natriumlegierung entsteht. In Berührung mit der Schmelze setzt sich das Kalium jedoch zu Natrium um: $K + NaCl = Na + KCl$, so daß in der Sekundärzelle ein Natrium mit weniger als 1% K entsteht.

Die Stromdichte an der Sekundäranode soll 1 A/150 mm² und an der Kathode 1 A/10 mm² betragen. Bei einem Abstand von 10—15 mm zwischen Kathode und Anode sollen 2500 A mit 1,5—2 Volt durch die Zelle gehen. Weiterhin wurden mehrfach Vorrichtungen zum Wegschaffen des Metalles und Bewegung des Elektrolyten angegeben³.

Außerdem finden sich noch zahlreiche meist ältere Angaben über die Abscheidung von Natrium an Schwermetallkathoden, und zwar vorwiegend an Blei⁴.

Eine Legierung von Natrium und Kalium entsteht nach B. Neumann und E. Bergve⁵, wenn man eine Mischung von geschmolzenem Ätznatron und Ätzkali oder die Karbonate des Natriums und Kaliums als Elektrolyt verwendet.

Eigenschaften und Verwendung.

Das Natrium (Atomgewicht 22,997, Dichte 0,97) ist ein außerordentlich leicht oxydierbares weiches Metall, das Wasser lebhaft zersetzt. Zum Schutz vor Feuchtigkeit und Sauerstoff muß es unter Petroleum aufbewahrt werden.

Das Normalpotential ist dementsprechend negativ. Wegen der Schwierigkeit der direkten Messung wurde es so, wie dies gelegentlich der Erwähnung des Lithiumpotentials besprochen wurde, indirekt bestimmt.

G. N. Lewis und C. A. Kraus⁶ fanden für die Kette

Na / NaJ in Äthylamin / Na-Amalgam bei 25° — 0,8456 Volt,
0,206 %

¹ Br. P. 26813/05.

² Br. P. 1001/12.

³ DRP. 169293; Amer. P. 788506; Fr. P. 336501. — Weitere Ausbildungen des Verfahrens in der Sekundärzelle finden sich im DRP. 274304 und 320004; Br. P. 1003/12, 1005/12, 25144/13 und 10980/14; Amer. P. 1106436, 1159154, 1160911, 1161585, 1163498; Fr. P. 457817. — Ferner Carrier: Met. Chem. Eng. 1910, 256. — Z. Elektrochem. 1904, 568; 1907, 623; 1910, 738. — Amer. P. 788506, 830051, 859431, 895159, 910498.

⁴ Napier: Br. P. 10362/44, 684/45. — Rogers: J. Franklin Inst. 128, 486 (1889). — Vautin: Br. P. 20404/93; Amer. P. 531235; Br. P. 13568/93; Amer. P. 541465; Br. P. 9878/94, 10197/94; DRP. 81710. — Lyte: Amer. P. 510276; Br. P. 7594/93. — Borchers: Br. P. 21822/94; Amer. P. 544153; Br. P. 5381/94. — Walter: Z. Elektrochem. 3, 385 (1897). — Raschen und The United Alkali Co.: Br. P. 13662/01; 2152/04. — Blackmore (DRP. 183293; Br. P. 10794/04; Amer. P. 759779 und 809085 und 809088) verarbeitet die Natriumlegierung (S. 221) sofort weiter auf Ätznatron; Grätzel (S. 214). — Cowper-Coles: Br. P. 3982—07. — Nitrogen Co.: DRP. 283765; Br. P. 20386/10; Fr. P. 420744; Ö. P. 59581; Schwz. P. 57581. — Fiévet: Fr. P. 408893. — Orlandi: Fr. P. 561110. — McNitt: Amer. P. 1027495. — Blackmore u. Byrnes: DRP. 183293; Amer. P. 759779 und 809085. — Siehe auch Höpfner: DRP. 30414. — Richardson u. Grey: Br. P. 4417/8, 84.

⁵ Neumann, B., u. E. Bergve: Z. Elektrochem. 20, 271 (1914).

⁶ Lewis, G. N., u. C. A. Krause: J. amer. chem. Soc. 32, 1459 (1910).

für die Kette

Na $\frac{\text{Amalgam}}{0,206\%} / \frac{\text{NaOH}}{0,2_n} / \frac{\text{NaCl}}{0,2_n} / \frac{\text{HCl}}{0,2_n} / \frac{\text{KCl}}{1,0_n} / \frac{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}{\text{fest}} / \text{Hg}$. . bei 25° — 2,1749 Volt,
das ergibt zusammen — 3,0209 Volt

oder auf ϵ_{λ_0} umgerechnet — 2,74 Volt.

Damit in Übereinstimmung berechneten aus thermischen Daten das theoretische Natriumpotential Abegg-Auerbach¹ zu 2,77 Volt und P. Drossbach² zu — 2,72 Volt.

Das Natrium wird meist nicht im metallischen Zustande verwendet, sondern dient hauptsächlich zur Darstellung von Natriumsuperoxyd und von Zyannatrium, für welche beide Zwecke etwa 40% der Weltproduktion verbraucht werden. Etwa 25% der Weltproduktion wird für Reduktionszwecke in der organisch-chemischen Industrie verwendet.

Zum Zwecke der Herstellung von künstlichem Indigo wird auch Natriumamid durch Überleiten von Ammoniak über metallisches Natrium in der Hitze hergestellt. Auch zum Trocknen von Benzol und Transformatorenöl wird es benutzt.

In neuerer Zeit wird Natrium für Legierungszwecke in Anwendung gebracht. Eine solche Legierung mit 2—3% Natrium mit Blei ist härter als Blei und wird als Lagermetall benutzt.

Nach Patenten von Haneman und Stockmeyer³ können Blei-natriumlegierungen mit weniger als 1% Magnesium, 0,5% Kupfer und mit Kadmiumzusatz zur Verminderung der Sprödigkeit, zur Herstellung von säurebeständigen Gegenständen verwendet werden. Auch als Bestandteil des Silumins (S. 278) wird Natrium in kleinen Mengen verwendet.

Das Natrium hat eine überaus hohe elektrische Leitfähigkeit, sie ist mehr als dreimal so hoch als die des Kupfers, wenn man sie auf das Gewicht bezieht. Man hat daher versucht, Natriummetall in verschlossenen Eisen- und Stahlhülsen für Leitungszwecke in Anwendung zu bringen.

Damit dürfte der Kreis der gegenwärtigen Anwendungen des Natriums erschöpft sein. Die Hauptanwendung ist jedenfalls die Herstellung der genannten Natriumverbindungen.

Wirtschaftliches.

Die Weltproduktion an Natriummetall betrug unmittelbar vor dem Kriege 4000 t, wovon 70% in Europa und 30% in Amerika hergestellt wurden. Hess⁴ gibt für 1927 die Weltproduktion zu 25 000 t an, wovon etwa 2000 t auf Deutschland entfallen.

Da das Natrium in weitaus größter Menge zu Verbindungen verarbeitet und nur in beschränkten Mengen, worüber nähere Angaben

¹ Abegg-Auerbach: Handbuch der anorganischen Chemie. Leipzig: Hirzel 1908.

² Drossbach, P.: Z. Elektrochem. **35**, 95 (1929); siehe auch **34**, 205 (1928).

³ Haneman u. Stockmeyer: DRP. 301721, 304405; 306892 und 309758, 352471.

⁴ Hess: Chem. Ind. **52**, 2 (1929).

nicht vorliegen, als solches verwendet wird, so ist eine einigermaßen genaue Erzeugungszahl nicht festzustellen.

Die wichtigsten europäischen Fabriken sind folgende: Frankreich: Société d'électrochimie (Hulin). Usines de Rioupéroux (Becker). Deutschland: Elektrochemische Fabrik Natrium Badisch-Rheinfelden (Castnerzelle), Chemische Fabrik Griesheim-Elektron bzw. Elektrochemische Werke Bitterfeld (Verf. Suter und Rathenau). I. G. Farbenindustrie Gersthofen a. Lech. Deutsche Gold- und Silberscheidungsanstalt Rheinfelden, Knappsack bei Köln (Downszelle). Tschechoslowakei: Verein für chemische und metallurgische Produktion Aussig. England: Castner-Kellner Co. Werke Newcastle on Tyne, United Alkali Comp. Liverpool. Schweiz: Lonza, Kanton Wallis, Gesellschaft für Chemische Industrie Basel (Ciba) in Monthey. Norwegen: Natriumfabrik Vadheim. USA: Virginia Electrolytic Co., Niagara Electrochemical Co., Roessler & Hasslacher, Chemical Co. (Downszelle).

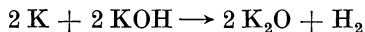
Der Natriumpreis betrug vor dem Kriege ungefähr 1,7 M, heute 1 M je kg.

Kalium.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Die für die elektrolytische Fällung des Natriums aus geschmolzenen Salzen dienenden Methoden können auch zur Abscheidung des Kaliums dienen. Es sind jedoch einige besondere Vorsichtsmaßregeln notwendig, bedingt durch die viel stärkere Oxydierbarkeit des Kaliums, die es schon beim Aufsteigen an die Oberfläche der Schmelze an der Luft zur Entzündung kommen läßt und durch seine leichtere Verteilbarkeit und Löslichkeit in der Schmelze. Davy¹ hat Kalium zuerst durch Elektrolyse von geschmolzenen Ätzkali gewonnen. E. Linnemann² konnte durch Zerlegung von Kaliumzyanid ebenfalls Kalium herstellen. Auch Matthiessen³ erhielt es durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von 2 Molekülen Kaliumchlorid mit 1 Molekül Kalziumchlorid, wobei aber die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig ließen.

Wie R. Lorenz und Clarke⁴ zeigten, liegt die Ursache dafür einerseits in der Bildung von Metallnebeln (Pyrosole), andererseits darin, daß bei höherer Temperatur das abgeschiedene Kalium in zunehmendem Maße mit der Schmelze nach der Gleichung



reagiert⁵. Man muß deshalb bei der Abscheidung des Kaliums aus geschmolzenem Kaliumhydroxyd bei möglichst niedergehaltener Temperatur arbeiten und das Metall unter einer Glocke etwa aus Magnesium auffangen.

¹ Davy: Phil. Trans. 1, (1808).

² Linnemann, E.: J. prakt. Chem. 73, 415 (1848).

³ Matthiessen: Liebigs Ann. 93, 277 (1855).

⁴ Lorenz, R., u. Clarke: Z. Elektrochem. 9, 269 (1903). — Siehe auch Lorenz, R., u. W. Eitel: Pyrosole. Leipzig 1926.

⁵ Blanc, Le u. Bergmann: Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4728 (1909).

Mit der näheren Untersuchung der Abscheidungsbedingungen beschäftigt sich Le Blanc und Brode, B. Neumann und E. Bergve und L. Wöhler¹, letzterer auch mit der Abscheidung aus Kaliumamid.

In der folgenden Tabelle sind die von den Genannten ermittelten Zersetzungsspannungen von Kaliumsalzen wiedergegeben.

Salz	Zersetzungsspannung Volt	Temp. °	Autor
KOH geschm.	2,1	—	Le Blanc und Brode 1903
KOH geschm.	2,4	335	Neumann und Bergve 1915
	2,15	390	
KCl geschm.	1,8	530	
KCl geschm.	2,8	810	
KNH ₂ geschm. ...	0,87	340	L. Wöhler 1918

Ganz neuerdings ist es gelungen², aus einem Gemisch von Kaliumhalogeniden mit sauerstoffhaltigen Salzen des Kaliums reines Kalium durch Schmelzelektrolyse zu gewinnen. Dabei spielt das Halogenid lediglich die Rolle des Lösungsmittels, zersetzt werden nur die Sauerstoffsalze des Kaliums. An der Anode entweicht O₂ das bei Verwendung von Kohleanoden unter CO-Bildung depolarisiert wird.

In technischem Maßstabe wird Kalium bis heute nicht hergestellt, obwohl dies ohne weiteres möglich wäre.

Das Potential des Kaliums bestimmten G. N. Lewis und F. G. Keyes³, ähnlich wie S. 179 ausgeführt zu $\epsilon_{h_0} = 2,95$ Volt, aus thermischen Daten berechnete P. Drossbach⁴ den Wert von $\epsilon_{h_0} = -2,97$ Volt.

Rubidium und Zäsium.

Für die elektrolytische Abscheidung der am stärksten elektronegativen selteneren Alkalimetalle Rubidium und Zäsium gilt dasselbe wie für Kalium.

Das Rubidium und Zäsium haben R. Bunsen und Kirchhoff⁵ durch Elektrolyse von geschmolzenem Rubidiumchlorid bzw. Zäsiumchlorid dargestellt.

Ebenso erhielten sie die Amalgame der beiden Metalle durch Elektrolyse der wässrigen Lösungen der beiden Salze mittels Quecksilberkathode.

Rubidium kann nach G. v. Hevesy⁶ auch durch Elektrolyse von geschmolzenem Rubidiumhydroxyd gewonnen werden. Die außerordentlich starke Neigung des Metalles, sich mit dem anodisch abgeschiedenen Sauerstoff zu vereinigen, wurde durch Verwendung zweier Diaphragmen verhindert. Als Kathode diente ein Eisendraht, der von einem umgestülpten, durchbohrten Magnesittiegel umgeben war. Die Anode (ebenfalls Eisen) war von einem offenen eisernen Zylindermantel umgeben, der die möglichst rasche Entfernung des entwickelten Sauerstoffes bewirken sollte. In den ersten Minuten der Elektrolyse entwickelte sich Wasserstoff, der durch die Öffnung des Magnesittiegels entweichen konnte. Nach kurzer Stromdauer konnte diese Öffnung durch Magnesitpulver verschlossen werden.

¹ Blanc, Le u. Brode: Z. Elektrochem. **8**, 939 (1902); **9**, 230 (1903). — Neumann, B., u. E. Bergve: Z. Elektrochem. **21**, 159 (1915). — Wöhler, L.: Z. Elektrochem. **24**, 261 (1918).

² Thilenius, R.: Z. Elektrochem. **37**, 740 (1931).

³ Lewis, G. N., u. F. G. Keyes: J. amer. chem. Soc. **34**, 119 (1912).

⁴ Drossbach, P.: Z. Elektrochem. **35**, 95 (1929); siehe auch **34**, 205 (1928).

⁵ Bunsen, R., u. Kirchhoff: Poggendorfs Annalen **113**, 342 (1861); **119**, 1 (1863). — Liebigs Ann. **122**, 347 (1862); **125**, 367 (1863).

⁶ Hevesy, G. v.: Z. anorg. u. allg. Chem. **67**, 242 (1910).

Wurde nachher die erkaltete Schmelze an der Luft zerschlagen, so entzündete sich das ausgeschiedene Rubidium sofort von selbst; wurde sie dagegen unter einer stark gekühlten Pyridinlösung zerschlagen, so konnte das Metall rein erhalten werden. Die Stromausbeute betrug nur etwa 30%, da das Rubidiumhydroxyd in anscheinend noch stärkerem Maße als Kaliumhydroxyd die Fähigkeit der Sauerstofflösung und -Übertragung besitzt, die dem Ätznatron in viel geringerem Maße zukommt.

Das Zäsium kann nach Setterberg¹ elektrolytisch aus dem geschmolzenen Zyanid, dem etwas Baryumzyanid zugesetzt wird, gewonnen werden.

Die Potentiale der beiden Metalle liegen für Rubidium nach G. N. Lewis und W. L. Argo² bei $\epsilon_{h0} = -2,97$ Volt, für Zäsium nach B. Neumann und H. Richter³ bei $\epsilon_h = -2,91$ Volt; doch scheint letzterer Wert zu niedrig zu sein.

Erdalkalimetalle.

Auch die Erdalkalimetalle lassen sich im allgemeinen nicht aus wässrigen Lösungen elektrolytisch gewinnen. Die einzige Ausnahme bildet das Magnesium, welches sich aus ganz konzentrierten wässrigen Lösungen von Magnesiumchlorid bei höheren Stromdichten doch abscheiden läßt.

Bei den Erdalkalimetallen ergeben sich aber auch bei der Abscheidung aus nichtwässrigen Lösungen Schwierigkeiten, die vor allem auf die Bildung von schlechtleitenden Überzügen aus Reaktionsprodukten der abgeschiedenen Metalle mit dem Lösungsmittel zurückzuführen sind.

Zur praktischen Darstellung der Erdalkalimetalle kommt also wie bei den Alkalimetallen nur die Elektrolyse schmelzflüssiger Elektrolyte in Betracht.

Eine ganz besondere Schwierigkeit liegt oft darin, bei der Elektrolyse das entsprechende Metall in einer brauchbaren Form zu erhalten. Die Metalle scheiden sich leicht in Flittern ab, die infolge von Oxydhäuten nicht zusammenschmelzen.

Da man wegen der verhältnismäßig schweren Schmelzbarkeit der Erdalkalisalze gern die leichter schmelzenden Gemische mit den Alkalichloriden verwendet, ist es notwendig, die Bedingungen der Elektrolyse so zu regeln, daß eine Mitabscheidung des Alkalimetalles vermieden wird.

Diese Bedingungen wären aus dem Verlaufe der Stromdichtepotentialkurven abzuleiten. Diese sind jedoch nicht genau bekannt, man weiß aber, daß sie bei der Elektrolyse geschmolzener Erdalkalisalze eine wesentlich andere Reihenfolge aufweisen, als nach den Gleichgewichtspotentialen der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle zu erwarten wäre, wie sich aus den Versuchen zur Abscheidung dieser Metalle aus ihren Salzgemischen ergeben hat.

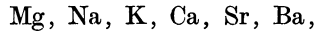
So wird z. B. der Hauptsache nach bei nicht zu hohen Stromdichten aus Magnesiumchlorid- und Alkalichloridschmelzen Magnesium, aus Alkalichloriden, wenn sie mit Kalzium-, Strontium- oder Baryumchlorid den Elektrolyten bilden, das Alkalimetall abgeschieden.

¹ Setterberg: Ann. Chim. **211**, 100 (1882).

² Lewis, G. N., u. W. L. Argo: J. amer. chem. Soc. **37**, 1983 (1915).

³ Neumann, B., u. H. Richter: Z. Elektrochem. **31**, 287 (1925).

Hieraus ergibt sich bei Ordnung nach steigender Schwierigkeit ihrer Abscheidung die folgende Spannungsreihe der genannten Metalle:



wobei Lithium wahrscheinlich zwischen Magnesium und Natrium einzu-reihen sein würde. Die Differenz zwischen den Abscheidungsspannungen, welche für die Abscheidung der einzelnen Metalle nötig ist, ist nicht genau ermittelt, doch ist sie so groß, daß aus Schmelzen der Zusammen-setzung 1 KCl 1 MgCl₂ reines Magnesium bzw. aus Schmelzen der Zu-sammensetzung 1 CaCl₂ 2 NaCl, 1 CaCl₂ 1 KCl das Alkalimetall erhalten wird, das nur Spuren von Kalzium enthält. Natürlich wird mit steigen-der Stromdichte und sinkendem Gehalt der Schmelze an dem leichter zersetzlichen Salz die Möglichkeit der gleichzeitigen Abscheidung beider Metalle in Form einer Legierung (siehe S. 76) immer größer.

Durch Änderung der Versuchsbedingungen läßt sich wie im einzelnen gezeigt werden soll, die oben angegebene Reihenfolge der Abscheidbar-keit abändern.

Beryllium.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Versuche von Nielson und Patterson¹, das Beryllium aus kon-zentrierten Lösungen seiner Salze abzuscheiden, fielen negativ aus, auch mit einer Quecksilberkathode bildet sich kein Amalgam.

Aus Lösungen von Berylliumbromid in Pyridin gelingt nach R. Müller und Pretz² die Ausfällung des Metalles ebenfalls nicht.

Nur aus Lösungen von Berylliumsalzen in flüssigem Ammoniak kann es abgeschieden werden³.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Beryllium aus Salzschnmelzen muß man wegen der äußerst geringen Leitfähigkeit der reinen ge-schmolzenen Berylliumsalze Doppelsalze mit Alkalimetallen oder andere Gemische verwenden.

R. Grätzel v. Grätz⁴ schlug als Elektrolyt eine Mischung von Berylliumoxyd mit Chlorkalzium und Kalziumoxyd vor, wobei die unlöslichen Oxyde durch Umrühren in der Schmelze suspendiert erhalten werden. Das Kalziumoxyd sollte dazu dienen, das anodisch frei werdende Chlor zu binden. Kathode und Anode waren Kohleelektroden, das Bad wurde von außen beheizt.

L. Liebmann⁵ elektrolysierte Berylliumminerale in geschmolzenen Fluorverbindungen, z. B. in Kalziumfluorid, Anode und Kathode be-standen aus Kohle, unter Umständen auch aus Eisen oder Kupfer. Eine

¹ Nielsen u. Patterson: Ber. 11, 381 (1878).

² Müller, R., u. Pretz: Mh. Chem. 44, 219 (1923). — Siehe auch Keyes, D. B., S. Swann jr.: Metal Ind. London 37, 35, 40 (1930).

³ Broughall, L. St. C.: E. P. 320818 (1929). — Booth, H. S., u. G. G. Torrey: Amer. J. chem Soc. 52, 2581 (1930). — Booth, H. S., u. Merlub-Sobel: Ind. Chem. 8, 1 (1930).

⁴ Grätz, R. Grätzel, v.: DRP. 58600 (1890).

⁵ Liebmann, L.: DRP. 101326; Br. P. 3497/98.

Mischung von Berylliumchlorid und Alkali- oder Erdalkalichloriden (ausgenommen Kalzium und Magnesiumchlorid) benutzte W. Borchers¹.

Da das wasserhältige Berylliumchlorid beim Erhitzen hydrolytisch zerfällt, wurde zur Herstellung einer wasserfreien Schmelze ähnlich wie beim Lithium (S. 157) das Salz mit Salmiak eingedampft und geschmolzen. Die Elektrolyse erfolgte in einem schmiedeeisernen Tiegel, der als Kathode diente, mit einer Kohleanode. Die Badspannung betrug 5 Volt bei einer Stromdichte von 10 A/cm². Das Metall scheidet sich an den Tiegelwänden ab. Die Erhitzung der Schmelze erfolgte von außen etwa durch Gasheizung. Während der Elektrolyse soll der Schmelzpunkt des Berylliums (S. 187) möglichst nicht überschritten werden. Ähnlich ist auch das von den Kemet Laboratories Co.² angegebene Verfahren.

Nach einer Veröffentlichung von H. N. Warren³, gelingt die Abscheidung von Beryllium auch aus geschmolzenem Berylliumbromid. Da nach P. Lebeau⁴ reines Berylliumbromid den Strom nicht leitet, hat Warren jedenfalls unreines Salz verwendet.

P. Lebeau⁵ empfiehlt als Elektrolyten das Doppelsalz Natriumberylliumfluorid $2\text{NaF} \cdot \text{BeF}_2$ (Schmelzpunkt 350°) oder das bei Rotglut schmelzende Salz $\text{NaF} \cdot \text{BeF}_2$.

Diese Salze schmelzen leicht zu einer gutleitenden Flüssigkeit, und man kann ohne die Leitfähigkeit merklich zu beeinträchtigen noch mehr Berylliumsalz zugeben. Das Salzgemisch wird durch Außenheizung in einem Nickeltiegel eingeschmolzen, der gleichzeitig als Kathode dient, als Anode wird ein Graphitstab in die Schmelze gesenkt. Während der Elektrolyse bleibt das Bad durch die Stromwärme flüssig. Wenn die Elektrolyse beendet ist, wird die Schmelze zerschlagen und mit Wasser ausgelaugt. Das Beryllium bleibt in feinverteilter kristalliner Form zurück. Nach Moissan und Lebeau⁶ entstehen Berylliumlegierungen, wenn man dem Schmelzfluß die entsprechenden Legierungsmetalle hinzufügt. Ähnlich wie Lebeau arbeiteten auch Fichter und Jablczynski⁷. Sie verwendeten bei einem Nickeltiegel von 150 cm² Inhalt eine Stromstärke von 7—10 A, was etwa einer Kathodenstromdichte von 0,9—1,3 A entspricht. Da sich die ausgeschiedenen Berylliumkristalle schwer von dem schwerlöslichen Natriumfluorid reinigen lassen, verwenden Fichter und Jablczynski einen Elektrolyten, der nur 1 Mol Natriumfluorid auf 2 Mol Berylliumfluorid enthält. Bei Verwendung von 50 g dieser Mischung werden mit einem Strom von 7 bis 10 A bei durchschnittlich 15 Volt in 2½ Stunden 2,5 g Beryllium mit einer Stromaubeute von etwa 33% ausgeschieden. Die Badtemperatur beträgt ungefähr 600°, sie wird durch Außenheizung geregelt.

Besonders bei berylliumärmeren Salzmischungen und nach längerer

¹ Borchers, W.: Z. Elektrochem. **2**, 39 (1895).

² Kemet Laboratories Co.: Fr. P. 633491 (1927).

³ Warren, H. N.: Chem. News **70**, 102 (1894); **72**, 310 (1895).

⁴ Lebeau, P.: Ann. Chim. Phys. **16**, 495 (1899).

⁵ Lebeau, P.: C. r. **126**, 744 (1898).

⁶ Moissan u. Lebeau: Chem.-Ztg **1898**, 650, Ref.

⁷ Fichter u. Jablczynski: Berl. Ber. **45**, 1604 (1913).

Elektrolysedauer tritt leicht der sogenannte Anodeneffekt (S. 143) ein, wobei plötzlich die Badspannung auf etwa 60 Volt steigt und die Stromstärke auf 2—3 A fällt. Es ist zweckmäßig, in diesem Falle die Elektrolyse zu unterbrechen.

Das Beryllium scheidet sich in Form von Flittern ab, die nachträglich zusammengeschmolzen werden können. Erst nach diesem Verfahren dürfte wohl zum erstenmal reines Beryllium dargestellt worden sein.

Die Gewinnung kompakteren Berylliummetalles war bis dahin nicht möglich gewesen, da die Badtemperatur immer weit unterhalb des Schmelzpunktes des Berylliums, der bei 1285° liegt, gehalten wurde.

Auch Fichter und Brunner¹ erhielten Rohberyllium durch Elektrolyse von Beryllium-Natriumfluorid; sie reinigten das Metall durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 1450°.

B. S. Hopkins und A. W. Meyer² verwendeten als Elektrolyt ein Gemisch von Natriumfluorid und Berylliumfluorid in solchem Verhältnis daß es der Zusammensetzung NaBeF_3 entspricht. Der Schmelzpunkt dieser Mischung ist ziemlich nieder. Die Elektrolyse wird in einem Nickeltiegel durchgeführt, der gleichzeitig als Kathode dient. Die Anode, bestehend aus einem 1 cm dicken Kohlestab, wird dem Tiegelboden von oben auf 1 cm genähert.

Während der Elektrolyse genügt die Stromwärme zum Flüssighalten des Bades. Zur Einleitung der Elektrolyse wird der Tiegel durch Gas beheizt. Um zu vermeiden, daß sich das Beryllium mit dem Nickel der Kathode verbindet, wird zur Kühlung ein Luftstrom gegen den Tiegelboden geblasen. Der Berylliumgehalt des Bades wird durch Zusatz von frischem Doppelfluorid aufrechterhalten. Berylliumoxyd ist dazu ungeeignet, obwohl es sich im Bade löst.

Die Ausbeute an Beryllium beträgt günstigstenfalls nur 13% des in Salzform angewendeten Berylliums. Das Metall scheidet sich in Form von Flocken ab, die mit Oxyd und Karbid vermischt sind.

Am einfachsten geschieht die Raffination des abgeschiedenen Metalles nach Fichter und Jablczynsky³ durch Ausnutzung der geringeren Dichte des Metalles, die nur 1,842 beträgt, gegen 3 des Berylliumoxydes. Durch wiederholtes Zentrifugieren der Kristalle in einer Mischung von Äthylenbromid und Alkohol (eingestellt auf $D = 1,95$) gelingt die Trennung des Metalles von Berylliumoxyd befriedigend. Die Verunreinigungen scheiden sich in Form eines Niederschlages ab, während die gereinigten Kristalle oben schwimmen. Auf diese Weise lassen sich Präparate, die nur 73% Metall enthalten, allmählich auf 96% anreichern.

Das Zusammenschmelzen des so gewonnenen Kristallpulvers gelingt nicht unmittelbar. Es beruht dies wohl darauf, daß jedes Partikelchen von einer Oxydhaut eingeschlossen ist, deren Durchbrechung durch das geringe spezifische Gewicht des Metalles erschwert ist. Preßt man je-

¹ Fichter u. Brunner: Z. anorg. u. Chem. **91**, 84 (1915).

³ Hopkins, B. S., u. A. W. Meyer: Trans. Amer. Electr. Soc. **45**, 475 (1924).

² Fichter, F., u. Jablczynsky: Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 1604 (1913).

doch aus dem Kristallpulver kleine Zylinder von etwa 16 mm Länge, 6 mm Durchmesser und 0,8 g Gewicht, so scheuern sich durch das Pressen die Oberflächen der Kristalle blank und werden von der Oxydhaut befreit. Erhitzt man diese Zylinder in einem elektrischen Wolframrohr-Vakuumofen, dessen Kessel durch Wasserstoffspülung von Luft befreit ist, so gelingt es, bei 1400—1500° einen Regulus von etwa 0,3—0,4 g Gewicht zu erhalten.

Erst A. Stock und H. Goldschmidt¹ gelang es, zum erstenmal Beryllium unmittelbar in kompakter Form abzuscheiden, indem sie die Badtemperatur mindestens auf der Temperatur des Schmelzpunktes (1278°) des Berylliums hielten. Später haben A. Stock, O. Priess und P. Praetorius² nähere Einzelheiten über das Verfahren mitgeteilt.

Als Elektrolyt wird eine Mischung von Natrium und Barium-Berylliumfluorid von der Zusammensetzung NaBeF_3 , BaBeF_4 und BaBe_2F_6 verwendet. Zur Aufnahme der Schmelze dient ein Kohletiegel, der gleichzeitig die Anode bildet. Der Tiegel wird bei Beginn der Elektrolyse von außen durch elektrische Widerstandsheizung im Verein mit der Stromwärme auf die notwendige Temperatur von mindestens 1350° gebracht. Später genügt die Stromwärme zur Aufrechterhaltung der genannten Badtemperatur. Als Kathode dient ein hohler, durch Wasser gekühlter, etwa 1 cm dicker Stab aus schwedischem Flußeisen. Zunächst wird das am leichtesten schmelzbare Natriumberylliumfluorid NaBeF_3 eingeschmolzen und der Elektrolysenstrom eingeschaltet. Dann wird Baryumberylliumfluorid BaBeF_4 nachgetragen und die Stromstärke so weit gesteigert, daß die Elektrolysetemperatur von 1350° erreicht wird. Nun wird die Elektrolyse unterbrochen, die Kathode gereinigt und dann erst die eigentliche Abscheidung von Beryllium begonnen. Nach je 4 Minuten werden 10 g BaBe_2F_6 eingebracht, um die Verluste auszugleichen, die durch Abscheidung von Metall und Verdampfen von Berylliumsalz entstehen.

Das Beryllium scheidet sich an der Kathode in geschmolzenem Zustande ab, erstarrt aber sofort infolge der Kühlung und bildet einen kompakten Zapfen, der innerhalb von drei Stunden zu solcher Größe anwächst, daß er entfernt werden muß.

Bevor wieder die Kathode eingehängt wird, werden dem Bad etwa 75 g Natriumberylliumfluorid zugesetzt, bei einer weiteren Wiederholung der Elektrolyse noch größere Mengen.

Die Verwendbarkeit eines solchen Bades ist begrenzt durch die Haltbarkeit des Kohletiegels, er ist gewöhnlich nach drei Elektrolysen verbraucht, so daß das Bad neu aufgebaut werden muß.

Die Eisenkathode hält länger, wird jedoch ebenfalls mit der Zeit zerstört.

Die Stromausbeute beträgt schon bei kleineren Bädern gegen 80% der Theorie. Schlechter ist die Ausbeute in bezug auf die Menge der

¹ Stock, A., u. H. Goldschmidt: DRP. 375824 (1921); Amer. P. 1427919; Br. P. 192970.

² Stock, A., O. Priess u. P. Praetorius: Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1571 (1925).

aufgewendeten Berylliumsalze. Von dem in Form von Fluoriden eingeführten Beryllium werden nur 38—44% als Metall gewonnen. Im Tiegel verbleiben etwa 11—17%, die größten Verluste entstehen aber durch Verdampfen.

Berücksichtigt man, daß man die Tiegelrückstände weiter verwerten kann, so stellt sich die Ausbeute auf 45—51% der ursprünglich aufgewendeten Menge an Beryllium.

Die halbkugeligen oder eiförmigen Reguli von Beryllium, die man von der Kathode herunterschlagen muß, enthalten etwa 99% Beryllium und sind bariumfrei. Sie sind außen glatt, die Bruchfläche ist hochglänzend kristallin. Dicht unter der Oberfläche finden sich häufig Schlackeneinschlüsse.

Wenn es mit Hilfe dieses Verfahrens auch gelungen war, kompaktes Beryllium in größeren Mengen und genügend rein herzustellen, so war zunächst noch nicht an eine Übertragung des Verfahrens in technischen Maßstab zu denken.

Ein wesentlicher Nachteil des Verfahrens brachte die Verwendung der kostspieligen Doppelfluoride des Berylliums, die auch eine kontinuierliche Durchführung und restlose Ausnutzung des Berylliums nicht gestatten, da das Bad gegen Ende der Elektrolyse stark an Beryllium verarmt, wodurch wieder die Stromausbeute stark herabgedrückt wird.

Ein weiterer Mangel sind die großen Verluste an Beryllium, die durch Verdampfen bei der verhältnismäßig hohen Badtemperatur eintreten.

S. J. Dickinson¹ bediente sich zur Berylliumgewinnung später einer Mischung von Berylliumfluorid mit Kalziumfluorid oder Magnesiumfluorid, die oberhalb 1285°, dem Schmelzpunkt des Berylliums, flüssig wird.

B. Neumann und H. Richter² haben das Abscheidungspotential des Berylliums aus geschmolzenem Berylliumhalogenid gemessen und unter Extrapolation auf 18° dieses zu $\varepsilon_h = -0,811$ Vol berechnet.

In größerer Menge und in kompakter Form hat endlich auch A. C. Vivian³ Beryllium hergestellt. Das Bad besteht aus dem Natrium-Berylliumdoppelfluorid NaBeF_3 mit einem Zusatz von reinem Bariumfluorid (mit 10—15% auf Barium berechnet). Zu tiefer Bariumgehalt macht das Bad dünnflüssig und wirbelnd, über 15% Bariumgehalt hat keine weiteren Vorteile. Als Elektrolysenzelle bewährte sich folgende Anordnung: Der Elektrolyt wird mit Widerstandsheizung in einem Graphitbecher erhitzt, der aus reinstem Achesongraphit besteht und aus dem Vollen einer Graphitelektrode gedreht wird. Die Höhe beträgt etwa 15 cm bei einem inneren Durchmesser von etwa 10 cm und einer Wandstärke von etwa 1,3 cm.

Die Zelle ist mit 500 g geschmolzenen Fluoriden zu etwa ein Drittel gefüllt. Der obere Rand des Bechers ist mit einem wassergekühlten Stahlring gefaßt, an dem sich Halter für die senkrecht in den Elektrolyten tauchenden Elektroden befinden. Zwischen ihnen hindurch geht

¹ Dickinson, S. J.: Amer. P. 1511829 (1921).

² Neumann, B., u. H. Richter: Z. Elektrochem. **31**, 296 (1925).

³ Vivian, A. C.: Trans. Faraday Soc. **22**, 68 (1926).

die Kathode, welche nur die Oberfläche berührt. Sie besteht aus einem wassergekühlten rotierenden Eisenzylinder, der durch eine Spindel langsam während der Elektrolyse gehoben wird.

Obwohl der Graphittiegel allein schon als Anode dienen könnte, hat Vivian noch zwei Hilfselektroden eingesetzt, um zu Beginn des Elektrolysenprozesses die Fluoride mit Wechselstrom zum Schmelzen bringen zu können.

Ein Ventilator saugt oberhalb der Zelle durch ein weites mit dauernd feucht gehaltenem Koks angefülltes Rohr die lästigen Gase ab.

Zur Durchführung der Elektrolyse wird der Graphitbecher durch Widerstandsheizung bis zur Rotglut erhitzt. Dann werden die Hilfsanoden in den unter Stickstoff stehenden Elektrolyten gesenkt und ein Wechselstrom von 6 KVA durch die Anoden geschickt. In 10 Minuten hat das ganze Bad die nötige Badtemperatur von 1200°. Die Kathode wird dann in die Schmelze getaucht, und sobald sie genügend warm geworden ist, wird der Wechselstrom ausgeschaltet und die Hilfsanoden mit der Graphitbecheranode zusammen in Gleichstromkreis mit der Kathode eingeschaltet. Vivian benutzt als weitere Heizung den Anodeneffekt, also die Hitze, die durch die Lichtbogenwirkung an der Oberfläche der Anoden durch den anodischen gasförmigen Fluorfilm erzeugt wird. Diese Ausnutzung des Anodeneffektes, der in diesem Falle sehr bequem ist, kommt natürlich für die wirtschaftliche Elektrolyse in der Praxis nicht in Frage.

Das kathodisch niedergeschlagene Beryllium ist meistens von einer dicken gelben Karbidhaut bedeckt. Man entfernt sie einfach und schnell durch Eintauchen in geschmolzene wasserfreie Soda bei einer unter Rotglut liegenden Temperatur. Bei den Vorversuchen erhielt Vivian ein Beryllium mit 0,2% Eisen und 0,07% Kohlenstoff (als Karbid gebunden). Er reinigte das abgeschiedene Metall durch Sublimation oder durch Umschmelzen in einem Hochfrequenz-Induktionsofen.

Technische Gewinnung.

Mit dem Verfahren von Stock-Goldschmidt (S. 187) war die Grundlage für die Entwicklung eines technischen Verfahrens zur Berylliumgewinnung gegeben. Zur Übertragung der von Stock und Goldschmidt begonnenen Versuche in größeren Maßstab wurde die „Beryllium-Studiengesellschaft“ gebildet, die 1923 von der Siemens & Halske AG. übernommen wurde. Sie setzte sich als Ziel die Ermittlung der besten Abscheidungsbedingungen für Beryllium und deren technische Auswertung. Die ersten Ergebnisse dieser Arbeiten wurden von A. Stock, O. Priess und P. Praetorius¹ veröffentlicht (siehe S. 187.)

Im weiteren Verlaufe der Arbeiten bei Siemens & Halske ist es dann K. Illig, M. Hosenfeld und H. Fischer² in systematischen Untersuchungen (die dankenswerterweise nicht wie sonst üblich geheim ge-

¹ Stock, A., O. Priess u. P. Praetorius: Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1571 (1925).

² Illig, K., M. Hosenfeld u. H. Fischer: Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern 8, 42 (1929).

halten wurden) nunmehr gelungen, das grundlegende Stock-Goldschmidtsche Verfahren, so weit zu verbessern, daß es den Anforderungen, die der Techniker hinsichtlich bequemer Ausführbarkeit, Wirtschaftlichkeit und Sicherheit stellen muß, in jeder Weise gerecht wird.

Der Elektrolyt.

K. Illig, M. Hosenfeld und H. Fischer waren bei ihren Versuchen bestrebt, die Verwendung des Natrium-Berylliumfluorids als Elektrolyt immer weiter einzuschränken. Ganz ließ sie sich jedoch nicht vermeiden, da das Natrium-Berylliumfluorid wegen seines niedrigen Schmelzpunktes zur Einleitung der Schmelzung außerordentlich günstig und daher unentbehrlich ist. An Stelle des Natrium-Berylliumfluorids mit den Barium-Doppelfluoriden allein auszukommen, gelang wegen der bedeutend höheren Schmelzpunkte dieser Verbindung nicht.

Der bedeutendste Fortschritt bei der Verbesserung der Abscheidungsbedingungen für das Beryllium wurde durch Verwendung von Gemischen aus Beryllium-Oxyfluorid mit Bariumfluorid¹ an Stelle der ursprünglich verwendeten Doppelfluoride erzielt. Hiermit wurde eigentlich erst die Grundlage zur technisch wirtschaftlichen Weiterentwicklung des Verfahrens geschaffen. War vorher bei Verwendung der Doppelfluoride nur eine einmalige Durchführung der Elektrolyse mit dem Bade möglich, so ist jetzt bei Verwendung derartiger Gemische ein kontinuierlicher Betrieb möglich, dem keinerlei Grenzen mehr durch Konzentrationsverminderung gesetzt sind. Selbst wenn man durch Zerstörung des Tiegelmateriales gezwungen ist, eine neue Charge zu beginnen, ist der ursprünglich verwendete Elektrolyt stets wieder verwendbar. Über die Herstellung und Eigenschaften des bei der Elektrolyse verwendeten Beryllium-Oxydfluorids ($2 \text{ BeO} \cdot 5 \text{ BeF}_2$) gibt eine andere Arbeit von K. Illig, M. Hosenfeld und H. Fischer² Aufschluß.

Im großen wird Beryll als Ausgangsmaterial benutzt. Er ist ein Beryllium-Aluminiumsilikat der Zusammensetzung $3 \text{ BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2$. Obwohl dieses Material in Deutschland ziemlich verbreitet ist, lohnt sich der Abbau nicht, größere Lager finden sich auf Madagaskar. Vor allem kommt er auch in Amerika in reichlicher Menge vor. In Acworth, New Hampshire, wo er in offenen Brüchen wie Feldspat abgebaut wird, haben die Kristalle bisweilen die Größe eines Fasses.

Da der theoretische Gehalt des Berylls nur 3,9% Be beträgt, ist die Aufbereitung noch ärmeren Gesteins wenig aussichtsreich. Am günstigsten hat sich der Sinterungsaufschluß des Mineralen mit der gleichen Menge Natrium-Siliziumfluorid (Na_2SiF_6) bei 650—700° bewährt. Aus dem Aufschlußgut wird das Beryllium als Natriumberylliumfluorid Na_2BeF_4 mit kaltem H_2O extrahiert. Eine vollständige Trennung des Berylliums vom Natriumfluorid gelingt nicht mit Ammoniak, dagegen

¹ DRP. 467247.

² Illig, K., M. Hosenfeld u. H. Fischer: Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern 8, 30 (1929).

auf Zusatz von Kalziumhydroxyd, wobei ein Gemisch von Berylliumhydroxyd $\text{Be}(\text{OH})_2$ und Fluorkalzium CaF_2 ausfällt. Nach Behandlung des Niederschlages mit Fluorwasserstoff läßt sich Berylliumfluorid BeF_2 herauslösen. Man gewinnt so durch Eindampfen ein Rohfluorid, das durch etwas Kalzium und Natriumfluorid verunreinigt ist.

Durch Auflösen in sehr wenig Wasser gelingt die Trennung von diesen Beimengungen, da Berylliumfluorid eine sehr hohe Löslichkeit besitzt, andererseits die Verunreinigungen aber in der konzentrierten Lösung von Berylliumchlorid nur wenig löslich sind. Die besten Ausbeuten liefern Schmelzen zu gleichen Teilen Berylliumoxydfluorid und Bariumfluorid.

Zur Herstellung von Berylliumsalzen ist auch ein Verfahren bemerkenswert, das von Berylliumnitrit¹ und eines, das von Berylliumsilizid² oder -karbid ausgeht.

Berylliumbäder.

Recht große Schwierigkeiten bereitete im Anfang die Auswahl eines geeigneten Tiegelmateriales für die Elektrolyse. Der ursprünglich von Stock-Goldschmidt verwendete Kohletiegel erwies sich bei längerem Betrieb der Elektrolyse als nicht widerstandsfähig genug. Er brannte außerordentlich schnell ab, was allerdings bei der erforderlichen Temperatur von 1350° nicht verwunderlich ist. Kohle besitzt außerdem eine recht geringe Festigkeit, weshalb vielfach Kohlepartikelchen in den Elektrolyten geraten und vor allen Dingen das abgeschiedene Beryllium verunreinigen. Wesentlich günstiger verhält sich Graphit an Stelle von Kohle. Allerdings ist nicht jede Graphitsorte geeignet. Die besten Erfahrungen wurden mit Acheson-Graphit gemacht, dessen Abbrand zwar noch immerhin recht erheblich, aber doch wesentlich geringer als derjenige anderer Graphitsorten und vor allen Dingen Kohle war. Trotz allem war auch bei Gebrauch von Acheson-Graphittiegeln der Abbrand noch so erheblich, daß nach etwa 8stündiger Elektrolyse die Charge beendet werden mußte.

Um diesem Übelstande abzuhelpen, wurde zunächst versucht, durch eine Salzdecke den Tiegel oberflächlich vor der Berührung mit der Luft und damit vor Abbrand zu schützen. Hierbei wurde auch eine merkliche Besserung erzielt. Als geeignetste Schutzdecke kamen Salzsichten, bestehend aus Rückständen früherer Elektrolysen oder nur aus Bariumfluorid zur Verwendung.

Ein entscheidender Fortschritt wurde aber erst durch Anbringung einer geeigneten Kühlvorrichtung erzielt.

Diese besteht aus einem von Wasser durchflossenen eisernen Kühlrahmen, der zum Schutz gegen Verzunderung zweckmäßig verchromt wird. Abb. 47 zeigt das Schema eines 25 kW-Bades. Um Lichtbögen zwischen dem anodisch geschalteten Graphittiegel und dem Kühlrahmen zu vermeiden, wird eine isolierende Schutzschicht aus Bariumfluorid zwischen Rahmen und Tiegeloberfläche gebracht. Die Salz-

¹ Fr. P. 438248.

² Amer. P. 1418527.

schicht wird durch die Kühlwirkung des Kühlrahmens vor Verdampfung geschützt und verhindert auf diese Weise den Angriff des Tiegels durch Abbrand selbst bei mehrtägigem Dauerbetrieb. Auf diese Weise gelingt es, daß mit einem Graphittiegel etwa 7—8mal so lange gearbeitet werden kann, als dies früher ohne Schutzmaßnahmen möglich war. Der verwandte Graphit wird äußerst sorgfältig aufbereitet, von mineralischen Beimengungen gereinigt und mit Natriumchlorid imprägniert. So vermeidet man ungleichmäßige Erhitzung, Verkokungen, Schaumbildung und Verziehen sowie Hineinlegieren von metallischen Verunreinigungen, wie Eisen, Aluminium, Magnesium und Silizium in das elektrolytisch abgeschiedene Beryllium.

Abgesehen von der zerstörenden Wirkung des Luftsauerstoffes wird der Graphit vor allem durch anodische Vorgänge allmählich aufgezehrt.

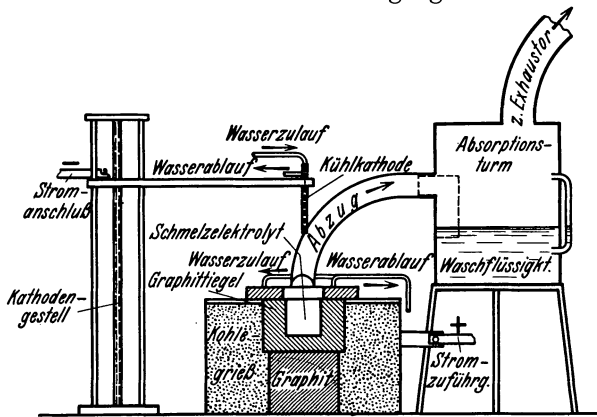


Abb. 47. Berylliumelektrolyse 25 kW-Bad, Siemens & Halske.

Bei der hohen Temperatur von 1400° verbindet sich das an der Anode frei werdende Fluor mit dem Kohlenstoff zu Kohlenstofftetrafluorid CF_4 . Infolgedessen wird der Graphit auf jeden Fall entsprechend der den Tiegel belastenden Strommenge aufgebraucht. Andererseits eignen sich, wie Versuche gezeigt haben, Stab oder Blockanoden unter gleichzeitiger Ausschaltung des Tiegels wegen lokaler Überhitzungen nicht.

Die Temperatur wurde gegenüber der von Stock, Priess und Praetorius angegebenen und früher von Illig, Hosenfeld und Fischer verwandten, später, auf 1400° gesteigert, um dadurch eine geringere Viskosität der Schmelze und einen schlackenfreien Berylliumregulus zu erzielen.

Die Anordnung und Ausführung der Kathode blieb die gleiche, wie sie von Stock, Priess und Praetorius in der S. 187 vorerwähnten Arbeit angegeben ist.

Während Vivian (S. 188) an Stelle der feststehenden eine rotierende Kathode vorschlug, wodurch eine Schlackenaufnahme des abgeschiedenen Berylliums vermieden werden sollte, genügt nach Illig, Hosenfeld und Fischer das langsame Herausziehen der Kathode ohne

Drehbewegung, da bei der Badtemperatur von 1400° das in Berührung mit der Schmelze befindliche Metall selbst auch geschmolzen ist und in diesem Zustand alle Schlackenteile ausstößt.

Zum Zwecke der Anheizung des Tiegels wird das Tiegelinnere mit Koksstückchen angefüllt und als Stromzuführung eine Graphitelektrode darauf gepreßt. Dann wird ein genügend starker Strom, der zur Erzielung der dunklen Rotglut ausreicht, durch die Anordnung geschickt. Sobald der Tiegel heiß genug ist, werden die Koksstücke entfernt und der Tiegel vermittels Einblasen von Preßluft von Kohleteilchen gesäubert. Man trägt nun eine möglichst geringe Menge eines aus Natriumfluorid und Berylliumoxyfluorid zusammengesetzten, leicht schmelzbaren Gemisches ein und setzt durch Hineinsenken der Kühlkathode die Elektrolyse in Gang. Durch ständige Steigerung der Stromstärke wird die Schmelze auf helle Rotglut gebracht und nunmehr ein geeignetes Quantum der aus Bariumfluorid und Berylliumoxyfluorid bestehenden Mischung nachgetragen. Sobald die Temperatur des Bades auf 1400° gestiegen ist, wird die Kathode, an der sich neben viel Schlacke nur wenig Beryllium angesetzt hat, entfernt und eine neue Kathode eingebracht. Nun verläuft die Elektrolyse regelmäßig.

Die Kathode wird nur so weit in den Tiegel gesenkt, daß sie gerade die Elektrolytoberfläche berührt. Sobald sich ein genügend starker Metallansatz gebildet hat, wird die Kathode ein wenig emporgehoben und dies im Laufe der Elektrolyse in regelmäßigen Abständen wiederholt. Auf diese Weise gelingt es, das Metall in Stangenform zu erhalten.

Eine etwa durch Verdampfung und durch elektrolytische Zersetzung des Oxyfluorides entstehende Verarmung wird in bestimmten Intervallen durch fortlaufendes Nachtragen eines Gemisches aus Bariumfluorid und Berylliumoxyfluorid oder nur des letzteren aufgehoben. Bis zu einem Gehalt von 50% Oxyfluorid in der Mischung, die nachgetragen wird, steigt die Stromausbeute geradlinig bis zu 80% und fällt wieder steil ab, wenn 55% überschritten werden. Bei einem Gehalt von nur 25% Oxyfluorid scheidet sich das Metall unregelmäßig, bei höherem Gehalt bis zu 50% glatt und dicht ab, oberhalb 65% zeigt das Metall Neigung zum Verschlacken.

Je nach Größe des abgeschiedenen Metallregulus kann eine Charge etwa 18—24 Stunden dauern. Die Stromausbeute beträgt bei der vorliegenden Arbeitsweise 75—80% der Theorie.

Der nie ganz zu vermeidende Eisengehalt der Schmelze, welcher verschiedenen Ursprungs sein kann, verunreinigt das abgeschiedene Beryllium, ähnliches gilt von einem Aluminiumgehalt.

Einer Verunreinigung des Berylliums durch aus dem Tiegel stammenden Kohlenstoff kann durch eine zur vollkommenen Verbrennung ausreichende Luftzufuhr entgegengewirkt werden. Ein Arbeiten in einer indifferenten Atmosphäre empfiehlt sich daher nicht. Sehr störend ist eine Verunreinigung des Elektrolyten durch Natriumfluorid, wodurch die Stromausbeute stark herabgesetzt wird.

An Hand einer Reihe von Beobachtungen zeigte H. Fischer¹, daß

¹ Fischer, H.: Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern 8, 59 (1929).

eine Temperatur von etwa 1400° für die Abscheidung am günstigsten ist.

Das nach dem geschilderten Verfahren gewonnene Beryllium besitzt bereits einen hohen Reinheitsgrad, wie aus folgender Analyse hervorgeht. Neben Beryllium sind nur enthalten: 0,31% Fe, 0,07% Al, 0,04% C.

Siemens & Halske¹ haben zwei Verfahren angegeben, um kompaktes, durch Elektrolyse gewonnenes Beryllium von anhaftenden Schlacken und Oxyden zu reinigen oder auch um metallisches Beryllium umzuschmelzen. Für den ersten Zweck taucht man es in eine mit Beryllium nicht reagierende Schmelze aus Salzen der Alkalien, wie z. B. der Halogenide, eventuell unter Zusatz von Berylliumchlorid ein. Hierbei muß beachtet werden, daß deren spezifisches Gewicht größer ist als das des Berylliums. Die Schmelze löst die anhaftende Schlacke, die aus Barium-Natrium-Berylliumsalzen bestehen kann. Um das Beryllium in kompakter Form aus den Schmelzen herausnehmen zu können, muß der Erstarrungspunkt der Schmelze über dem des Berylliums liegen.

Abscheidung von Berylliumlegierungen.

Nach Liebmann² kann man durch Schmelzflußelektrolyse berylliumhaltiger Verbindungen bzw. Mineralien in Gegenwart von Fluorverbindungen und Metallen (wie Kupfer, Zink, Silber) bzw. Metallverbindungen, aus denen gleichzeitig die Abscheidung dieser Metalle erfolgt, deren Berylliumlegierungen erhalten, und zwar von einem Berylliumgehalt, der sich beliebig anreichern läßt.

Löst man nach E. A. Engle und B. S. Hopkins³ Berylliumoxyd in geschmolzener Mischung von z. B. 60% BaF_2 und 40% NaBeF_3 (mit dem Schmelzpunkt 750° und dem spezifischen Gewicht 3,476), so erhält man bei der Elektrolyse mit Aluminiumkathode eine niedrigprozentige Beryllium-Aluminiumlegierung.

Über die Herstellung solcher Legierungen in technischem Maßstabe berichten K. Illig und H. Fischer⁴. Versuche zeigten, daß man bei Verwendung geeigneter aluminiumhaltiger Zusätze zu dem bei dem Siemens & Halske-Verfahren⁵ üblichen Elektrolyten eine direkte Abscheidung einer Aluminium-Berylliumlegierung an der Kathode erhalten kann. Dies ist auch theoretisch auf Grund der Untersuchungen von B. Neumann und H. Richter⁶ über die Zersetzungsspannungen von Aluminiumfluorid und Berylliumfluorid zu erwarten, da die Genannten für Aluminiumfluorid bei 783° eine Zersetzungsspannung von 0,55 Volt, für Berylliumfluorid bei 737° eine solche von 0,7 Volt fanden. Beide Spannungen liegen also verhältnismäßig nahe beieinander und nähern sich bei der Arbeitstemperatur nach Stock-Goldschmidt-Siemens & Halske noch weiter. Als geeigneter Zusatz zu dem berylliumhaltigen Elektrolyten kommt entweder reines Aluminiumfluorid oder Kryolith (Na_3AlF_6) in Frage. Die Ausführung der Elektrolyse geschieht in der gleichen Weise wie bei der Abscheidung des reinen Berylliums, also

¹ Siemens & Halske: DRP. 443944 (1925).

² Liebmann: DRP. 104632.

³ Engle, E. A., u. B. S. Hopkins: Trans. Amer. Electr. Soc. **45** (1924).

⁴ Illig, K., u. H. Fischer: Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **8**, 88 (1929).

⁵ Siemens & Halske: E. P. 278723 (1926).

⁶ Neumann, B., u. H. Richter: Z. Elektrochem. **31**, 296 (1925).

unter Verwendung der wassergekühlten Eisenkathode und eines anodisch geschalteten Graphittiegels.

Die Temperatur beträgt 1200—1300° und richtet sich im übrigen nach der Menge der aluminiumhaltigen Zusätze. Je größer diese sind, um so tiefer kann man infolge des erniedrigten Schmelzpunktes der Legierung mit der Badtemperatur gehen. Je nach Konzentration des Aluminiums in der Schmelze gelingt es, Legierungen mit 0,1 bis etwa 40% Aluminium im Beryllium abzuscheiden. Das Material wird an der Kühlkathode in kompakten homogenen Reguli gewonnen, deren Schlackengehalt in den meisten Fällen nur gering ist. Unter Kochsalz lassen sich die Legierungen ähnlich dem reinen Beryllium leicht zu einem vollständig schlackenfreien Material umschmelzen.

Von den Beryllium-Schwermetallegerungen läßt sich die mit Kupfer besonders leicht elektrolytisch herstellen. Die direkte Herstellung gelingt nach zwei verschiedenen Verfahren. Entweder man scheidet das Kupfer gemeinsam mit dem Beryllium aus einem, Kupfer- und Berylliumsalz enthaltenden Bade an der Kathode ab, oder man reichert das Beryllium durch Abscheidung in kathodisch geschalteten geschmolzenem Kupfer an. Es gelingt nicht, nach beiden Verfahren beliebig zusammengesetzte Kupfer-Berylliumlegierungen zu gewinnen. Die erste Methode ermöglicht vor allem die Abscheidung von Legierungen mit hohem Berylliumgehalt, während die zweite sich besser für die direkte Gewinnung von niedrigprozentigen Legierungen eignet. Beim Arbeiten nach dem ersten Verfahren lag es nahe, hierfür analog dem Berylliumfluorid eine Fluorverbindung des Kupfers, entweder Kupro- oder Kuprifluorid, zu verwenden. Diese Fluoride sind jedoch nur auf umständlichem Wege herstellbar, weshalb auf gebräuchlichere, leicht im Handel erhältliche Verbindungen gegriffen wurde. Hierfür kommen besonders Kuprioxyd und Kuprichlorid in Frage. Ein Zusatz von Kupferoxyd zu dem in der üblichen Weise aus Berylliumfluorid und Bariumfluorid zusammengesetzten Elektrolyten führt bei der Elektrolyse in der Tat zu einer Abscheidung von kupferhaltigem Beryllium. Trotzdem empfiehlt sich dieses Verfahren nicht, weil das Kupferoxyd anscheinend oxydierend auf das abgeschiedene Metall einwirkt und es nicht gelingt, ein einwandfrei homogenes Material herzustellen. Ein Zusatz von Kuprochlorid führt dagegen zu besseren Ergebnissen. Je nach Menge des Zusatzes kann man Kupfer nur in Spuren bis zu 40% gemeinsam mit dem Beryllium abscheiden. Die Grenze von 40% ist durch das spezifische Gewicht des geschmolzenen Bades gesetzt. Bei noch höheren Kupfergehalten sinkt nämlich der an der Kathode abgeschiedene Regulus infolge seines höheren spezifischen Gewichtes zu Boden und wird dort wieder anodisch aufgelöst. Anstatt das Kupfer in Form einer Verbindung dem Elektrolyten zuzuführen, kann man viel einfacher metallisches Kupfer in Pulverform zusetzen. Dieses sinkt sofort auf den Boden des Graphittiegels und wird dort in kurzer Zeit vollständig anodisch in Fluorid übergeführt und auf diese Weise dem Elektrolyten einverleibt. In gleicher Weise lassen sich auch alle anderen Schwermetalle mit dem Beryllium kathodisch abscheiden, sofern ihr spezifisches

Gewicht größer als dasjenige des geschmolzenen Elektrolyten ist, da anderenfalls das Schwermetall obenauf schwimmt und daher nicht oder nur in geringen Prozentsätzen mit der Anode zwecks Bildung des Fluorids in Berührung kommt.

Die Abscheidung des Berylliums in Form einer an Beryllium hochprozentigen Berylliumschwermetalllegierung hat, abgesehen von der erhöhten Sicherheit, die das Arbeiten mit der leichter schmelzbaren Legierung bietet, auch noch den Vorteil, daß die Stromausbeute um ein beträchtliches ansteigt. Dies liegt an der tieferen Temperatur, bei der die Elektrolyse durchgeführt werden kann, so daß vor allem die Verdampfung, die leicht zu einer Verarmung an Beryllium im Elektrolyten führen kann, herabgesetzt wird.

Auch Versuche zur Herstellung von Kupferberylliumlegierungen mit Hilfe einer Legierungskathode wurden von K. Illig und H. Fischer¹ in folgender Anordnung durchgeführt. Ein Graphittiegel wurde durch Außenheizung auf eine Temperatur von etwa 1200° gebracht und mit einem aus Berylliumoxydfluorid und Bariumfluorid bestehenden Elektrolyten gefüllt. Die Temperatur wurde auf etwa 1300° gesteigert und in den Tiegel eine größere Menge Kupfer gebracht, das sich als geschmolzenes Metall am Tiegelboden absetzte. Die eigentliche Elektrolyse wurde nun in der Weise ausgeführt, daß der Tiegel als Kathode diente, während als Anode ein Graphitstab, der von oben in die Schmelze tauchte, benutzt wurde.

Das Beryllium scheidet sich bei der Elektrolyse im Kupfer ab, jedoch betrug die Stromausbeute an Beryllium in den meisten Fällen nicht mehr als 40%. Dies hat darin seinen Grund, daß eine Karbidbildung, sobald sich das Beryllium in der Legierung angereichert hat, kaum zu vermeiden ist, indem sich um das Kupfer im Laufe der Elektrolyse eine immer stärker werdende, gelblichgrüne Karbidschicht bildet. Eine zweite Ursache für die geringe Stromausbeute liegt in der nur bedingten Aufnahmefähigkeit des Kupfers für Beryllium. Es bildete sich im Laufe der Elektrolyse auf der Oberfläche des Kupfers eine immer stärker werdende Berylliumanreicherung, da die Diffusion des Berylliums in das Kupfer anscheinend nicht groß ist.

Infolge der sehr geringen Leitfähigkeit des gebildeten Berylliumkarbids, welches auch die Tiegelwandungen vollständig bedeckt, ist eine sehr hohe Badspannung notwendig.

Der durchschnittliche Berylliumgehalt, der bei einem solchen Verfahren zu erzielen ist, liegt bei ungefähr 10%. Legierungen mit mehr als 20% Beryllium konnten auf diesem Wege nicht gewonnen werden. Bei der technischen Gewinnung von Beryllium-Schwermetalllegierungen wird man sich daher zweckmäßig an das erstere Verfahren halten, bei welchem während der Elektrolyse in unregelmäßigen Abständen das entsprechende Schwermetall in pulverförmigem Zustande oder in Form von Spänen dem geschmolzenen Elektrolyten zugegeben wird. Bei technischen Versuchen in vergrößertem Umfange und in einem Ofen, der es gestattet, innerhalb 24 Stunden etwa 1,3 kg Beryllium zu ge-

¹ D. P. 486 452 (1928).

winnen, gelang es z. B., kompakte Beryllium-Kupferlegierungen mit einem durchschnittlichen Kupfergehalt von etwa 20% in Stangenform mit einem Gesamtgewicht von etwa 1,5 kg herzustellen, ohne daß die Elektrolyse unterbrochen werden mußte. Im Gegensatz zur Gewinnung von reinem Beryllium, bei der man nicht über eine gewisse Länge des Kathodenproduktes hinausgehen kann, ohne durch die herabgesetzte Leitfähigkeit des Berylliums die Stromverhältnisse ungünstig zu beeinflussen, kann man bei Beryllium-Kupfer- und Beryllium-Nickellegierungen und bei allen jenen Schwermetallegierungen des Berylliums, die eine verhältnismäßig gute elektrische und Wärmeleitfähigkeit aufweisen, zu erheblich längeren stangenförmigen Kathodenprodukten gelangen.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Beryllium-Schwermetalllegierungen erweisen sich als praktisch schlackenfrei.

Die Einführung dieser Arbeitsweise bedeutet gegenüber der Herstellung von reinem Beryllium auch betriebstechnisch eine wesentliche Vereinfachung, da auf diesem Wege ein störungsfreier Betrieb während 24 Stunden oder noch längerer Zeit ermöglicht wird, ohne daß die Kathode ausgewechselt werden muß, was stets mit einer lästigen Temperaturniedrigung des Bades verbunden ist. Auch die Herstellung dieser Legierungen wird von Siemens & Halske in technischem Maßstabe durchgeführt.

Neuerdings wurde H. Fischer¹ ein Patent für ein Verfahren zum elektrolytischen Überziehen mit Beryllium in schmelzflüssigen Bädern erteilt, wobei als Grundmetalle solche verwendet werden, die sich mit Beryllium leicht legieren.

Eigenschaften und Verwendung.

Das Beryllium mit dem Atomgewicht 9,02 ist ein stahlgraues, hartes und sehr sprödes Metall. Seine Härte liegt zwischen 6 und 7, es ritzt demnach mit geeigneten Kristallkanten Glas.

Ob die Sprödigkeit des Metalls nur auf geringen Verunreinigungen beruht, ist noch nicht endgültig entschieden, jedenfalls hat sich bei der Reinigung bis auf 99,9% kaum eine Zunahme der Duktilität gezeigt.

Das Beryllium kristallisiert in hexagonal dichtester Kugelpackung, wodurch es seine Zugehörigkeit zur Reihe Magnesium, Zink, Kadmium, die die gleiche Kristallform besitzen, verrät.

Bei Schlagbeanspruchungen zerspringt das Beryllium immer entsprechend der eindeutig kristallinen Struktur. Bei höherer Temperatur ist es jedoch verhältnismäßig duktil. Leider ist jedoch eine Bearbeitung in diesem Falle recht schwierig, da dann vor allem, sobald das Metall rotglühend ist, die Affinität zum Sauerstoff sehr groß wird und dadurch eine Bearbeitung, wenn sie nicht in einer Wasserstoffatmosphäre oder im Vakuum vorgenommen wird, mit nicht unbeträchtlichen Berylliumverlusten durch Berylliumoxydbildung verbunden ist.

Immerhin ist es Haußer, Bardehle und Heisen² gelungen, Plätt-

¹ Fischer, H., übertragen an Metal u. Thermit Corp. New York A.P. 1801 808 (1927).

² Haußer, K. W., A. Bardehle u. G. Heisen: Fortschr. Röntgenstr. **35**, 643 (1926).

chen von etwa 20 mm Durchmesser mit 1—2 mm Stärke aus Beryllium bei Rotglut unter Berücksichtigung besonderer Maßnahmen zu pressen, die ihre Verwendung in Röntgenröhren finden, in denen sie in ummantelte Antikathoden als Fenster eingesetzt werden. Da Beryllium etwa 17mal so stark von Röntgenstrahlen durchdrungen wird als Aluminium gleicher Schichtdicke, wie sich dies aus der Ordnungszahl und Dichte des Berylliums leicht errechnen läßt, eröffnete ihm diese Eigenschaft die eben geschilderte Verwendung.

Das spezifische Gewicht des elektrolytisch hergestellten Berylliums wird von Fichter und Jablczynsky (S.186) mit 1,842 und von B. S. Hopkins und A. W. Meyer¹ mit 1,85 angegeben. Diese Werte stimmen auch mit den von K. Illig² durchgeführten Untersuchungen überein.

Es konnte von sämtlichen Forschern nicht beobachtet werden, daß Beryllium richtig siedet, hingegen wurde übereinstimmend gefunden, daß es sich oberhalb seines Schmelzpunktes leicht verflüchtigt.

Interessant ist es, daß Beryllium von allen Metallen die höchste Schmelzwärme besitzt. G. Oesterheld³ berechnete die Schmelzwärme nach der Cromptonschen Regel aus dem Schmelzpunkt und dem Atomgewicht zu 341 cal/g.

An der Luft verliert blankes Beryllium bald seinen Glanz, jedoch schützt die feine Oxydhaut das darunterliegende Metall, so daß eine stärkere Oxydation erst bei etwa 800° eintritt.

Mit Stickstoff vereinigt sich Beryllium schon bei 500° zu Nitrid, mit Kohlenoxyd entsteht in der Hitze Karbid und Oxyd. Mit Wasserstoff vereinigt sich Beryllium auch bei 1000° noch nicht.

In analoger Weise wie Magnesium und Aluminium sperrt auch Beryllium als Anode den Strom ganz oder teilweise, vor allem dann, wenn ein alkalischer Elektrolyt vorliegt. Bei Spannungen oberhalb 120 Volt wird jedoch die Ventilwirkung von Berylliumanoden vollkommen aufgehoben. Untersuchungen über diesen Gegenstand wurden von S. Bodforss⁴ durchgeführt. Das Beryllium scheint, ähnlich wie das Aluminium und Magnesium an der Luft und in Berührung mit Wasser sich mit einer dünnen, die weitere Einwirkung sperrenden Oxydhaut zu bedecken, die auch die Ursache für die anodische Sperrwirkung und für die Passivitätserscheinungen dieses Metalls ist.

Über das Berylliumpotential in verschiedenen Lösungen liegen Meßergebnisse von S. Bodforss⁵ vor, der für Beryllium z. B. in 0,1-normaler BeSO_4 -Lösung den Wert $\epsilon_h = 0,795$ Volt fand.

Nach den Versuchen von S. Bodforss wird das Potential des Berylliums beim Verdünnen nicht negativer, sondern sogar positiver, was dem normalen Verhalten der Metalle widerspricht, ferner wirken Halogenionen stark negativierend auf das Potential, ebenso Wasserstoffionen, Erscheinungen, die in der Gruppe der Erdmetalle wiederkehren (S. 280), und die sich beim Beryllium entsprechend der Verwandtschaft dieses Metalles zur 3. Gruppe des periodischen Systemes zuerst an-

¹ Hopkins, B. S., u. A. W. Meyer: Trans. Amer. Electr. Soc. **45**, 480 (1924).

² Illig, K.: Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **8**, 74 (1929).

³ Oesterheld, G.: Z. anorg. u. allg. Chem. **97**, 1 (1926).

⁴ Bodforss, S.: Z. physik. Chem. **124**, 66 u. 68 (1926); **130**, 82 (1927).

⁵ Bodforss, Sven: Z. physik. Chem. **124**, 66 (1926); **130**, 82 (1927).

kündigen, und deren Erklärung analog wie beim Aluminium im Wesen auf der Annahme beruht, daß das Beryllium bei der elektromotorischen Betätigung nicht Be^{+} -Ionen in Lösung sendet, sondern sich mit den Wassermolekülen unter Bildung von Wasserstoffionen direkt zu Berylliumhydroxyd $\text{Be}(\text{OH})_2$ verbindet.

Außerdem erschweren die Potentialmessung die sich auf der Metalloberfläche bildenden passivierenden Deckschichten von Berylliumhydroxyd, deren Ausbildung in diesem Falle auch durch Quecksilber nicht aufgehoben werden kann, da sich das Beryllium nicht amalgamieren läßt. Dementsprechend findet man zwischen den wirklich meßbaren und den berechneten Potentialen keine Übereinstimmung. So berechnete W. M. Latimer¹ das Elektrodenpotential des Berylliums zu $\varepsilon_{\text{H}_2} = -1,69$ Volt (mit einer Genauigkeit von 1%) aus den Entropien der Ionen in wässriger Lösung und der Lösungswärme des Berylliums in Säure.

Schwefelsäure und Salzsäure lösen Beryllium unter Wasserstoffentwicklung auf. Erstere bildet nach anfänglichem Entstehen des normalen Sulfates im weiteren Reaktionsverlauf mit dem Beryllium allem Anschein nach ein basisches Sulfat. Heiße konzentrierte Schwefelsäure wird von Beryllium unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt.

Salpetersäure greift Beryllium in der Kälte nicht an. Heiße konzentrierte oder verdünnte Salpetersäure hingegen löst Beryllium auf, wobei Stickoxyd bzw. Ammoniak frei werden. Bei Zugabe von Platinchlorid oder anderen Metallchloriden zu einer Salpetersäure, in der sich Beryllium befindet, werden diese Metalle durch das unedlere Beryllium an diesem ausgefällt, wodurch die Angreifbarkeit des Berylliums unter Bildung von Lokalketten erhöht wird.

Organische Säuren, wie Weinsteinsäure, Zitronensäure, reagieren mit Beryllium nur zu Anfang der Einwirkung, bis sich auf diesen eine Haut basischen Salzes des Hydroxyds bildet, wodurch der weitere Angriff verhindert wird. In Alkalilauge ist es unter Wasserstoffentwicklung löslich.

Die stark reduzierende Wirkung des Berylliums führte zu der Verwendung desselben als Desoxydationsmittel für Kupferguß und für andere Schwermetalle, wodurch deren Eigenschaften sehr günstig beeinflußt werden². Vor allem sind die bessere elektrische Leitfähigkeit und die größere Dichte, welche die mit Beryllium als Desoxydationsmittel behandelten Metalle erhalten, zu erwähnen.

Während z. B. 0,02% Phosphor, das übliche Desoxydationsmittel, dem Kupferguß eine Leitfähigkeit von etwa 44 verleiht, erteilen schon 0,01% Beryllium dem Kupfer eine Leitfähigkeit von 53. Bei Verwendung von 0,02—0,03% Beryllium lassen sich sogar Leitfähigkeiten bis zu 56 erzielen. Gegenüber Aluminium, Magnesium und Lithium, welche ebenfalls zur Desoxydation benutzt werden, besitzt Beryllium den Vorteil, daß es beim Gießen des Kupfers keinen der gefürchteten Oberflächenfehler hervorruft. Da die zur Desoxydation benötigte Menge außer ordentlich klein ist, spielt auf diesem Anwendungsgebiet der Preis des Berylliums keine Rolle mehr, zumal durch die erhöhte Leitfähigkeit eine Verminderung des Querschnittes der aus Kupferguß hergestellten Armaturen um 10—20% die Aufwendung höherer Kosten nicht nur ausgleicht, sondern sogar noch Ersparnisse erzielen läßt. Das Desoxy-

¹ Latimer, W. M.: J. physik. Chem. **31**, 1267 (1927).

² Masing, G., u. C. Haase: Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **7**, 1 (1928).

dieren mit Beryllium hat daher schon jetzt in nennenswertem Umfang Eingang in die Technik gefunden.

Beryllium läßt sich mit den meisten Schwermetallen verhältnismäßig leicht mischen bzw. legieren. Das hierbei in vielen Fällen das Beryllium einen auffallenden festigkeitssteigernden Einfluß, vor allem auf Kupfer, ausübt, und daß es solche Legierungen außerdem in den meisten Fällen vergütbar macht, haben G. Masing und seine Mitarbeiter gezeigt.

Ein Gehalt von 2,5% Beryllium im Kupfer erteilt dem Metall die fast 6fache Härte und 5fache Festigkeit. Derartige Legierungen sind ähnlich dem Stahl thermisch vergütbar, d. h. sie lassen sich durch einen Abschreck- und Anlaßprozeß aus einem ursprünglich weichen Zustand in den doppelfederharten, technisch hochwertigen Zustand überführen. Die Härte in diesem Zustand beträgt etwa 400 Brinell.

Von technischer Bedeutung ist die Tatsache, daß auch der Guß der Berylliumbronze wie die gewalzte Legierung vergütbar ist. Die veredelte Gußlegierung besitzt die gleiche Härte wie das gewalzte Material. Die Zugfestigkeit erreicht den für das gegossene Material außergewöhnlichen Wert von 88 kg/mm².

In ihrer Festigkeit kommt vergütete 2,5%ige Berylliumbronze bestem Federstahl gleich. Die Zugfestigkeit beträgt etwa 135 kg/mm². Eine Legierung mit 3% Beryllium gibt nach dem Vergütungsprozeß sogar eine Zugfestigkeit von 150 kg/mm² bei einer Dehnung von 1—2%. Selbst doppelfederhart gewalzte Aluminiumbronze erreicht bei gleicher Dehnung nur eine solche von 90 kg/mm², normale Walzbronzen im Durchschnitt 60—70 kg/mm², Zinnbronze sogar nur 43 kg/mm².

Die Biegefestigkeit beträgt etwa 216 kg/mm², wodurch bei Verwendung von Berylliumbronze Möglichkeiten zur Verminderung des Querschnittes von Konstruktionsteilen bzw. zur Gewichtsersparnis gegeben sind.

Die Elastizität der Berylliumbronze ist außerordentlich groß, so daß das Material gegenwärtig schon vielfach für mechanisch hoch beanspruchte Federn verwendet wird. Hierfür macht sie besonders die sehr geringe Ermüdbarkeit geeignet.

Federn aus Berylliumbronze lassen sich etwa $4\frac{1}{2}$ mal stärker beanspruchen als solche aus Messing, 3mal stärker als solche aus Neusilber, $2\frac{1}{2}$ mal stärker als solche aus Phosphorbronze oder Nickel.

Ein weiterer Vorteil besteht in der erheblich größeren Korrosionsfestigkeit von Berylliumbronze, vor allem gegenüber dem Federstahl.

Berylliumbronze mit $2\frac{1}{2}$ % Beryllium besitzt außerdem die größte elektrische Leitfähigkeit aller Bronzen, vielleicht sogar aller Legierungen. Sie beträgt je nach der Art der thermischen Behandlung 17—19, während Aluminiumbronze oder Phosphorbronze dagegen nur eine Leitfähigkeit von 7—10 besitzen. Die bedeutend größere Leitfähigkeit der Berylliumbronze gestattet bei stromführenden Teilen eine entsprechende Querschnittsverminderung, die bis zu 50% betragen kann, wodurch eine Verringerung des Gewichts der Apparatur und andere konstruktive Vorteile ermöglicht werden.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß Berylliumbronzen mit nur 1—2% Beryllium als Lagermetalle dienen können. Lagerbüchsen aus diesem Material zeigten bei Dauerversuchen etwa nur ein Sechstel der Abnutzung, die bei Zinnbronze auftritt, ohne daß ein Angriff der Welle erfolgte.

Trotz des heute noch verhältnismäßig hohen Preises wird Berylliumbronze schon vielfach verwendet. Besonders bei Federn und kleinen

Konstruktionsteilen, deren Preis im Verhältnis zum Gesamtpreis einer Maschine vielfach keine Rolle spielt, die aber für das sichere Arbeiten derselben von besonderer Bedeutung sind, werden die höheren Kosten für die Verwendung von Berylliumbronze durch die Vermeidung von Unfällen, schweren Betriebsstörungen und sonstigen Schäden ausgeglichen.

Demgemäß sind Berylliumbronzen für Kontaktkappen und Bürstenhalterfedern für Elektromotoren, Federn für die automatische Telephonie, Fahrgestellfedern für Flugzeuge, Ventildfedern, widerstandsfähige Drahtgewebe, Gießformen, für chirurgische Instrumente usw. in Verwendung.

Ähnliche Eigenschaften wie die Beryllium-Kupferlegierungen besitzen auch die Legierungen des Berylliums mit Nickel oder Kobalt.

Hervorzuheben ist die Seewasserbeständigkeit aller dieser Legierungen sowie ihre hohe Festigkeit auch bei Temperaturen bis zu 400°. Besondere Anwendung finden sie für hochbeanspruchte Membranen, Ventile, Kondensatorrohre, chirurgische Instrumente, in der Zahn-technik usw.

Auch als Zusatz zu Silber wird Beryllium empfohlen, um dieses gegen Schwefelwasserstoff widerstandsfähiger zu machen.

Wirtschaftliches.

Die Erzeugung an Beryllium betrug bei der Siemens & Halske AG. im Jahre 1929 bereits 1000 kg, und es ist zu erwarten, daß eine bedeutende Steigerung eintritt. Allerdings steht dem die Seltenheit der Berylliummineralien und deren schwierige Aufbereitung hindernd im Wege.

Reines vollkommen schlackenfreies Beryllium (99,5% Be) kostet heute 2800 R.M. je Kilogramm. Technisches Metall mit 98% Beryllium und 1% Eisen kostet 750 R.M. je Kilogramm.

Wesentlich billiger und wegen des geringen Abbrandes und schnellerer Löslichkeit beim Legieren vorteilhafter sind verschiedene Vorlegierungen. Eine Beryllium-Kupferlegierung mit 80% Beryllium kostet etwa 600 R.M. je Kilogramm, mit 10% Beryllium 85 R.M. je Kilogramm.

Neben Siemens & Halske bringt auch die Beryllium Development Corporation of Amerika (Cleveland) Berylliummetall in den Handel. Dort wurden 1930 etwa 500 kg Beryllium erzeugt.

Magnesium.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Abscheidung aus Lösungen.

Aus verdünnteren Lösungen gelingt die Magnesiumabscheidung im allgemeinen nicht. Die ersten Versuche zur elektrolytischen Gewinnung des reinen Magnesiums aus wässrigen Lösungen wurde von Becquerel¹ angestellt, dem es gelang, das Metall aus ganz konzentrierten brei-

¹ Becquerel, E.: Ann. Chim. Phys. (2) 48, 344 (1831).

artigen Lösungen des sehr leicht löslichen Magnesiumchlorids in Form von grauen Niederschlägen, die unter dem Polierstahl Metallglanz annehmen, abzuscheiden.

Unter ganz besonderen Maßnahmen ist es Tucker und Thomssen¹ gelungen, Magnesium (sowie auch Kalzium und Aluminium) in kleiner Menge aus ihren äußerst konzentrierten (breiförmigen) wässrigen Lösungen abzuscheiden, indem sie die Kathode sehr rasch mit etwa 15000 Umdrehungen in der Minute rotieren ließen.

Nach einem Patent von Gerhard² soll die Abscheidung auch aus Magnesiumammoniumsulfatlösungen bei 70—100° möglich sein.

Aus nichtwässrigen Lösungen haben Magnesium erstmalig R. Müller, F. Hölzl und K. Prett³ abgeschieden, welche die Elektrolyse von Magnesiumbromid in wasserfreiem Pyridin unter Aufnahme der Stromdichtespannungskurven studierten.

Die Abscheidung des Magnesiums erfolgt hierbei erst bei höheren Stromdichten, da dasselbe mit den Lösungsmitteln leicht reagiert.

Nach einer Angabe von Jolibois⁴, sowie von N. Konbyrew⁵ läßt sich Magnesium aus einer Lösung von Äthylmagnesiumjodid (Grignardsche Lösung) bei einer Spannung von 110 Volt abscheiden.

Nach unveröffentlichten Versuchen von R. Müller und Kumpfmüller gelingt die Abscheidung des Magnesiums aus den genannten Lösungen bei niederen Stromdichten nicht, so daß die Aufnahme der Stromdichtepotentialkurven nicht möglich war.

Jedenfalls scheint die Abscheidung des Magnesiums aus Lösungen für die Technik nicht in Frage zu kommen.

Abscheidung aus Schmelzen.

Magnesium wurde zuerst 1830 von Faraday⁶ durch elektrolytische Zerlegung von geschmolzenen Magnesiumchlorid hergestellt, später hat R. Bunsen⁷ mehrere Gramm des Metalls mit guter Stromausbeute (bis 60%) auf gleiche Weise gewonnen, nur verwendete er sorgfältiger entwässertes Magnesiumchlorid.

Nach der von Bunsen beschriebenen Methode wird das wasserfreie Chlorid im Porzellantiegel zum Schmelzen gebracht, durch eine nicht ganz bis zum Boden hinabgehende Porzellanwand der Tiegel in einen Anoden- und Kathodenraum geteilt, und durch einen zweimal durchbohrten Porzellandeckel verschlossen, durch den die aus der Kohle bestehenden Elektroden eingeführt werden. Damit das an der Kathode sich abscheidende leichte Metall nicht an die Oberfläche steigen und verbrennen kann, hat die Kathodenkohle eine etwas gekrümmte Gestalt und auf ihrer konkaven Seite sägeförmige Einschnitte, in welchen sich das Metall ansammelt.

¹ Tucker u. Thomssen: *Electr. Met. Ind.* **7**, 273 (1909). — *Z. angew. u. allg. Chem.* **1909**, 1553 (als Ref.). — *Trans. Amer. Electr. Soc.* **1909**, 497.

² Gerhard: *Engl. P.* 16 691.

³ Müller, R., u. F. Hölzl u. K. Prett: *Mh. Chem.* **44**, 219 (1923).

⁴ Jolibois: *C. r.* **155**, 353 (1912).

⁵ Konbyrew, N.: *Ber. dtsch. chem. Ges.* **58**, 459 (1929). — Siehe auch Rodebush, W. H., u. J. M. Petersen: *J. amer. chem. Soc.* **51**, 638 (1929).

⁶ Ostwalds *Klassiker* **86**, 44, 48.

⁷ Bunsen, R.: *Ann. Chim.* **82**, 137 (1852). — *Poggendorfs Annalen* **92**, 648 (1854).

Besondere Schwierigkeiten macht die Herstellung von reinem, wasserfreiem Magnesiumchlorid, da sich das wasserhältige Salz nicht unzer setzt entwässern läßt. Das Wasser spaltet in der Hitze das Salz hydrolytisch, wobei Chlorwasserstoff entweicht und ein unlösliches basisches Magnesiumchlorid zurückbleibt (S. 211).

Bunsens Schüler Mathiessen¹ verwendete an Stelle des reinen Magnesiumchlorids das in der Natur in den Straßfurter Salzlagern in großen Mengen vorkommende Doppelsalz Karnallit $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, da sich dieses leichter entwässern läßt als das reine Chlormagnesium, und auch bei tieferer Temperatur als dieses, nämlich bei 496° schmilzt.

Die Entwässerung des Karnallits geht deshalb glatter vor sich, weil die hydrolytische Spaltung des Magnesiumchlorids, z. B. nach der Gleichung $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$, durch den Überschuß an Chlorionen des Kaliumchlorids gemäß dem Massenwirkungsgesetz (siehe S. 6) zurückgedrängt wird.

Nach Hohler² lassen sich aus Alkalichlorid-Magnesiumchloridgemischen auch die letzten Spuren des Wassers durch Einleiten eines Stroms von Chlorwasserstoffgas entfernen.

Zunächst ergab sich die Schwierigkeit, daß sich das Magnesium aus dem Karnallit meist in Form kleiner Kügelchen abschied, die sich nicht zu größeren Tropfen vereinigten, in der Schmelze umhergewirbelt wurden und so zur Anode gelangten, wo sie sich mit dem gebildeten Chlor wieder zu Magnesiumchlorid vereinigten.

F. Oettel³ nahm umfangreiche Versuche vor, welche darauf abzielten, den Einfluß der Verunreinigungen der Schmelze auf die Metallausbeute zu untersuchen. Er zeigte, daß nicht nur die Feuchtigkeit der Chloridschmelzen die Metallgewinnung erschwert, sondern daß auch ein Gehalt an Sulfat in dem angewendeten Salze störend wirkt.

Als Ursache dieser Störung erkannte F. Oettel⁴, daß sich die Magnesiumkügelchen mit einer hauchdünnen Oxydschicht überziehen, welche die Vereinigung zu größeren Tropfen verhindern, und daß diese Oxydbildung vor allem eine Folge des Sulfatgehaltes des Karnallits ist. Das Magnesiummetall reagiert nämlich in der Hitze mit Sulfat nach der Gleichung: $\text{Mg} + \text{MgSO}_4 = 2\text{MgO} + \text{SO}_2$.

Zur Entfernung des Sulfates wird der Schmelze Kohlenstoff oder organische Substanzen wie Sägemehl, welche verkohlen, zugesetzt, wodurch das Sulfat nach der Gleichung $\text{MgSO}_4 + \text{C} = \text{MgO} + \text{CO} + \text{SO}_2$ zerstört wird.

Die Einwirkung der Feuchtigkeit macht sich in der Weise geltend, daß sich aus bereits abgeschiedenem Magnesiummetall Magnesiumoxydchlorid bildet, auf welches eine weitere Menge des abgeschiedenen Magnesium unter Bildung von Wasserstoff und Magnesiumoxyd einwirkt. Beide Verunreinigungen der Schmelze, Wasser und Magnesiumsulfat, geben also Veranlassung zur Bildung von Magnesiumoxyd.

¹ Mathiessen: J. amer. chem. Soc. 8, 107 (1855).

² Hohler: Dissertation. 1904.

³ Oettel, F.: DRP. 115015. — Z. Elektrochem. 2, 394 (1895/96).

⁴ Oettel, F.: Z. Elektrochem. 2, 394 (1895/96). — DRP. 115015.

Um die Oxydumhüllung des Magnesiums ganz sicher zu verhindern, empfiehlt Oettel der Schmelze noch etwas Fluorkalzium zuzusetzen. Aber schon vorher hatten St. Claire-Deville und H. Caron¹ vorgeschlagen, zur Erleichterung der Vereinigung der Magnesiumtropfen Flußspat, also Fluorkalzium als Zusatz zu verwenden, da die Fluoride die Fähigkeit besitzen, Magnesiumoxyd aufzulösen.

Schädlich ist auch die Verunreinigung des Elektrolyten durch Eisen, da das Eisenchlorid zu Eisenschwamm reduziert wird.

Um die Elektrolyse daher unter günstigen Bedingungen durchführen zu können, muß man wasserfreie, schwefelsäurefreie Schmelzen verwenden, die man vor der Verwendung auch tunlichst von Eisen befreit hat.

Oettel ging dabei folgendermaßen vor: er füllte die Salzmasse in einen Graphitiegel, erhitze diesen, wobei die Masse zuerst in ihrem Kristallwasser schmilzt und dann unter Schaumbildung zu kochen anfängt. In dem Maße als die Entwässerung fortschritt, fügte er frischen Karnallit zur zusammensinternden Schmelze, bis der Tiegel etwas über die Hälfte voll war. Nun streute er unter Umrühren reduzierende Substanzen, Zucker oder Sägespäne hinein, bis die Gasentwicklung vollständig aufgehört hatte und die Masse bei dunkler Rotglut in Fluß kam.

Hatte die Gasentwicklung aufgehört, so ließ er das MgO absitzen, goß dann die Schmelze zunächst vorsichtig aus und bewahrte sie in verschlossenen Blechbüchsen auf.

Eine eingehende Untersuchung über die Abscheidungsverhältnisse des Magnesiums aus Karnallitschmelzen hat 1908 A. Oettel² veröffentlicht. Als Elektrolysierzelle verwendete er einen gußeisernen Topf, der als Kathode diente und außen erhitzt wurde, als Anode diente ein Kohlestab, der in das Schmelzgefäß eingesenkt wurde. Als Elektrolyt verwendete A. Oettel Karnallit mit 1% Fluorkalzium. Seine Untersuchungen bezogen sich vor allem auf den Einfluß verschiedener Elektrolysebedingungen auf die Stromausbeute. Es ergab sich, daß die Stromdichte im Bereich von 0,12—0,42 A/cm² die Stromausbeute nur wenig beeinflusste, während sich der Temperatureinfluß ganz erheblich bemerkbar machte.

Wie in den meisten Fällen bei der Schmelzflußelektrolyse verschlechtert sich mit steigender Temperatur die Stromausbeute auch hier, indem sie im Temperaturgebiet von 650—750° im Mittel 60%, bei 850° 49,7% und bei 950° nur mehr 31,5% beträgt.

Dieser Ausbeuteverringerung wirkt allerdings die Tatsache entgegen, daß mit steigender Temperatur die für eine bestimmte Stromdichte notwendige Klemmenspannung kleiner und dadurch die aufzuwendende Stromarbeit geringer wird.

Bei Vergrößerung des Zellenmaßstabes verbessert sich jedoch die Stromausbeute bedeutend. A. Oettel erzielte mit einem Laboratoriumsversuch in größerem Ausmaß schon 75% Stromausbeute, Fedotieff und Woronin³ unter Verwendung einer Kohlenanode in einem Ton-

¹ Claire-Deville, St., u. H. Caron: Ann. Chim. Phys. (3) **67**, 340 (1863). — Reichhardt: Dinglers Polytechn. J. **176**, 141 (1865).

² Oettel, A.: Dissertation. Dresden 1908. — Siehe auch Frary u. Berman: Trans. Amer. Electr. Soc. **27**, 209 (1905). — Fedotieff u. Woronin: Z. anorg. u. allg. Chem. **130**, 25 (1923). — Borchers, W.: Z. Elektrochem. **1**, 361, 420 (1894/02).

³ Fedotieff u. Woronin: Z. anorg. u. allg. Chem. **130**, 25 (1923).

diaphragma bei 650° Badtemperatur 85%, in technischen Betrieben dürfte sie bis zu 90% betragen.

Später wurde die Verwendung verschiedener anderer Gemische vorgeschlagen. S. A. Tucker und F. L. Jouard¹ verwendeten als Elektrolyt äquimolekulare Mengen von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl und NH_4Cl . Beim Schmelzen im Graphittiegel entweicht das Wasser und das NH_4Cl ; der Zusatz dieses Salzes soll einerseits die Zersetzung des MgCl_2 möglichst verhindern, andererseits unter Entwicklung von schwefeliger Säure die Sulfate zersetzen. Bei der Elektrolyse war der Graphittiegel Kathode, ein vertikaler Graphitstab Anode. Bei einer Stromdichte von 0,5 bis 5 A/cm² betrug die Stromausbeute im günstigsten Fall 68%, bei vielen Versuchsreihen jedoch wesentlich weniger. Natürlicher Karnallit schmilzt bei höherer Temperatur als die künstliche Mischung und gibt daher geringere Stromausbeuten. Der Zusatz von etwas CaF_2 scheint auch hier die Abscheidung des Metalls zu begünstigen.

Sprenger² verwendete auch Magnesiumbromid als Elektrolyten. Von Jennigen³ ist vorgeschlagen worden, Magnesium durch Elektrolyse geschmolzener Alkalimagnesiumsulfide zu gewinnen. Wegen der geringen Luftbeständigkeit der Doppelsulfide muß man die Elektrolyse unter Luftabschluß vornehmen. Als Elektrolysergefäß dient ein innen mit Graphit ausgekleideter, aus feuerfestem Material hergestellter Tiegel, der gleichzeitig die Kathode bildet; die Anode besteht aus reiner Kohle. Wallace und Wassmer⁴ wenden ein geschmolzenes Bad von Magnesiumchlorid mit Magnesiumsulfid unter Zusatz von CaF_2 an. Das anodisch entstehende Chlor bildet dabei Schwefelchlorid, das im Gegensatz zum freien Chlor die Gefäße und Elektrodenmaterialien nicht angreift. Es wird im geschlossenen Gefäß und in einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

Es war naheliegend, auch Lösungen von Magnesiumoxyd in geeigneten Schmelzen, ähnlich wie sie bei der Aluminiumelektrolyse (S. 250) verwendet werden, in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Bei seinen Bemühungen, eine rationellere Gewinnung von Magnesium zu erreichen, als es bis dahin möglich war, benutzt schon Roberts⁵ Fluoride als Lösungsmittel.

Eine geeignete Schmelze besteht aus Magnesiumfluorid und Bariumfluorid in der Zusammensetzung: 1 Mol Bariumfluorid + 1 Mol Magnesiumfluorid. Es werden darin 20 g Magnesiumoxyd gelöst, ohne daß dadurch der Schmelzpunkt des Gemisches wesentlich über 900° C steigt. Die Elektrolyse des Bades liefert eine durchschnittliche Stromausbeute von 66%.

Auch Feldmann⁶ setzte dem aus Kalziumchlorid und -fluorid bestehenden Bad Magnesiumoxyd zu, ebenso empfiehlt auch Backer⁷ Zusätze von Magnesiumoxyd oder Magnesiumkarbonat zum Elektrolyten.

Mit der Ermittlung eines Lösungsmittels, in welchem sich das Oxyd elektrolytisch zerlegen läßt, haben sich auch Beck, ferner Weber, Seward und Kü-

¹ Tucker, S. A., u. F. L. Jouard: Trans. Amer. Electr. Soc. **17**, 249 (1910). — Z. Elektrochem. **16**, 568 (1910).

² Sprenger: DRP. 30414.

³ Jennigen: DRP. 80944. — Z. angew. Chem. **317**, 317 (1895). — Schwz. P. 8256.

⁴ Wallace u. Wassmer: DRP. 323260 (1913); Amer. P. 1079079; Br. P. 18449/12; Fr. P. 464691.

⁵ Roberts: USA. Pat. 778270 (1904).

⁶ Feldmann: DRP. 50370; Br. P. 9783/88; Fr. P. 191610.

⁷ Backer: Norweg. P. 34247.

gelgen¹ befaßt. Übereinstimmend wird von diesen Forschern die Verwendung von Fluoridschmelzen oder wenigstens Schmelzen, denen irgendwelche Fluoride beigefügt sind, erwähnt. Welche Fluoride sich wirklich eignen, läßt sich aus den genannten Arbeiten nicht sicher ersehen. Während Beck und Weber z. B. die Alkalifluoride als unbrauchbar bezeichnen, weil die Alkalimetalle elektronegativer als Magnesium seien und dementsprechend bei der Elektrolyse zuerst abgeschieden würden, wollen Seward und Kugelgen mit alkalifluoridhaltigen Schmelzen gute Erfolge erzielt haben.

Bei Versuchen mit Schmelzen gleicher qualitativer Zusammensetzung, wie diejenigen von Seward und Kugelgen, erzielten S. Tucker und F. L. Jouard² nur ganz geringe Ausbeuten an Magnesium. Sie stellten fest, daß sich wohl Magnesium bildet, dieses aber in der Schmelze wieder gelöst wird, und lehnten daher die Verwendung fluoridhaltiger Schmelzflüsse ab.

Zur Klarstellung der sich teilweise widersprechenden älteren Ergebnisse haben O. Ruff und W. Busch³ die Abscheidungsverhältnisse des Magnesiums aus Fluoridmischungen eingehend untersucht.

Sowohl bei der Elektrolyse der Mischungen von Kalium und Lithiumfluorid mit Magnesiumoxyd, von Kalium und Natriumfluorid mit Magnesiumoxyd, sowie von Kalium, Natrium und Bariumfluorid mit Magnesiumoxyd, als auch bei Einbringen von metallischem Magnesium in die genannten Schmelzen, erwies sich das Magnesium als unedler als die beiden Alkalimetalle Kalium und Natrium, d. h. es wurde bei der Elektrolyse Kalium und Natrium, nicht aber Magnesium abgeschieden, so daß die Spannungsreihe für solche Schmelzen lautet: Ca, Li, Ba, Mg, Na, K, wobei Kalzium als das unedelste, Kalium als das edelste der betrachteten Metalle erscheint. Zur Magnesiumabscheidung eignen sich solche Schmelzen anscheinend demnach nicht.

B. Neumann und Richter⁴, die die Zersetzungsspannungen der Erdalkalifluoride gemessen haben, kommen allerdings zu einem widersprechenden Ergebnis, da sie fanden, daß sich das Magnesium von allen genannten Metallen aus seinem Fluorid bei der niedrigsten Spannung abscheidet, also von den vier Metallen am edelsten sein muß.

Aus diesem Grunde hat Neumann⁵ die Ergebnisse von Ruff und Busch bezweifelt.

Den Widerspruch klärten G. Grube und J. Jaisle⁶ auf, indem sie zeigten, daß Natriumfluorid und Magnesiumfluorid im Schmelzfluß eine Komplexverbindung der Zusammensetzung $\text{NaF} \cdot \text{MgF}_2$ bildet, in der das Natrium wahrscheinlich komplex gebunden ist und aus der sich vorwiegend Magnesium als das edlere Metall ausscheidet. Ist aber mehr Natriumfluorid als der Zusammensetzung des Komplexsalzes entspricht in der Schmelze zugegen, so scheidet sich nur mehr Natrium ab.

Im ternären System $\text{BaF}_2\text{-MgF}_2\text{-NaF}$ fand Grube drei Eutektika mit folgender Zusammensetzung:

¹ Beck: Metallurgie 5 (1908). — Ferner Weber: Dissertation. Darmstadt 1907.
— Seward u. Kugelgen: USA. Pat. 880489, 900961.

² Tucker, S., u. F. L. Jouard: Metal and Chemical Engin. 8 (1910).

³ Ruff, O., u. W. Busch: Z. anorg. u. allg. Chem. 133, 29 (1924).

⁴ Neumann, u. Richter: Z. Elektrochem. 31, 287, 296, 481 (1925).

⁵ Neumann: Z. Elektrochem. 32, 274 (1927).

⁶ Grube, G., u. J. Jaisle: Z. Elektrochem. 33, 481 (1927).

1.	32% NaF,	18% MgF ₂ ,	50% BaF ₂ bei 750°
2.	8% NaF,	21% MgF ₂ ,	71% BaF ₂ „ 800°
3.	8% NaF,	36% MgF ₂ ,	56% BaF ₂ „ 850°.

Die ternären Mischungen lösen um so mehr MgO (bis zu 1%), je größer der Gehalt der Schmelze an NaF ist, und zwar bis zu 1%. Leider tritt dann eben keine Magnesiumabscheidung ein.

Die Ausführung der Elektrolysen dieser ternären Schmelzen mit gelöstem MgO geschah in einem Ofen, der einen Eisenstab als Kathode einen Graphitstab als Anode enthielt, beide in einem Kupfertiegel, mit Zuleitung von Wasserstoff zur Kathode. Um den Anodeneffekt (siehe S.143) auszuschalten, muß man die Schmelze dauernd an MgO gesättigt halten. Das Metall wurde in Kugelform an der Kathode in der erkalteten Schmelze aufgefunden. Bei einigen Versuchen wurde auch Natrium abgeschieden, das aber bei der hohen Versuchstemperatur verdampfte und an der Luft verbrannte. Bei dem bei 750° gelegenen eutektischen Punkt wurde fast nur Natrium erhalten. Bei dem bei 800° gelegenen Eutektikum betrug die Stromausbeute an Magnesium 22—25%, auch hier wurden noch große Mengen Natrium abgeschieden. Beim eutektischen Punkt 850° findet jedoch nur noch Abscheidung von Magnesium statt, und zwar je nach der angewandten kathodischen Stromdichte mit einer Stromausbeute von 46—53%. Der starke Stromverlust ist hierbei nur auf Nebenreaktionen, wie Nebelbildung und Verdampfen des Magnesiums zurückzuführen, nicht auf die Abscheidung von Natrium.

Damit war einerseits der Befund von Ruff und Busch, daß unter normalen Bedingungen in Fluoridschmelzen Natrium und Kalium leichter abgeschieden werden als das Magnesium, und andererseits die Angabe von Harvey¹, daß die technische Gewinnung des Magnesiums aus Schmelzen, die gleichzeitig Natriumfluorid enthalten, möglich sei, bestätigt.

Es verhalten sich also Magnesium, Kalium und Natrium bei der Abscheidung in den Schmelzen der Fluoride anders als in den Schmelzen der Chloride.

Aus weiteren Untersuchungen von G. Grube und H. Henne² ergab sich, daß die Lösungen des Magnesiumoxydes in den ternären Schmelzen MgF₂-BaF₂-NaF für die Gewinnung des Magnesiums besser geeignet sind als jene in der ternären Schmelze MgF₂-CaF₂-NaF, und zwar deswegen, weil in dem letzteren System die Erstarrungstemperaturen bei den Konzentrationen, bei denen die gleichzeitige Abscheidung des Natriums unterbleibt, zu hoch liegen. Für die technische Darstellung des Magnesiums ist also das System MgF₂-BaF₂-NaF vorzuziehen.

Mit einer in Abb. 48 im Quer- und Längsschnitt wiedergegebenen Versuchszelle gelang es Grube und Henne, größere Mengen von Magnesium zu gewinnen.

Der Elektrolysiertrog *T* war aus 5 mm starkem Stahlblech hergestellt. Die ebenfalls aus Stahlblech bestehenden beiden Kathoden *K* waren 6,5 cm breit und 3,5 cm hoch, sie waren durch zwei in den Boden der

¹ Harvey: Trans. Amer. Electr. Soc. 47, 327 (1925).

² Grube, G., u. H. Henne: Z. Elektrochem. 36, 129 (1930).

Wanne ausgesparte Schlitze durchgeführt und von der Wanne selbst durch Glimmer isoliert. Als Anode diente eine 1,2 cm starke und 6,5 cm breite Platte aus Achesongraphit, die von oben beweglich in die Schmelze gehängt wurde. Die Salzmischung wurde durch Widerstandserhitzung gut durchgeschmolzen und dann Magnesiumoxyd eingerührt und sofort mit der Elektrolyse begonnen. Auf diese Weise gelang es, Elektrolysen bis zu 1 Stunde Dauer ohne Außenheizung der Zelle durchzuführen, bevor der Elektrolyt erstarrte.

Die verwendete Salzmischung entsprach mit 36% MgF_2 , 8% NaF , 56% BaF_2 der Zusammensetzung des aus MgF_2 , NaF , $\text{NaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$

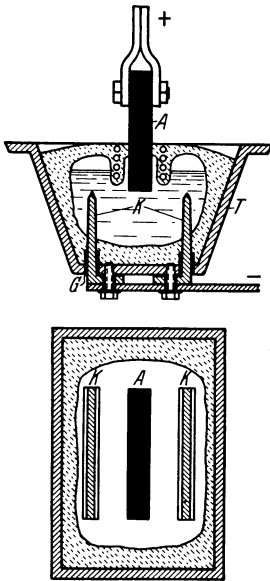


Abb. 48. Magnesiumfluoridbad nach Grube und Henne.

und MgF_2 bestehenden ternären Eutektikums, das bei 850° erstarrt. Der Schmelze wurde ein großer Überschuß an Magnesiumoxyd, etwa 5% des Gewichtes der Salzmischung, zugefügt und das auf der Oberfläche befindliche Oxydpulver immer wieder in die Schmelze eingerührt. Auf diese Weise gelang es bei einer Reihe von Elektrolysen, bei denen die Temperatur dicht über 850° lag, mit Stromstärken von etwa 60 A befriedigende Ausbeuten von Magnesium zu erhalten. Bei den Versuchen schwankte die kathodische Stromdichte zwischen $1,5\text{--}3 \text{ A/cm}^2$, das Metall sammelte sich zum größeren Teil in der Nähe der Kathode, ein kleinerer Teil schwamm in Form von Kügelchen in der Schmelze umher, wobei auch Verluste durch Verbrennen auftraten. Das abgeschiedene Metall erhielt in der Regel 98—99% Magnesium, der Rest bestand neben kleinen Mengen Natrium aus anhaftendem Salz. Gelegentlich wurde auch ein Metall mit einigen Prozenten Barium erhalten, das jedoch nicht durch Elektrolyse des Bariumfluorids entstanden sein dürfte, sondern durch Elektrolyse von

Bariumoxyd in das Kathodenmetall gelangte. Letzteres entsteht manchmal bei unvorsichtigem Einschmelzen des Elektrolyten mittels Lichtbogens aus dem Bariumfluorid.

Bei den Elektrolysen in einem größeren Ofen lagen die kathodischen Stromausbeuten bei der angegebenen Salzmischung zwischen 70 und 86%, sie waren also erheblich höher, als in dem kleinen Ofen. Die Spannung bei normalem Betrieb betrug 7—8 Volt.

Man ist also wohl in der Lage, auch das Magnesium in ähnlicher Weise wie das Aluminium aus einer Lösung des Oxydes in einer Fluoridschmelze zu gewinnen, wobei nur das Oxyd durch den Strom zersetzt wird. Jedoch liegen für die technische Durchführung die Verhältnisse hier wesentlich ungünstiger als dort. Die für die Aluminiumelektrolyse benutzte Kryolithschmelze löst so reichlich Aluminiumoxyd, daß man den Tonerdegehalt der Schmelze ohne Schwierigkeit auf 15—20% halten kann und infolgedessen der Anodeneffekt sich leicht vermeiden läßt.

Dagegen beträgt die Löslichkeit des Magnesiumoxydes in den hier verwendeten Fluoridschmelzen nur Bruchteile von einem Prozent, und da das Magnesiumoxyd bei der Elektrolyse verbraucht wird und neu gelöst werden muß, wird der normale Verlauf der Elektrolyse immer wieder durch das Auftreten des Anodeneffektes gestört.

Abscheidung von Magnesiumlegierungen.

Eine unmittelbare Herstellung der Legierungen ist zwar auch auf elektrolytischem Wege mit Zusatz der Legierungsmetalle als solcher oder ihrer Benutzung als Kathode möglich, es dürfte aber wegen der genaueren Bemessung der Zusammensetzung unmittelbares Zusammenschmelzen der Metalle vorgezogen werden, allerdings unter Berücksichtigung der leichten Oxydierbarkeit des Magnesiums nur mit Beobachtung entsprechender Vorsichtsmaßregeln.

Zur elektrolytischen Darstellung der Legierungen des Magnesiums setzten z. B. Grätzel, Feldmann und Murmann¹ dem Bad das Oxyd des Legierungsmetalles oder dessen Haloid zu, die Mehrzahl der Erfinder benutzen jedoch das Legierungsmetall als Kathode, so u. a. Borchers, Walter, Poulenc Freres und Meslans, Grabeau².

Nach Le Redotte³ ergibt die Elektrolyse eines Gemenges von Magnesiumchlorid und Lithiumchlorid eine Magnesium-Lithiumlegierung (S. 156). Zur Erzeugung einer Aluminium-Magnesiumlegierung (Magnalium) elektrolysierte die Deutsche Magnalium-Gesellschaft⁴ Karnallit mit Aluminiumkathode oder Aluminium-Magnesiumkathode und setzte von Zeit zu Zeit Aluminium zu.

Nach Angaben der Metallbank⁵ kann man Magnesiumlegierungen z. B. mit Blei oder Aluminium gewinnen, indem man schmelzflüssige Magnesiumsalze mit Blei oder Aluminiumkathode und einer Kohleanode zersetzt.

Eine Magnesium-Aluminiumlegierung entsteht auch durch Elektrolyse von Magnesium-Aluminiumfluorid, Lithiumfluorid mit geschmolzener Aluminiumkathode⁶ und allmählicher Eintragung von Tonerde⁷.

Nodon⁸ elektrolysierte ein Gemenge der Chloride und Fluoride des Magnesiums und des Kaliums mit Aluminiumkathode, eventuell unter Zusatz anderer Metallverbindungen, z. B. von Kupfer, Arsen, Antimon usw. Eine ternäre Legierung mit Zink und Eisen hat Warren⁹ durch Elektrolyse einer Magnesiumchlorid-Natriumchloridschmelze mit Zinkkathode erhalten, indem er bei Erreichung von etwa 70 % Magnesium-Eisenchlorür zufügte; die Legierung ist sehr spröde und pyrophor und ist für Blitzlicht in der Photographie verwendbar.

Fievet¹⁰ elektrolysierte das Chlorid mit flüssiger Bleikathode. Seward¹¹ stellte endlich eine Legierung von Magnesium mit Zinn oder Kupfer kathodisch her, die dann als Anode in einer Magnesiumsalzschmelze zur Herstellung von reinem

¹ Grätzel: DRP. 26962; Br. P. 551 (1884). — Feldmann: DRP. 49915 und 50370; Br. P. 9783 (1888); Fr. P. 191610. — Murmann: st. Pat. 8877.

² Borchers: Br. P. 21822 (1894); Ann. Pat. 544153. — Walter: Z. Elektrochem. 3, 385 (1897). — Poulenc Freres u. Meslans: DRP. 144777. — Grabeau DRP. 44511.

³ Redotte, Le: Br. P. 21976/96.

⁴ Deutsche Magnalium-Gesellschaft: DRP. 121802.

⁵ Metallbank: DRP. 334475; Br. P. 155805.

⁶ Amer. P. 881934.

⁷ Vgl. Fr. P. 380213; Amer. P. 944826. — Amer. P. 865648, S. 231.

⁸ Nodon: Fr. P. 335907.

⁹ Warren: Jber. Fortschr. Chem. 1893, 471.

¹⁰ Fievet: Fr. P. 408893.

¹¹ Seward: Amer. P. 1258261, S. 232.

Magnesium dient (siehe S. 218). W. u. H. Mathesius¹ beschreiben ein Verfahren für elektrolytische Herstellung der Blei-Magnesiumlegierungen mit Kreislauf des Bleies und des Elektrolyten zum Zwecke einer gleichmäßigen Legierungsbildung.

Die Abscheidung von Magnesium-Mangan bzw. Zerlegierungen ist der Dow Chemical Co., V. St. A.² geschützt worden.

Technische Gewinnung.

Für die technische Gewinnung kommt ausschließlich die Elektrolyse von Schmelzen in Betracht. In technischem Maßstabe wurde das Magnesium zuerst von Graetzel³ herzustellen begonnen. Später hat die Griesheim-Elektron in Bitterfeld das Verfahren ausgebaut und im großen aufgenommen.

Magnesiumchlorid als Elektrolyt.

Besondere Schwierigkeiten macht seit je die Herstellung des wasserfreien Elektrolyten. Als Rohstoff dient in Deutschland der in den Staßfurter Salzlagern in großen Mengen vorkommende Karnallit $2\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Da der natürliche Karnallit häufig Silikate und freie Kieselsäure enthält, krystallisiert man ihn⁴ in Chlormagnesiumlauge um. Die bei längerer Elektrolyse ausfallenden, aus dem Bade ausgeschöpften Salzsclacken kann man nach dem Vorschlag der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen⁵, wieder in den Endlauge der Kalisalzfabrikation umkrystallisieren.

Im Ausland verwendet man an Stelle des Karnallits künstliche Mischungen von Natriumchlorid und Magnesiumchlorid, welche man durch Lösen von gebrannter Magnesia (MgO) in Salzsäure, Abdampfen und Zusetzen von Natriumchlorid herstellt. Die Dow Chemical Co. (Amerika) verwendet z. B. ein Gemisch von 70% NaCl und 30% MgCl_2 , es schmilzt bei etwa 620° .

Aber auch in Deutschland hat die Magnesiumfabrik Hemelingen⁶ ein Patent auf ein „Dreisalzgemisch“ genommen, welches aus $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$

NaCl besteht und das leichter rein und wasserfrei zu erhalten sein soll als Karnallit.

Man mischt beispielsweise 41,66% MgCl_2 , 32,66% KCl und 25,66% NaCl .

Nach einem Patent von J. A. Gann⁷ soll auch ein Zusatz von Kalziumchlorid günstig wirken, indem dieser vor allem den Schmelzpunkt bedeutend herabsetzt und die Schmelze dünnflüssiger macht. Eine Mischung von 42% Magnesiumchlorid, 28% Chlornatrium und 30% Kalziumchlorid besitzt einen Schmelzpunkt von rund 400° .

Die Hauptschwierigkeit liegt in der Entfernung des Kristallwassers der Ausgangsprodukte.

¹ Mathesius, W. u. H.: DRP. 355429 und 373155.

² Dow Chemical Co., V. St. A.: Fr. P. 692240 (1930).

³ Graetzel: DRP. 26962, 27962 (1883) und DRP. 115015 (1899).

⁴ DRP. 392023.

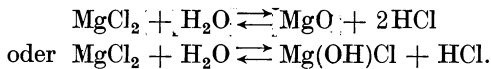
⁵ Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen: DRP. 328413

⁶ Magnesiumfabrik Hemelingen: DRP. 115015.

⁷ Gann, J. A. (Dow Chemical Comp. Midland): Amer. P. 1519128 (1923).

Das Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ läßt sich im Vakuum verhältnismäßig leicht bis zu dem Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entwässern.

Der noch verbleibende Anteil des Kristallwassers kann nun aber nicht einfach durch Erhitzen ausgetrieben werden, da das Magnesiumchlorid bei höherer Temperatur durch Wasser hydrolytisch gespalten wird, indem Oxyd bzw. basische Salze entstehen und Chlorwasserstoff entweicht, etwa nach den Gleichungen



Die Gegenwart von Magnesiumoxyd stört bei der Elektrolyse, indem nach Beobachtungen von Frary und Berman¹ sich an der Kathode schwarze Flecken zeigen, die sie als Magnesiumsuboxyd ansprechen.

Da es sich bei den oben erwähnten, wie bei allen chemischen Reaktionen um ein chemisches Gleichgewicht handelt, das durch das Massenwirkungsgesetz beherrscht wird, kann man theoretisch den Verlauf der Reaktion in der Richtung der Magnesiumsalzzersetzung hemmen, wenn man die Chlorwasserstoffkonzentration auf der rechten Seite der Gleichung erhöht. Dies geschieht praktisch schon seit langem dadurch², daß man beim Entwässern dem Magnesiumchlorid Ammoniumchlorid oder Salmiak zumischt und dann erhitzt. Der Salmiak spaltet sich in der Hitze in Ammoniak und Chlorwasserstoff, welcher nun die Zersetzung des Magnesiumchlorids nahezu ganz verhindert. In neuerer Zeit nimmt man das Trocknen auch direkt im Chlorwasserstoffstrom vor, was natürlich noch wirksamer ist³, oder man kann auch während des Schmelzens Chlorwasserstoffgas einleiten⁴, wodurch die Abspaltung von HCl verhindert wird. Die Einführung des Chlorwasserstoffgases soll hierbei zweckmäßig unter gleichzeitiger Elektrolyse stattfinden, welche die Entwässerung befördert.

Nach dem Verfahren der englischen Magnesium Company z. B. wird das Magnesiumchlorid zuerst in einem Strom trockener Luft bei 150° 1 Stunde lang vorgetrocknet, wobei etwa die Hälfte des Wassers verdampft, ohne daß wesentliche Mengen Magnesiumchlorid zersetzt werden. Der Rückstand wird dann im trockenen Chlorwasserstoffstrom auf 300° erhitzt, wobei das restliche Wasser verdampft und nur eine kleine Menge Oxyd, etwa 1% im Salz zurückbleibt. Bei der Dow Chemical Co. in Amerika wird das vorgetrocknete geschmolzene MgCl_2 im Salzsäurestrom über elektrisch erhitze Kohlerohre geleitet.

Da bei der Elektrolyse an der Anode größere Mengen von Chlor ungenutzt entweichen, war es naheliegend, dieses wieder in den Prozeß zurückzuführen. So hat z. B. Mewes⁵ durch Einwirkung des bei der Elektrolyse entweichenden Chlors auf ein Gemisch von Kohle mit Magnesiumoxyd in der Hitze Magnesiumchlorid hergestellt. In neuerer Zeit hat vor allem die I. G. Farbenindustrie AG. Verfahren ausgebildet,

¹ Frary u. Berman: Trans. Amer. Electr. Soc. **27**, 209 (1915). — Chem.-Ztg **1915**, 643.

² DRP. 391362; vgl. DRP. 395510.

³ DRP. 389510; Schwz. P. 125043 (1927); Fr. P. 626442 (1927) u. a. mehr.

⁴ DRP. 371143.

⁵ Mewes: DRP. 163412.

um das Chlor wieder zur Erzeugung von wasserfreiem Magnesiumchlorid zu verwerten. Dies kann so durchgeführt werden, daß man fein gepulvertes Magnesiumoxyd mit Kohlenoxyd und Chlorgas oder mit Phosgen COCl_2 in erhitzte Reaktionsräume einbläst: $\text{MgO} + \text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2$. Auch Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 läßt sich nach einem Patent der A. S. de Norske Saltverker, Bergen¹, an Stelle des Phosgens verwenden, indem man in Rührapparaten Magnesiumoxyd bei etwa 500° mit Tetrachlorkohlenstoff zur Reaktion bringt. Es bildet sich nach der Gleichung $\text{MgO} + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{COCl}_2$ Phosgen, das auch weiterhin wie oben MgO in MgCl_2 verwandelt.

Es ist auch möglich an Stelle des Magnesiumoxyds Magnesit, also Magnesiumkarbonat zu verwenden, da auch dieser unter Bildung von MgCl_2 zersetzt wird.

Da der Magnesit nur in den seltensten Fällen völlig rein ist, sondern meist Kalk enthält, so erhält man bei diesem Verfahren eine Mischung von Magnesiumchlorid mit Kalziumchlorid, die sich jedoch, wie schon S. 210 bemerkt, gut zur Elektrolyse verwenden läßt.

Man kann auch das Magnesiumoxyd in geschmolzenem Magnesiumchlorid aufgeschlämmt in Rieseltürmen über elektrisch erhitzten Koks herabrieseln lassen, während man von unten Kohlenoxyd und Chlorgas oder Phosgen COCl_2 oder Chlorwasserstoff entgegenströmen läßt².

Aus dem Rieselturm fließt unten das reine geschmolzene Magnesiumchlorid ab, welches gleich in dieser Form den Elektrolysezellen zugeführt wird.

Es wurde auch vorgeschlagen³, die Entwässerung des Magnesiumchlorids so durchzuführen, daß das wasserhältige Salz mit Koks pulver gemischt in den Anodenraum eingeführt, und unter der Einwirkung des anodisch gebildeten Chlors in wasserfreies Salz verwandelt wird.

Bequemer ist es, mit stückigem Ausgangsmaterial zu arbeiten. Um dieses in geeignete poröse Form zu bringen werden nach einem Patent der British Aluminium Comp. Limited, London⁴ 84 Teile Magnesit oder 40 Teile Magnesiumoxyd mit 12 Teilen Kohle und Teer oder Pech innig gemischt, brikettiert und dann bei $1000\text{--}1200^\circ$ gebrannt.

Nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie AG.⁵ kann man dem Magnesit auch Sägespäne, Torf und dergleichen zumischen, um poröse Massen zu erhalten.

Der Versuch, den Magnesit direkt in stückiger Form zu verwenden, scheiterte zunächst daran, daß die Reaktion sehr bald zum Stillstand kommt, da sich die Oberfläche der Magnesitstücke mit einer zähen, bei der betreffenden Reaktionstemperatur nicht mehr leichtfließenden Oxychloridschicht überzieht, die den weiteren Zutritt des Chlorgases ver-

¹ A. D. de Norske Saltverker, Bergen: DRP. 379203 (1920).

² I. G. Farbenindustrie AG.: Fr. P. 630294, 632503 (1927); Ö. P. 111549 (1927). — Griesheim Elektron: DRP. 370594 (1921).

³ Berthaut: Br. P. 4087/79. — Dixon: Br. P. 16794/89. — Cottringer, P.: Amer. P. 1567318. — The Dow Chemical Comp. Midland: DRP. 450469 (1927).

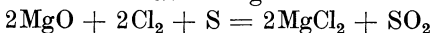
⁴ British Aluminium Comp. Limited London: Ö. P. 86569 (1921); Schwz. P. 79958 (1917).

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 450979 (1927).

hindert. Nach einer Patentanmeldung der I. G. Farbenindustrie AG.¹ lassen sich diese Schwierigkeiten umgehen, wenn das an der Oberfläche der Magnesitstücke sich bildende, geschmolzene Magnesiumchlorid abgeführt wird, ohne mit weiteren Mengen Magnesit bzw. Magnesiumoxyd in Berührung zu kommen. Hierzu wird, wie Abb. 49 zeigt, in einem geschlossenen Schacht, der feuerfest ausgekleidet ist, das untere Drittel mit grobkörnigem Koks oder leitender Kohle gefüllt. Diese Schicht wird durch zwei Elektroden *d*, *e* unter Strom gesetzt und erhitzt. Die obere Stromzuführung *d* ist in ihrem unteren Teil als Rohr ausgebildet, um die Erhitzung der über der Kohleschicht *k* liegenden Reaktionsmischung, bestehend aus Magnesit und Kohle in Stückform, zu bewirken. Das Chlor wird durch die Stutzen *f* in die Kohleschicht *k* eingeleitet, die Reaktionsmischung bei *g* nachgefüllt. Die Reaktion geht an der Grenzfläche der Kohleschicht und der Reaktionsmischung, sowie an der erhitzten Elektrode *d* vor sich, und das gebildete Magnesiumchlorid fließt sofort durch die erhitzte Kohleschicht ab, in der noch allenfalls gelöste Oxydmengen reduziert werden, so daß bei *l* das reine flüssige Magnesiumchlorid abgelassen werden kann.

Die Beheizung kann auch mit Dreiphasenwechselstrom erfolgen, wobei ein Kohlenboden als Nulleiter dient.

Der Kohlenstoff kann bei der Erzeugung von Magnesiumchlorid nach einem Patent von V. M. Goldschmidt² auch durch Schwefel ersetzt werden, die Reaktion geht dann nach der Gleichung



vor sich.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß die Reaktion schon bei viel niedrigeren Temperaturen, nämlich bei 350—450° durchgeführt werden kann, allerdings wird das Produkt sulfathaltig und muß nochmals mit Kohle geschmolzen werden.

Um überhaupt einen Gehalt an Schwefelsäure (Sulfat) aus dem Elektrolytsalz zu entfernen, empfiehlt, wie schon S. 203 erwähnt, A. Oettel etwas Holzkohle in das geschmolzene Salz einzuführen.

Weiters bezweckt ein Zusatz von 1—5% Flußspat, das Zusammenfließen des ausgeschiedenen Metalls zu erleichtern und so den Verlust durch Verbrennen an der Badoberfläche oder durch Verteilung im Bade und damit Wiederauflösung durch das anodisch entstehende Chlor zu verhindern. Gleichzeitig wird hierdurch, sowie vielfach auch durch

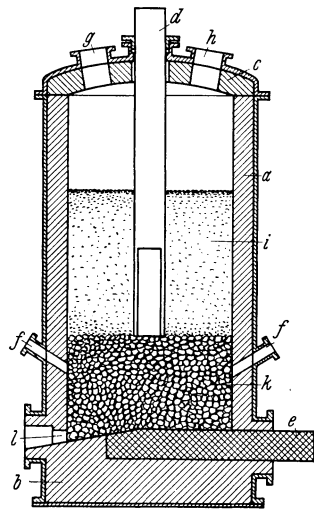


Abb. 49. Erzeugung von MgCl_2 nach einem Verfahren der I. G. Farbenindustrie A. G.

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: I. 35 693 (1930).

² Goldschmidt, V. M.: Ö. P. 91 927 (1922).

Zusatz von Bariumchlorid¹ das spezifische Gewicht erhöht, so daß das Magnesium leicht und sicher in die Höhe steigt.

Bei der Karnallitelektrolyse scheidet sich das Magnesium kaliumfrei ab, und dies ist nach Specketer² auch noch dann der Fall, wenn die Schmelze durch die Elektrolyse an Magnesiumchlorid verarmt ist.

Durch die Verwendung der geschilderten Umsetzungen ist es nun auch möglich, das durch Brennen von Magnesit $MgCO_3$ gewonnene Magnesiumoxyd auf Metall zu verarbeiten.

Ein anderer Weg, vom Karnallit als Rohstoff loszukommen, ist die Verwendung von Fluoridschmelzen, in denen das Magnesiumoxyd, ähnlich wie das Aluminiumoxyd bei der Aluminiumherstellung (S. 205) aufgelöst wird, und welches allein der elektrolytischen Zersetzung unterliegt, während die Fluoride nur als Lösungsmittel dienen (S. 221).

Magnesiumchloridbäder.

Eine gewisse Schwierigkeit bildete auch hier die Tatsache, daß das geschmolzene Magnesium ein geringeres spezifisches Gewicht besitzt als die Schmelze, wie dies aus den Zahlen von K. Arndt und Ploetz³ der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Temp. °C	Dichte des geschmolzenen	
	Magnesiums	Karnallits
650	1,60	1,68
700	1,54	1,66
750	1,47	1,64

Daher sammelt es sich nicht etwa wie das Aluminium am Boden, sondern schwimmt auf der Schmelze, wird von Strömungen leicht mitgerissen und vereinigt sich mit dem ebenfalls zur Oberfläche steigenden,

anodisch entwickeltem

Chlor. Dies verhinderte Graetzel⁴, indem er, wie aus Abb. 50 zu ersehen ist, die Anode *A* mit einer porösen Tonzelle umgab, welche zur Erleichterung des Stromdurchganges und des Austausches der Schmelze am unteren Teil mit großen Öffnungen *O* versehen war. Außerdem brachte er über dem Anodenraum eine Abzugsvorrichtung für das gebildete Chlor an und leitete durch *R*₁ und *R*₂ zur Verhütung der Oxydation des Magnesiums über die Schmelze im Kathodenraum *KR* ein indifferentes Gas. Letztere Vorsichtsmaßregel erwies sich jedoch bald als überflüssig, da die Gefahr der Vereinigung des Magnesiums mit Sauerstoff oder Chlor nicht allzu groß ist, solange die Temperatur nicht zu hoch steigt, und das Magnesium sich gleich zu größeren Tropfen vereinigt.

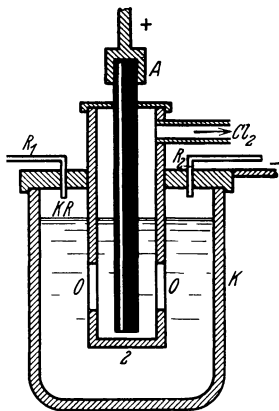


Abb. 50. Magnesiumchloridzelle nach Graetzel.

Das reine Magnesium schmilzt bei 650°. Für reinen Karnallit sowie für Mischungen mit überschüssigem Kalium-

¹ Siehe z. B. Seward u. v. Kugelgen: Amer. P. 931092.

² Specketer: Z. Elektrochem. **33**, 487 (1927).

³ Arndt, K., u. Ploetz: Z. physik. Chem. **130**, 184 (1927).

⁴ Graetzel: DRP. 26962; Br. P. 5509/82, 551/84, 6414/84; DRP. 58600.

chlorid geben Arndt und Kunze¹ die in folgender Tabelle enthaltenen Schmelzpunkte an.

Bei der Elektrolyse, bei der Magnesiumchlorid verbraucht wird, sinkt also der Schmelzpunkt des Karnallits, so daß man die Elektrolyse ohne Schwierigkeit bei einer Temperatur durchführen kann, die wenig oberhalb des Magnesiumschmelzpunktes liegt.

Roberts² setzt dem Bad auch noch Lithiumfluorid zu, das dessen Schmelzpunkt noch weiter erniedrigt.

Karnallit $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ mit Zusatz von % KCl	Schmelzpunkt °
0	496
6	493
12	484
18	470
24	462

Jedenfalls zieht man es aber vor, oberhalb des Magnesiumschmelzpunktes zu arbeiten, und zwar bei 700 bis höchstens 800°.

Obwohl diese höhere Temperatur nach A. Oettel die Stromausbeute infolge der Flüchtigkeit des Magnesiums etwas beeinträchtigt, so sind die Verluste hierdurch doch geringer als bei zu niedriger Temperatur, bei der sich das Magnesium schwamm- oder pulverförmig ausscheidet.

Über die bei der elektrolytischen Darstellung des Magnesiums gegenwärtig verwendeten Elektrolyseeinrichtungen finden sich in der technischen Literatur kaum ausführliche Beschreibungen, da die Erzeuger ihre Erfahrungen meist ängstlich geheim halten. Die heute in Verwendung stehenden Öfen dürften stark von den in der Patentliteratur angegebenen abweichen. Im allgemeinen ist zu sagen, daß bei der Magnesiumherstellung zur Aufnahme der Schmelze Gefäße aus schmiedbarem Gußstahl dienen, die gleichzeitig auch die Kathode bilden. Sie werden vor und während der Elektrolyse von außen erhitzt. Die Heizung des Bades kann nach Hirsch und Tama³, auch durch Induktion erfolgen. Die Badtemperaturen werden auf etwa 675°—715° gehalten.

Vom Deckel, der gleichfalls aus Gußstahl oder aus Schamotte besteht, reichen Diaphragmen aus Porzellan oder Schamotte in den Elektrolyten hinein. In den Diaphragmen befinden sich die Kohleanoden. Das entwickelte Chlorgas wird durch ein an das Diaphragma anschließendes Rohr abgezogen⁴.

Der Elektrolyt wird bereits geschmolzen in das Elektrolyiergefäß eingetragen. Beim Durchleiten des Stromes scheidet sich das Magnesium in Form von wachsenden Kugeln an den Tiegelwänden ab und steigt an die Oberfläche. Man wendet Stromdichten von 100 A je Quadratdezimeter Kathodenfläche, und 500—1000 A je Quadratdezimeter Anodenfläche an. Als vorteilhafteste Badspannung haben sich 7 Volt erwiesen. Da die Zersetzungsspannung bei 700° etwa 3,2 Volt, bei Strom-

¹ Arndt u. Kunze: Z. Elektrochem. 18, 994 (1912).

² Roberts: Amer. P. 778270.

³ Hirsch u. Tama: DRP. 482313.

⁴ Siehe auch Anordnungen von Dronier: DRP. 91897; Fr. P. 256300. Hilberg: DRP. 110403; Br. P. 15659/98. — Fischer: Wagn.-F. Jb. 1884, 1317. Rogers u. Mitarbeiter: Amer. P. 296357; Br. P. 6116/84.

heizung aber 5—8 Volt beträgt, so kommt unter Zugrundelegung einer mittleren Ausbeute von 70% und einer mittleren Spannung von 6 Volt auf 1 kg Magnesium ein Energieverbrauch von etwa 20 kW/h. Zu hohe kathodische Stromdichten sind schädlich, da sich neben Magnesium dann auch etwas Kalium ausscheidet, welches eine Entzündung des Magnesiums beim Ausschöpfen des Tiegels verursachen kann.

Bei dunkler Rotglut der Schmelze, also unterhalb der Arbeitstemperatur sinkt das Magnesium in der Schmelze unter. Bei der Arbeitstemperatur jedoch, welche etwas höher ist, steigt es in der Schmelze

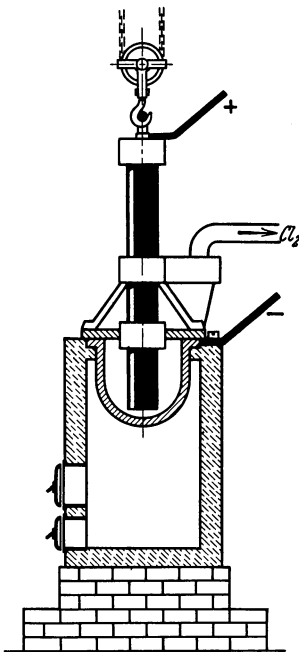


Abb. 51. Amerikanischer Magnesiumchloridofen.

auf und kann leicht mit siebartig durchlöcherten Löffeln abgeschöpft werden. Hierbei tropft die Schmelze durch die Maschen des Netzes ab, während das Metall wegen seiner großen Oberflächenspannung auf demselben liegen bleibt. Um das Emporsteigen des Magnesiums in der Schmelze zu erleichtern, wird, wie S. 214 erwähnt, ein Chlorbariumzusatz empfohlen, da die Schmelze durch denselben spezifisch schwerer wird.

Ein besonders einfaches amerikanisches Magnesiumbad, wie es in Abb. 51 abgebildet ist, besteht aus einer gußeisernen Zelle, die als Kathode dient, und von außen durch eine Feuerung erhitzt wird. In diese Zelle ist als Anode ein etwa 15 cm dicker graphitierter Kohlestab verstellbar eingesenkt. Als Elektrolyt dient eine Mischung von Magnesiumchlorid und Natriumchlorid, welche bei 620° schmilzt. Die Badtemperatur wird durch gelinde Außenheizung auf 675—715° gehalten, das anodisch gebildete Chlor durch das Steinzeugrohr *S* abgesogen.

Die Zelle wird mit 2200 A, d. i. für die Anode mit 2,5 A/cm² belastet. Die Badspannung beträgt anfangs 6 Volt und steigt mit zunehmender Verarmung des Elektrolyten an Magnesiumchlorid bis 9 Volt an. Infolge des Verbrauches desselben senkt sich der Spiegel der Schmelze und die Anode muß entsprechend gesenkt werden. Nach etwa 24 Stunden ist der Magnesiumchloridgehalt der Schmelze auf 10% gesunken und muß nun erneuert werden, da sonst eine Mitabscheidung von Natrium eintritt.

Bei diesem Ofen ist kein eigener Raum für das sich sammelnde Magnesium vorgesehen, in dem es von dem Anodenchlor getrennt ist. Obwohl die Gefahr, daß das aufsteigende Magnesium von dem entwickelten Chlor angegriffen wird, nicht groß ist, weil die Magnesiumteilchen bei erhöhter Kathodenstromdichte von der Anode abgestoßen werden, so ist doch eine Trennung zwischen Anoden- und Kathodenraum im oberen Teile des Bades zweckmäßig und wird auch, nach einem

Vorschläge von Seward und v. Kugelgen¹, dadurch erreicht, daß iber eine isoliert durch die Bodenmitte der Zelle senkrecht eingeführte Kathode aus Eisen eine ringförmige Kühlschlange iber der Kathode oben in das Bad eingelegt wird. Diese iberzieht sich mit einer starren Salzkruste und bildet einen Raum, in dem sich das Metall sammeln kann. Ebenso beschreibt die Firma „Allgemeines deutsches Metallwerk“ in einem Patent² eine Einrichtung, bei der sich das im schwereren Elektrolyten aufsteigende Magnesium unter einer herausnehmbaren Glocke ansammelt.

Bei der Anordnung von M. A. Jessup³ ist an der Oberfläche des Bades eine feuerfeste ringförmige Krone angebracht, in welcher sich das als Kathode dienende Magnesium sammelt. Zur Herstellung des Kontaktes mit dem negativen Pol der Stromzuleitung enthält die Krone einen Ring aus Eisenblech, der vorteilhaft mit einem Metall wie Chrom, Mangan usw. iberzogen ist, das sich mit Magnesium schwach legiert, so daß eine Benetzung der Oberfläche durch das geschmolzene Magnesium eintritt.

Letzteres kann gegen Oxydation und Chlorierung durch eine Schicht von spezifisch leichteren geschmolzenen Chloriden geschützt werden, etwa von der Zusammensetzung $MgCl_2 + 5 KCl$.

Um das Magnesium vor Oxydation und Angriff durch das Anodenchlor zu schützen, verwendet M. A. Jessup⁴ als Elektrolyten ein Gemisch von Alkalichloriden mit Magnesium, z. B. $MgCl_2 + 3 KCl$, dessen Dichte geringer ist als die des zu gewinnenden Magnesiums. Das erhaltene Metall soll dadurch am Boden verbleiben und dient wieder selbst als Kathode.

Haag bzw. Haag und Glienicke⁵ ordnen iber einer schmelzflüssigen Magnesiumkathode eine trichterförmige Zersetzungszelle an, in der dicht unter der rostformigen Anode eine Schicht aus durchlässigem hitzebeständigen Stoff (Glaswolle, Asbest) das Aufsteigen des Magnesiums verhindert. Der Apparat ist auch für ununterbrochene Abführung des Metalles und der gasförmigen Bestandteile eingerichtet und enthält einen siphonartigen Ablauf für den Ruckstand⁶.

Auch an Beruhungskathoden, wie sie Rathenau und Suter zur Natrium- (S. 168) und Kalziumgewinnung (S. 232) verwenden, kann aus Bädern der Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot KCl \cdot NaCl$ mit 1—5% Flußspat bei einer Temperatur von 700—750° mit 3000 A bei 7,7 Volt mit 76,3% Stromausbeute Magnesiumstabe erzeugen, welche nach dem Abdrehen der Außenhaut 99,32% Reinmagnesium enthalten. Auch nach diesem System wird in der Praxis gearbeitet.

Die Virginia Laboratory Company Manhattan, New York⁷, hat ein Patent auf ein Verfahren genommen, nach welchem nicht wie vorhin das gebildete Magnesium als Elektrode dient, sondern hierfür, wie Abb. 56 auf S. 235 zeigt, eine durch den Boden eingeführte, zugespitzte Elektrode vorgesehen ist. Das aufsteigende Magnesium, welches sich innerhalb eines Kühlringes *E* sammelt und erstarrt, wird langsam in dem Maße hochgehoben, als sich Magnesium bildet, so daß bei diesem Verfahren das Magnesium ebenfalls in Form eines Zapfens gewonnen

¹ Seward u. v. Kügelgen: DRP. 247444. ² DRP. 302024.

³ Jessup, M. A.: Fr. P. 613930 (1926); Schwz. P. 123018.

⁴ Jessup, M. A.: Fr. P. 613885 (1926); Schw. P. 123975; DRP. 460803 (1926).
E. P. 351510 (1930).

⁵ Haag bzw. Haag u. Glienicke: DRP. 125004, 125337, 163413; . P. 11045.

⁶ DRP. 163413.

⁷ Virginia Laboratory Company Manhattan, New York: DRP. 214963 (1907).

werden kann. (Da dieses Verfahren in erster Linie für die Kalziumgewinnung gedacht ist, siehe näheres daselbst, S. 235.)

P. E. Haynes¹ will das Magnesium und auch Natrium und Kalium in Dampf-Form gewinnen, indem die Elektrolyse in gasdicht geschlossenen Zellen bei 650° und vermindertem Druck von etwa 25 mm Hg durchgeführt wird. Die Verluste an Magnesium sollen bei diesem Verfahren geringer sein, es wird aber praktisch wohl schwer möglich sein, solche gasdichte Bäder herzustellen und dicht zu erhalten.

Um die Magnesiumabscheidung zu erleichtern (depolarisieren) und Verluste bei der Elektrolyse möglichst herabzudrücken, ist von verschiedenen Seiten der Weg versucht worden, das Magnesium erst als Legierung an einer geeigneten flüssigen Metallkathode abzuscheiden und dann das Magnesium aus dieser Legierung in einer zweiten Zelle anodisch zu lösen, und kathodisch in reinem Zustand niederzuschlagen.

Auch v. Kugelgen und Seward geben Apparatanordnungen² an. Bei der ersteren dient eine Bodenelektrode mit Aluminium oder anderem Metall anfangs als Kathode und zwei durch den Deckel gehende Elektroden als Anoden. Nach längerem Stromdurchgang wird der Strom umgekehrt, so daß das Magnesium nunmehr an der früheren Anode sich abscheidet. Anstatt Aluminium als Kathode der ersten Stufe zu verwenden, schlägt Seward³ Zinn oder Kupfer hierfür vor, die entstehende Legierung wird dann in Magnesiumchloridschmelze als Anode benutzt, wo sie durch ihre Schwere Vorzüge vor der Aluminium-Magnesiumlegierung bietet⁴.

Auch Ashcroft⁵ stellte mit seiner Doppelzelle reines Magnesium über eine Magnesium-Bleilegierung her.

Im technischen Maßstabe wird von der Englischen Magnesium Company zur Vermeidung der durch Wiedervereinigung mit dem Anodenchlor entstehenden Verluste folgender, aus zwei Stufen bestehender Weg der Elektrolyse eingeschlagen:

Zunächst wird die Abscheidung mit einer Kathode aus geschmolzenem Blei, mit welchem sich das Magnesium zu einer Legierung vereinigt, vorgenommen. Wegen der hohen Dichte des Bleis bzw. der Bleimagnesiumlegierung bleibt diese am Boden des Bades, außerdem wird die Legierung weniger leicht angegriffen als das reine Magnesium. Als Elektrolyt dient eine mehrere Zentimeter hohe Schicht von geschmolzenem Natrium-Magnesiumchlorid, und in diese tauchen die Anoden aus Elektrographit 6 mm tief ein.

Letztere werden durch einen gasdicht schließenden Deckel gehalten, in welchem sich auch eine Einfüllöffnung für den Elektrolyten und ein Abzugsrohr für das Anodenchlor befindet. Die gebildete Legierung wird in eine zweite Elektrolysierzelle übergeführt, wo sie als Anode dient, und der unedlere Legierungsbestandteil, das Magnesium, in Lö-

¹ Haynes, P. E.: Amer. P. 1597231 (1926).

² Kugelgen, v., u. Seward: Amer. P. 935796, 1007897 (DRP. 247444, S. 218) und Amer. P. 1258261.

³ Seward: Amer. P. 1258261.

⁴ Weitere Anordnungen sind angegeben im DRP. 369382; Amer. P. 1408142, 1408141.

⁵ Ashcroft: DRP. 344427; Br. P. 152402/3.

sung geht. Als Kathode tauchen in den Elektrolyten, der von derselben Art ist wie in der ersten Zelle, eine größere Zahl von Eisenstäben nur wenig ein, an denen sich das reine Magnesium auf der Schmelze schwimmend im gleichen Maße abscheidet, wie es sich an der Anode löst.

Die beiden Zellen stehen in Verbindung und das Blei bzw. die Legierung kreist dauernd. Es ist nur notwendig, in die erste Zelle Magnesiumchlorid nachzufüllen, während das reine Magnesium aus der zweiten Zelle ausgeschöpft werden kann. Das abgesaugte Chlorgas kann zur Erzeugung von Magnesiumchlorid verwendet werden.

Jede der beiden Zellen wird mit 5000 A belastet, die Klemmenspannung der ersten Zelle beträgt 5 Volt, die der zweiten 2 Volt. Die Stromausbeute beträgt 85%. Der Energieaufwand für 1 kg Magnesium beträgt im ganzen 18,5 kW/h.

Eine Reihe von Patenten haben mit mehr oder minder großen Änderungen das geschilderte indirekte Verfahren zum Gegenstand.

So hat sich M. A. Jessup¹ ein Verfahren schützen lassen, das ähnlich wie die Aluminiumraffination (S. 274) darauf beruht, daß eine Anode, bestehend aus einer geschmolzenen Magnesiumlegierung mit einem Schwermetall (etwa Magnesium-Blei) am Boden des Elektrolysegefäßes, darüber eine spezifisch leichtere Schmelze, etwa Magnesiumchlorid und Bariumchlorid, und auf dieser Schmelze schwimmend das reine Magnesium, zugleich als Kathode dienend, angeordnet ist. Über diesem befindet sich zum Schutze noch eine Schicht einer spezifisch leichteren Chloridschmelze ($MgCl_2$, 5 KCl).

Die Temperatur und Zusammensetzung der Schmelzen wird derart gewählt, daß eine Stufenleiter von Dichtigkeiten erreicht wird, die eine gute Scheidung der vier übereinander liegenden Schichten ermöglicht.

Das Elektrolysegefäß enthält einen eisernen Boden, durch welchen der elektrische Strom auf die Anodenschicht der Magnesium-Blei-Verbindung übertragen wird.

Die Seitenteile des Gefäßes sind mit einer feuerfesten Schicht überzogen. Innerhalb dieses feuerfesten Futters ist eine metallische Krone angebracht, die sich wesentlich höher ausdehnen muß, als bis zur Schicht des reinen Magnesiums.

Sie hat den Zweck, zu verhindern, daß die beiden Schmelzen, oberhalb und unterhalb der Magnesiumkathode sich nicht längs der porösen feuerfesten Wand langsam vereinigen. Als kathodische Stromzuleitungen dienen senkrechte Eisen- oder Graphitstäbe.

Nach weiteren Patenten von M. A. Jessup² kann der Prozeß der Magnesiumgewinnung und der Raffination derart vereinigt werden, daß das Elektrolysegefäß zwei Abteilungen oder Ringe besitzt, die miteinander in Verbindung stehen. Die eine dient als Primärzelle *P*, die andere als Sekundärzelle *S* (Abb. 52). Der gemeinsame Teil der beiden Abteilungen enthält die vorübergehende Legierung *L* des Magnesiums etwa mit Blei als Mittelleiter. Bei Stromdurchgang wird das Magnesiumchlorid zerlegt, und das Magnesium scheidet sich zunächst in Form einer Verbindung, die sich am Boden des Bottichs vorfindet, ab und wirkt als Primär-

¹ Jessup, M. A.: Fr. P. 616584, 618875, 626472; Schwz. P. 123179 (1925).

² Jessup, M. A.: Fr. P. 626497.

kathode, während sich das Chlor natürlich an den Primäranoden aus Graphit abscheidet. Gleichzeitig wird das Magnesium der Legierung anodisch gelöst und das Magnesium an der Sekundärkathode in reiner Form abgeschieden.

Die Magnesiumlegierung, die notwendigerweise schwerer ist als der Elektrolyt, verbleibt immer in dem unteren Teil des Gefäßes und besitzt auch hier gleichzeitig die Rolle der Kathode für die Primärzelle und der Anode für die Sekundärzelle des Gefäßes. Die Primäranode *A* ist aus Graphit oder Kohle, und an dieser scheidet sich das Chlor ab.

Der Primär- wie auch Sekundärteil können den gleichen oder verschiedene Elektrolyte enthalten.

Die Trennung zwischen dem Primär- und Sekundärteil des Gefäßes kann vorteilhaft durch eine Wand aus feuerfestem Material gebildet werden, die gegen den Elektrolyt durch eine Kühlschlange geschützt wird.

In einem besonderen Falle der Ausführung kann der sekundäre Teil des Gefäßes durch einen einfachen Ring aus feuerfestem Material bestehen, der bis zu einer

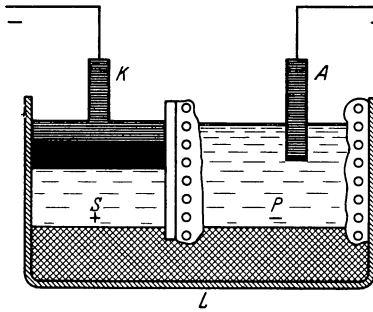


Abb. 52. Doppelzelle von Jessup.

genügenden Tiefe in das Bad eintaucht (Abb. 53).

Es ist nicht unbedingt erforderlich, daß die Elektrolyte der Primär- und Sekundärzelle getrennt sind, vorausgesetzt, daß man in beiden Zellen denselben Elektrolyten verwendet.

Die direkte Elektrolyse, welche sich zwischen den Primäranoden und den Sekundärkathoden abspielen kann, ist von keinerlei Gefahr für den guten Gang der Elektrolyse, denn sie kann bloß die Ursache einer Chlorentwicklung an den Primäranoden und einer Magnesiumabscheidung auf der Sekundärkathode sein.

Man kann bei den beschriebenen Elektrolyseinrichtungen eine fortschreitende Anreicherung oder Verarmung an Magnesium der Magnesiumverbindung, die zugleich als Primärkathode und Sekundäranode dient, dadurch beseitigen, daß man Anordnungen vorsieht, mittels deren man einen Teil des elektrischen Stromes kurzschließen kann, um entweder den primären Teil oder den sekundären Teil des Gefäßes außer Strom zu setzen.

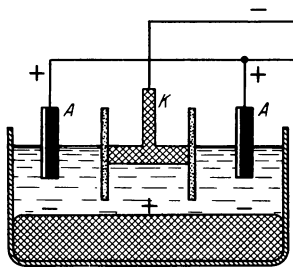


Abb. 53. Doppelzelle von Jessup.

Auch das der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Neuhausen¹ patentierte Reinigungsverfahren geht von einer Legierung des Magnesiums mit Schwermetallen wie Blei, Kupfer usw. aus, doch erfolgt sowohl die Auflösung der Anodenlegierungen, als auch die Abscheidung des reinen Magnesiums bei Temperaturen, bei denen diese Metalle sich in festem Zustande befinden.

Sehr gut eignet sich z. B. eine Legierung, bestehend aus etwa je 50 Gewichtsprozenten Magnesium und Blei, die einen Schmelzpunkt von 550° C besitzt. Diese Legierungen können entweder elektrolytisch nach bekannten Verfahren dargestellt werden, oder auf elektrothermischem Wege, durch Reduktion von Magnesit, Dolomit und anderen

¹ Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Neuhausen: Schwz. P. 133251, Klasse 77 (1929).

magnesiumhaltigen Rohstoffen in Gegenwart eines wenig flüchtigen Metalls oder einer Verbindung eines solchen im elektrischen Ofen.

Als Elektrolyt finden am zweckmäßigsten tiefschmelzende Mischungen der Halogensalze des Magnesiums und der Metalle der Alkali- und Erdalkaligruppe Verwendung, so z. B. Karnallit, dem ein oder mehrere Chloride der genannten Metalle beigegeben werden.

Da zur Erzielung eines dichten Kathodenniederschlags eine große Reinheit des Elektrolyten notwendig ist, empfiehlt es sich, die Schmelze vor Arbeitsbeginn vorzuelektrolysieren, wobei sich an der Kathode alle edleren Verunreinigungen ausscheiden.

Der Elektrolyt kann aber auch durch Fällung (Zementation) mit metallischem Magnesium gereinigt werden, indem man den unreinen Elektrolyten in geschmolzenem Zustand z. B. über Magnesiumspäne leitet. Zur Erzielung eines dichten und guten Magnesiumniederschlags soll man jedoch andererseits nach einem Zusatzpatent¹ bestimmte Zusätze verwenden. Es wurde nämlich gefunden, daß durch einen gewissen Gehalt des Elektrolyten an Fremdstoffen verschiedener Art ein Herauswachsen des Kathodenniederschlags verhindert und ein dichter Niederschlag erzielt wird.

So haben z. B. Zusätze von Aluminiumoxyd, Eisenoxyd oder von Eisen-, Blei-, Kadmiumchlorid, aber auch Chlorammonium die erwähnte Wirkung. Zur Erzielung vollständig dichter Niederschläge genügt schon ein Gehalt von weniger als 1% des Zusatzmetalls.

Für die Raffination, die in einer geschlossenen Zelle erfolgt, werden Kathoden aus reinem Magnesiumblech verwendet. Die in größerer Anzahl vorgesehenen Kathoden und Anoden sind senkrecht angeordnet und die gleichnamigen Elektroden parallel geschaltet, wodurch es leicht möglich ist, die einzelnen Elektroden auszuwechseln, ohne die Elektrolyse unterbrechen zu müssen.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, den Elektrolyten dauernd in Bewegung zu halten, da dadurch eine dichte und regelmäßige Abscheidung des Kathodenniederschlags gefördert wird.

Dies wird im vorliegenden Falle so erreicht, daß mehrere Zellen stufenförmig angeordnet werden und der Elektrolyt aus einer höherliegenden Zelle in eine tieferliegende abfließt. Die Zellen sind in der Weise verbunden, daß etwa die Schmelze aus dem oberen Teil einer Zelle abfließt und zum Boden der nächsten Zelle geleitet wird.

Magnesiumfluoridbäder.

Auch die Magnesiumgewinnung aus Fluoridschmelzen hat in letzter Zeit vorübergehend praktische Bedeutung erlangt.

Trotz der S. 205 erwähnten, nicht sehr günstigen Versuchsergebnisse mit Fluoridschmelzen hat die American Magnesium Corporation die Erzeugung mit einem Elektrolyten versucht, der in seiner Zusammensetzung den Aluminiumbädern nachgeahmt ist.

Er besteht aus gleichen Teilen Magnesiumfluorid und Bariumfluorid mit einem solchen Zusatz an Natriumfluorid, daß er bei 950° ausreichend flüssig ist. Diese Schmelze dient für Magnesiumoxyd als Lösungsmittel, allerdings löst sich dieses darin nur in einer Menge von 0,1%.

¹ Schwz. P. 134995, Klasse 77 (1929).

Über den Bau der Zellen für Fluoridschmelzen ist aus dem Patent von G. O. Seward¹ sowie aus der Veröffentlichung von Harvey² folgendes zu entnehmen:

Die Zelle, welche in Abb. 54 im Quer- und Längsschnitt abgebildet ist, besteht aus einer länglichen Wanne, in die längere plattenförmige Kathoden aus Gußeisen von unten hineinragen, und deren Höhe so bemessen ist, daß sie etwa 15 cm unter der Oberfläche der Schmelze bleiben. Als Anoden dienen eine doppelte Reihe von Graphitstäben, die parallel zu den Kathodenplatten angeordnet sind. Zwischen den beiden Elektroden und parallel zu diesen tauchen zwei Gitter aus Eisenrohren etwa 15 cm tief in das Bad, welche zwecks Kühlung von Wasser durchflossen sind. Dadurch bildet sich von der Badoberfläche nach abwärts ein Wulst erstarrter Schmelze, welche den Anodenraum vom Kathodenraum trennt.

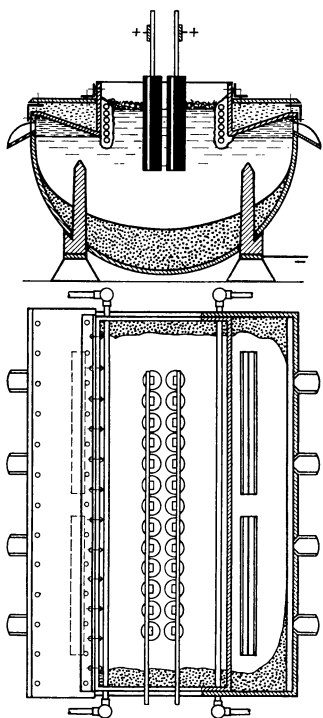


Abb. 54. Magnesiumfluoridbad nach Seward.

Das Magnesium sammelt sich im Kathodenraum an der Oberfläche, wohin es wegen der hohen Dichte des Elektrolyten, der ja Bariumfluorid enthält, rasch emporsteigt. In den Anodenraum kann Magnesiumoxyd nachgefüllt werden, welches auf der Oberfläche der Schmelze schwimmt und sich langsam löst. Die Zellen werden mit 9000 bis 16000 A belastet, die Badspannung beträgt 9—16 Volt. Wegen der hohen Badtemperatur, vielleicht auch infolge der Löslichkeit des Magnesiums in Fluoridschmelzen beträgt die Stromausbeute nur 50%. Für die Erzeugung von 1 kg Magnesium sind etwa 30—50 kW/h notwendig.

Das Verfahren läßt sich daher nur dort wirtschaftlich durchführen, wo man billigen Strom zur Verfügung hat, wie dies in den Werken der American Magnesium Corporation an den Niagarafällen der Fall ist. Trotzdem hat man auch dort dieses Verfahren wieder fallen gelassen.

Vorteile des Verfahrens wären einmal die Verwendung des billigeren Magnesiumoxyds als Ausgangsstoff, zum zweiten die Gewinnung eines Metalls, das frei von den zerstörend wirkenden Chlorideinschlüssen ist.

¹ Seward, G. O.: Ö. P. 95334 (1923).

² Harvey: Trans. Amer. Electr. Soc. 47, 327 (1925). — Siehe auch Grube, G., u. Jacobi: Z. Elektrochem. 33, 471 (1927). — Grube, G., u. H. Henne: Z. Elektrochem. 36, 129 (1930).

Reinigung des Metalls.

Besonders das aus Chloridschmelzen gewonnene Magnesium muß gereinigt werden, da schon geringe Mengen der anhaftenden, eingeschlossenen, sehr wasseranziehenden Schmelze die Zerstörung des Metalls sehr beschleunigt.

Neben anhaftender Schmelze enthält das Rohmetall nur Spuren von Silizium, Eisen, Aluminium, ferner Alkalimetalle, Oxyde und Nitrite.

Die mechanisch beigemengten Verunreinigungen und die Alkalimetalle werden mittels Durchwaschen des umgeschmolzenen Metalls mit einer geeigneten Salzschnmelze entfernt.

Für die Reinigung des Magnesiums hat vor allem die Chem. Fabrik Griesheim-Elektron mit ihren Mitarbeitern Hoffmann und Suchy¹ verschiedene Verfahren ausgearbeitet. Das unreine chloridhaltige Metall wird hiernach im geschmolzenen Zustand entweder mit Gußeisen, Kohle, Magnesia und anderen, das Metall nicht angreifenden Stoffen, die die geschmolzenen Chloride aufzunehmen vermögen, behandelt, oder es wird bei Temperaturen, bei denen die Verunreinigungen flüchtig sind, Wasserstoff oder ein anderes indifferentes Gas hindurchgeleitet, zweckmäßig zusammen mit etwas Wasserdampf, oder man schmilzt es mit Alkalichloriden von höherem Schmelzpunkt als das Magnesium zusammen und läßt bei dieser Temperatur längere Zeit in Ruhe absitzen, um schließlich das reine Magnesium in flüssigem Zustand von der Schmelze abzugießen.

Zur Beseitigung von Nitriten, die sich beim Schmelzen von Magnesium an der Luft bilden, kann man nach einem Patent der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron² das geschmolzene Rohmetall mit Wasserdampf behandeln, wobei sich das Magnesiumnitrit nach der Gleichung $Mg_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$ zersetzt.

Am sichersten ist die Behandlung mit verdickten Salzschnmelzen. Das Metall wird, da sich Magnesium mit Eisen nicht nachweisbar legiert, in Eisentiegeln aufgeschmolzen und dann mit einem Gemisch von Magnesiumchlorid, Flußpat und Magnesiumoxyd durchgewaschen und abgedeckt, worauf eine Überhitzung erfolgt. Das aus diesen Bestandteilen bestehende, unter der Bezeichnung Elrasal (Elektron-Raffiniersalz) im Handel befindliche Salzgemisch ist so eingestellt, daß es beim Schmelzpunkt des Magnesiums genügend flüssig ist, um beim Rühren eine Waschwirkung zu erzielen. Während der Überhitzung gibt das Metall die letzten Reste von Verunreinigungen ab, die Salzdecke versteift zu einem zähen Brei, von dem sich das Metall salzfrei abtrennt. Die versteifte Salzdecke kann mit Leichtigkeit beim Gießen im Tiegel zurückgehalten werden. Während des Gießens wird eine Neubildung von Oxyd bzw. Nitrit dadurch vermieden, daß der ausfließende Metallstrahl mit Schwefelpulver bestäubt wird. Es entsteht dabei auf dem Metallstrahl eine schlauchartige Schicht, die sich auf den Rand des Eingusses abstützt, so daß das Metall ohne Gefahr neuer Oxy-

¹ Hoffmann u. Suchy: DRP. 232581, 237774; Fr. P. 420858; Amer. P. 993373; Br. P. 23439/40/1909; DRP. 237791, 241007; Ö. P. 51260; Br. P. 22016/10.

² Chemische Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 88392 (1921).

dation durch den Schlauch in die Sandform bzw. Kokille einfließen kann.

Das Handelsmetall enthält ungefähr 0,3% Verunreinigungen. Will man ganz reines Magnesium herstellen, so muß man das Metall im Vakuum destillieren.

Eigenschaften und Verwendung.

Das Magnesium (Atomgewicht 24,32, Dichte 1,743) ist ein sehr unedles Metall, das schon in der Hitze Wasser zersetzt.

Mit dem Aluminium (S. 284) teilt das Magnesium die auffallende Eigenschaft in Legierung mit Quecksilber, selbst in Spuren, aktiv zu werden, d. h. unedlere Eigenschaften u. a. ein negativeres Potential zu zeigen. Während unter besonderen Bedingungen nach Entfernung der Deckschicht das Aluminium und das Aluminiumamalgampotential praktisch gleich unedle Werte zeigen¹, kann man zwar durch Abschaben der auch am Magnesium vorhandenen passivierenden Oxydschicht in sehr konzentrierten Magnesiumchloridlösungen dem Magnesiumamalgampotential näherkommen², dieses jedoch nicht erreichen, was auch mit der Beobachtung des Abscheidungspotentials des Magnesiums aus Lösungen in Pyridin³ auf Platin- und Quecksilberkathoden übereinstimmt, indem es sich auf ersterem bei niedrigerer Spannung abscheidet als auf letzterem. Das Amalgam scheint also wirklich unedler zu sein als das Metall, und es ist möglich, daß im Magnesiumamalgam eine endotherme, also energiereichere Verbindung von Magnesium und Quecksilber potentialbestimmend ist.

Auch beim Magnesium wirken wie beim Beryllium (S. 198) und Aluminium (S. 281) Wasserstoffionen aktivierend ein. Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Messungen zeigen u. a. auch diese Abhängigkeit.

Kette	t°	ϵ	ϵ_h	Autor
Mg/MgSO ₄ /KCl HgCl/Hg 0,5 mol 1,0 mol fest	18	— 1,894	— 1,61	R. Ph. Beck, Rec. chim. 41, 353 (1922).
Mg/MgSO ₄ + H ₂ SO ₄ /KCl HgCl/Hg 0,5 mol 1,0 mol fest	18	2,076	— 1,792	
Mg/MgSO ₄ /KCl HgCl/Hg Amalgam 0,5 mol 1,0 mol fest .	18	2,140	— 1,856	Müller u. Knaus, Z. anorg. Ch. 130, 173 (1923).
Mg/MgCl ₂ /KCl, Hg ₂ Cl ₂ /Hg 0,5 mol 1,0 mol fest	18	— 1,778	— 1,494	
Mg/MgCl ₂ /KCl, Hg ₂ Cl ₂ Hg amalgamiert 0,5 mol 1,0 mol fest	18	— 2,097	— 1,803	

Wegen der Deckschichtenpassivierung sowie der übrigen Umstände ist das wahre Magnesiumpotential in wässrigen Lösungen jedenfalls kaum meßbar, dementsprechend stimmen die obigen Werte auch nicht mit dem theoretisch berechneten Wert, der von Wilmore⁴ mit $\epsilon_{h0} =$

¹ Müller, R., u. F. Bayer: Z. Elektrochem. **35**, 240 (1929).

² Müller, R., u. W. Knaus: Z. anorgan. Chem. **130**, 173 (1923).

³ Müller, R., u. F. Hölzl, K. Pretz: Mh. **44**, 219 (1923).

⁴ Wilmore: Z. physik. Chem. **35**, 291 (1900).

—2,45 Volt, von W. M. Latimer¹ mit $\varepsilon_{h_0} = -2,40$ Volt und von G. Devoto² mit $\varepsilon_{h_0} = -2,353$ Volt, berechnet nach Nernsts Wärmesatz, angegeben wird.

Trotz seines unedlen Potentials hat das Magnesium bisher technisch als Lösungselektrode in galvanischen Elementen nicht Eingang gefunden, obwohl vielfach Versuche vorliegen. Die Ursache liegt in der Neigung zur Deckschichtenpassivierung, die naturgemäß die dauernde elektromotorische Betätigung hemmt.

Nur amalgamiertes Magnesium ist sehr aktiv, zersetzt sich aber schon an feuchter Luft fast augenblicklich.

Gemäß seiner Stellung in der Spannungsreihe (S. 50) müßte Magnesium schon bei gewöhnlicher Temperatur, ähnlich wie die Alkalimetalle, mit Wasser reagieren, doch überzieht sich das Metall, ähnlich wie das Aluminium, mit einer Oxydhaut, welche die Einwirkung von Wasser und Sauerstoff sehr verzögert.

Das Magnesium, das sich ziemlich leicht entzündet und mit blendend weißer Flamme verbrennt, wird seit langem in der Feuerwerkerei für Magnesiumfackeln, Leuchtgeschosse, ferner in der Photographie als Blitzlicht verwendet.

So wie andere Leichtmetalle dient auch das Magnesium als Deoxydationsmittel für geschmolzene Metalle, vor allem für Kupfer, Messing und Zink. Hierzu verwendet man vorteilhaft 50prozentige Legierungen des Magnesiums mit dem betreffenden Metall. Das gebildete Magnesiumoxyd scheidet sich leicht an der Oberfläche der Metallschmelze ab.

Das Magnesium ist eines der besten Reduktionsmittel und hat infolgedessen Aussicht, in dieser Richtung eine ausgedehnte Anwendung zu erlangen, sobald es möglich sein wird, dasselbe zu einem noch mäßigeren Preis herzustellen. Die Fähigkeit, besonders des amalgamierten Magnesiums, stürmisch Wasser zu zersetzen, verwendet man zum Entwässern organischer Stoffe, z. B. von Transformatorenöl. Das gebildete, unlösliche Magnesiumoxyd läßt sich auch hier leicht entfernen.

Das Magnesium besitzt eine bedeutend kleinere Dichte als Aluminium, ist daher viel leichter als dieses. Mit dem spezifischen Gewicht von 1,743 ist es der leichteste aller praktisch verwendeten metallischen Werkstoffe.

Seine Verwendung wird aber durch die geringere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse beeinträchtigt. An trockener Luft verändert es sich zwar nicht, an feuchter Luft wird es aber langsam zerstört.

Es besitzt allerdings den Vorteil, von alkalischen Flüssigkeiten, wie z. B. von Natronlauge, kaum angegriffen zu werden, gegen Säuren und Salzlösungen ist es jedoch wenig widerstandsfähig.

Auch ist die Hitzebeständigkeit des Magnesiums eine geringere, es verdampft schon bei Rotglut merklich.

Bei 100° läßt sich Magnesium zu dünnem Band auswalzen, es ist

¹ Latimer, W. M.: J. phys. Chem. **31**, 1267 (1927).

² Devoto, G.: Z. Elektrochem. **34**, 19 (1928).

auch hämmerbar, seine mechanischen Eigenschaften sind aber nicht so gute, daß es sich in reinem Zustande als Konstruktionsmaterial verwenden ließe.

Erst in Legierung mit anderen Metallen wird die Festigkeit außerordentlich erhöht. Die wichtigsten Legierungen dieser Art wurden von der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron unter dem Namen „Elektronmetall“ erzeugt. Heute sind diese Werke in den Besitz der I. G. Farbenindustrie übergegangen.

Elektronmetalle sind Legierungen des Magnesiums mit etwa 20% Fremdmetallen, als solche werden Aluminium, Zink, Kupfer, Silizium, Mangan und andere Metalle verwendet.

Die gewöhnliche Preßlegierung VI z. B. enthält ungefähr 10% Aluminium und 0,3—0,5% Mangan. Eine Legierung, bestehend aus 92% Magnesium und 8% Aluminium hat ein spezifisches Gewicht von 1,75 und besitzt eine hohe Zugfestigkeit. Das Elektronmetall AZM, das viel als Konstruktionsmaterial für Autos und Flugzeuge verwendet wird, enthält 6% Aluminium, 1% Zink und 0,5% Mangan. Speziallegierungen für Kolben von Verbrennungskraftmaschinen enthalten neben 6—10% Aluminium 2—3% Silizium.

Das Schwindmaß beim Gießen der Elektronlegierungen ist sehr groß, etwa 11%, weshalb sehr viele Angüsse notwendig sind. Dieser Nachteil wird aber durch die ungewöhnlich leichte Bearbeitbarkeit und Schnittgeschwindigkeit wettgemacht. Wegen der leichten Bearbeitbarkeit werden aus Elektronmetall heute auch viele kleine Gegenstände und Teile, z. B. für optische Instrumente usw. hergestellt.

An der Luft bedecken sich diese Legierungen mit einem Oxydhäutchen, und sind dann ziemlich beständig. Sie werden auch durch Laugen nicht angegriffen, wohl aber durch organische und mineralische Säuren. Sie sind in dauernder Berührung mit Wasser nicht und auch sonst nur in trockenen Räumen zu verwenden. In neuerer Zeit ist es gelungen, auch eine praktisch wasserbeständige Legierung (2% Mangan, Rest Magnesium, Handelslegierung AM 503) zu erzeugen, die nach einer Glühbehandlung sogar seewasserbeständig sein soll.

Unter dem Namen Grätzinmetall ist eine Legierung von Magnesium mit 1,5% Aluminium, 1% Zink, 0,0—0,6% Kupfer und Spuren von Kalzium bekannt. Das amerikanische „Dow Metall“ kommt dem „Elektron“ sehr nahe; desgleichen die Legierungen der Magma Metal Corp. mit 90—99% Magnesium, 0,6—7% Aluminium, 0,3—3% Zink (und 2% Kupfer).

Weitere Legierungen des Magnesiums sind das Magnalium, ferner das Duralumin, in welchem es allerdings nur in geringer Menge vorhanden ist (siehe S. 278).

Durch oxydierende Behandlung können auf dem Elektronmetall, ähnlich wie auf Aluminium (S. 285) schützende Oxydschichten hergestellt und nach Bedarf gefärbt und poliert werden. Durch kurzes Beizen in Salpetersäure werden die Gegenstände mattglänzend, einen gegen Witterungseinflüsse schützenden, gelben Überzug erzielt man in einem salpetersauren Chromatbad.

Das anodische Verhalten des Magnesiums ist bisher noch wenig beachtet worden. In halogenionenhaltigen Lösungen löst es sich glatt auf, in anderen, vor allem oxydierenden Lösungen bildet es sehr bald Deckschichten, die den Stromdurchgang sperren.

Magnesium und besonders seine Legierungen kann man daher auch durch anodische Behandlung in geeigneten Lösungen mit einer Schutzhaut überziehen, die das Metall gegen korrodierende Einflüsse beständiger macht.

Wirtschaftliches.

Vor dem Weltkriege war Deutschland mit den Werken „Aluminium und Magnesiumfabrik AG., Hemelingen“ und „Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Bitterfeld“ der fast ausschließliche Erzeuger für Magnesium und seine Legierungen.

Im Weltkriege entstanden Magnesiumwerke auch in Frankreich, England, in den Vereinigten Staaten und in Kanada.

Schon im Jahre 1918 konnten die Vereinigten Staaten 128 t und Kanada 57 t Magnesium erzeugen. 1929 betrug¹ die jährliche Weltproduktion an metallischem Magnesium etwa 2000 t. Davon wurden 1800 t in den Bitterfelder Werken der I. G. Farbenindustrie AG. hergestellt.

Nach einer Schätzung von Billiter sollen 1930 in Deutschland etwa 3000 t, in den Vereinigten Staaten etwa 2500—3000 t erzeugt werden, so daß die Weltproduktion zur Zeit 6000 t betragen dürfte. Soviel bekannt ist, beschäftigen sich mit der Herstellung von Magnesium und Magnesiumlegierungen in Deutschland die schon von Anfang bestehende Aluminium- und Magnesiumfabrik AG., Hemelingen, sowie die I. G. Farbenindustrie AG. in ihrem Werk in Bitterfeld. In Frankreich wurde Magnesium von der Soc. d'Electrochimie hergestellt, in den Vereinigten Staaten von der American Magnesium Co., bzw. der Dow Chemical Co.

Der Preis in Deutschland war vor 1914 für 1 kg Magnesium in Barren 12 RM., in Bandform 30 RM., als Pulver 14 bis 18 RM. In Amerika 13,40 RM. für 1 kg; 1928 stand es auf 4 sh für 1 lbs. (also 8,70 RM. je 1 kg).

Patentliteratur über Magnesiumgewinnung.

DRP. 115 015 (1899). Al u. Mg-Fabr. Hemelingen: Nutzbarmachung Karnallit f. elektrol. Mg u. Cl Herst.

DRP. 163 413 (1904). E. Haag in Berlin: Ununterbrochene Verarb. v. schwefl. Karnallit u. and. Haloid doppls. d. Elektr.

Schw. P. 224 853 (1908). Société d'Electro-Chim Paris: Magnesiumgewinnung aus feuerfl. Elektrolyten.

Schw. P. 224 852 (1908). Société d'Electro-Chim. Paris: Magnesiumgewinnung aus feuerfl. Elektrolyten.

DRP. 323 260 (1913). R. Willion Wollau u. E. Waumestow: Mg aus Schmelze v. MgCl₂.

DRP. 302 024 (1915). Allgem. deutsch. Metallwerk: Einrichtung z. el. Herst. von Mg.

¹ Hess: Chem. Ind. 52, 2 (1929).

- Schwz. P. 67617 (1917). Rob. Joseph Mc Nitt.
 Schwz. P. 33854 (1917). The British Alum Comp. London: Verfahr. u. Einrichtung z. Herst. Mg.
 DRP. 392023 (1922). Griesheim-Elektron.
 DRP. 433666 (1925). I. G.: Völlige Entwässerung v. Schmelzen d. Erdalkalichloride $MgCl_2$.
 DRP. 450409 (1925). The Dow. chem. Comp. Midlar.
 DRP. 460303 (1926). A. Claude Jessup, Paris: Herst. von leichten Met. Mg, Ca.
 Schw. P. 125043 (1926). Maurice Noel Sacell, Procédé de fabrication de magnésium.
 DRP. 485290 (1927). I. G. Farben: Wände z. Trennung d. elektrol. Prod. b. Schmelzel. v. Chloriden (Mg).
 Ö. P. 117437 (1929). A. Claude Jessup, Verf. u. Kathode z. elektrolyt. Gew. v. Mg u. Erdalkalimetalle.
 Ö. P. 115616 (1929). M. Noel Sacell, London: Herst. wasserfreiem $MgCl_2$ f. elektrol. Mg-Darst. 1926.
 Schw. P. 133251 (1929). M.-A. G. Neuhausen: Reines Mg aus met. Mg-haltigem Gut.
 Schw. P. 134995 (1929). Al. Ind. Neuhausen: Elektrol. Mg.
 Schw. P. 133519 (1929). Al. Ind. Neuhausen: Elektrol. Mg.
 DRP. 504508 (1930). Alfred Claude Jessup, Paris: Elektrolytische Raffination von Legierungen des Magnesiums oder der Erdalkalimetalle.
 DRP. 503014 (1930). Maurice Noel Lacell, Paris: Herstellung von Chlormagnesium für die Gewinnung von Magnesium durch Schmelzflußelektrolyse.
 Ö. P. 119010 (1930): A. Claude Jessup, Paris: Elekt. Gew. von Mg.
 Amer. P. 1755380 (1930). Dow Chemical Co. Midland, V. St. A.: Elektrolytische Gewinnung von Magnesium.
 Fr. P. 687744 (1930). I. G. Farbenindustrie, Deutschland: Elektrolytische Gewinnung von Magnesium.
 E. P. 339833 (1931). Dow Chemical Co. Midland, V. St. A.: Schmelzelektrolyse von Leichtmetallen, besonders Magnesium.
 Soc. de Electrochimie F. P. 706535 (1930). Elektrolyt. Gewinnung von Mg.

Kalzium.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Die elektrolytische Abscheidung von reinem Kalzium aus wässrigen Lösungen ist bisher nicht gelungen, wohl aber erhielt schon Bunsen¹, ferner Maquenne (1893) bei der Elektrolyse wässriger Lösungen mit Quecksilberkathode ein niederprozentiges Amalgam, ebenso Fereé², der mit Diaphragma bei 2,5 A/cm² elektrolysierte. Nach Abdestillieren des überschüssigen Quecksilbers blieb die Verbindung Ca_3Hg_4 zurück. Guntz und Fereé³ sowie A. Eilert⁴ gelang es, ein 2,4 prozentiges (Gewichtsprozent) Kalziumamalgam elektrolytisch herzustellen.

Dazu war erforderlich, daß die als Elektrolyt dienende gesättigte Kalziumhydroxydlösung über die Kathode hinweg in ununterbrochener Strömung gehalten wird, ferner Befreiung des Elektrolyten von suspendierten Kalkteilchen durch Kochen und sorgfältige Trocknung des Gefäßes vor dem Einbringen des als Kathode dienenden Quecksilbertropfens, sowie des Quecksilbers selbst. Aus der

¹ Bunsen: Poggendorffs Annalen **91**, 619 (1854).

² Fereé: C. r. **127**, 618 (1898). — Siehe auch Guntz u. Fereé: Bl. Soc. chim. (3) **17**, 390 (1897).

³ Guntz u. Fereé: C. r. **133**, 1209 (1901).

⁴ Eilert, A.: Z. Elektrochem. **31**, 176 (1925).

unter diesen Bedingungen bei 17° aufgenommenen Stromspannungskurve ergab sich das Abscheidungspotential des Kalziums an der Quecksilberkathode zu $\epsilon_A = -1,81$ Volt.

Reines metallisches Kalzium erhielt E. H. Paken¹ bei der Elektrolyse einer Lösung von Kalziumchlorid in einem Methylalkohol-Wassergemisch bei höheren Stromdichten (0,1 A/cm²).

Nach Siemens² läßt sich Kalzium auch aus Lösungen von Kalziumchlorid in Azeton bei etwa 70 Volt ausfällen. Aus Pyridin versuchte v. Hevesy³ Kalzium auszufällen und fand, daß die Abscheidung durch Bildung einer nichtleitenden Haut an der Kathode unterbrochen wird, welche durch den Wassergehalt des Pyridins gebildet werden soll. Jedoch auch mit ganz sorgfältig getrocknetem Pyridin tritt, wie R. Müller und W. Knaus⁴ gezeigt haben, die Hautbildung bei Unterbrechung der Elektrolyse ein. Die genannten Autoren konnten aber trotzdem bei schneller und ununterbrochener Elektrolyse von Kalziumnitrat in Pyridin eine Kalziumabscheidung erzielen. Wegen der bald eintretenden Hautbildung währt die Kalziumabscheidung jedoch sehr kurz. Aus den Stromdichtepotentialkurven ergab sich für Kalzium eine kathodische Abscheidungsspannung von $\epsilon_A = -1,52$ und eine Gesamtzersetzungsspannung von 3,8 Volt.

Praktisch wird das Kalzium nur durch Elektrolyse seiner geschmolzenen Salze hergestellt, jedoch bietet auch dieses Verfahren wegen der hohen Schmelzpunkte der Kalziumsalze bedeutende Schwierigkeiten. Schon Hare⁵ elektrolysierte 1840 geschmolzenes CaCl₂. Matthiessen⁶, der das Metall in Bunsens Laboratorium zum ersten Male in größerer Menge erhielt, verwendete ein Gemisch von CaCl₂ und SrCl₂, welches einen niedrigeren Schmelzpunkt hat als reines Kalziumchlorid. Der Genannte erkannte schon damals, daß bei der Elektrolyse die Einhaltung hoher kathodischer Stromdichten erforderlich ist und daß die Temperatur der Kathode und die ihrer nächsten Umgebung so hoch gehalten werden muß, daß sich das ausgeschiedene Metall in geschmolzenem Zustande ansammeln kann. Er erkannte ferner auch, daß die Hauptschwierigkeit dieses Verfahrens darin besteht, daß die geringsten Mengen Wasser in der Schmelze das abgeschiedene Metall mit einer dünnen Oxydschicht überziehen, welche die Vereinigung zu einem Regulus verhindert.

Moissan⁷ zersetzte Jodkalzium mit Nickelkathode und zylindrischer Graphitanode, erhielt aber nur geringe Ausbeuten; immerhin geht die Elektrolyse leichter vor sich als die des Chlorkalziums.

Borchers und Stockem⁸ haben ziemlich reines Kalzium durch Elektrolyse von reinem, wasserfreiem Kalziumchlorid ohne Zusatz in Apparaten erhalten, in denen die Kohleanode die Form eines Zylinders hat, in dem sich die Schmelze befindet, während ein eiserner Dorn, der aus einer gekühlten Grundplatte von unten in die Masse hineinragt,

¹ Paken, E. H.: Elektrochem. Ind. **1**, 417 (1903).

² Siemens: Z. anorg. u. allg. Chem. **41**, 249 (1904).

³ Hevesy, v.: Z. Elektrochem. **16**, 672 (1910).

⁴ Müller, R., u. W. Knaus: Mh. Chem. **44**, 219 (1923).

⁵ Hare: J. prakt. Chem. **19**, 249 (1840).

⁶ Matthiessen: Liebigs Ann. **91**, 277 (1855). — Amer. Chim. **93**, 277 (1855). — J. prakt. Chem. **67**, 494 (1856).

⁷ Moissan: C. r. **126**, 1753 (1898).

⁸ Borchers u. Stockem: DRP. 144667; Amer. P. 808066; Br. P. 20084/02; Ö. P. 16848. — Z. Elektrochem. **8**, 577 (1902). — Borchers: Z. angew. Chem. **1893**, 488. — Stockem: Dissertation. Aachen 1903.

die Kathode vorstellt. Die Erfinder verwendeten hierbei eine Temperatur, die zwischen dem Schmelzpunkte des CaCl_2 und dem des Metalles lag. Sie erhielten daher nur einen Kalziumschwamm mit etwa 90% Kalzium, der mit einer eisernen Zange ausgepreßt und durch Umschmelzen gereinigt werden kann.

Ruff und Plato¹ mischten dem Kalziumchlorid Kalziumfluorid zu, um einerseits ein höheres spezifisches Gewicht der Schmelze und andererseits einen möglichst niedrigen Schmelzpunkt zu erzielen.

Die Genannten zersetzten in einem mit Gas beheizten Tiegel ein Schmelzgemisch aus 100 Teilen CaCl_2 und 165 Teilen CaF_2 mit einer Graphitanode und einer 8 mm dicken Eisenkathode, welche die Oberfläche der Schmelze nur berührte. Die Temperatur soll zwischen 660° und 880° liegen; die Stromstärke war 40 A, die Spannung 30 Volt, die Kathodenstromdichte 100 A/cm^2 . Die Stromausbeute betrug 82%. Die Anode wurde unter Bildung von Hexachloräthan C_2Cl_6 verbraucht.

Ruff und Plato haben so im Gegensatze zu Borchers, der nur 90prozentigen Metallschwamm erhielt, ein kompaktes Metall mit 99,3% gewonnen.

Borchers und Stockem bezweifelten den Erfolg des geschilderten Verfahrens, weil bei der angewandten hohen Temperatur das Kalzium sich in der Schmelze unter Bildung von Subchlorid löst, worauf die Erscheinung roter Kristalle hindeutet.

Eine Diskussion über diese Meinungsverschiedenheit führten in der Folge Borchers, Danneel und Stockem² einerseits und Arndt, sowie Ruff und Plato³ andererseits.

Auch Wöhler⁴ stellte für Laboratoriumszwecke metallisches Kalzium her, indem er ein Gemenge von 100 Teilen Kalziumchlorid und 17 Teilen Kalziumfluorid (Schmelzpunkt 660°) bei etwa 680° mit 35 Volt und 50 A (kathodische Stromdichte 250 A/cm^2 und anodische Stromdichte $5,6 \text{ A/cm}^2$) elektrolysierte. Die gebrauchte Schmelze arbeitete mit fortgesetzter Elektrolyse immer ungünstiger. Bei zu kleiner Anode trat der Anodeneffekt störend auf. Dagegen verwendete Arndt⁵, sowie Goodwin⁶ wieder reines Kalziumchlorid, letzterer erhielt 91,3proz. Kalzium mit 26,6—42% Stromausbeute bei 17,7 Volt und 163 A. Auch Poulence, Feres und M. Meslans⁶ hielten eine Erniedrigung des Schmelzpunktes des zu elektrolysierenden CaCl_2 durch einen fremden Zusatz nicht für unbedingt notwendig. Nach B. de Lengyel⁷, Arndt⁸, Frey⁹ überschreitet man den Schmelzpunkt des Kalziumchlorids mög-

¹ Ruff u. Plato: DRP. 153731; Amer. P. 806006. — Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3612 (1902).

² Borchers, Danneel u. Stockem: Berl. Ber. **36**, 17 (1903).

³ Arndt: Z. Elektrochem. **1902**, 759, 861, 938; **1904**, 228; **1905**, 209. — Ruff u. Plato: Berl. Ber. **35**, 3612 (1902); **36**, 491 (1903).

⁴ Wöhler: Z. Elektrochem. **1905**, 612.

⁵ Arndt: Z. Elektrochem. **8**, 861 (1902). — Goodwin: J. amer. chem. Soc. **25**, 873 (1903); **27**, 1403 (1905). — Z. angew. Chem. **1906**, 1109. — Ref. Elektrochem. Met. Ind. **1905**, 80.

⁶ Poulence Feres u. M. Meslans: DRP. 144777.

⁷ Lengyel, B. de: Ungar. math. u. naturw. Ber. **14**, 180 (1898).

⁸ Arndt: Z. Elektrochem. **8**, 861 (1902).

⁹ Frey: Ann. Chim. **183**, 367 (1876).

lichst wenig und kühlt die Kathode, damit die entstehende erstarrte Salzkruste das abgeschiedene Metall schützt.

Tucker und Whitney¹ elektrolysieren im Acheson-Graphittiegel mit Eisenkathode. Das Bad erhalten sie, indem sie geschmolzenes Kalziumchlorid auf Kalziumfluorid gießen, welches sich im Tiegel, dessen Boden gekühlt ist, befindet. Die Badtemperatur soll 720° C betragen, die Kathode wird ebenfalls gekühlt.

Untersuchungen über die Schmelzflußelektrolyse des Kalziums sind auch von W. Muthmann und L. Weiß², Frary und Bodger³ angestellt worden.

Suter und Redlich⁴ verwenden ähnlich wie Ruff und Plato Kathoden, welche die Schmelze nur an der Oberfläche berühren. Wenn sich genügend Kalzium an den kühleren Kathoden in fester Form angesetzt hat, werden diese stetig gehoben, so daß stangenförmiges Kalzium gewonnen wird. Dieses Verfahren dient heute zur technischen Gewinnung des Kalziums.

Die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Kalziumchlorids bestimmten Arndt und Willner⁵ zu 3, 25 Volt bei 800°. Für die kathodische Abscheidungsspannung des Kalziums berechneten B. Neumann und H. Richter⁶ unter geradliniger Extrapolation auf 18° aus der Zersetzungsspannung des geschmolzenen Kalziumchlorids den Wert von $\epsilon_{h_0} = -1,903$ Volt.

Technische Gewinnung.

Der Elektrolyt.

Als Elektrolyt dient bisher ausschließlich geschmolzenes Kalziumchlorid CaCl_2 , das als billiges Abfallsprodukt in großer Menge zur Verfügung steht. Schwierigkeiten bereitet nur die vollständige Entwässerung, da zur störungsfreien Durchführung der Elektrolyse jede Spur von Feuchtigkeit vermieden werden muß, widrigenfalls sich das Kalzium schwammig ausscheidet. Zur Entwässerung versetzt P. H. Brace⁷ die sehr konzentrierte Lösung von Kalziumchlorid mit wenigen Prozenten Salmiak (Ammonchlorid), dampft zur Trockene ein und erhitzt im Muffelofen auf 400°. Das Ammonchlorid verhindert etwaige hydrolytische Abspaltung von Chlorwasserstoff. Um die letzten Wasser Spuren zu entfernen, wird der in der Elektrolysezelle eingeschmolzene Elektrolyt noch mit einer kleinen Menge metallischen Kalziums versetzt und durchgerührt.

¹ Tucker u. Whitney: J. amer. chem. Soc. **28**, 84 (1906).

² Muthmann, W. u. L. Weiss: Liebigs Ann. **355**, 136 (1907).

³ Frary, F. C., H. R. Bicknell u. C. A. Tronson: J. Ind. and Engin. Chem. **2**, 522 (1910). — Bodger: J. Ind. and Engin. Chem. **1910**, 522.

⁴ Suter u. Redlich: Z. Elektrochem. **10**, 508 (1904).

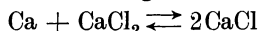
⁵ Arndt u. Willner: Z. Elektrochem. **1908**, 216. — Z. angew. Chem. **1908**, 549. — Berl. Ber. **40**, 3025 (1907). — Siehe auch Neumann, B., u. E. Bergve: Z. Elektrochem. **21**, 160 (1915).

⁶ Neumann, B., u. H. Richter: Z. Elektrochem. **31**, 296 (1925).

⁷ Brace, P. H.: Trans. Amer. Electr. Soc. **37**, 465 (1920).

Eine weitere Schwierigkeit bei der Kalziumdarstellung ist die Löslichkeit des metallischen Kalziums in der Kalziumchloridschmelze.

Diese beruht darauf, daß wie Wöhler und Rodewald¹ nachgewiesen haben, bei 1000° das Kalzium mit dem Kalziumchlorid der Schmelze merklich unter Subchloridbildung nach der Gleichung



reagiert. Unterhalb 800° zerfällt das Subchlorid wieder in Kalzium und Kalziumchlorid.

Um die Subchloridbildung möglichst zu vermeiden, kann man die Badtemperatur durch Zusätze möglichst erniedrigen, erhält aber dann nur schwammiges Kalzium, oder man verwendet Badtemperaturen, die oberhalb des Kalziumschmelzpunktes (800°) liegen, vermeidet aber wie Ruff und Plato (S. 230) die Subchloridbildung, indem man die Kathode nur die Oberfläche der Schmelze berühren läßt und entsprechend der Kalziumabscheidung fortlaufend heraushebt. Dabei erstarrt das flüssig ausgeschiedene Metall und wird in Form von Stangen gewonnen.

Wegen des hohen Schmelzpunktes des Salzes ist es zweckmäßig, ein leichter flüssiges Bad als Kalziumchlorid (FP. 780°) zu verwenden.

Man setzt daher häufig Kalziumfluorid oder aber, da es meist auf einen sehr geringen Gehalt des Kalziums von 0,1—0,3% an Kalium nicht ankommt, lieber Kaliumchlorid, und zwar 15—25% zu, so daß der Schmelzpunkt auf 630—690° erniedrigt wird.

Die Schmelze muß wasserfrei sein und soll insbesondere keine Magnesiumverbindungen, Kieselsäure und keine Verbindungen von Eisen, Mangan oder anderen Schwermetallen enthalten. Geringe Mengen von Alkalihaloiden sind nicht schädlich, solange sie sich nicht allzusehr in der Schmelze anreichern und dann zur vorzeitigen Erneuerung derselben zwingen.

Kalziumbäder.

Eine technisch brauchbare Herstellungsweise des Kalziums wurde zuerst von den Elektrochemischen Werken Bitterfeld mit Hilfe eines von Rathenau, Suter und Redlich² ausgearbeiteten Verfahrens durchgeführt.

Der Grundgedanke desselben besteht, wie schon erwähnt, darin, daß das Kalziummetall sofort nach der Abscheidung dadurch entfernt wird, daß die Kathode die Schmelze an der Oberfläche berührt, und im Verlauf der Elektrolyse langsam aufwärts gezogen wird. An der Berührungsfläche bildet sich eine geschmolzene Kalziumschicht, die alsbald die Rolle der Kathode übernimmt und beim Heben der Kathode erstarrt. Auf diese Weise wächst das Metall in Form einer Stange an, welche mit einer dünnen Salzhaut überzogen ist, die es gegen oberflächliche Oxydation schützt. Als Anode dient ein stärkerer Graphitstab.

¹ Wöhler u. Rodewald: Z. anorg. u. allg. Chem. **61**, 54 (1909).

² Rathenau, Suter u. Redlich: DRP. 155433; Amer. P. 813532; Br. P. 20084/02, 20655/03. — Siehe auch Rathenaus Mitteilungen: Z. Elektrochem. **1904**, 508.

Das Badgefäß, ein Graphittiegel oder ein mit Schamotte ausgefütterter Eisenkessel, kann so groß gewählt werden, daß die Stromwärme nur die den Elektroden zunächstliegenden Anteile der Beschickung zum Schmelzen bringt, während die Gefäßwandungen durch erstarrt bleibende Schmelze isoliert und geschützt werden.

Für die Ausbeute ist es sehr wichtig, daß die Temperatur des Bades richtig gehalten wird, nämlich etwas über den Schmelzpunkt des Kalziums (800°), aber auch nicht höher. Bei zu niedriger Temperatur wird das Metall schwammig, bei zu hoher Temperatur verteilt es sich im Bade, indem es Subchlorid bildet oder an die Oberfläche gelangt und sich oxydiert. Auch eine sehr sorgfältige, der Bildung des Metalls genau entsprechende Hebung der Kathode ist notwendig; denn wenn diese zu tief eintaucht, setzt sich das Metall an ihr nicht genügend fest, sondern geht durch Verteilung in der Schmelze oder durch Oxydation verloren.

Die kathodische Stromdichte beträgt etwa 100 A/cm^2 ; ist also sehr hoch, im Gegensatz dazu muß die Anodenstromdichte sehr gering sein, etwa $1\text{--}1\frac{1}{2} \text{ A/cm}^2$, um den Anodeneffekt (S.143), bei dem die Anode von der Schmelze nicht mehr benetzt wird, die Spannung erheblich steigt und Funkenerscheinungen auftreten, möglichst auszuschließen.

Die Badspannung wird mit 20—40 Volt angegeben. Infolge dieser hohen Badspannungen ist der Energieverbrauch bei der Kalziumgewinnung sehr hoch und es ist diese nur bei Vorhandensein billigen Stromes rentabel. Der Energieverbrauch für 1 kg Kalzium wird mit 30—60 kW/h angegeben.

Die Hauptschwierigkeiten dieses Verfahrens liegen darin, daß der kathodisch gebildete Kalziumstab leicht abschmilzt, bzw. das ausgeschiedene Metall gar nicht erstarrt. Die Ursache sind Temperaturschwankungen, hervorgerufen durch geringfügige Störungen an der Anode (Anodeneffekt). Trotz genauer Einhaltung aller Vorschriften ist deshalb ein technischer Dauerbetrieb sehr schwierig und verlangt sorgfältigste Beaufsichtigung. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, empfehlen H. Oehme und E. Herrmuth¹ die Kathoden durch einen Gasstrom oder einen in der Nähe angebrachten Kühler zu kühlen.

Das Verfahren mit der Berührungskathode hat in Amerika F. C. Frary² weiter ausgebildet.

Auch P. H. Brace³ konstruierte seine Kalziumbäder nach längeren Versuchen nach dem Prinzip der Berührungskathode. Er verwendete ein Gefäß aus Achesongraphit (Abb. 55), das in einen gußeisernen Block eingeschraubt wird und innen 18—20 cm weit und 15 cm hoch ist. Der Boden des Eisenblockes ist mit Wasserkühlung versehen. Die ganze Anordnung befindet sich in einem Mantel aus Eisenblech, der Zwischenraum zwischen Graphitgefäß und Blechmantel wird mit Ruß *R* aus-

¹ Oehme, H., u. E. Herrmuth (Chemische Fabrik Kalk in Köln): DRP. 420042 (1923).

² Frary, F. C.: Trans. Amer. Electr. Soc. 18, 117 (1910). — Z. Elektrochem. 1911, 117, Ref. — J. Ind. and Engin. Chem. 1910, 522. — Met. Chem. Engin. 1910, 631.

³ Brace, P. H.: Trans. Amer. Electr. Soc. 37, 465 (1920).

gestampft. Die Schmelze schützt die kühleren Tiegelwandungen durch eine Salzkruste. Die Kathode ist eine Kupferstange mit eisernem Kopf und berührt gerade die Schmelze. Sie ist mit einer Vorrichtung zum Hochschrauben versehen.

Als Anoden werden zwei Graphitplatten verwendet, die senkrecht verstellbar sind, hier dient also nicht die Gefäßwand gleichzeitig als Anode. Sowohl die Zuleitungen zur Kathode als auch zur Anode sind durch Wasser gekühlt.

Zum Einschmelzen des Elektrolyten verwendet Brace Wechselstrom, der durch die beiden Anodenhälften ins Bad geführt wird. Durch

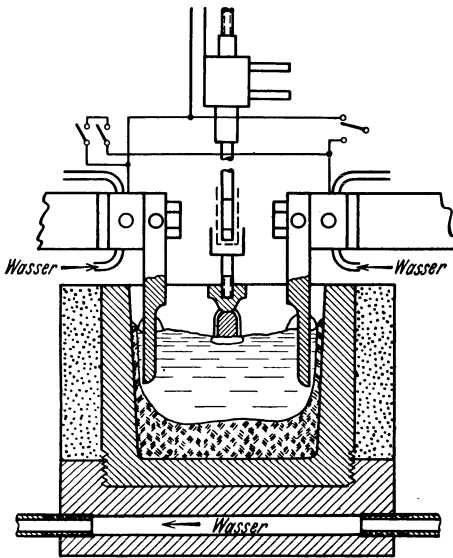


Abb. 55. Kalziumbad von Brace.

Berührung der beiden Anodenplatten wird ein Lichtbogen erzeugt, der den Elektrolyten zum Schmelzen bringt. Beim Einschmelzen schäumt die Schmelze etwas, dieser durch Graphitteilchen der Anoden verunreinigte Schaum wird vor Einsetzen der Kathode entfernt. Der Wechselstrom wird abgeschaltet, wenn das Bad die richtige Temperatur erreicht hat, dann wird die Kathode etwa 1 cm tief in die Schmelze getaucht und der Elektrolysestrom eingeschaltet. Dann wird die Kathode ein wenig aus der Schmelze gezogen, so daß zwischen dieser und dem Elektrolyten ein Lichtbogen entsteht, der einige Sekunden brennt. Dann wird die Kathode wieder gesenkt, aber nur so weit, daß sie die

Oberfläche gerade berührt. Durch den Lichtbogen hat sich die Kathode bis über den Schmelzpunkt des Kalziums erhitzt, so daß sie sich nun mit einer flüssigen Kalziumschicht bedeckt. Im weiteren Verlauf der Elektrolyse bleibt das eintauchende Kathodenende durch die dort herrschende hohe Stromdichte auf der notwendigen hohen Temperatur, während das Kalzium gleich oberhalb der Schmelze erstarrt.

Die Stromstärke wird bei dem beschriebenen Apparat auf 200 A gehalten, die Badspannung bewegt sich zwischen 20 und 90 Volt.

Das Emporheben wird durch einen genau regelbaren Motor besorgt. Wird die Schmelze an der Kathode zu kühl, so scheidet sich Metallschwamm aus. Dann werden die beiden Anoden etwas aus dem Bad gehoben, die Stromstärke aber durch Vergrößerung der Badspannung konstant gehalten. Infolge der erhöhten Anodenstromdichte tritt rasch eine Erwärmung des Bades ein. Auch wenn die Kathode zu tief eintaucht kann eine unerwünschte Abkühlung des Bades eintreten, diese muß dann ebenfalls gehoben werden. Umgekehrt müssen bei zu starker

Erhitzung, bei der ein Abschmelzen der Kalziumstange eintritt, Anoden und Kathode gesenkt werden.

Auf diese Weise werden Kalziumstäbe von 7—8 mm Stärke und etwa 30—35 cm Länge gewonnen.

Sobald die Kathode bis an das Ende der Möglichkeit gehoben ist, wird der Elektrolysestrom aus- und der Heizstrom eingeschaltet, die Kathode herausgenommen, durch eine neue ersetzt und die Elektrolyse von neuem begonnen.

G. O. Seward und F. v. Kugelgen¹ haben im Jahre 1908 eine von den bisher beschriebenen abweichende, ebenfalls industriell brauchbare Einrichtung angegeben.

Die Zelle besteht ganz aus Gußeisen, besitzt einen doppelten, mit Wasser gekühlten Boden, der in der Mitte eine Öffnung zur Einführung der Kathode hat (Abb. 56). Die Anode wird durch eine von der Gußeisenwand isoliert gehaltene Kohlenauskleidung gebildet. Die von unten in die Zelle hineinragende Kathode ist spitz zulaufend, gewährleistet daher eine hohe anodische Stromdichte. Die entscheidende Neuerung dieser Apparatur besteht in einem wasserdurchflossenen Kühlring *E*, der knapp unter dem Spiegel der Schmelze angeordnet ist und unter dessen Mittelpunkt die Spitze der Kathode liegt. Scheidet sich nun metallisches Kalzium in Form flüssiger Tropfen in der Schmelze aus, so steigen dieselben wegen ihres geringen spezifischen Gewichtes an die Oberfläche, erstarren innerhalb des Kühlringes zu einer Platte, die nun mittels einer Zange nach Maßgabe ihres Zunehmens immer mehr gehoben wird, so daß sich im Laufe des Vorganges ein zylindrischer Kalziumblock aus der Mitte des Kühlringes bildet. Die Elektrolyse geht nur mit frischer Schmelze glatt vor sich. Bei Gegenwart geringster Feuchtigkeitsspuren, und diese sind aus der Kalziumchloridschmelze bekanntlich schwer zu entfernen, bzw. von denselben schwer fernzuhalten, bilden sich basische Chloride, die eine unschmelzbare Haut um die Kügelchen bilden und ihr Zusammenfließen verhindern².

Die kathodische Stromdichte, die innerhalb der Grenzen von 50—52 A/cm² gehalten wird, ist ohne Einfluß auf die Stromausbeute. Diese bewegt sich zwischen 70 und 80%. Die Energieausbeute ist sehr gering, weil die Elektrolyse eine hohe Spannung (38 Volt) erfordert. Daraus errechnet sich ein Energieaufwand von 62 kW/h je Kilogramm erzeugten Kalziums.

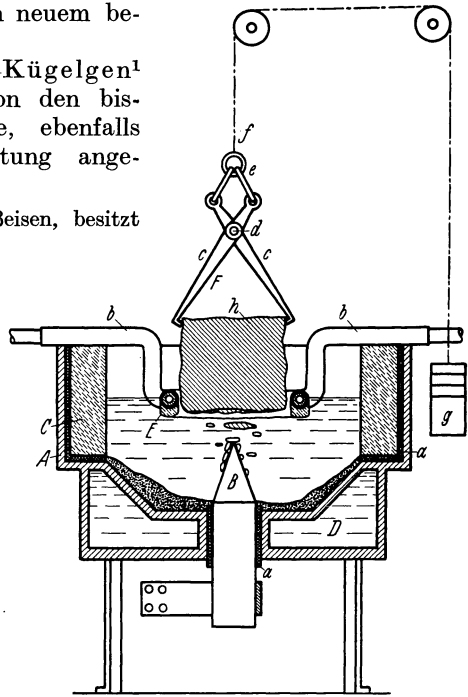


Abb. 56. Kalziumbad von Seward u. Kugelgen.

¹ Seward, G. O., u. F. v. Kugelgen: Amer. P. 880760; DRP. 214963 bei der Virginia Laboratory Co.

² Mit Kühlkörpern an der Oberfläche des Bades arbeitet auch das Amer. P. 864928, desgleichen das Fr. P. 377042. — Siehe auch Amer. P. 842256, 1092178; Fr. P. 426749; Br. P. 11175/1910.

Für die Kalziumgewinnung soll sich auch der Apparat der Natrium Prozess Co.¹ eignen (S. 174). Ebenso sollen auch die für die Gewinnung der Alkalimetalle vorgeschlagenen Doppelzellen von Ashcroft und Acker (S. 177) benutzbar sein².

Das gewonnene Kalzium wird zur Reinigung unter Luftabschluß umgeschmolzen. Da dieses hierbei leicht Stickstoff aufnimmt, so hat man eine Vorrichtung angegeben³, bei welcher das zu reinigende Kalzium in einem konischen Gefäß, das mit geschmolzenem Chlorkalzium gefüllt ist, umgekehrt in diese Schmelze (Schmelzpunkt etwa 800°, entsprechend dem Schmelzpunkt des Metalls) eingetaucht wird, wodurch Luftzutritt ausgeschlossen wird. Das hierbei schmelzende reine Kalzium steigt darin nach oben, während die Verunreinigungen sich unten ansammeln. Nach dem Erkalten in der Eintauchlage kann man das reine, gasfreie Metall von den im Schmelzbad gebliebenen Unreinigkeiten trennen. Nach Arndt⁴ kann man Kalzium durch zwei bis dreimalige Destillation im luftleeren Raum rein erhalten. Wegen der leichten Nitrid- und Hydridbildung ist in allen Fällen der Zutritt von Stickstoff und Wasserstoff zu vermeiden.

Abscheidung von Kalziumlegierungen.

Da das Kalzium kaum in reiner Form, sondern hauptsächlich als Legierungsbestandteil verwendet wird, zielen eine Reihe von Versuchen darauf ab, Legierungen direkt auf elektrolytischem Wege herzustellen. Legierungsbildung findet statt, wenn man die gemischten Salze, meist die Chloride oder Fluoride, für sich oder Kalziumsalze allein mit entsprechenden Metallkathoden elektrolysiert.

Nach F. O. Bensel lassen sich Kalziumlegierungen bei der Elektrolyse von Flußspat (CaF_2) unter Zusatz von Metallfluoriden oder Chloriden herstellen, wobei Oxyde als Zusatz nicht ausschließlich verwendet werden dürfen, sondern nur bei gleichzeitigem Zusatz von genügenden Mengen von Metallfluoriden. So erhält man leicht Kupfer-Kalzium-Titanlegierungen, während die Elektrolyse von Titansäure (Rutil) unter Zusatz von Elektrolytkupfer nach dem Verfahren von Borchers und Padersen⁵ nur schwankende Resultate gibt.

Technisch zur Desoxydation verwendbare Kupfer-Kalziumlegierungen lassen sich zweckmäßig durch Elektrolyse einer Lösung von Kupferchlorür (Cu_2Cl_2) und Kalziumchlorid in geschmolzenem Flußspat herstellen.

Auch Ruff und Plato⁶ beobachteten Legierungsbildung, wenn sie dem Kalziumchloridbade Natrium- oder Strontiumchlorid beimischten, wobei leicht eine Verunreinigung des Kalziums mit Natrium oder Strontium entstand.

Les Etablissements Poulenc und Meslans⁷ stellten eine Kalzium-

¹ Stodium Prozess Co.: DRP. 268727.

² Andere Vorschläge siehe bei Feldmann: DRP. 49915 und 50370; Br. P. 9783/88; Fr. P. 191610. — Price u. Horry: Amer. P. 886857 u. a.

³ Fr. P. 438772 und Zusatz 15631.

⁴ Arndt: Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 465 (1920). — Guntz: C. r. **151**, 813 (1910).

⁵ Borchers u. Padersen siehe List, H.: Edelerden u. Erze **4**, 53 (1923).

⁶ Ruff u. Plato: Berl. Ber. **35**, 3612 (1902).

⁷ Les Etablissements Poulenc u. Meslans: DRP. 144777.

oder Barium-Aluminiumlegierung her, indem sie Kalzium- oder Bariumchlorid mit geschmolzener Aluminiumkathode elektrolysierten. Die Legierung, die bis zu 85% Kalzium enthalten soll, schwimmt auf der Oberfläche des Bades.

Nach v. Kügelgen, Seward bzw. Virginia Laboratory Co.¹ wird eine Kalzium-Zinklegierung durch die Elektrolyse von Kalziumchlorid mit geschmolzener Zinkkathode erhalten. Durch Elektrolyse von Mischungen der Salze können Legierungen von Kalzium und Barium mit Magnesium, Aluminium und Zink erhalten werden. Z. B. wird Kalziumchlorid mit Graphitanode und Eisenkathode unter allmählichem Zusatz von 1—5% Zinkchlorid elektrolysiert. Es wird bemerkt, daß das Verhältnis kein konstantes ist; das Zink fällt zuerst in größerer Menge² aus. Moldenhauer und Andersen³ berichten über die elektrolytische Darstellung von Kalziumlegierungen und Kalzium selbst.

Auch das „Frary-Metall“ — eine Legierung von Kalzium und Barium mit Blei — wird durch Elektrolyse der Chloride mit geschmolzener Bleikathode erhalten (siehe S. 242).

Eigenschaften und Verwendung.

Reines Kalzium (Atomgewicht 40,07) hat die Dichte 1,52. Da das technische Metall etwa 0,2% Silizium enthält, ist es etwas schwerer, es hat eine Dichte von etwa 1,54. Der Schmelzpunkt liegt bei 800°, es verdampft aber schon bei 650° merklich. In reinem Zustand ist es duktil, bei Siliziumgehalt wird es jedoch spröde.

An der Luft oxydiert es leicht, zersetzt Wasser und muß daher unter Petroleum aufbewahrt werden. Das Kalzium ist also ein sehr unedles Metall und die Messung seines Potentials stößt in wässerigen Lösungen wegen der starken Wasserzersetzung auf Schwierigkeiten. Als weitere Erschwerung kommen aber hier noch Störungen durch Bildung deckender Oxydschichten dazu, deren Bildung nicht zu vermeiden ist, da sie sich zum Unterschied von den Alkalimetallen im Elektrolyten nicht auflösen und so das Metall von der Lösung isolieren, es mechanisch passivieren.

Um die Bildung deckender Oxydschichten zu verhindern, muß man das Kalzium bei der Potentialmessung amalgamieren, was aber wieder neue Unsicherheiten mit sich bringt. Die in der Literatur vorhandenen Messungen stimmen daher schlecht mit den berechneten Werten überein, erst kombinierte Messungen von Kalzium gegen ein niederprozentiges Amalgam in Pyridin und dieses Amalgams in wässerigen Lösungen gegen die Kalomelnormalelektrode ergaben einen besseren Wert, umgerechnet auf $\epsilon_{h_0} = 2,76$ Volt. Dieser Wert, der mit dem theoretisch berechneten Kalziumpotential, das Wilsmore⁴ zu $\epsilon_{h_0} = -2,56$ Volt, C. Drucker und F. Luft⁵ (berechnet nach Nernst) zu

¹ v. Kügelgen, Seward bzw. Virginia Laboratory Co.: Amer. P. 856475.

² Auch Amer. P. 900961 (S. 232).

³ Moldenhauer u. Andersen: Z. Elektrochem. 1913, 444.

⁴ Wilsmore: Z. physik. Chem. 35, 309 (1900).

⁵ Drucker, C., u. F. Luft: Z. physik. Chem. 121, 307 (1926).

$\varepsilon_{h0} = -2,8-3,1$ Volt, W. M. Latimer¹ (berechnet nach Nernst) zu $\varepsilon_h = -2,87$ Volt, G. Devoto² (berechnet nach Nernst) zu $\varepsilon_h = -2,89$ im Mittel und P. Droßbach³ (berechnet nach Nernst) zu $\varepsilon_{h0} = -2,39$ Volt angeben, gut übereinstimmt.

Mit dem Stickstoff der Luft verbindet sich Kalzium bei höherer Temperatur sehr leicht, so daß es mit Kalzium gelingt, durch Absorption des Sauerstoffs und Stickstoffs das Argon und die übrigen Edelgase zu gewinnen.

Auch mit trockenem Wasserstoff verbindet es sich bei 400—500° sehr leicht zu Kalziumhydrid CaH_2 , einer weißen Masse, welche mit Wasser nach der Gleichung $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$ unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Kalkhydrat zersetzt wird. Diese Verbindung (Hydrolith) wurde daher in Frankreich eine Zeitlang zur Wasserstoffentwicklung für militärische Luftschiffe verwendet, doch hat sich diese Methode, obwohl durch 1 kg Kalziumhydrid 1100 Liter Wasserstoff gewonnen werden, als zu teuer erwiesen.

Eine weitere technische Anwendung des Kalziums beruht darauf, daß es als Reduktionsmittel wirken kann, ohne Alkali zu hinterlassen, wie dies bei der Verwendung von Natrium der Fall sein würde. Schwer reduzierbare organische Verbindungen, wie Essigsäure, Alkohol, Nitrobenzol, werden weder in saurer noch in alkalischer Lösung reduziert.

In neuerer Zeit verwendet man Kalzium auch als Desoxydationsmittel in der Metallurgie des Eisens. Die Firma Poulene Freres stellt Kalzium-Aluminiumlegierungen mit 25—95% Kalzium her, die befähigt sind, gleichzeitig Wasserstoff und Stickstoff zu absorbieren, und die in der Metallurgie des Stahles Anwendung finden.

Neuerdings werden Kalziumlegierungen (CaMg , CaAl) zur Herstellung von porösem Zement (Gasbeton) benutzt⁴.

Wichtig ist die Verwendung des Kalziums in der Legierungstechnik zur Herstellung von Lagermetallen.

Legierungen von Blei mit Kalzium haben insbesondere im Weltkrieg durch den Mangel an Zinn größere Bedeutung erlangt.

Das von der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. hergestellte „Lurgimetall“ enthält neben Blei 0,4% Kalzium, 2,8% Barium und 0,3% Natrium. In Amerika wird von der United Lead Co. unter dem Namen Frarymetall (siehe S. 242) als Lagermetall eine Bleilegierung mit einem Kalziumgehalt bis zu 1% und 2% Barium in den Handel gebracht. Es wird von der Luft nicht angegriffen und schmilzt bei 445°.

Die Legierung von Mathesius für Lagerschalen enthält neben Blei etwa 2,5% Kalzium und einige andere Bestandteile. Auch das „Bahmetall“ (siehe S. 158) enthält etwas Kalzium.

¹ Latimer, W. M.: J. physic. Chem. **31**, 1267 (1927).

² Devoto, G.: Z. Elektrochem. **34**, 19 (1928).

³ Droßbach, P.: Z. Elektrochem. **34**, 205 (1928). — Siehe auch Droßbach u. Devoto: Z. Elektrochem. **34**, 715 (1928).

⁴ Meyer, J.: Chem.-Ztg **1927**, 758; **1928**, 672.

Strontium.

Das Strontium läßt sich aus wässrigen Lösungen ebenfalls nur als Amalgam elektrolytisch ausscheiden. Solche Amalgame wurden bereits von Davy durch Elektrolyse der Hydroxyde mit Quecksilberkathode erhalten, Strontiumamalgam zeigt ein weit höheres Oxydationsbestreben als Kalziumamalgam. Elektrolytisch kann man nach Maquenne¹ kaum 1—2% iges Amalgam gewinnen. Guntz und Féréé² erhielten ein kristallisiertes Strontiumamalgam der Zusammensetzung SrHg_{15} , Kerp, Böttger, Winter und Iggena³ aus gesättigter Strontiumchloridlösung, die alle halbe Stunden erneuert wurde, bei 8 Volt und 5 A nach 4 Stunden unter lebhafter Wasserstoffentwicklung ein Amalgam der Zusammensetzung SrHg_{12} , aus welchem, um höhere Strontiumgehalte zu erreichen, das Quecksilber abdestilliert wurde.

Reines Strontiummetall läßt sich nach Patten und Mott⁴ aus einer Lösung von Strontiumjodid in Pyridin und nach Siemens⁵ aus einer Lösung von Strontiumnitrat in Azeton bei hohen Stromdichten abscheiden. Versuche zur Aufnahme von Stromspannungskurven bei niederen Stromdichten ließen nach unveröffentlichten Versuchen von R. Müller sowohl bei Strontium als auch bei Barium keine Metallabscheidung erkennen. Matthiessen⁶ und Bunsen erhielten Strontium durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids.

W. Borchers und Stockem⁷ konnten es ebenfalls durch Elektrolyse von schmelzflüssigem Strontiumchlorid ähnlich wie Kalzium gewinnen. Zweckmäßig ist es, hierbei den Schmelzpunkt des Bades durch Zugabe von Kaliumchlorid herabzusetzen; ein Gemenge von Strontiumchlorid mit 15,9% Kaliumchlorid schmilzt bei 628°, reines Strontiumchlorid dagegen bei 848°.

Da das sich kathodisch abscheidende geschmolzene Metall annähernd dieselbe Dichte besitzt wie das Salz, so ist es nicht möglich, auf die beim Kalzium angewandte mechanische Weise das Metall aus der Schmelze zu entfernen. Kühlt man dagegen den den unteren Teil des Gefäßes bildenden Kathodenraum von außen, so finden sich nach Beendigung der Elektrolyse in der geschmolzenen Masse am Boden des Gefäßes Kugeln von reinem Strontiummetall⁸. B. L. Glascock⁹ hat ebenfalls die elektrolytische Herstellung von Strontium aus Strontiumchlorid in einem halbkugeligen Gußeisentiegel in den eine Kohleanode taucht, durchgeführt. Mit 125 A und 40 Volt erhielt er in 7 Stunden 76 g Strontiummetall (5,3% Ausbeute). Das erhaltene Metall hatte 97—98,5% Strontium. Trautz¹⁰ verwendete 2 Mol. SrCl_2 und 1 Mol. KCl und erhielt damit bei einer durchschnittlichen Stromausbeute von 34% ein Metall von 97—97,7% Strontium und 0,7 bis 0,95% Kalium.

Neumann und Bergve¹¹ untersuchten ebenfalls die Gewinnung von Strontium. Sie fanden bei Anwendung von reinem Strontiumchlorid eine schlechte Ausbeute. Ein Zusatz von Kaliumchlorid erniedrigt den Schmelzpunkt des Strontiumchlorids von 848° bis auf 628° bei 15,9% Kaliumchlorid. Man arbeitet mit eiserner Berührungskathode wie bei der Kalziumgewinnung. Die Stromdichte soll 20—50 A/cm² betragen.

¹ Maquenne, L.: Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 215 (1893). — I. B. **1892**, 685.

² Vgl. Féréé: C. r. **127**, 618 (1898).

³ Kerp, W., W. Böttger, St. Winter u. H. Iggena: Z. anorg. u. allg. Chem. **25**, 1 (1900).

⁴ Patten u. Mott: Chem. News **100**, 319 (1909).

⁵ Siemens: Z. anorg. u. allg. Chem. **41**, 249 (1904).

⁶ Matthiessen: Ann. Pharm. **93**, 277 (1855). — Bunsen: Poggendorffs Annalen **94**, 111 (1855).

⁷ Borchers, W., u. Stockem: Z. angew. Chem. **1893**, 486.

⁸ Siehe auch Trautz, M.: Verh. pr. Naturf. u. Ärzte **3**, 196 (1883).

⁹ Glascock, B. L.: J. amer. chem. Soc. **32**, 1222 (1910).

¹⁰ Trautz: Z. angew. Chem. **1911**, 1912, Ref. — Chem.-Ztg **1911**, 1096. — Ferner Z. Elektrochem. **1915**, 130.

¹¹ Neumann u. Bergve: Z. Elektrochem. **1914**, 187.

Für die Zersetzungsspannung von Strontiumchlorid bei 880° geben Arndt und Willner¹ 3,40 Volt an.

Das kathodische Abscheidungsnormalpotential berechneten Neumann und Richter² aus Messungen der Zersetzungsspannung von geschmolzenem Strontiumchlorid und Extrapolation auf 18° zu $\varepsilon_{h_0} = -2,075$ Volt. Dagegen geben W. M. Latimer³ das theoretisch berechnete Strontiumpotential zu $\varepsilon_{h_0} = -2,92$ und G. Devoto⁴ zu $\varepsilon_{h_0} = -2,945$ Volt an. Strontium wird ähnlich wie das Barium gelegentlich als Bestandteil von Lagermetallen verwendet.

Barium.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Auch das Barium läßt sich nicht in reinem Zustande aus wässerigen Lösungen abscheiden. Bariumamalgam stellte dagegen schon Davy durch Elektrolyse des feuchten Hydroxyds mit Quecksilberkathode dar.

Bunsen⁵ erhielt Bariumamalgam durch Elektrolyse eines wässerigen Bariumchloridbreies bei 100°.

Bariumamalgam läßt sich von den Erdalkalimetallen sonst am leichtesten darstellen. Maquenne⁶ erhielt mit 8 Bunsenelementen in einigen Stunden $\frac{1}{2}$ kg 3% iges Amalgam. Dieses läßt sich im Vakuum durch Erwärmen konzentrieren. Erhitzt man bis zum Erstarren des Rückstandes, so erhält man, ohne daß das Glas angegriffen wird, einen schönen Regulus, der sich leicht ablöst. Bariumamalgam hat auf ähnliche Weise auch Fedotieff⁷ gewonnen. O. Dony und F. Meunier⁸ haben durch Elektrolyse von suspendierten Bariumkarbonat in einer Lösung von Bariumchlorat $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ oder Perchlorat $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ohne Diaphragma mit einer Quecksilberkathode unter Anwendung von Rührung derselben ein Bariumamalgam von 3,5% gewonnen.

Bei der durch I. R. Withrow⁹ durchgeführten Gewinnung von Bariumamalgam nach dem S. 153 erwähnten Verfahren von Shepherd¹⁰ stört die Abscheidung von Bariumhydrat in den Poren der Zelle. Auch bei Benutzung von Strontium, Kalzium oder Lithiumlösungen tritt ähnliches ein, so daß das feste Amalgam dieser Elemente auf diesem Wege nicht zu erhalten ist¹¹. Bariumamalgam sowie Radiumamalgam erzeugten Curie und Debierne¹² durch Elektrolyse nach dem Verfahren von Guntz¹³.

¹ Arndt u. Willner: Z. Elektrochem. **1908**, 216. — Z. angew. Chem. **1908**, 549. — Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3025 (1907).

² Neumann u. Richter: Z. Elektrochem. **31**, 296 (1925).

³ Latimer, W. M.: J. physic. Chem. **31**, 1267 (1927).

⁴ Devoto, G.: Z. Elektrochem. **34**, 19 (1928).

⁵ Bunsen: Poggendorffs Annalen **91**, 619 (1854).

⁶ Maquenne, L.: Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 215 (1893). — Siehe auch Schumann, J.: Wied. Ann. **43**, 101 (1891). — I. B. **1891**, 128. — Kerp: Z. anorg. u. allg. Chem. **17**, 284 (1898). — Kerp, W., Böttger, Winter u. Iggena: Science (5) **13**, 9 (1900).

⁷ Fedotieff: Z. anorg. u. allg. Chem. **86**, 325 (1914).

⁸ Dony, O., u. F. Meunier: Bl. Acad. Belg. Sc. [5], **13**, 9.

⁹ Withrow, I. R.: J. amer. chem. Soc. **29**, 321 (1907).

¹⁰ Shepherd: physic. Chem. **7**, 29 (1903).

¹¹ Vgl. auch Smith u. W. Benett: J. amer. chem. Soc. **31**, 799 (1909).

¹² Curie, P., u. A. Debierne: C. r. **151**, 523 (1910).

¹³ Guntz: C. r. **134**, 833 (1902).

Coehn¹ hat in methylalkoholischer Lösung mit einer Quecksilberelektrode ein blankbleibendes, stark angereichertes, bariumhaltiges Radiumamalgam erhalten. Die Abscheidung von reinem Barium gelingt nach Cady² aus Lösungen in flüssigem Ammoniak.

Bei den Versuchen, Barium aus Lösungen in Pyridin abzuscheiden, fand G. v. Hevesy³, daß die Abscheidung sehr bald durch Bildung einer nichtleitenden Haut an der Kathode unterbrochen wird.

Durch Schmelzflußelektrolyse von Chlorbarium erhielt Bunsen⁴ und Mathiessen⁵ Barium in ziemlich unreinem Zustande als eine feste, braune Masse. Mathiessen setzte der Bariumchloridschmelze Chlorammonium und Strontiumchlorid zu, um eine leichtflüssige, spezifisch leichte Doppelsalzschnmelze zu erhalten, in der das Metall untersinkt.

Limb⁶ elektrolysierte Bariumchlorid rein oder gemengt mit Natriumchlorid in einem Tontiegel mit einer eingetauchten Kohleanode und einer von porösem Rohr umgebenen Eisenplatte als Kathode bei 10 Volt, einer bis zu 30 Ampere steigender Stromstärke und beobachtete dabei nur Subchloridbildung ohne Metallabscheidung.

Seward und v. Kugelgen⁷ empfehlen für die Bariumgewinnung ein Gemenge von Bariumchlorid und Bariumfluorid wegen des niedrigeren Schmelzpunktes.

Vorschriften zur Abscheidung des Bariums aus geschmolzenen Salzen gaben auch M. Trautz und Schrader, B. Neumann und Bergve, Frei sowie Borchers und Stockem⁸.

Die Abscheidungspotentiale untersuchten Arndt und Willner⁹, sowie L. Cambi und G. Devoto¹⁰. Erstere fanden für Bariumchlorid bei 880° eine Zersetzungsspannung von 3,3 Volt. Für das kathodische Abscheidungspotential berechnen Neumann und Richter¹¹ aus Zersetzungsspannungsmessungen in geschmolzenem Bariumchlorid und Extrapolation auf 18° einen Wert von $\epsilon_{h_0} = -2,154$ Volt. Das theoretische Bariumpotential berechneten aus thermischen Daten dagegen W. M. Latimer¹² zu $\epsilon_{h_0} = -2,9$ Volt und G. Devoto¹³ zu $\epsilon_{h_0} = -2,956$ Volt.

Das Barium (Atomgewicht 137,4) ist ein silberweißes, glänzendes Metall, härter als Blei, weicher als Zink; sein spezifisches Gewicht

¹ Coehn: Ber. Berl. Akad. **37**, 815 (1904). — Siehe auch Wedekind: Chem.-Ztg **28**, 269 (1904).

² Cady: J. physic. Chem. **1**, 707 (1897).

³ Hevesy, G. v.: Z. Elektrochem. **16**, 672 (1910).

⁴ Bunsen: Poggendorffs Annalen **94**, 111 (1855).

⁵ Mathiessen: Ann. Pharm. **93**, 277 (1855).

⁶ Limb: Electr., London **1891 II**, 83.

⁷ Seward u. v. Kugelgen: Amer. P. 900962.

⁸ Trautz, M., u. Schrader: Verh. Ges. dtsh. Naturforsch. **83**, 1, 96 (1911). — Z. Elektrochem. **21**, 130 (1915). — Neumann, B., u. Bergve: Z. Elektrochem. **20**, 187 (1914). — Siehe auch Mathiessen: Jb. org. Chem. **1855**, 323. — Frei: Liebigs Ann. **183**, 367 (1876). — Borchers u. Stockem: Z. Elektrochem. **14**, 144 (1908). — Kugelgen: Z. Elektrochem. **8**, 754 (1902).

⁹ Arndt u. Willner: Z. Elektrochem. **14**, 216 (1908).

¹⁰ Cambi, L., u. G. Devoto: Giorn. Chim. ind. **8**, 303 (1926). — Gazz. chim. ital. **57**, 836 (1927).

¹¹ Neumann u. Richter: Z. Elektrochem. **31**, 296 (1925).

¹² Latimer, W. M.: J. physic. Chem. **31**, 1267 (1927).

¹³ Devoto, G.: Z. Elektrochem. **34**, 19 (1928).

ist 3,6. Es schmilzt bei 850° und siedet bei 1150° . Es zersetzt Wasser sehr energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur. An der Luft läuft es erst grau, dann schwarz an und verbrennt beim Erhitzen mit glänzendem grünlichen Licht.

Technische Gewinnung und Verwendung.

Neuerdings findet das Barium, ähnlich wie das Kalzium und Lithium als Legierungsbestandteil, vor allem in Verbindung mit Blei zur Herstellung von Lagermetallen Verwendung.

Hierher gehört das Lurgi-Lagermetall, das aus Blei mit 2—4% Barium und 0,5—1% anderen Bestandteilen besteht.

In Amerika ist unter dem Namen Frarymetall von der United Lead Co. ein Lagermetall in den Handel gebracht worden, das außer Blei 1—2% Barium und 0,5—0,7% Kalzium enthält.

Die elektrolytische Abscheidung von reinem Barium bietet wegen des hohen Schmelzpunktes (1150°) größere Schwierigkeiten und wird daher anscheinend in technischem Maßstab nicht durchgeführt.

Der Strom scheidet das Barium in sehr feiner Verteilung ab, weshalb seine Gewinnung als Regulus mit ganz außerordentlich hohen Metallverlusten infolge Oxydation verbunden ist. Außerdem scheint sich in der Schmelze ein Subchlorid zu bilden, auch der Anodeneffekt tritt sehr störend auf.

Dagegen werden nach dem Verfahren von Covan, Simpkins und Hiers¹ elektrolytisch unmittelbar Barium-Kalzium-Bleilegierungen in größerem Maßstab hergestellt.

In einem eisernen Kessel mit Außenfeuerung werden hierzu 2 t reines Blei eingeschmolzen und mit einem sehr reinen Gemisch von Bariumchlorid und Kalziumchlorid von niederem Schmelzpunkt überschichtet. Von oben wird dann zentral eine zylindrische Graphitanode eingesenkt, während das Blei als Kathode geschaltet wird.

Die Salzmischung wird durch die Stromwärme eingeschmolzen. Die eiserne Ofenwand bleibt durch eine erstarrte Salzkruste geschützt, die auch verhindert, daß der Strom statt durch die Schmelze den Weg über den Eisenkessel nimmt.

Da leicht der Anodeneffekt auftritt, wobei sich die Anode überhitzt, treten größere Verluste an Erdalkali durch Karbidbildung ein.

Der Ofen wird solange in Betrieb gelassen, bis das Blei einen Gehalt an Barium und Kalzium von zusammen 2% hat, was wegen der großen Verluste an Erdalkalimetall etwa 3 Tage dauert². Ganz analog können auch Blei-Strontiumlegierungen hergestellt werden, die ebenfalls als Lagermetalle dienen.

Versuche über Darstellung von Magnesium-Bariumlegierungen durch Schmelzelektrolyse hat Michel³, ferner Baar⁴ gemacht.

¹ Covan, Simpkins u. Hiers: Trans. Amer. Electr. Soc. **40**, 27 (1921).

² Siehe hierzu auch Holl. Pat. 10965.

³ Michel: Dissertation. München 1908.

⁴ Baar: Z. anorg. u. allg. Chem. **70**, 352 (1911).

Durch Schmelzelektrolyse von Gemischen aus Kupfer-, Aluminium-, Zinn- oder Bleisalzen mit Bariumverbindungen bilden sich an der Kathode ebenfalls geschmolzene Bariumlegierungen, die oft die gleichen Dienste tun, wie reines Bariummetall.

Aluminium.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Abscheidung aus Lösungen.

Das technisch wichtigste Leichtmetall, das der dreiwertigen Gruppe des periodischen Systems angehörende Aluminium läßt sich aus Lösungen seiner Salze nur in wenigen Ausnahmefällen elektrolytisch abscheiden. Die Versuche zur Abscheidung, vor allem aus wässrigen Lösungen sind sehr zahlreich, wenngleich die immer wiederkehrenden Angaben der betreffenden Autoren, auf elektrolytischem Wege metallisches Aluminium erhalten zu haben, unwahrscheinlich erscheinen, da bis heute diese Versuche in keinem Falle bestätigt werden konnten.

Die ältesten diesbezüglichen Angaben finden sich in dem englischen Patente von Thomes und Tilly¹, die eine wässrige Lösung frischgefällten Aluminiumhydroxydes in Zyankalium elektrolysierten, und in der Patentschrift von Corbelli², der mit einem Elektrolyten der Zusammensetzung: 2 Teile Aluminiumsulfat oder Alaun und 1 Teil Kalzium- oder Natriumchlorid gelöst in 7 Teilen Wasser arbeitete.

Weitere Angaben³ klingen nicht viel wahrscheinlicher. In den Fabriken der Tacony Iron and Metal Company in Tacony (Pennsylvania)⁴ soll ein Verfahren, Eisen elektrolytisch mit Aluminium zu überziehen, ausgeübt worden sein, doch sind nähere Details darüber nicht bekannt geworden. Nach Roger⁵ soll Aluminiumamalgam sich durch Elektrolyse von Aluminatlösung mit einer Quecksilberkathode herstellen und daraus durch Abpressen des Quecksilbers durch waschlederne Beutel Aluminium rein gewinnen lassen, während Quecksilber mit wenig Aluminium durchgeht.

Die wahrscheinlichste Angabe über die Abscheidung von Aluminium aus wässrigen Lösungen stammt von S. A. Tucker und E. G. Thomssen⁶, nach der es gelingen soll, aus gesättigter Aluminiumchloridlösung bei hohen Stromdichten und mit einer rotierenden Kathode mit 10000—15000 Umdrehungen in der Minute kleine Mengen von Aluminium abzuschneiden. Aber auch diese Angabe wurde bisher nicht bestätigt.

Ebensowenig wie aus wässrigen Lösungen gelingt es anscheinend im allgemeinen, das Aluminium aus nichtwässrigen Lösungen abzuschneiden. Die Ursache liegt nach Traedwell und Stern⁷ in der starken Solvation der Aluminiumionen, d. h. in dem zähen Festhalten ihrer

¹ Thomes u. Tilly: Engl. P. 2756/55. — Richards, J. W.: Aluminium. 2. Auflage. London 1890.

² Corbelli: Engl. P. 507/58.

³ Bertram: C. r. 83, 854 (1876). — Braun, J.: DRP. 28760. — Overbeck u. Niewerth: Engl. P. 5756/85. — Walter: DRP. 40626. — Reinbold: Jewellers J. 1887. — Nahnsen u. Pflieger: DRP. 46753. — Rietz u. Herold: DRP. 58136.

⁴ Iron Age, New York: 1892, 25. Februar und 2. Juni. — Stahl u. Eisen 7, 14 (1892).

⁵ Roger: DRP. 83109.

⁶ Tucker, S. A., u. E. G. Thomssen: Trans. Amer. Electr. Soc. 15, 497 (1909).

⁷ Treadwell u. Stern: Helvet. chim. Acta 7, 672 (1924).

Lösungsmittelhülle, so daß die Ionen mit der Kathode nicht in direkte Berührung kommen können.

Nur aus einigen nichtwässrigen Lösungen, z. B. von Aluminiumbromid in Äthylbromid gelingt nach Plotnikow¹, die Abscheidung des Metalls glatt. Das Aluminium scheidet sich an den Kanten der Elektrode in Kristallen ab und reagiert mit dem Äthylbromid unter Gasentwicklung (vermutlich Äthylen C₂H₄).

D. B. Keyes, S. Swann, I. W. Klabunde und S. T. Schiektanz² haben dichtes, feinkörniges Aluminium aus Diäthylaluminiumjodidlösungen in trockenem Äther abgeschieden, ebenso aus einer Aluminiumbromidlösung in Tetraäthylammoniumbromid bei 100°.

Nach B. D. Keyes³ soll dieses Verfahren auch zum technischen Überziehen mit Aluminium verwendbar sein.

Auch bei der Elektrolyse einer Lösung von Aluminiumbromid in Benzol, Toluol und Xylol scheidet sich kathodisch nach W. A. Plotnikow⁴ etwas Aluminium ab.

In letzter Zeit ist es R. Müller und F. Bayer⁵ gelungen, das Aluminium auch aus der bei 50° flüssigen eutektischen Mischung von Aluminiumbromid und Pyridin (86,8% Aluminiumbromid und 13,2% Pyridin), also einer sehr hochkonzentrierten Lösung von Aluminiumbromid in Pyridin, abzuscheiden.

Abscheidung aus Schmelzen.

Die Abscheidung des Aluminiums aus geschmolzenen Elektrolyten, welche allein zur praktischen Darstellung in Frage kommt, ist zuerst von Bunsen⁶ und unabhängig davon von St. Claire-Deville⁷, aus dem bei 185° schmelzenden Doppelchlorid von Chloraluminium und Chlornatrium durchgeführt worden. Letzterer benutzte hierbei Anoden, die aus Tonerde und Kohle gepreßt waren. Bei der relativ tiefen in Betracht kommenden Elektrolysetemperatur von 200° fiel Aluminium kathodisch als Pulver aus und mußte unter Kochsalzzusatz durch Erhitzen auf 900—1000° zusammengeschmolzen werden.

Dieser Umstand und die Kostspieligkeit des Ausgangsmateriales führten schon Gaudouin⁸ dazu, ein bei Rotglut schmelzendes Gemenge von Kryolith und Kochsalz zur Elektrolyse zu empfehlen. Lontin⁹ (1880—1886) verwendete eine Schmelze aus Kryolith und Natriumchlorid, in der er Tonerde löste. Die für die spätere technische Erzeugung grundlegenden Versuche wurden von Bradley¹⁰ (1883), der als Elektrolyt Kryolith ohne Zusatz verwendete und die Stromwärme

¹ Plotnikow: J. russ. phys.-chem. Ges. (3) **1902**, 466. — Patten, H. E.: J. physic. Chem. **8**, 548 (1904). — Dadiou, A.: Mh. Chem. **47**, 471 (1926).

² Keyes, D. B., S. Swann, I. W. Klabunde u. S. T. Schiektanz: Ind. Chem. **20**, 1068 (1928).

³ Keyes, B. D.: Metal Ind., New York **26**, 383.

⁴ Plotnikow, W. A.: Z. physik. Chem. **138**, 251 (1928); **147**, 227 (1929).

⁵ Müller, R., u. F. Bayer: Z. Elektrochem. **35**, 240 (1929).

⁶ Bunsen: Poggendorffs Annalen **92**, 648 (1854).

⁷ Claire-Deville, St.: C. r. **39**, 771 (1854).

⁸ Gaudouin: Moniteur scient. **11**, 62 (1869). — Jb. **1869**, 1016.

⁹ Lontin: Br. P. 473/75.

¹⁰ Bradley: Amer. P. 464933, 468148 u. 483866 (1883).

zur Heizung des Bades ausnutzte, und später von Ch. M. Hall¹ (1886) und P. T. Heroult² (1887) durchgeführt. Die beiden letzteren verwendeten unter anderem auch Lösungen von Aluminiumoxyd in Kryolith. Hall³ hat auch mit Bädern verschiedener anderer Zusammensetzung, zuletzt mit einer Schmelze von Aluminiumoxyd in Kalziumfluorid mit Kalziumchlorid gearbeitet, zunächst mit ungenügender und unsicherer Ausbeute.

Maßgebend für die heutige Aluminiumindustrie ist Heroult und sein Verfahren, das darin besteht, daß eine Aluminiumoxydlösung in Kryolith im Lichtbogen eingeschmolzen und dann elektrolysiert wird.

M. Kiliiani⁴ (1889) gebührt das Verdienst, zuerst Kohle als Elektrodenmaterial angewendet zu haben.

Die Einrichtung von Heroult hat heute nur mehr historisches Interesse. Sie war ursprünglich nicht zur Darstellung von reinem Aluminium, sondern zur Darstellung von Aluminiumlegierungen bestimmt und bestand aus einem gußeisernen Kasten, der mit einer dicken Lage von Kohlenplatten ausgekleidet war, die untereinander mit Kitt aus Teer oder Sirup verbunden waren. Dieser Tiegelraum, der die Schmelze aufnahm, diente gleichzeitig als Kathode. Für den guten Kontakt zwischen Eisenkasten und Kohlenplatten war durch Kupferstifte gesorgt. Sobald sich Aluminium ausgeschieden hatte, breitete es sich an der Oberfläche aus und übernahm selbst die Rolle der Kathode. Die Anode bildete eine mächtige Kohlenrolle, die aus einem Bündel von Kohlenstäben zusammengesetzt war, das in der Mitte mit einem stromzuführenden Rahmenstück und oben mit einem Kopfstück versehen war. Der Tiegel wurde durch einen Deckel abgeschlossen, der gleichfalls aus Kohle bestand und Öffnungen zur Ausbringung des Aluminiums hatte. Die Ofentype von Hall zeigt eine etwas abweichende Einrichtung. Vor allem diente eine Vertiefung des Bodens zum Ansammeln und Ablassen des Aluminiums.

Die Unterschiede der einzelnen Fabrikationsmethoden beschränken sich heute hauptsächlich auf die Zusätze, welche eventuell dem Doppelfluorid zugegeben werden. Diese bestehen entweder aus Fluoraluminium, einem Gemenge von Flußspat und Fluorammonium oder endlich aus Kochsalz. Gemeinsam ist ferner allen Arbeitsweisen, daß dem Bade während des Betriebes in dem Maße Aluminiumoxyd zugeführt wird, als sich Aluminium kathodisch ausscheidet. Das chemische Ergebnis der Elektrolyse besteht darin, daß Aluminiumoxyd zerlegt wird, während die aus Kohle bestehende Anode zu Kohlenoxyd verbrennt.

Obwohl die elektrolytische Darstellung des Aluminiums durch Schmelzflußelektrolyse eines der ältesten Verfahren des elektrochemischen Großbetriebes ist, so scheint⁵ die Ausführung dieses Verfahrens im Labo-

¹ Hall: Amer. P. 400664 bis 400667, 400766, 503929; Br. P. 5669, 5670/89; Fr. P. 197139, 197140; Schwz. P. 921.

² Heroult, P. T.: Br. P. 7426/87; DRP. 47165.

³ Hall: Met. Chem. Eng. 1911, 69.

⁴ Kiliiani, M.: DRP. 50508.

⁵ Haber u. Geipert: Z. Elektrochem. 8, 126, 607 (1902). — Z. angew. Chem. 1902, 657. — Muthmann: Liebigs Ann. 320, 231 (1902). — Thompson: Electrochem. Met. Ind. 7, 19 (1909). — Z. angew. Chem. 1909, 642.

ratorium, also im kleinen Maßstabe, nicht ganz einfach zu sein. Aus diesem Grunde haben B. Neumann und H. Olsen¹ sich der Mühe unterzogen, die besten Laboratoriumsbedingungen zur elektrolytischen Darstellung des Aluminiums aufzusuchen. Sie arbeiteten mit einer Schmelze von 90% Kryolith und 10% Tonerde, sowie mit 80% Kryolith, 10% Tonerde und 10% Kochsalz und einer Badspannung von etwa 6 Volt. Die günstigste Ausbeute, die sie erhielten, betrug 70% bei einer Stromdichte von 2 A/cm². Bei niederen Stromdichten vergrößert der Natriumchloridzusatz die Ausbeute, bei höheren beeinträchtigt er sie. Ähnliche Laboratoriumsversuche wurden auch von Fr. Bock² und H. K. Richardson³ ausgeführt; letzterer erhielt die günstigsten Ausbeuten bei einer Badzusammensetzung von 85% Kryolith und 15% Tonerde, sowie einer Stromdichte von 3 A/cm².

Im besonderen haben dann später Fedotiew und Iljinski⁴ ausführlich den Prozeß der Elektrolyse von Tonerdelösungen in Kryolithgemischen, die Löslichkeit der Tonerde darin, die Zustandsdiagramme der Kryolithmischungen, die Löslichkeit von Aluminium darin, die Zersetzungsspannungen, die Grenzwerte der Stromausbeute usw. studiert (S. 259).

Von den weiteren zahlreichen Versuchen zur Aluminiumgewinnung in verschiedenen anderen geschmolzenen Elektrolyten möge erwähnt werden, daß Hampe⁵ die Elektrolyse des Kryoliths untersucht hat. Es bildete sich an der Kathode gegen 1000° dampfförmiges Natrium, das zum Teil durch Reduktion Aluminium erzeugte. Zusatz von Natriumchlorid erleichtert die Entstehung des Aluminiums. Durch Erschöpfung des Bades bildet sich allmählich eine Aluminium-Natriumlegierung. Bei Benutzung eines Kupferstabes als Kathode erhielt Hampe eine Aluminium-Kupferlegierung. In der sehr umfangreichen Patentliteratur über Aluminiumerzeugung findet sich auch eine Reihe von Vorschlägen zur Verwendung anderer Elektrolyte. A. Minet⁶ verwendete bei seinem Verfahren Kryolith und Natriumchlorid und gab als beste Stromausbeute 58% an. Lossier⁷ trug z. B. in ein reines Aluminiumfluoridbad oder in ein mit Alkalichloriden gemischtes Bad allmählich Aluminiumsilikat ein. Es entsteht hierbei jedoch nur siliziumhaltiges Aluminium, das leichter als die Schmelze ist. Winkler⁸ elektrolysierte geschmolzene phosphorsaure oder borsaure Tonerde (ohne Alkaligehalt) zwischen Kohleelektroden unter Ersatz der zerlegten Tonerde und Kohle.

Julien⁹ benutzte ein Bad aus Natriumchlorid, Kalziumfluorid, Alkalisilikat, Borax oder Borsäure mit Tonerde; Beckmann¹⁰ schmolz im elektrischen Ofen Tonerde mit Kalk zusammen und elektrolysierte unter weiterem Zusatz von Tonerde. Auch Rosenhain und Grogau¹¹ wollen Aluminium durch Elektrolyse des

¹ Neumann, B., u. H. Olsen: Z. Elektrochem. **16**, 230 (1910).

² Bock, Fr.: Z. angew. Chem. **22**, 1309 (1909). — Elektrochem. Z. **16**, 125 (1909/10).

³ Richardson, H. K.: Trans. Amer. Electr. Soc. **19**, 159 (1911).

⁴ Fedotiew u. Iljinski: Z. anorg. u. allg. Chem. **80**, 113 (1913).

⁵ Hampe: Chem.-Ztg **1889**, 29, 50.

⁶ Minet, A.: C. r. **111**, 603 (1890); **112**, 231 (1891); **128**, 1163 (1899). — Fr. P. 183651, 185765, 188014.

⁷ Lossier: DRP. 31089.

⁸ Winkler: DRP. 45824. — Z. angew. Chem. **1889**, 39.

⁹ Julien: Fr. P. 250110. — Jber. Fortschr. Chem. **1897**, 797.

¹⁰ Beckmann: Amer. P. 973336.

¹¹ Rosenhain u. Grogau: Br. P. 211027.

Aluminiumoxyds im Kryolithbade, das Kalziumsalze, z. B. Kalziumfluorid, zur Bindung des Siliziums als Kalziumsilizid enthält, gewinnen.

An Stelle von Kryolith als Lösungsmittel für Tonerde wurde auch versucht, Mischungen von AlF_3 mit NaCl oder KCl ¹ sowie AlF_3 mit K_2CO_3 ² zu verwenden.

Außer den obengenannten Elektrolyten, die meist Aluminiumhalogenide mit gelöstem Aluminiumoxyd enthalten, sind auch solche mit Aluminiumsulfid vorgeschlagen worden. So benutzte Senet³ einen Elektrolyten, den er durch Erhitzen von Aluminiumsulfat mit Kohle unter Luftabschluß erhielt. Bucherer⁴ trug Doppelsulfide des Aluminiums mit Alkalien oder alkalischen Erden in ein Bad geschmolzener Chloride oder Fluoride ein. Die Aluminium-Industrie-AG.⁵ elektrolysierte Aluminiumsulfid allein oder in einem Bad von Chloriden oder Fluoriden der Alkalien oder alkalischen Erden. Peniakoff⁶ elektrolysierte ebenfalls Aluminiumsulfid, Jaennigen⁷ Doppelsulfide. Kissock⁸ reduzierte Bauxit mit Kohle zu Karbid und erhitzte dieses mit Schwefel oder einer Schwefelverbindung im elektrischen Ofen bis zu viskoser Beschaffenheit und elektrolysierte das erhaltene Sulfid in einem anderen Ofen in einem Bad aus Erdalkalichloriden oder -fluoriden.

Gin⁹ verwendete ein Gemenge von Natriumaluminiumfluorid ($\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6 \text{NaF}$) mit Natriumaluminiumsulfid ($\text{Al}_2\text{S}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{S}$), erhalten durch wechselseitige Umsetzung von Aluminiumfluorid und Natriumsulfid. Es bedarf der fortlaufenden Zufuhr von Aluminiumoxyd. Die Badtemperatur wird zu 850° angegeben.

Nach Kershaw¹⁰ bewirkt der Ersatz von Tonerde durch Aluminiumsulfid in Kryolithschmelze bei der Elektrolyse eine Spannungserniedrigung von 5 auf 3,1 Volt, jedoch sind die Herstellungskosten des Sulfides höher als die des Oxydes¹¹. Blackmore¹² will eine alkalisulfidhaltige Schmelze, erhalten durch Einleiten von Schwefelkohlenstoff in Kryolith mit Kaliumfluorid und Tonerde, als Elektrolyt verwenden.

Abscheidung von Aluminiumlegierungen.

Zur Herstellung von Legierungen des Aluminiums auf elektrolytischem Wege kann man entweder von geschmolzenen Aluminiumverbindungen ausgehen und diese unter Zusatz von Metallen oder Metallverbindungen oder aber mit bestimmten Metallelektroden elektrolysieren. Umgekehrt kann man auch die Verbindungen des Legierungsmetalls mit einer Aluminiumkathode elektrolysieren.

Die Elektrolyse von Aluminiumhaloiden mit Metallkathoden haben z. B. untersucht: Le Chatelier¹³, der Aluminiumnatriumchlorid mit einer Kupferkathode zersetzte, Boguski-Zdiarski¹⁴, der Kryolith oder andere Aluminiumverbindungen mit geeigneten Flußmitteln zusammen schmolz und mit dem auf dem Boden des Schmelztiegels geschmolzenen Legierungsmetall als Kathode elektrolysierte; Feldmann¹⁵, der das geschmolzene Gemisch von Aluminiumalkalifluorid mit dem betreffenden Metallhaloid, z. B. Zinkchlorid oder Zinkfluorid elektrolysierte.

¹ Comp. de Prod. Chim. et Elektromet. Alois Froges et Camargue: Fr. P. 691336 (1930).

² Fr. P. 686914 (1930).

³ Senet: Fr. P. 186692.

⁴ Bucherer: DRP. 63995.

⁵ Aluminium-Industrie-AG.: DRP. 68909.

⁶ Peniakoff: Br. P. 20604/93.

⁷ Jaennigen: DRP. 80944; Schwz. P. 8256.

⁸ Kissock: Amer. P. 1052727.

⁹ Gin: DRP. 148627; Amer. P. 763479; Br. P. 964/03; Fr. P. 330484.

¹⁰ Kershaw: Electr., London **39**, 224 (1897).

¹¹ Über Darstellungsmethoden für Schwefelaluminium vgl. Beckmann, J.: Trans. Amer. Electr. Soc. **19**, 171 (1911). — DRP. 63995, 68909, 83638, 86523, 87898, 88840 und 89143.

¹² Blackmore: Amer. P. 605812. ¹³ Chatelier, Le: Br. P. 1214/61, S. 236.

¹⁴ Boguski-Zdiarski: Br. P. 3090/84.

¹⁵ Feldmann: DRP. 49915; Br. P. 12575/87, S. 237.

Warren¹ elektrolysierte Kryolith mit einer Zinkanode und trennte aus der kathodisch entstandenen Zinklegierung das Zink durch Verdampfen ab. Montgelas² elektrolysierte die geschmolzenen Doppelchloride (mit Alkalien) mit einer Kathode aus Kupfer oder Messing unter Anwendung einer porösen Scheidewand; Plumb³ will Aluminiumbronze durch Elektrolysieren von Kryolith oder anderen mit Flußmitteln gemengten Verbindungen, z. B. Tonerde mit Soda, durch Elektrolyse mit einer Kupferkathode herstellen.

Bernard⁴ elektrolysierte ein Gemenge von 40% Aluminiumfluorid und 60% Natriumchlorid als auch Gemische von Kryolith und Natriumchlorid mit Metallkathode; Heroult bzw. Schweiz. Metallurg. Gesellschaft⁵ elektrolysierte ein Gemenge von Kryolith und Tonerde mit Kupferkathode. Diehl⁶ stellt Legierungen als Zwischenstufe für die Gewinnung reinen Metalles dar, indem er Aluminiumalkalifluoride mit Eisen-, Kupfer-, Blei- oder Antimonkathode zersetzt. Mit aus den Verbindungen des Aluminiums und der Legierungsmetalle, hauptsächlich den Chloriden, zusammengesetzten Bädern arbeiten: Lontin⁷, der dem Bade die Legierungsmetalle als Metalloxyde oder -aluminat zusetzte, Borchers und Barth⁸, die zum Zweck der Verbesserung des Aluminiums mit geringen Mengen (bis zu 0,2%) Zeritmetallen, Zeritmetallfluoride in den Elektrolyten eintragen.

Legierungen von Silizium mit Aluminium entstehen bei dem Verfahren von Lossier⁹ durch Eintragen von Aluminiumsilikaten in das Bad aus Aluminiumfluorid mit Alkalichloriden, Legierungen mit Eisen erhält man nach Minet, wenn man in das Bad Bauxit einbringt.

Eine Aluminium-Kalziumlegierung stellte Blackmore¹⁰ her, indem er Tonerde zusammen mit Aluminiumkarbid in einem indifferenten Flußmittel, dem Kalziumchlorid zugesetzt war, elektrolysierte.

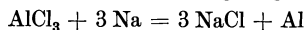
Der Elektrolyse von Haloiden der zu legierenden Metalle mit Aluminiumkathoden bedienten sich zur Erzeugung von Legierungen:

Die Deutsche Magnalium-Gesellschaft¹¹, ferner Meslans¹² Nodon¹³ elektrolysierte Magnesiumchlorid und -fluorid zusammen mit Kalziumchlorid und -fluorid gegebenenfalls unter Zusatz anderer Metallverbindungen, z. B. des Kupfers, Arsens, Antimons. v. Kugelgen und Seward¹⁴ verwendeten eine Lösung von Magnesiumoxyd in einer Schmelze aus Magnesium-Aluminiumfluorid und Lithiumfluorid mit Aluminiumkathode unter allmählichem Zusatz von Tonerde.

Auch das Verfahren der Comp. des produits chim. d'Alais et de la Camargue¹⁵ ist hier zu erwähnen.

Technische Gewinnung.

Bis 1880 wurde das Aluminium fast ausschließlich aus den Doppelchloriden durch Verdrängung (Fällung) mit Natrium gewonnen: In die Schmelze von Aluminiumchlorid AlCl_3 wurde Natriummetall eingetragen, wobei die Reaktion



¹ Warren: Chem. News **56**, 153 (1887).

² Montgelas: Br. P. 1751/87.

³ Plumb: Fr. P. 185261.

⁴ Bernard: Fr. P. 183651 u. 188014; Br. P. 10057/87.

⁵ Schweiz. Metallurg. Gesellschaft: DRP. 47165; Br. P. 16853/87; Amer. P. 473117, 473118, 473393.

⁶ Diehl: DRP. 59406 und 62353; Br. P. 813/89. — Z. V. d. I. **37**, 596 (1893).

⁷ Lontin: Br. P. 473/75. — Blackmore: Amer. P. 786185, 802153, 886757, 889098.

⁸ Borchers u. Barth: DRP. 246484.

⁹ Lossier: DRP. 31089.

¹⁰ Blackmore: Br. P. 11933/01.

¹¹ Deutsche Magnalium-Gesellschaft: DRP. 121802, S. 245.

¹² Meslans: DRP. 144777; Amer. P. 875668.

¹³ Nodon: Fr. P. 335907.

¹⁴ Kugelgen, v., u. Seward: Amer. P. 881934.

¹⁵ Comp. des produits chim. d'Alais et de la Camargue: Fr. P. 473043.

stattfindet. Dies war natürlich ein kostspieliges Verfahren, da das Natrium damals nur zu sehr hohen Preisen erhältlich war, weshalb auch nur wenig Aluminium erzeugt werden konnte. Auch die Reduktion des Aluminiumoxydes Al_2O_3 mit Kohle wurde versucht. Diese Versuche führten aber bis heute zu keinem Ergebnis.

Wie schon erwähnt, hat Bunsen 1854 zuerst den gegenwärtigen Weg der Aluminiumdarstellung eingeschlagen, nämlich die Elektrolyse geschmolzener Aluminiumverbindungen. Als Elektrolyt diente Bunsen sowie nachher St. Claire-Deville, Du Pery 1855, Rose 1855 und Bell 1862 ein geschmolzenes Gemisch von Aluminiumchlorid und Natriumchlorid. Aber erst mit Erfindung der Dynamomaschine war der Weg frei gemacht, um Aluminium fabrikmäßig durch Elektrolyse herzustellen.

Einige der ältesten diesbezüglichen Patente wurden von Bradley¹ genommen, bei dessen Anordnung das Bad durch die Stromwärme selbst geheizt wird und die Gefäßwand durch die erstarrte Schmelze gebildet werden soll.

Die technische Durchführung dieses Verfahrens gelang jedoch Bradley, der als Elektrolyt Kryolith (Natrium-Aluminiumfluorid) ohne Zusätze verwendete, nicht.

Dagegen konnte 1888 Hall bei der Pittsburgh Reductions Comp. die erste größere Anlage errichten, wobei sich herausstellte, daß die experimentellen Schwierigkeiten, die bei den Versuchen in kleinem Maßstab aufgetreten waren, so gut wie verschwanden. Nach seinem Patent von 1889 benutzte Hall² noch Außenheizung, er ging aber noch im gleichen Jahr zur Stromheizung über³. Auch Minet⁴ hat damals noch zum Flüssighalten des Bades Außenheizung benutzt. Zur selben Zeit ließ sich P. Héroult⁵ ebenfalls die Aluminiumerzeugung aus geschmolzenen Lösungen von Tonerde in Kryolith schützen. Sein englisches Patent enthält zwar bereits die wesentlichen Teile des heutigen Verfahrens, nämlich die Verwendung von Kryolith-Tonerdeschmelze ohne äußere Heizung. Dieses Verfahren hat er nach eigenen Angaben aber selbst niemals wirklich versucht.

Auf Grund eines Héroultschen Patent⁶, wurde in der Schweiz unter Ausnutzung des Rheinfalles in Neuhausen von der Schweizerischen metallurgischen Gesellschaft unter der technischen Leitung von Héroult zunächst Aluminium nur in Form einer Legierung mit Kupfer, unter Verwendung von Kupferkathoden, hergestellt. Nach Verwandlung der genannten Gesellschaft in die Aluminiumindustrie AG. Neuhausen ging man unter Leitung M. Kilianis, der schon früher vorteilhaftere Arbeitsbedingungen ausfindig gemacht hatte, dazu über, reines Aluminium zu erzeugen. Kiliani der offenbar zu lange mit der Anmeldung wartete, hat ein Patent auf das Verfahren selbst nicht erhalten, darf aber wohl als der Begründer der neueren Aluminiumindustrie angesehen werden⁷.

¹ Bradley: Amer. Pat. 464933, 468148, 483866 (1883).

² Hall: Br. P. 5670/89.

³ Electr. World 14, 198 (1889).

⁴ Minet: L'Aluminium, Paris 1891.

⁵ Héroult, P.: Fr. P. 175711 und 170003; Engl. P. 7426; Amer. P. 387876 (1887).

⁶ Héroult: DRP. 47165.

⁷ Regelsberger Technologie der Leichtmetalle. S. 15. Leipzig 1926.

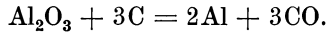
Bei der Elektrolyse eines Kryolith-Tonerdebades wird an der Kathode Aluminium abgeschieden, während die Kohleanode durch den elektrolitisch gebildeten Sauerstoff zu Kohlenmonoxyd verwandelt wird.

Eine Mitabscheidung von Natrium aus dem Kryolithbad sowie eine Fluorabscheidung tritt deshalb nicht in merklichem Maße ein, weil die Zersetzungsspannungen einerseits der Kryolithkomponenten, andererseits die des gelösten

Verbindung	Zersetzungsspannung Volt
Natriumfluorid NaF	4,5
Aluminiumfluorid AlF_3	3,6
Aluminiumoxyd Al_2O_3	2,7

Aluminiumoxydes weit genug auseinanderliegen, wie dies aus nebenstehender Tabelle zu entnehmen ist.

Der Kohlenstoff der Anode nimmt bei dem Elektrolyseprozeß an der Reaktion gemäß dem Faradayschen Gesetze teil, indem er den durch Zersetzung des Aluminiumoxyds freiwerdenden Sauerstoff als Kohlenmonoxyd bindet:



Aus dieser Reaktionsgleichung kann man berechnen, daß zur Gewinnung von 2 Molen oder 6 Grammäquivalenten Aluminium, das sind 45 g, 102g Aluminiumoxyd und 36g Kohlenstoff, notwendig sind und 6mal 26,8 A/h aufgewandt werden müssen.

Zur Erzeugung von 1 kg Aluminium sind also rund 2 kg Tonerde und 2—3 kg Anodenkohle notwendig.

Der Aschengehalt der Anodenkohle geht in das Bad über und soll deshalb möglichst klein sein. Besonders störend sind Eisen und Kieselsäure, weil Eisen und Silizium in das kathodisch gebildete Aluminium übergehen.

Aus diesem Grunde müssen außer der Anodenkohle auch die anderen Rohprodukte in bezug auf Reinheit hohen Ansprüchen genügen.

Der wichtigste Bestandteil der Schmelze, die Tonerde, wird aus Bauxit gewonnen und wird durch die Elektrolyse fortlaufend verbraucht.

Während der Elektrolyse verflüchtigt sich auch Aluminiumfluorid AlF_3 , und da auch sonst Verluste eintreten, muß außer dem Aluminiumoxyd auch von Zeit zu Zeit Kryolith bzw. Aluminiumfluorid ersetzt werden. Da Tonerde meist 1% Natriumkarbonat (Soda) enthält, würde sich die Schmelze an Natron anreichern. Das verhindert man durch Zugabe von AlF_3 , das mit dem Natron wieder Kryolith bildet. Auch Chiolithzusatz ist geeignet, da dieser mit der Zusammensetzung $3AlF_3 \cdot 5NaF$ (17,5% Al, 24,8% Na, 57,7% F) verhältnismäßig mehr Aluminiumfluorid enthält als der Kryolith mit $AlF_3 \cdot 3NaF$ (12,8% Al, 32,8% Na, 54,4% F).

Rohmaterialien und Ausgangsprodukte.

Als Ausgangsprodukte für die Aluminiumerzeugung sind also Tonerde, Al_2O_3 , Kryolith Na_3AlF_6 und Elektrodenkohle notwendig. Eine Aluminiumfabrik bedarf daher einer Reihe von Hilfsbetrieben, nämlich einen für Erzeugung des Kryoliths, der wiederum die Flußsäurefabrikation voraussetzt, einen für die Erzeugung der Tonerde und eine Elektrodenfabrik.

Was das Vorkommen der Rohprodukte, die Aluminium enthalten,

betrifft, besteht nach Clarke die ganze Erdkruste zu 7,4% aus Aluminium, so daß es demnach einen wichtigen Bestandteil unserer Erde bildet. Aluminium ist ein Bestandteil fast aller kristallinischen Silikatgesteine und der Tonerden; die größte Verbreitung hat es in den Doppelsilikaten, deren wichtigster Vertreter der Kalifeldspat $K_2Al_3Si_9O_{24}$ ist. Durch Verwitterung des Kalifeldspates entsteht das Kaolin (Aluminiumsilikat).

Für die technische Gewinnung des Aluminiums kommen diese Materialien aber nicht in Betracht. Hierfür verwendet man Bauxit und Kryolith. Der Bauxit ist ein Material, das der Hauptsache nach aus mit Eisen, Kalzium und Magnesium verunreinigtem Tonerdehydrat $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ besteht. Man unterscheidet weißen, amerikanischen und roten, französischen Bauxit.

Für diese beiden Typen werden in folgender Tabelle verzeichnete Zusammensetzungen angegeben:

Der Tonerdegehalt ist annähernd gleich, doch enthält der rote Bauxit bedeutend mehr Eisenoxyd.

	Weißer Bauxit %	Roter Bauxit %
Al_2O_3 . . .	50	60
Fe_2O_3 . . .	2	22
TiO_2 . . .	4	3
SiO_2 . . .	3	3
H_2O . . .	32	12

Das vor dem Kriege fast ausschließlich verwendete Material war roter, französischer Bauxit, der sich an der Rhone-

mündung findet. Weitere Vorkommen sind in Ungarn, Niederösterreich, Hessen, Irland, Amerika, Zentralindien. Gegenwärtig dürften auch die dalmatinischen und istrianischen Vorkommen größere Bedeutung erlangen und den französischen Bauxit mehr oder minder verdrängen.

In folgender Tabelle ist vergleichsweise die Zusammensetzung des französischen und istrianischen Bauxites angegeben.

Auch Tone, die etwa 30% Aluminiumoxyd, 50% Kieselsäure und wenige Prozente Eisenoxyd neben Wasser enthalten, können zur Tonerdegewinnung verwendet werden, doch sind die Kosten für die Verarbeitung der Tonerde gegenwärtig noch zu hohe.

	Französischer Bauxit	Istrianischer Bauxit
Al_2O_3 . . .	57,6 — 50,3	69,76 — 50,47
Fe_2O_3 . . .	23,9 — 21,4	25,47 — 6,74
SiO_2 . . .	6,89 — 2,84	4,22 — 1,66
TiO_2 . . .	3,10 — 2,13	6,43 — 1,84
Glühverlust	23,9 — 21,4	25,47 — 6,74

Die Tone und Lehmarten, die einen noch höheren Kieselsäure- und Eisenoxydgehalt aufweisen, kommen für die Aluminiumerzeugung nicht in Betracht, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, ein Verfahren zur Herstellung reiner Tonerde aus Lehm ausfindig zu machen.

Das zweite wichtige Rohmaterial der Aluminiumfabrikation ist der Kryolith Na_3AlF_6 . Er findet sich in größerer Menge in Grönland, in folgender Zusammensetzung:

Aluminium	12,89%
Natrium	28,62%
Fluor	51,58%
SiO_2	0,20%
Trockenverlust . . .	0,1%

Man unterscheidet weißen reinen und schwarzen Kryolith, unreinigt mit Eisenoxyd, Bleiglanz und Bleisulfat. Bei Rotglühhitze verliert er Wasser und läßt sich dann leicht pulverisieren. Da der ganze Kryolith durch Vermittlung des Kopenhagener Syndikates Oeresunds Chemiske Fabriker A. G. in den Handel gebracht wurde und die Aluminiumfabriken ausschließlich darauf angewiesen waren, sich mit dieser Gesellschaft abzufinden, bemühte man sich mit Erfolg künstlichen Kryolith herzustellen.

Darstellung von künstlichem Kryolith.

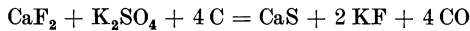
Als Ausgangsmaterial verwendet man hierzu Flußspat und Schieferteron. Der Flußspat dient zunächst zur Herstellung der Flußsäure und muß im Hinblick auf die spätere Verwendung tunlichst kieselsäurefrei sein. Um auch kieselsäurehaltigen Flußspat verwendbar zu machen, muß man diesen hoch erhitzen und dann abschrecken, wobei er mürbe und brüchig wird. Man kann dann den groben Quarz durch Sieben von dem feinen Flußspat trennen. Der Flußspat wird gemahlen und in horizontalen, gußeisernen Zylindern, die von außen geheizt werden, mit Schwefelsäure von 63,5° Bé zersetzt. Man verwendet auf 370 kg Flußspatmehl 337 Liter Schwefelsäure. Die Dauer der Zersetzung beträgt beiläufig 24 Stunden. Aus den gußeisernen Gefäßen destilliert die Flußsäure in Vorlagen ab, die eine Trennung in zwei Fraktionen gestatten. Zur nun folgenden Schieferteronauflösung darf man nur die erste, schwefelsäureärmere Fraktion, die in den ersten acht Stunden übergeht, verwenden, die zweite Fraktion kommt bei der Kryolithfällung zur Verwendung.

Der gemahlene Schieferteron wird in großen Auflösungsbottichen von 7 m³ Inhalt, in denen sich die ungefähr mit demselben Volumen Wasser verdünnte und mit Dampf auf 70° erhitzte Flußsäure befindet, langsam eingetragen. Auf 600 kg Schieferteron braucht man etwa 200 kg der konzentrierten Säure. Nach halbstündigem Rühren wird durch Auflösen weiterer kleiner Mengen von Schieferteron die Lauge neutralisiert und noch 1/2 Stunde gerührt. Die trübe Lösung wird dann mittels Pumpen in Filterpressen abfiltriert, die Preßkuchen mit heißem Wasser nachgewaschen. Die erhaltene starke Filterlauge und die Waschlauge vereinigen sich in einem Sammelreservoir und haben etwa die Stärke von 6,5° Bé.

Nun wird die Lauge mittels eingblasener Luft oxydiert und dann in Klärgefäße gedrückt. Ist die Lauge, die Aluminiumfluorid Al₂F₆ enthält, schön klar geworden, so werden Quantitäten hiervon in die Fällbottiche gepumpt, die so bemessen sind, daß sie je 115 kg Aluminiumfluorid entsprechen. Die Fällung erfolgt mit 80 kg Flußsäure von der zweiten Fraktion, wobei diese Mengen im Verlaufe von 1 1/2 Stunden langsam eingerührt werden. Vor dem Einlassen der Aluminiumfluoridlauge in die Fällbottiche wird in dieselben zunächst eine Lösung von 348 kg Natriumchlorid hineingegossen. Aus Aluminiumfluorid und Chlornatrium bildet sich nun der Kryolith Na₃AlF₆, der bei Gegenwart von Flußsäure als unlöslicher Niederschlag ausfällt. Der Kryolithniederschlag selbst wird — wie er sich von drei Fällungen ergibt — auf einem Saugfilter gesammelt und mit Wasser solange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit eisenfrei ist. Der Kryolithkuchen wird dann in einer Mischmaschine mit 8—10% Ammoniak soda gemengt, in einen Kalzinierofen gebracht und bei gelindem Feuer entweder lediglich getrocknet, oder wenn man schweren Kryolith erzeugen will, bei stärkerem Feuer geschmolzen und das erkaltete Produkt dann auf einer Kugelmühle gemahlen.

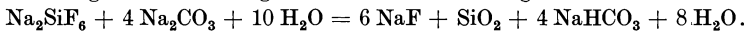
Es sind außer diesem Verfahren noch eine Reihe anderer Methoden in Vorschlag gebracht worden. Man kann auch die Flußsäure mit Soda und Tonerdehydrat in den entsprechenden Mengenverhältnissen absättigen, wobei direkt der unlösliche Kryolith ausfällt, oder man erzeugt durch Absättigen der Flußsäure mit Soda zunächst ein saures Natriumfluorid, dem man dann die entsprechende Menge Tonerdehydrat zusetzt, oder man kann auch mit Tonerdehydrat absättigen und den Kryolith durch Zusatz der entsprechenden Menge Chlornatrium fällen. Die Methoden, deren man sich dabei im großen bedient, sind mannigfaltig, und es ist

anzunehmen, daß jedes Werk, das sich mit der Herstellung von künstlichem Kryolith befaßt, sich in seiner Arbeitsmethode von den anderen unterscheidet. Das Arbeiten mit Flußsäure muß natürlich in bleiernen Gefäßen geschehen, wobei überdies wegen ihrer gesundheitsgefährlichen Eigenschaften besondere Vorsichtsmaßregeln zu beachten sind. Um die lästige Hantierung mit Flußsäure zu vermeiden, kann man den Flußspat auch durch Erhitzen mit Kaliumsulfat und Kohle nach der Formel

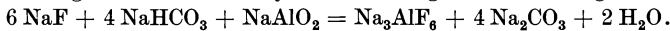


aufschließen. Durch Umsetzung mit Natriumsulfat erhält man aus dem Fluorkalium Fluornatrium, und dieses ergibt dann durch teilweise Umsetzung mit Aluminiumsulfat den gewünschten Kryolith.

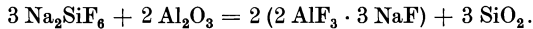
Ein anderes Verfahren benutzt zur Aufschließung kieselsäurehaltigen Flußspates Natriumbisulfat und Kohle. Hierbei entweicht Siliziumfluorid, das mit Natriumsulfat in Natriumsiliziumfluorid übergeführt wird. Dieses wird schließlich nach der folgenden Gleichung in Natriumfluorid übergeführt:



Vor der Umsetzung zu Kryolith wird die Kieselsäure entfernt. Dann gibt man Aluminatlösung zu und erhält Kryolith nach folgender Gleichung:



Auch nach folgender Gleichung ist eine Zersetzung des Na_2SiF_6 in Anwendung gekommen:



Hierbei erhält man allerdings eine Verbindung, die reicher an Aluminiumfluorid ist als der natürliche Kryolith. Da man aber bei der Elektrolyse, wie später ausgeführt werden wird, oft noch Aluminiumfluorid zusetzt, besteht auch die Möglichkeit einer Verwendung dieses aluminiumfluoridreicheren Produktes.

Sonst wird in dem Betrieb der Aluminiumelektrolyse auch noch ein Zusatz von Aluminiumfluorid benötigt.

Dieses Material wird entweder gewonnen, indem man wie bei der Kryolithherstellung Flußsäure mit Aluminiumhydrat absättigt, oder man behandelt unreine Tonerde (geglühten Bauxit oder Ton) mit Flußsäure und fällt die Verunreinigungen mit Tonerde aus, bzw. man filtriert die Fluoridlösung von noch ungelöstem Ton und den Verunreinigungen ab.

In nachstehender Literaturübersicht sind bekanntgewordene Vorschläge zur Darstellung von Aluminiumfluorid und Doppelfluorid zusammengestellt¹.

Die normale Zusammensetzung des künstlichen Kryoliths z. B. von Aussig ist:

NaF	48,30	CaF ₂	0,75
Al ₂ F ₆	53,47	SiO ₂	0,54

Der Schmelzpunkt des Kryoliths beträgt 977°. Damit der Kryolith für die Aluminiumfabrikation verwendbar ist, muß er so wenig als möglich Kieselsäure enthalten. Bei der Auswahl der Rohmaterialien muß man demnach sehr vorsichtig vorgehen.

Der Kieselsäuregehalt des Kryoliths, bzw. der Rohmaterialien tritt im fertigen Aluminiummetall als Silizium in Erscheinung, wodurch die Eigenschaften desselben ungünstig beeinflusst werden.

¹ Pieper: DRP. 35212 (1884/86). — Österr. Anilinfabrik Strakosch & Co. und Dr. Weber Silesia: DRP. 37079 (1885/86), 55153 (siehe auch hierzu Z. angew. Chem. 3, 511 [1915]) (1889). — Lindsay: Br. P. 16887/90. — Netto: Z. angew. Chem. 1890, 45. — Case: Amer. P. 503900. — Chem.-Ztg 1893, 1416. — Mills: Br. P. 20377/95. — Lösekann: DRP. 205209 (1907). — Humann u. Teisler: DRP. 289064; Fr. P. 458750 und 461181 (1912). — Rhenania, Mannheim, Fox: DRP. 355303; Amer. P. 1217432 (1918, 1917). — Österr. Verin: Ö. P. 85531 (1921). — Griesheim: Amer. P. 1517686; Br. P. 203708; Schwz. P. 107615, 108188.

Darstellung des Aluminiumoxyds (Tonerde).

Das zweite und zugleich wichtigste Ausgangsprodukt der Aluminium-erzeugung ist das reine Aluminiumoxyd Al_2O_3 . Es bildet einen Hauptbestandteil des Bauxits, dieser kann aber in seinem natürlichen Zustand nicht verwendet werden, da die Aluminiumerzeugung auf die Verwendung reiner Tonerde angewiesen ist. Diese muß zunächst aus Bauxit dargestellt werden.

Zu diesem Zwecke ist eine ganze Reihe von Verfahren bekannt geworden, von denen sich jedoch nur zwei in der Großpraxis eingeführt haben. Weitere Verfahren, von denen zum Schlusse die Rede sein soll, scheinen beiden überlegen zu sein, doch ist ihr technischer Zustand noch immer nicht ein derartiger, daß sie die anderen Verfahren verdrängen könnten.

Das Soda-Schmelzverfahren.

Dieses Verfahren wurde von Le Chatelier und Morin angegeben und ist in Frankreich von Deville und Péchniey, in Deutschland von Löwig¹ ausgebildet worden. Es beruht darauf, daß der Bauxit mit Soda Na_2CO_3 geschmolzen, und das gebildete Natriumaluminat mit Kohlendioxyd CO_2 zersetzt wird.

Zur Ausführung dieses Verfahrens wird der Bauxit zunächst in gemauerten Kanälen 20—25 cm hoch möglichst gleichmäßig ausgebreitet und scharf getrocknet und dann so fein gemahlen, daß die Mahlung einem Sieb Nr. 100 entspricht (100 Siebmaschen auf 1 engl. Zoll). Das Bauxitmehl wird dann mit feinst pulverisierter Soda in einem Verhältnis von 100 kg Bauxit auf 90 kg Soda in einer Mischtrommel gemischt, nochmals gesiebt und in Silos gesammelt. Nun kommt die Mischung aus dem Silo auf den Herd des Ofens, der in drei Etappen abgesetzt ist und aus 10 cm dicken Schamotteplatten gebildet wird. Die frische Beschickung kommt auf die höchste Stufe, die von der Feuerung am weitesten entfernt ist. Das Erhitzen wird so geleitet, daß das aus dem Ofen von der niedrigsten Stufe entnommene Produkt goldgelb bis grünlich erscheint. Ist die Mischung zeisigrün, so ist zuviel Soda vorhanden. Erhitzt wird auf helle Rotglut. Dabei bildet sich eine krümelige Masse, die mit Säuren nicht mehr aufbraust. Man arbeitet auch in Ring und Drehöfen.

Das gebildete Aluminat wird gemahlen und muß möglichst rasch ausgelaugt werden, wozu man schwache Waschlaugen der vorherigen Aufschlüsse benutzt. Zum Auslaugen der Schmelze wird der Auslaugekessel mit Lauge gefüllt, auf 80° erwärmt, die Schmelze rasch eingetragen und rasch abgelassen, wobei das Eisen als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausfällt. Dabei wird fortwährend gerührt und so viel eingetragen, daß die Lösung 35° Bé zeigt. Es ist sehr wichtig, daß das Auflösen nicht länger als 5 Minuten dauert, denn sonst sind die Verluste an Tonerde ganz beträchtlich. Auch ist darauf zu achten, daß die Lauge nicht kocht.

Dann wird der Kessel entleert und die Lauge rasch abgesaugt, weil sich sonst neben dem Eisenoxydschlamm auch noch Tonerdeschlamm niederschlägt. Der Niederschlag wird mit heißem Waschwasser ausgewaschen. Kaltes Wasser darf nicht verwendet werden, weil sonst Tonerde ausfällt.

Die Filterlauge kommt in Klärkessel, wo sie langsam abkühlt und sich der Rest des Eisenoxydschlammes absetzt. Diese Klärkessel sind mit Rührwerken versehen. Der Schlamm kann durch einen Bodensutzen abgelassen werden. Auch hier soll die Lauge nicht allzu lange bleiben, wegen der Gefahr der Abscheidung von Tonerde.

Nun muß die durch Schmelzen mit Soda in Lösung gegangene Kieselsäure abgeschieden werden. Die Lauge kommt in horizontale Kessel, und wird durch

¹ Löwig: DRP. 93, 1650, 12784, 70175, 25777.

Einleiten von Dampf auf 80° erwärmt. Dann leitet man zur Fällung der Tonerde Kohlendioxyd ein, das vom Kalkofen kommt und 35% CO₂ enthält. 8 m³ Lauge brauchen 3 Stunden zur Zersetzung unter Ausscheidung von Tonerde und Bildung von Sodalösung Na₂CO₃. Nun wird unter fortwährender Bewegung das Gemisch abgelassen und am Filter gewaschen, die Waschwasser werden zum neuerlichen Auflösen verwendet. Das Tonerdehydrat wird abgelassen und getrocknet. Die restlichen Laugen sind Lösungen von reiner Soda. Sie werden eingedampft, hierbei fällt Na₂CO₃, H₂O aus, welches kalzinirt und in den Herstellungsgang zurückgebracht wird.

Das Bayersche Verfahren.

Das Schmelzverfahren ist in letzter Zeit vom Bayerischen Verfahren¹ in den Hintergrund gedrängt worden, bei welchem die Tonerde durch heiße Natronlauge unter Druck als Aluminat ausgelaugt und nachher durch Impfen mit Al(OH)₃ ausgefällt wird. Nach dem Schmelzverfahren können nur 75% der im Rohmaterial vorhandenen Tonerde als reine Tonerde erhalten werden, und diese enthält noch immer Spuren von Kieselsäure. Beim Bayerischen Verfahren werden 95% Tonerde erhalten, und diese enthält weniger Kieselsäure.

Der Bauxit wird dabei vorgebrochen und auf Grießform zerkleinert, durch ein Sieb von 8 mm Maschenweite gesiebt, getrocknet und fein gerieben. Als Kalzinierofen dient ein Röhrenofen wie in den Zementfabriken, doch wird die Temperatur nur auf 350—400° getrieben. Ein solcher Röhrenofen ist ein Zylinder von 10 m Länge und 1 m Durchmesser, mit Schamotte ausgekleidet. Durch ihn streicht eine Flamme, das Röstgut gleitet den Feuergasen entgegen und kommt dann in ein zweites Rohr, wo es mit Luft gekühlt wird. Dann wird der Grieß fein gemahlen und in einem Silo aufgehoben. Eine möglichst feine Zerkleinerung ist für den Erfolg der Behandlung mit NaOH maßgebend.

Zur weiteren Verarbeitung wird er im Mischgefäß mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,4 gemischt, in einen Autoklaven von 300 m³ Inhalt gebracht und durch einen Dampfmantel auf 170° erhitzt. Der Druck steigt rasch auf 7 Atmosphären, und es ist für das Gelingen des Verfahrens wichtig, daß er auf dieser Höhe 3 Stunden erhalten wird.

Die Tonerde wird hierbei in Natriumaluminat NaAlO₂ übergeführt, während das Eisen unlöslich bleibt. Auf 102 Gewichtsteile Al₂O₃ sind 106 Gewichtsteile Na₂O zu berechnen. Nach neueren Angaben von Finkelstein² kann auch eine schwächere Lauge vom spez. Gew. 1,36 verwendet werden. Bei zu geringem Natriumhydroxydzusatz scheidet sich Aluminiumhydrat aus und geht verloren. Die Lauge von 50° Bé wird auf 30° verdünnt und filtriert und die von der Filterpresse ablaufenden Laugen geklärt. Die Filtration der Aluminatlauge ist ebenso heikel wie das Klären. Kühlt sich die Lauge ab, so kann der ganze Inhalt erstarren, filtriert man zu rasch, so wird die Lauge zu trüb.

Die Rohrleitungen müssen bestens isoliert sein, damit Wärmeverluste vermieden bleiben, die Bewegung der Lauge muß durch Niveauunterschiede vorstatten gehen, Pumpen anzuwenden ist nicht möglich, weil sonst ein Erstarren eintreten würde.

Der zurückbleibende rote Schlamm enthält das ganze Eisen und auch Kieselsäure. Wenn letztere in größerer Menge vorhanden ist, treten beträchtliche Tonerde- und Natronverluste ein, da ein Aluminiumnatriumsilikat ausfällt. Der Sand im Bauxit wird nämlich im Autoklaven nicht aufgeschlossen, wogegen die Tonerde unter Bildung von Natriumaluminat vollständig aufgeschlossen wird. Der rote Schlamm wird gewaschen, das Waschwasser dient zum Verdünnen der Lauge von 50° Bé auf 30° Bé. Die klare Lauge wird in Zylindern mit Flügelrührwerken 36 Stunden lang mit reinem Tonerdehydrat eingelegt. Tonerde selbst dient also als Fällungsmittel. Dies ist der eigentliche Kern des Bayerischen Verfahrens.

¹ DRP. 43 977 und 65 605.

² Engl. Pat. 248 746 (1926).

Es fallen 75% des reinen Tonerdehydrates aus, die überstehende Lauge wird abgezogen. Man arbeitet so, daß man nur die Hälfte der Lauge abzieht und dann wieder neue zufließen läßt und wieder ausrührt, wobei aus dem Bodensatz wieder die Tonerde ausgefällt wird. Das Ausrühren geht nur dann glatt, wenn bestimmte Arbeitsbedingungen eingehalten werden. Die Temperatur muß 25—30° C betragen, die Konzentration 24—25° Bé. Es ist eine unbedingte Abwesenheit von organischen Substanzen notwendig, welche die Ausfällung verhindern würden, weshalb der Bauxit vorher stark kalziniert wurde. Der beste Erreger zur Ausfällung ist Aluminiumhydrat, das bei 30—40° ausgefällt wurde. Im roten Schlamm bleibt auch die Kieselsäure zurück, nur ein kleiner Teil bleibt mit dem Aluminiumhydrat gelöst und fällt nachher mit der Tonerde nicht mit aus.

Die gefällte Tonerde ist rein weiß und wird in Filterpressen abgepreßt, warm gewaschen und vom Waschwasser befreit. Die Preßkuchen, die durch die warme Preßluft vorgewärmt sind, werden auf 100° erhitzt und vollständig entwässert. Es ist sehr schwierig, die Tonerde vollständig zu entwässern, ohne sie dabei zum Sintern zu bringen; sie muß ein lockeres Pulver sein, da sie sich sonst im Kryolithbade schlecht löst.

Die Laugen, die man im klaren Zustand aus den Ausrührgefäßen abzieht, werden bis auf 45° Bé eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich die in Lösung gegangene Kieselsäure als Verbindung Al_2O_3 , Na_2O , $3\text{SiO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ ab. Die Lauge wird filtriert und kommt wieder in den Autoklaven.

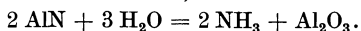
Die nach diesem Verfahren dargestellte Tonerde hat folgende Zusammensetzung: Al_2O_3 99,4—99,6%, Fe_2O_3 0,03—0,035%, SiO_2 0,04—0,06%, Na_2O 0,05%, CaO 0,015—0,02%, H_2O 0,2—0,3%.

Verfahren über Aluminiumkarbid (Serpekverfahren).

Ein drittes Verfahren zur Tonerdegewinnung ist das Aluminiumkarbidverfahren, welches von Serpek¹ ausgearbeitet wurde. Es beruht auf der Reaktion des Al_2O_3 mit Stickstoff und Kohle: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 = 2\text{AlN} + 3\text{CO}$.

Da diese Reaktion mit 213 Kalorien endotherm ist, wird es notwendig sein, erhebliche Wärmemengen zuzuführen, um den Vorgang einzuleiten. Er tritt bei 1500° noch nicht merklich ein, wohl aber bei 1700 bis 1800°.

Zur praktischen Durchführung leitet man über ein Gemenge von Bauxit und Kohle Stickstoff. Bei 1600° entweichen schon die fremden Beimengungen. Bei 1700 bis 1800° läßt sich der Vorgang rasch und praktisch durchführen, denn die Temperaturerhöhung beschleunigt den Nitritbildungsvorgang. Sie kann noch höher getrieben werden, da das Nitrit selbst bei Lichtbogentemperatur kaum flüchtig ist. Je nach Höhe und Dauer der Erhitzung erhält man bei dieser Behandlung des Gemenges von Aluminium und Kohlenstoff mit stickstoffhaltigen Gasen ein Nitrit mit einem Gehalt bis zu 34% Stickstoff. Erhitzt man dann das Aluminiumnitrid mit Wasser unter Druck, so erhält man reine Tonerde neben NH_3 :



Diese Tonerde kann ohne weiteres in der Aluminiumfabrikation verwendet werden. Verwendet man bei der Herstellung des Nitrits ein eisenhaltiges Gemenge, so erhält man eisenhaltiges Nitrit. In diesem Falle muß man es mit Natronlauge von 20° Bé versetzen, wobei sich Natriumaluminat und unlösliches Eisenhydroxyd bildet, welches abfiltriert wird. Die Tonerde wird dann aus dieser Lauge wie beim Bayerschen Verfahren ausgefällt.

Die älteren Öfen zur Nitritdarstellung bestehen aus zwei hintereinander liegenden Röhrenöfen, ähnlich wie in der Zementfabrikation. Diese sind in entgegengesetzter Richtung geneigt und drehen sich während des Betriebes. Das in dem oberen Ofen befindliche Material, ein Gemenge von Bauxit und Kohle, wird durch die Hitze

¹ Serpek: DRP. 246491.

der Gase des unteren Ofens vorerhitzt. Es rutscht vom oberen Rohr bis in die Öffnung des unteren Ofens und fällt in diesem langsam herunter. Der Bauxit wird im oberen Ofen kalziniert und dann mit der nötigen Menge Kohle gemengt; im unteren Ofen wird das Gemenge mit stickstoffhaltigen Gasen erhitzt. Die Wärme wird von einem elektrischen Widerstand geliefert, der ungefähr in der Mitte des Rohres eingebaut ist. Dieser Widerstand gestattet eine Temperatur von 1800° zu erzeugen. In einem neueren Patent Serpeks¹ ist ein elektrischer Drehofen beschrieben, in welchem der Heizwiderstand den Ofen in radialer Richtung durchläuft. Dieser Heizwiderstand wird von einer zusammengebackenen Masse von 60—80% Nitrid und 20—40% Kohlenstoff gebildet. Da sich der Ofen dreht, ist die Stromzuführung mit Schleifkontakten hergestellt. Das erzeugte AlN fällt in einen luftdichten Behälter. Ein großer Ventilator führt Generatorgas mit $\frac{2}{3}$ CO und $\frac{1}{3}$ N in das untere Ende des Ofens ein. Nachdem das Gas den unteren Ofen passiert hat, ist der Stickstoff aufgenommen worden, und das Kohlenoxyd gelangt in den oberen Ofen, wo eine Luftzufuhr die Verbrennung desselben gestattet, so daß hier die Kalzination durchgeführt werden kann.

Dieses Verfahren läßt sich noch auf ein Material anwenden, das mehr als 50% fremder, mineralischer Stoffe enthält, also auf Tonerde, die nach den bisherigen Methoden wegen eines zu großen Verbrauches an Soda oder Natronlauge nicht verwendet werden konnte. Das Ammoniak als Nebenprodukt trägt natürlich dazu bei, das Verfahren rentabel zu machen.

In der Versuchsanlage der Société générale des Nitures in St. Jean de Maurienne bei Grenoble findet die Bindung des Stickstoffes durch ein Gemenge von fein gemahlenem Bauxit und Koksstaub statt. Bei reinem Stickstoff bedarf es einer Temperatur von 1400° , bei unreinem (z. B. Generatorgas) muß die Temperatur nahe an 1800° gehalten werden. Gewisse katalytische Substanzen, z. B. Eisen in der ursprünglichen Mischung, oder Wasserstoff im unreinen Stickstoff setzen die Temperatur um 100 — 200° herunter. Man arbeitete in St. Jean zuerst in stehenden Öfen und erzielte die Bindung des Stickstoffes mit Bauxit mit 27 kW/h für 1 kg Stickstoff. Der theoretische Wert für 1 kg Stickstoff ist 9 kW/h. Als man auf die Konstruktion von liegenden Öfen überging, wurde an elektrischer Kraft gespart. Diese Öfen wurden mehrmals in der Gestalt geändert, um die günstigste Form zu ermitteln. Das gemahlene Material wurde am oberen Ende des oberen Ofens, der schräg stand, eingetragen und gelangte durch eine Vorrichtung in den mittleren Teil, wo der Heizwiderstand eingebaut war. Das Passieren des Heizwiderstandes dauerte $2\frac{1}{2}$ Stunden. Dann gelangte es in den unteren Teil des Röhrenofens und fiel schließlich in einen luftdichten Kasten.

Bei dieser Konstruktion ist nur mehr mit einem Verbrauch von 17 kW/h für 1 kg Stickstoff zu rechnen.

Durch weiteren Ausbau des Ofens, in dem die Masse selbst den Widerstand bildet, ist der Energieverbrauch weiter herabgedrückt worden. In einer neuen Ofentype mit stehenden Zylindern, die aus Aluminiumnitridmasse aufgebaut sind, soll die Mischung von Bauxit und Kohle herunterfallen und die Generatorgase bei einer Temperatur von 1800° dagegen geführt werden. Bei diesem Ofen soll eine Temperatur von 2100° erreicht werden, so daß die Absorption fast momentan vor sich gehen kann. Damit wäre ein weiteres Sinken des Kraftverbrauches bis gegen 10 kW/h für 1 kg Aluminiumnitrid erreicht.

Der für die Absorption benötigte Stickstoff braucht nicht rein zu sein, nur ein Sauerstoffgehalt ist schädlich. Kohlenoxyd und Dioxyd sind indifferent, nur wird, wie schon erwähnt, die notwendige Temperatur um etwa 200° erhöht. Das Generatorgas muß von Sauerstoff gereinigt werden.

Dieses Verfahren der Herstellung von Tonerde über Aluminiumnitrid ist zwar technisch noch nicht so vollkommen ausgebildet, um daraus einen Großbetrieb machen zu können, es ist aber in seinen Grundanlagen von so hervorragender Bedeutung, daß die mit großen Kosten verbundenen Versuche weitergeführt werden. Jedenfalls wurde dieses Verfahren während des Krieges weiter ausgebaut, nur ist nichts Näheres darüber zu erfahren. In letzter Zeit ist es um dieses Verfahren allerdings auffallend still geworden.

¹ Serpek: DRP. 246337.

Müller, Elektrometallurgie.

Weitere Methoden der Tonerdereinigung.

Von den vielen Versuchen zur Tonerdegewinnung auf anderem Wege scheint nur das Verfahren von Haglund¹ Aussicht auf Anwendung in größerem Maßstabe zu haben.

Es beruht darauf, daß tonerdehaltige Ausgangsmaterialien (Bauxit) mit Schwefeleisen und Kohle im elektrischen Ofen eingeschmolzen werden. Hierbei werden die Verunreinigungen, vor allem Fe_2O_3 und SiO_2 , reduziert, und es bildet sich schwer schmelzbares Ferrosilizium.

Ein Teil der Tonerde wird in Al_2S_3 verwandelt, das mit der Tonerde eine leichtflüssige Schmelze (20% Al_2S_3 und 80% Al_2O_3) bildet, die leicht vom Ferrosilizium getrennt werden kann, wonach das gebildete Aluminiumsulfid durch Wasserdampf oder Salzsäure zersetzt wird. Der entweichende Schwefelwasserstoff wird durch Bindung an eisenhaltigen Bauxit wieder in den Prozeß zurückgeführt.

Die nach dem Waschen mit warmer Schwefelsäure gewonnene Tonerde enthält nur noch 0,02% SiO_2 , 0,1% Fe_2O_3 , ferner etwa 0,2% TiO_2 und 2% S.

Gegenwärtig wird beim Lautawerk (Vereinigte Aluminiumwerke) eine größere Versuchsanlage in Betrieb genommen, da Vorversuche erfolgreich ausgefallen sind.

Schließlich ist zu erwähnen, daß auch bei der Aluminium Co. of America Tonerde durch Schmelzen in elektrischen Öfen bei mehr als 2000° und nachherigem Waschen in Schwefelsäure gereinigt wird.

Der Elektrolyt.

Der Elektrolyt des Aluminiumbades besteht aus geschmolzenem Kryolith, in welchem Tonerde aufgelöst wird. Außerdem werden noch verschiedene Zusätze in kleinerer Menge gemacht.

Der Schmelzpunkt des Elektrolyten darf nicht zu hoch liegen, da sich bei einer Überhitzung des abgeschiedenen Aluminiums an der Berührungsstelle mit der Kathodenkohle Aluminiumkarbid bildet und Aluminiumnebel auftreten.

Es ergibt sich somit die Notwendigkeit, einen Elektrolyten mit möglichst niedrig liegendem Schmelzpunkt zu wählen, damit man bei möglichst niedrigen Temperaturen elektrolysieren kann.

Zum besseren Verständnis der Verhältnisse, die für die Elektrolytschmelze maßgebend sind, ist es von größter Wichtigkeit, die Schmelzpunkte der verschiedenen Mischungen von Kryolith und Aluminiumoxyd zu kennen.

Dieses System wurde wiederholt nach der Methode der thermischen Analyse untersucht². In Abb. 57 ist das Schmelzdiagramm nach den neuesten Untersuchungen von Roush und Miyake³ wiedergegeben, das

¹ D. P. 407 927.

² Pyne u. Hardcastle: *Trans. Amer. Electr. Soc.* **10**, 63 (1906). — Moldenhauer: *Metallurgie* **6**, 14 (1909). — Fedotieff u. Iljinsky: *Z. anorg. Chem.* **80**, 113 (1913). — Lorenz, R., Jabs u. Eitel: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **83**, 39 (1913). — Pascal u. Jouniaux: *Z. Elektrochem.* **1913**, 610. — *Bull. Soc. chim. France* **13**, 439 (1913).

³ Roush u. Miyake: *Trans. Amer. Electr. Soc.* **48**, 153 (1925).

sich bis 25% Tonerde erstreckt. Wie man aus dem Zustandsdiagramm ersieht, wird der Schmelzpunkt des Kryoliths, der bei 995° liegt, durch Zusatz von Aluminiumoxyd stark erniedrigt. Der eutektische Punkt liegt bei einer Zusammensetzung von 81,5% Kryolith und 18,5% Aluminiumoxyd und einer Temperatur von 935° . Die beiden Komponenten bilden miteinander in begrenztem Umfange Mischkristalle. Die Mischungslücke erstreckt sich bei der eutektischen Temperatur von 12—22,5% Aluminiumoxyd.

Aus dem Diagramm ergibt sich, daß man, um bei einer möglichst niedrigen Temperatur eine flüssige Schmelze zu erzielen, trachten muß, nahe an die eutektische Zusammensetzung heranzukommen. Die Erfahrungen der Praxis stehen hiermit im Einklang, da man Gehalte von 15—20% Tonerde und eine Badtemperatur von etwa 950°C bei der Elektrolyse anwendet. Um bei noch niedrigeren Temperaturen flüssige Gemische zu erzielen, ist eine dritte Komponente erforderlich, z. B. Flußspat.

Pascal und Jouniaux haben auch dieses ternäre System studiert und gefunden, daß der eutektische Punkt des Systems bei 868°C liegt. Die Zusammensetzung der Schmelze ist dann: 59,3% Kryolith, 23% Flußspat, 7% Tonerde. Der Zusatz von Flußspat hat zwar Eingang in die Praxis gefunden, konnte jedoch keine allgemeine Verbreitung finden, da die Lösungsfähigkeit eines solchen Elektrolyten für Tonerde ziemlich gering ist und das spezifische Gewicht der Schmelze nahe an jenes des flüssigen Aluminiums herankommt.

Fedotieff und Iljinsky haben weiter festgestellt, daß dagegen ein Zusatz von Fluornatrium zu Kryolith die Löslichkeit für Tonerde wesentlich erhöht. Übersteigt jedoch der Gehalt an Fluornatrium den des eutektischen Gemisches von Kryolith und Fluornatrium, so wird die Löslichkeit der Tonerde wieder geringer und in reinem Fluornatrium besteht überhaupt keine Löslichkeit mehr.

Trotzdem die Lösungen von Tonerde im eutektischen Gemisch von Kryolith und Fluornatrium einen wesentlich tieferen Schmelzpunkt haben als die Elektrolytmischungen des Kryoliths mit Tonerde, erweisen sie sich doch für die Praxis vor allem deshalb als ungeeignet, weil auch hier die Dichte der Schmelze zu nahe an der des Aluminiums liegt und weil das Aluminium in solchen Schmelzen merklich löslich ist, wodurch Verluste entstehen.

Günstiger als der Zusatz von Fluornatrium wirkt dagegen der Zusatz von Fluoraluminium, das den Schmelzpunkt erniedrigt und auch gleichzeitig das spezifische Gewicht der Schmelze herabsetzt. Demgegenüber steht als Nachteil aluminiumfluoridreicher Schmelzen die erhebliche Flüchtigkeit des Aluminiumfluorids, die, abgesehen von den Unannehmlichkeiten für den menschlichen Organismus, Entstehung von Flur-

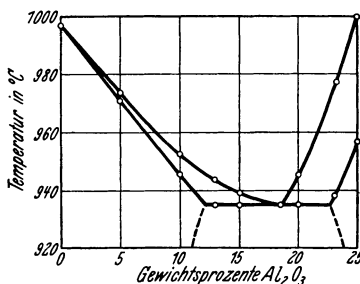


Abb. 57. Zustandsbild Kryolith- Al_2O_3 .

schäden usw., auch zu empfindlichen Materialverlusten führen kann. Auch verringert der Zusatz von Aluminiumfluorid zum Kryolith wieder die Löslichkeit der Tonerde.

Da sich bei der technischen Elektrolyse das Aluminium am Boden des Bades sammeln soll, also spezifisch schwerer sein muß als die Schmelze, ist es auch von Wichtigkeit, sich ein Bild von den Dichteverhältnissen zwischen geschmolzenem Aluminium und dem Elektrolyten bei verschiedenen Temperaturen zu machen.

Wenn der Dichteunterschied zwischen den genannten beiden Stoffen zu klein ist, wird das Metall leicht im Bade herumgewirbelt, auch vereinigen sich einzelne Aluminiumtropfen schlecht.

Die Dichten des geschmolzenen Aluminiums und der Salzschmelzen, die für dessen Darstellung in Betracht kommen, haben ebenfalls Pascal und Jouniaux¹ in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

Was das Aluminium betrifft, sind die Dichten allerdings nur bis 925° gemessen worden, doch haben Edwards und Moormann² für die Abhängigkeit der Dichte D von geschmolzenem technischen Aluminium von der Temperatur die Formel $D_t = 2,382 - 0,000272(t - 658)$ gegeben.

In der folgenden Tabelle sind die von Pascal und Jouniaux (P. u. J.) gemessenen und von Edwards und Moormann (E. u. M.) berechneten Werte vergleichsweise wiedergegeben.

Temperatur ° C	Dichte des Aluminiums		Temperatur ° C	Dichte des Aluminiums	
	P. u. G.	E. u. M.		P. u. G.	E. u. M.
658	2,46	2,382	868	2,39	2,325
682	2,45	2,376	925	2,37	2,309
740	2,43	2,369	1000	—	2,289
802	2,41	2,343	1000	—	2,262

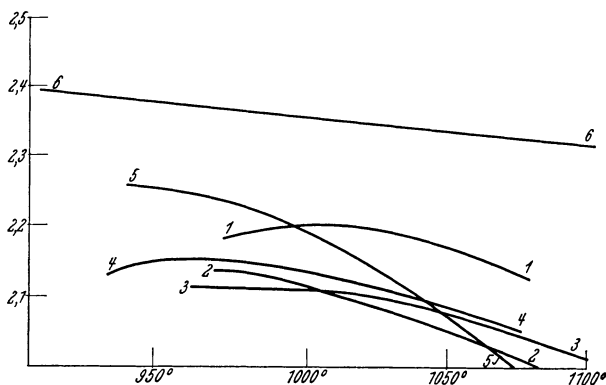


Abb. 58. Abhängigkeit der Dichte von Kryolith-Tonerdegemischen von der Temperatur nach Pascal und Jouniaux.

Das beistehende Diagramm (Abb. 58) zeigt die Dichte-Temperaturkurven für Kryolith-Tonerdegemische, die bis zu etwa 20% Tonerdegehalt geringere Dichten aufweisen als der reine Kryolith.

¹ Pascal u. Jouniaux: Z. Elektrochem. **19**, 610 (1913); **22**, 71 (1916).

² Edwards u. Moormann: Metal Ind., London **18**, 261 (1921).

Bei Gemischen von Kryolith und Tonerde mit Flußspat wirkt der Tonerdegehalt dem die Dichte erhöhenden Flußspatgehalt entgegen.

Alle diese Schmelzen weisen, ähnlich wie Wasser, einige Grade über dem Schmelzpunkt ein Maximum der Dichte auf. In der folgenden Tabelle sind die Temperaturen und Dichten in den Maxima verzeichnet.

Kryolith %	Tonerde %	Fluorkalzium %	Temperatur beim Kurvenmaximum	Dichte beim Kurvenmaximum
100	—	—	995	2,216
95	5	—	970	2,142
90	10	—	960	2,115
80	20	—	950	2,154
81,82	9,09	9,09	985	2,219
71,00	17,75	11,25	1010	2,228
67,50	7,50	25,00	985	2,275
64,30	11,90	25,70	1010	2,305
59,30	17,70	23,00	1000	2,330
57,20	14,30	28,50	1000	2,385

In dem Maße als die Tonerde elektrolytisch zersetzt wird, sinkt bei gleichbleibender Temperatur das spezifische Gewicht der Schmelze. Gleichzeitig damit steigt aber auch der Badwiderstand, und es muß das Bad von Zeit zu Zeit nachgesättigt werden.

Ursprünglich wurde nach Hall¹ die Kryolithschmelze mit Tonerde gesättigt, indem ein Überschuß zugesetzt wurde, der zu Boden sinkt und sich nach Bedarf löst.

Später ging man jedoch dazu über, tonerdeärmere Mischungen zu verwenden. So empfiehlt Askenasy² bei 950° mit einem Tonerdegehalt von 15—20% zu arbeiten, Winteler³ gibt 10%, K. Arndt⁴ gar nur 3—7% Tonerde als günstigsten Gehalt an. Der Vorteil solcher tonerdearmer Bäder liegt vor allem in der größeren Leitfähigkeit, die mit fallendem Tongehalt steigt.

Dies geht deutlich aus den in folgender Tabelle wiedergegebenen Messungen von K. Arndt und Kalass⁵ hervor.

Tonerdearme Schmelzen bedürfen also zur Elektrolyse einer geringeren Badspannung, mithin auch weniger Energie.

Außerdem neigen tonderereiche Schmelzen zur Abscheidung größerer Kristalle an den kühleren Wandungen, die das Badvolumen verringern und deren Wiederauflösung viele Schwierigkeiten macht.

Der Verbrauch an Kryolith ist bei der normalen Badtemperatur von 950° C gering; er ist bedingt durch Verdampfungsverluste, und zwar ist die Flüchtigkeit des Aluminiumfluorides größer als die des Natriumfluorides. Sollte trotzdem die Zusammen-

Prozentgehalt an Al ₂ O ₃	Spezif. Leit- fähigkeit in rec. Ohm
20	1,80
15	1,91
10	2,02
5	2,12
0	2,23

¹ Hall: Amer. P. 400666.

² Askenasy: Einführung in die technische Elektrochemie. 2. Bd. S. 265.

³ Winteler: Die Aluminiumindustrie. S. 71. Braunschweig 1903.

⁴ Arndt, K.: Technische Elektrochemie. Stuttgart 1929.

⁵ Arndt, K., u. Kalass: Z. Elektrochem. 30, 12 (1924).

setzung des Elektrolyten reicher an Aluminiumfluorid geworden sein, als der Zusammensetzung des Kryoliths entspricht, so ist es nicht erforderlich, das richtige Mengenverhältnis an Natriumfluorid dadurch herbeizuführen, daß man dieses teure Salz zufügt, sondern es genügt ein Zusatz von Soda.

Da die Eigenschaften des Metalls außerordentlich von, auch nur in geringen Mengen vorhandenen Verunreinigungen, wie Eisen, Silizium, Kupfer, Blei beeinflußt werden und eine nachträgliche Raffination des Metalls, vorläufig nur in besonderen Fällen in Frage kommt, ist größte Sorgfalt auf die Reinheit der Ausgangsstoffe zu legen. Es wird daher statt des natürlichen Kryoliths, der vom eingesprengten Quarz nicht immer befreit werden kann und überdies in seinem Vorkommen im wesentlichen auf eine einzige Fundstelle beschränkt ist, vielfach lieber künstlicher Kryolith (Aluminium-Natriumfluorid) verwendet, obwohl angeblich die Flüchtigkeit des künstlichen Kryoliths größer ist als die des natürlichen.

Eine Erklärung dieser Tatsache wird darin gesucht, daß das Kunstprodukt lediglich als Gemisch von Natriumfluorid und Aluminiumfluorid aufzufassen ist, während man dem natürlichen Kryolith mehr den Charakter eines komplexen Fluorides, also einer Verbindung, zusprechen darf.

Das Silizium gelangt durch chemische Reduktion der Kieselsäure durch das geschmolzene Aluminium in das Metall, ein Teil des Siliziumgehaltes der Rohmaterialien verflüchtigt sich in Form von Siliziumfluorid.

Metalle, die elektropositiver sind als das Aluminium, können unmittelbar durch die elektrolytische Wirkung des Stromes in das abgeschiedene Aluminium gelangen. Hierfür kommt vor allem das Eisen in Betracht. Elektronegativere Metalle als das Aluminium, wie Kalzium und Magnesium, werden sich im Laufe der Zeit in der Schmelze anreichern.

Die Elektroden.

Die Elektroden sind das dritte Rohmaterial für die Aluminiumindustrie. Sowohl für die Anode, als auch für den Bodenbelag der Zersetzungszellen werden Kohleplatten verwendet, da andere Leiter zu stark angegriffen werden. Der Bodenbelag soll nur im Anfang des Vorganges den Boden schützen und als Elektrode dienen. Das auf der Kohleschicht sich ausscheidende Aluminium übernimmt im weiteren Verlauf des Vorganges die Rolle der Kathode. Die Anoden, die in das Bad von oben eintauchen, sind dagegen dauernd einem starken Angriff ausgesetzt. Sie depolarisieren die Sauerstoffabscheidung und werden dabei zu Kohlenoxyd verbrannt. Da auch etwas Fluor anodisch abgeschieden wird, bilden sich auch kleine Mengen von Kohlenstofftetrafluorid. Der Verschleiß an Elektroden ist sehr groß. Praktisch braucht man 1 kg Elektrodenkohle auf 1 kg Aluminium, oft aber weit mehr. Ein Abbröckeln der Kohle ist, abgesehen von dem Kohleverlust, auch deshalb nachteilig, weil der Elektrolyt dadurch verunreinigt wird. Die Kohleteilchen sind leichter als dieser, schwimmen auf der Schmelze

und müssen daher, um Kurzschlüsse zu vermeiden, sorgfältig herausgefischt werden.

Die Anodenkohle wird meist nicht in speziellen Fabriken, sondern im Aluminiumwerk selbst hergestellt, vor allem deshalb, um die abfallenden Elektrodenreste verwerten zu können. Man verwendet neuerdings ganz kurze Elektroden, weshalb viele unverbrauchte Elektrodenreste übrig bleiben, die wieder verwendet werden müssen. Von größter Bedeutung ist die Reinheit der Elektroden von anorganischen Verunreinigungen, besonders Silizium und Metalle. Kommen Silikate in das Bad, so werden sie reduziert und das Silizium verbindet sich einerseits mit dem Fluor des Elektrolyten zu flüchtigem Siliziumfluorid und verursacht große Verluste. Andererseits gelangt das Silizium in das Aluminium, ebenso Verunreinigungen der Elektroden mit Mangan und Eisen. Die Leichtmetalle werden zwar im allgemeinen nicht mit dem Aluminium abgeschieden, verunreinigen aber den Kryolith, so daß er ausgetauscht werden muß.

Es sind also zwei Eigenschaften, welche die für die Aluminiumelektrolyse als Anoden zu verwendenden Kohlelektroden besitzen sollen: möglichst niederer Aschegehalt und möglichst hohe Festigkeit. Die hohe Festigkeit wird gefordert, um den Kohleverbrauch durch Abbrand bzw. Abrieseln so gering wie möglich zu machen. Diesen beiden Anforderungen gleichzeitig gerecht zu werden, bildet die Schwierigkeit der Fabrikation, und man hat früher manche Konzession an die Reinheit der Rohmaterialien gemacht.

Zur Erzeugung einwandfreier Elektroden ist keine der natürlichen Kohlen hierzu geeignet, denn auch der reinste Anthrazit gibt noch 2—4% und meist noch viel mehr Asche, die im wesentlichen aus Eisenoxyd, Kieselsäure mit etwas Tonerde und Kalziumoxyd besteht. Man nimmt daher Retortengraphit oder in neuerer Zeit ausschließlich Braunkohlenteerkoks oder Petrolkoks, letzteren mit 0,1—0,4% Aschegehalt; es wird ihm nur als Bindemittel in geringerer Menge Teer und Teerpech mit 1—2% Asche beigemischt.

Für die Herstellung der Kathoden kann man aschereicherer Material wählen, und es gilt im allgemeinen das S. 147 über Kohlelektroden Gesagte.

Aluminiumbäder.

Für die Aufnahme der Schmelze dienen länglich viereckige (für kleinere Abmessungen auch kreisrunde) genietete Wannenöfen aus starkem (10 mm) Eisenblech mit Außenversteifungen.

Die lichte Weite dieser Öfen beträgt meist 2 m Länge, 1—1,5 m Breite und 30—50 cm Tiefe bei einer äußeren Gesamthöhe von 90—110 cm. In neuerer Zeit ist man bestrebt, immer größere Einheiten zu bauen.

Die Bodenplatte ist an den negativen Pol der Stromleitung angeschlossen und trägt die Kohlekathode. Zur Verbesserung der Stromübertragung auf diese ist sie mit senkrecht aufstehenden Leitblechen, Rippen, Bolzen oder Eisenspitzen versehen. Der Boden wird mit einer dicken Schicht aus zäher Kohlenteermischung ausgestampft, die dann durch Brennen gehärtet wird.

Durch Anwendung von Schablonen gibt man ihm oft die Form einer Wanne, damit das abgeschiedene Aluminium sich besser sammeln kann. Manche Werke mauern die Kathodenkohle auch aus fertig gebrannten Elektrodenblöcken auf die Grundplatte auf. Die Kohlekathode ist deshalb erforderlich, da das Aluminium zuviel Eisen aufnehmen würde, wenn es unmittelbar mit der eisernen Bodenplatte in Berührung stünde. Die Seitenwände der Wannen werden mit feuerfesten Steinen ausgekleidet.

Da gegen den schmelzflüssigen Elektrolyten kein Material genügend widerstandsfähig ist, machte man den Ofen so geräumig, daß die Seitenwände sich mit einer Schicht der erstarrten Schmelze bedeckten, so daß die Schmelze mit der Ofenwandung nicht in dauernde Berührung kam.

Man regelte die Dicke dieser Schutzschicht so, daß auch bei eintretendem heißeren Ofengang die flüssige Schmelze noch nicht bis an die Wandung vordringen konnte.

In letzter Zeit ist man allgemein dazu übergegangen, auch die Seitenwände des Kastens mit einem Kohlenfutter auszukleiden und trennt das Kohlenfutter von den eisernen Wänden durch eine Ziegelschicht. Die Seitenwände müssen dann nicht mehr mit erstarrter Schmelze geschützt sein, die Bäder können knapper bemessen werden, außerdem werden die Wärmeverluste erheblich vermindert, so daß die Gefahr des Einfrierens vollkommen entfällt.

Bei den modernen Elektrolyseuren ist entweder das Futter aus Blöcken zusammengestellt oder gestampft. Im letzteren Falle erfolgt der Stromanschluß des negativen Pols mit mächtigen Klammern an eine eiserne Schiene, die in die Stampfmasse eingelegt ist.

Völlig isoliert von den bisher beschriebenen Teilen des Aluminiumofens sind die Anoden und das Trag- und Stromzuführungsgestell für diese. Die Anoden sind entweder starke zylindrische, durch Pressen oder Stampfen hergestellte Kohlenstangen (näheres siehe S. 147) von etwa 10—20 cm Durchmesser oder prismatische Blöcke von 25—30 cm im Querschnitt und 30—50 cm Länge, die in kleinen Abständen nebeneinander an der Stromleitungsschiene, zweckmäßig aber an einem besonderen verstellbaren Balken von oben in die Wannen eingehängt werden. Sie hängen meist in zwei Reihen zu je 5—10 Stück bei stangenartiger und etwa 3—4 Stück bei prismatischer Ausbildung. Ihre Zahl wird absichtlich so groß genommen, um eine möglichst niedrige Anodenstromdichte zu erreichen (Abb. 59.) Bei kleineren Öfen sind die Anoden von der Hand, bei größeren mechanisch regulierbar, im letzteren Falle aber stets so, daß sie auch einzeln verstellt werden können.

Die Größe der Abstände der einzelnen Anoden voneinander muß richtig bemessen werden, weil dadurch nicht nur die Lebensdauer der Elektroden, sondern auch ihr Abbrand beeinflusst wird. Stehen sie zu nahe, so nützen sie sich wegen der starken Erhitzung oberhalb des Bades schneller ab, und es entstehen Einschnürungen oder Hälse. Die Abstände in der Querrichtung des Bades wählt man etwas länger als in der Längsrichtung.

Sollen die Seitenwände des Ofens so kühl bleiben, daß sie sich mit

einer festen Salzkruste überziehen, ist es notwendig, daß die Anodenkohlen mindestens einen Abstand von 25 cm von den Ofenwänden haben.

Früher hat man lange Kohlen mit dünnem Querschnitt verwendet, jetzt ist man davon abgegangen und nimmt Kohlen von 30 cm Länge und einem Querschnitt von 6—9 dm². Bei solchen fast würfelförmigen Elektroden ist die Abnützung eine viel gleichmäßigere. Der Elektrodenabstand, der früher 5 cm war, wird jetzt mit 10 cm bemessen. Die Anwendung dieser Elektroden macht es möglich, die Elektrodenstellung im Bad längere Zeit aufrechtzuerhalten, und es ist nicht mehr nötig wegen Aufrechterhaltung der Spannung den Elektrodenabstand von 2 zu 2 Stunden nachzuregulieren. Ein Nachstellen der Elektroden ist bei dieser Elektrodenart erst nach einem längeren Zeitraum erforderlich. Während

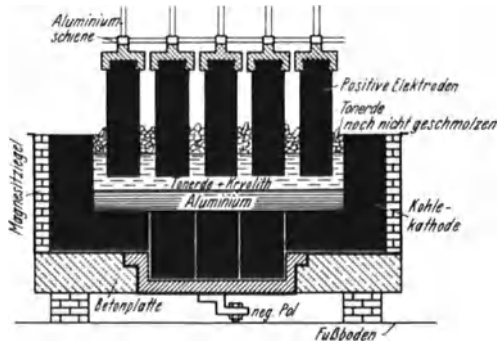


Abb. 59. Aluminiumofen mit stabförmigen Anoden und gemauertem Kohleboden.

den Elektrodenabstand von 2 zu 2 Stunden nachzuregulieren. Ein Nachstellen der Elektroden ist bei dieser Elektrodenart erst nach einem längeren Zeitraum erforderlich. Während

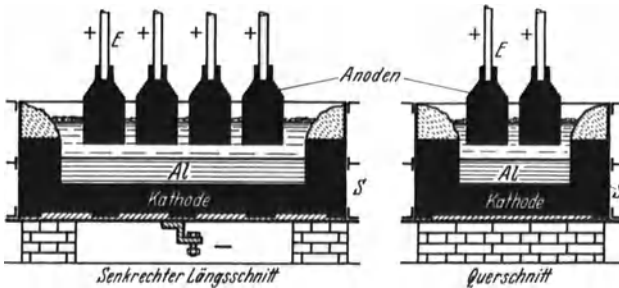


Abb. 60. Aluminiumofen mit kurzen Anoden.

die langen Elektroden, wie sie schon im Heroultofen üblich waren, einen erheblichen Widerstand hatten und einen großen Spannungsabfall verursachten, was wieder eine starke Erwärmung und Abbrand oberhalb der Schmelze nach sich zog, liegen die Verhältnisse bei den kurzen Elektroden in dieser Beziehung viel günstiger. Um den Restanfall zu verringern, sind die oberen Kanten der Elektroden abgeschrägt (Abb. 60).

Haben die Elektroden ein geringeres Gewicht, so hängen sie an Kupferstäben herab, die in die Köpfe eingeschraubt, oder eingegossen sind. Haben die einzelnen Elektroden ein Gewicht von 50 und mehr Kilogramm, so läßt sich diese Aufhängung nicht mehr gut durchführen, und man wendet dann Stromzuführungen wie in der Karbidindustrie an (Abb. 61).

Da wie schon erwähnt wurde, die Anoden bei dem Elektrolyseprozeß aufgezehrt werden, ist es notwendig, dieselben nach Maßgabe des Verbrauchs zu senken, damit der Abstand von der Kathode und damit der Widerstand des Bades unverändert bleibt. Hierbei ist es wichtig, daß die Abstände der einzelnen parallel geschalteten Anoden von der aus geschmolzenem Aluminium gebildeten Kathode dauernd so geregelt werden, daß alle eine möglichst gleichmäßige Strombelastung erhalten. Das Einstellen der Elektroden ist eine sehr schwierige Arbeit, es ist der wichtigste Punkt der Badbedienung und hat einen großen Einfluß auf die Ausbeute. Dieser Teil der Arbeit ist der mühseligste

und lästigste, besonders dann, wenn das Bad stark dampft. Die Anoden werden in etwa 10—12 Tagen bis auf 10% des Gewichtes aufgezehrt. Sie werden womöglich bis auf dünne Platten aufgebraucht und laufend durch, am Rande des Bades vorgewärmte neue Anodenblöcke ersetzt.

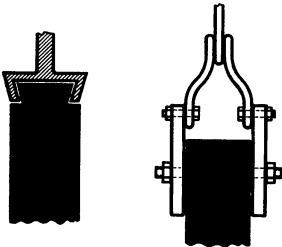


Abb. 61. Befestigung schwerer Kohleanoden.

Auch die Auswechslung der abgenutzten Elektroden bildet eine sehr unangenehme Arbeit; sie muß rasch erfolgen, damit das Bad nicht inzwischen einfriert. Die neue Elektrode muß deshalb vorher angewärmt

werden, weil auch sonst die Gefahr besteht, daß Teile davon absplittern und in das Bad hinein fallen.

Es ist dies vor allem deshalb eine unangenehme Arbeit, da das Bad mit etwa 8000 A belastet ist, und die Elektrode, die ausgewechselt wird, entlastet werden muß, wodurch wieder die übrigen Elektroden mehr belastet werden. Die Hitze der anderen Elektroden wird daher bedeutend größer, so daß der Arbeiter hohen Temperaturen ausgesetzt ist.

In neuester Zeit werden Versuche gemacht, die selbstbrennende Söderbergelektrode (siehe S. 150) auch für die Aluminiumindustrie einzuführen. Sie bietet vor allem deshalb große Vorteile, da bei Verwendung einer solchen kontinuierlich sich erneuernden Elektrode das Auswechseln der Anoden wegfällt, andererseits auch kein so großer Elektrodenkohleverlust durch die beim alten Verfahren anfallenden unbrauchbaren Elektrodenreste eintritt. Der schwierigste Teil des durch die Einführung der Söderbergelektrode in die Aluminiumelektrolyse geschaffenen Problems ist die Stromübertragung von dem Mantel nach der gebrannten Elektrodenmasse und die Verunreinigung durch den abschmelzenden Eisenmantel.

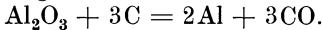
Es ist zu berücksichtigen, daß die grüne, ungebrannte Masse so gut wie keine Leitfähigkeit besitzt, und die Brennzzone, in der die Leitfähigkeit erst auftritt, dicht über dem Bad liegt, so daß nur wenige Zentimeter Schichthöhe für die Stromzuführung zur Verfügung stehen. Die Stromzuführungen müssen also möglichst tief angebracht sein.

Bei der Söderbergelektrode kann am einfachsten die als Form dienende Blechhülse als Stromzuleitung dienen, bei welcher durch eine Ringfassung der Strom zugeführt wird.

Die Hauptschwierigkeit liegt nun aber in der Stromübertragung von der Hülse auf die Elektrodenkohle. Bei der anderweitigen Verwendung dieser Elektrode benutzt man hierzu radial nach innen gerichtete Eisenbleche; diese Anordnung hat man auch für die Aluminiumöfen angewandt, nur muß man diese Bleche möglichst kurz machen, da mit dem Abbrennen der Elektrode auch allmählich diese Bleche aufgezehrt werden und das Eisen restlos in das Aluminium übergeht. Man kann also diese Bleche nur so groß machen, als der statthafte Ei-engehalt im Aluminium dies zuläßt. Der Ausweg, die Bleche ebenso wie den Mantel aus Aluminium zu machen, ist aber nicht an- gängig, da beide dann vorzeitig wegschmelzen würden und ihren Zweck nicht erfüllen könnten.

Meist wird die Anordnung so getroffen, daß eine einzige dicke Söderbergelektrode als Anode in ein rundes Bad taucht (Abb. 62). Jedenfalls wird die Söderbergelektrode nur dann mit Erfolg verwendet werden können, wenn man zu noch größeren Badeinheiten übergeht.

Der Verbrauch des Anodenkohlen- stoffs ergibt sich aus der Gleichung



Es würde auf die Ausscheidung von 54 Teilen Aluminium ein Verbrauch von 36 Teilen Kohlenstoff entfallen; d. h. der Kohlenstoffverbrauch würde zwei Drittel des erzeugten Aluminiums bilden. Der tatsächliche Verbrauch ist jedoch erheblich höher, und zwar vor allem wegen des Abfalls der Elektrodenreste, die allerdings meist in der Fabrik selbst wieder verwertet werden. Verluste entstehen auch durch das Zersplittern der Elektrodenenden. Praktisch braucht man je Kilo- gramm Aluminium ebensoviel Kohle, manchmal auch mehr.

Für die Sicherung eines guten und wirtschaftlichen Betriebes ist es erforderlich, daß die Kohlen vor dem Gebrauch nicht nur auf ihre äußere Erscheinung und Festigkeit, sondern auch auf ihren Gehalt an mineralischen Bestandteilen (Aschengehalt) und auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht werden. An die, wenigstens zu Anfang der Elektrolyse als Kathode dienende Kohlenauskleidung der Öfen sind hinsichtlich der Reinheit der Kohlemischung keine so hohen Anfor- derungen zu stellen, weil ein Angriff kaum stattfindet, die Kohlenwand vielmehr sehr bald durch eine Elektrolytkruste, am Boden aber durch eine dünne Aluminiumoxyd- oder Karbidschicht vom Metall getrennt wird, so daß von hier aus kein Übergang von Aschebestandteilen ins Bad und Metall zu befürchten ist.

Einige Schwierigkeiten bereitet das erstmalige Inbetriebsetzen der Bäder. Um das Kryolith-Tonerdegemisch zu schmelzen, läßt man die Anodenkohlen tief herab und bildet zwischen Anode und Kathode aus

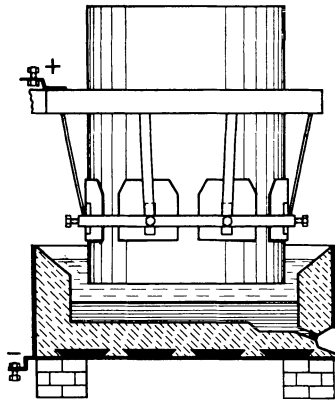


Abb. 62. Aluminiumofen mit Söderbergelektrode.

Koksstückchen eine leitende Brücke, von der aus die Erwärmung und Einschmelzung der Masse bei Stromdurchgang ausgeht. Sobald sich genügend geschmolzene Masse gebildet hat, werden die Koksstückchen wieder herausgezogen. Das an der Kathode abgeschiedene Aluminium sammelt sich in geschmolzenem Zustand am Boden der Wanne und bedeckt die Kohlekathoden.

Zur Herabsetzung der Schmelztemperatur bei Inbetriebnahme von Öfen ist der Zusatz von Chlornatrium empfohlen worden. Diese Herabsetzung der Temperatur ist nur vorübergehend, da das Salz bald wieder verflüchtigt wird, kann aber bei Inbetriebnahme neuer Bäder die Einschmelzdauer wirksam verkürzen. Auch um eingefrorene Bäder wieder in Gang zu setzen, kann ein derartiger Zusatz von Nutzen sein. Um in einem bereits arbeitenden Betrieb neue Bäder in Gang zu setzen, bringt man in die vorbereitete Wanne aus anderen Bädern eine genügende Menge der Schmelze und auch geschmolzenes Aluminium. Dann werden die vorgewärmten Anoden eingesenkt und die Zelle in Betrieb gesetzt.

Die Stromstärke wird so bemessen, daß das Bad durch die Stromwärme flüssig bleibt und sich nur an der Oberfläche mit einer dünnen Kruste der erstarrten Schmelze bedeckt. Wichtig ist auch wie weit die Kohlen in die Schmelze hineinreichen. Tauchen sie zu stark ein, so nützen sie sich auf eine zu große Länge ab, und spitzen sich nach unten stark zu. Tauchen sie zu wenig ein, so nützen sie sich in der Schmelze ungleichmäßig, oberhalb der Schmelze aber rasch ab und es bilden sich lange Hälse.

Früher arbeitete man meist mit einem Bad, in dem die Schmelze 20—30 cm hoch stand. Um Verdampfungsverluste hintan zu halten, ließ man die Badoberfläche bis auf einen kleinen Umkreis um die Elektroden herum erstarren, so daß die Elektrolyse unter einer festen Decke vor sich ging. Neuerdings läßt man die Schmelze nur mehr 15 cm hoch stehen, wodurch man Wärme und damit elektrische Energie sowie Kryolith spart.

Bei diesem niedrigen Stand der Schmelze im Bad ist es nicht mehr gut möglich, die Decke erstarren zu lassen. Statt dessen wird die Oberfläche der Schmelze mit einer Schicht von Kohlenpulver bedeckt, um die Wärmestrahlung einzuschränken und den Arbeiter halbwegs zu schützen. Diese Kohleschicht bietet aber noch andere Vorteile: sie schützt die in das Bad eintauchenden Elektroden, die sonst besonders über der Badoberfläche einem starken Abbrand ausgesetzt sind. Da die Badseitenwände mit isolierendem Material ausgekleidet sind, so entweicht die Wärme nach oben und greift die Elektroden an und belästigt die Arbeiter. In einigen Betrieben wird daher der Ofenboden während der Elektrolyse gekühlt. Auch ergibt sich wegen der niederen Temperatur in der Umgebung der Kathode eine bessere Stromausbeute. Die Befürchtung, daß die Kühlung des Bodens eine höhere Badspannung erfordert, hat sich nicht bestätigt, dagegen kommt es vor, daß sich am Boden während des Betriebes Aluminiumoxyd absetzt. In diesem Falle geht der Kontakt mit der Elektrode teilweise verloren, und die Haupt-

masse des Stromes geht dann durch eng begrenzte Stellen, wodurch Überhitzung auftritt. Diese Störung läßt sich aber meist durch Umrühren oder Zufügen von Kryolith beheben.

Der Betrieb der Bäder erfolgt fortlaufend, indem die verbrauchte Tonerde stündlich ersetzt wird. Die Tonerde wird hierzu schon früher auf die feste Decke der Schmelze, falls eine solche da ist, aufgeschüttet, wodurch die Tonerde vorgewärmt wird und der Wassergehalt restlos entweichen kann. Zum Nachfüllen der Tonerde wird die Kruste mit Eisenstangen durchstoßen und so die Tonerde in das Bad eingerührt. Die eingetragene Tonerde soll sehr locker sein, damit sie sich rasch auflöst. Der Arbeiter darf sie nicht in zu großen Portionen auf einmal eintragen, weil sie sonst leicht zwischen den Elektroden hängen bleibt und Krusten bildet, die sich nicht mehr auflösen.

Der theoretische Tonerdeverbrauch für 100 kg abgeschiedenes Aluminium ergibt sich rund zu 189 kg Tonerde. Für 100 kg Aluminium sind praktisch ungefähr 200 kg Tonerde notwendig. Auch Kryolith wird verbraucht, und zwar teils durch Verdampfung, teils durch elektrolytische Zersetzung, welche an den Stellen des Bades eintreten kann, die durch einen Umstand vorübergehend an Tonerde verarmt sind. Man rechnet im allgemeinen mit einem Verbrauch von rund 100 kg Kryolith auf 1 t Aluminium.

In Wirklichkeit ist jedoch der Verbrauch größer, da mit der Außerbetriebsetzung eines Ofens wegen der allmählich sich anreichernden Verunreinigungen, ein beträchtlicher Teil seines Inhalts nicht, oder doch nicht ohne besondere Umarbeitung, wieder in den Betrieb zurückgeführt werden kann.

Eine solche Ausschaltung und Neueinsetzung eines Ofens wird in der Regel nach 6—8 Monaten täglicher Betriebszeit bei sehr sorgfältiger Arbeit notwendig.

Auch zur Reparatur des Futters muß das Bad ausgeschaltet werden. Dazu muß die Schaltung aller Bäder entsprechend eingerichtet sein, damit nicht durch die Entlastung eines Bades die übrigen überlastet werden.

Die Badtemperatur muß sorgfältig konstant, und zwar auf 920 bis 950° gehalten werden, keinesfalls darf sie auf 1000° steigen, da sonst Verluste durch Verdampfung und andere Störungen auftreten. Auch ist bei allen schmelzelektrolytischen Vorgängen die Ausbeute um so größer, je näher die Badtemperatur der Erstarrungstemperatur des Elektrolyten ist. Man darf die Badtemperatur aber auch nicht zu tief sinken lassen, weil sonst die Schmelze beim Eintragen der Tonerde dick wird und einfrieren kann. Eine Verdickung ist deshalb schädlich, weil dadurch eine schlecht leitende Masse zwischen die Elektroden kommt, so daß das Bad wegen mangelhaften Stromdurchganges schließlich ganz einfriert.

Das Einfrieren der Öfen ist für den Betrieb eine sehr unangenehme Störung. Bei vollständigem Erstarren des Ofeninhaltes muß man diesen ausmeißeln; aber auch wenn die Stromzufuhr nicht so lange ausgeblieben ist, daß die Schmelze erstarrt ist, kann das Wiedereinschalten Schwierigkeiten bieten.

Die Ausdehnungskoeffizienten des Aluminiums und des Elektrolyten sind derart verschieden, daß sich beim Abkühlen das Verhältnis der spezifischen Gewichte umkehrt und das Metall versucht, nach oben zu kommen. Bei der inzwischen eingetretenen Zähflüssigkeit der Schmelze geschieht dies nur teilweise, und es entstehen dabei Strombrücken, die sich bei der wiederhergestellten Stromzufuhr störend bemerkbar machen.

Temperaturschwankungen können auch durch ungleichmäßige Erhitzung des durch die Kathodenkohle gebildeten Bodens des Elektrolysegefäßes auftreten, und zwar entweder, wenn der Boden schadhafte geworden ist oder wenn zu viel Metall abgeschöpft wurde, so daß der Boden nicht mehr mit einer zusammenhängenden Metallschicht bedeckt ist.

Dann tritt das sogenannte „Schlagen“ des Metalles ein, das sich äußerlich durch Unruhe des Bades und Hervorschießen von durch Natriumdampf gelb gefärbten Flammen äußert.

Die Kohlekathode wird langsam von dem geschmolzenen Metall unter Bildung von gelbem Aluminiumkarbid angegriffen und muß von Zeit zu Zeit ebenfalls erneuert werden.

Schlechte Kohleböden oder solche, die schon lange in Betrieb sind, blättern zuweilen auf, so daß in die schmalen Zwischenräume Metall eindringen kann. An diesen Stellen ist vermutlich infolge von Lichtbogenbildung eine sehr hohe Temperatur die Veranlassung zur Karbidbildung. Man findet bisweilen solche Böden von zahlreichen, dünnen Aluminiumkarbidsschichten durchsetzt.

Als weitere Folge zu hoher Temperaturen tritt Nebelbildung ein, d. h., das Aluminium schlägt sich nicht vollständig als flüssiges Metall nieder, sondern bleibt in Form eines eigentümlichen feinen Nebels im Bad verteilt. Es ist dieser Nebel einer Suspension ähnlich, wie sie in den Kolloidlösungen vorliegt. Je höher die Temperatur des Bades ist, um so größer ist die Gefahr der Verteilung des ausgeschiedenen Metalls als Metallnebel. Diese Nebel gelangen durch Diffusion und durch die Bewegung des Bades an die Oberfläche, wo sie verbrennen, oder in die Nähe der Anode, wo sie unter Depolarisation derselben wieder in Tonerde übergehen. Die Metallnebelbildung kann so weit gehen, daß unter Umständen gar keine Ausbeute an Metall erreicht wird. Mit steigender Temperatur wächst außerdem der Verlust an Fluoriden durch Verdampfen. Es tritt auch leicht Fluorkohlenstoff auf, der große Mengen Kryolith verschwinden läßt und für den Arbeiter sehr unangenehm ist.

Die Zersetzungsspannung des Aluminiumoxyds in der Kryolithschmelze berechnet sich annähernd aus der Bildungswärme des Aluminiumoxyds (187900 cal) nach der S. 17 besprochenen Formel

$$\text{zu } \varepsilon = \frac{187900}{3 \cdot 96 \cdot 500 \cdot 0,24} = 2,79 \text{ Volt.}$$

Da der bei der Zerlegung der Tonerde an der Anode sich entwickelnde Sauerstoff den Kohlenstoff der Anode zu Kohlenstoff oxydiert, muß man unter Berücksichtigung der Bildungsenergie des Kohlenoxydes

von der oben berechneten Zersetzungsspannung der Tonerde 0,6 Volt abziehen.

Es bleibt also eine Zersetzungsspannung von 2,2 Volt. Experimentell fand J. W. Richards tatsächlich eine Zersetzungsspannung von 2,2 Volt, G. Gin gibt 2,3 Volt an.

Wenn die Temperatur steigt, so sinkt die Zersetzungsspannung. Minet ermittelte die Zersetzungsspannung für verschiedene Temperaturen wie folgt:

bei 900°	2,4 Volt
„ 1000°	2,3 „
„ 1100°	2,1 „

Mit diesen niedrigen Badspannungen wird man in der Praxis nicht auskommen. Zum praktischen Eintritt der Elektrolyse ist eine bedeutend größere Spannung notwendig, da ein Teil zur Überwindung des Elektrolytwiderstandes verbraucht wird. Diese Stromarbeit wird in Wärme verwandelt und dient zur Heizung des Bades. Infolge des Badwiderstandes, der Übergangswiderstände an den Zuleitungen, dem Widerstand der Kohleelektroden muß man praktisch eine Badspannung von ungefähr 6—7 Volt anlegen.

Wegen der hohen Verluste, welche Gleichstromleitungen mit sich bringen, ist das Elektrolysegebäude in unmittelbarer Nähe der Gleichstromerzeugung zu errichten. Wie schon erwähnt, schaltet man eine Reihe von Öfen zu einem System hintereinander; jedes System stellt man zweckmäßig so auf, daß es eine Schleife bildet, also in 2 Reihen, so daß beide Enden des Systems in möglichste Nähe der Stromzuführungsstelle zu liegen kommen. Die Zahl der in einem System vereinigten Öfen hängt von der Spannung ab, die für die Anlage gewählt ist. Da die Generatoren in der Regel auf 220 Volt laufen, für den einzelnen Ofen aber immerhin (infolge zeitweiliger Spannungssteigerung) ein Gesamtverbrauch von 20 Volt in Rechnung gestellt werden muß, werden etwa 10—12 Öfen zu einem System vereinigt werden. Im allgemeinen wird die Stromkapazität der Öfen mit 7500—8000 A bemessen sein, es kommen jedoch neuerdings auch solche zu 12000, ja bis zu 20000 A zur Verwendung. Dem muß natürlich der lichte Querschnitt des Ofens entsprechen, um die erforderliche und zulässige Kathodenstromdichte zu erreichen, die im Durchschnitt 2,5 A/cm² betragen soll, während man für die Anoden wegen ihrer größeren Fläche eine Stromdichte von 1 A/cm² annimmt. Der Stromaufwand für die Abscheidung von 1 kg Aluminium sollte nach dem Faradayschen Gesetz 21 kW/h betragen. Die Stromausbeute beträgt praktisch jedoch nur etwa 78%, bei frischen Bädern sogar nur 60—70%.

Bei vorzüglicher Leitung des Betriebes ist es möglich 1 kg Aluminium mit 27 kW/h zu erzeugen. Durchschnittlich wird man aber mit einem Verbrauch von 30—32 kW/h rechnen müssen.

Die Stromverluste werden durch die Widerstände der Zuleitungen und der Schmelze, durch Metallzerstäubung und Bildung von Metallnebeln an der Kathode, sowie durch Vereinigung des Aluminiummetalls mit von der Anode herüberdiffundierendem Sauerstoff und Fluor verursacht.

Zur Betriebskontrolle ist auf dem Traggerüst jedes Ofens ein Voltmeter montiert, das so angeschlossen ist, daß man die jeweilige Gesamtspannung des betreffenden Ofens ablesen kann. Wenn der Elektrolyt an Aluminiumoxyd verarmt, ist dies an dem Ansteigen der Spannung zu erkennen. Um dies dem Arbeiter besser sichtbar zu machen, wird eine Glühlampe zum Bad parallel geschaltet, die bei der normalen Spannung des Ofens nicht oder nur ganz schwach leuchtet. Bei Ansteigen der Spannung leuchtet die Lampe hell auf, wodurch die Spannungsänderung deutlich angezeigt wird.

Das äußere Kennzeichen eines guten Betriebsganges ist die Bildung eines Flammenkranzes, welcher die Elektroden umsäumt und der von der Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenoxyds herrührt.

Nimmt der Flammenkranz ab, so ist das ein Zeichen, daß durch die Elektroden zu wenig Strom geht, daß die Stromstärke also nachreguliert werden muß. Außer der mangelhaften Badzusammensetzung kann auch der sogenannte Anodeneffekt (siehe S. 143) einen Spannungsanstieg hervorrufen. Er besteht darin, daß die Anoden von der Schmelze nicht mehr benetzt werden, indem sich durch eine zusammenhängende Gas-haut zwischen Anode und Schmelze ein hoher Übergangswiderstand ausbildet, der unter starkem Ansteigen der Spannung durch lichtbogenartige Entladungen überbrückt wird. Dabei steigt die Temperatur so, daß es zum Kochen des Bades kommen kann, wobei natürlich Metall emporgewirbelt wird und durch Oxydation verlorengeht.

In solchen Fällen hilft nicht viel anderes, als die Anode kurze Zeit aus dem Bade zu heben. Es muß daher bei Serienbädern immer dafür Sorge getragen werden, daß bei Auftreten des Anodeneffektes das betreffende Bad sofort abgeschaltet werden kann, ohne den Betrieb der übrigen Öfen zu stören und ohne daß der Generator wegen der plötzlichen Entlastung durchläuft.

Die Bedingungen, welche das Auftreten des Anodeneffektes begünstigen, haben K. Arndt und H. Probst¹ untersucht und kamen zu dem Ergebnis, daß besonders bei der Elektrolyse chemisch reiner Schmelzen der Anodeneffekt leichter auftritt, während Verunreinigungen oder Zusätze sein Zustandekommen verhindern. Beim Aluminiumbad ist es der Oxydgehalt, der den Anodeneffekt zurückdrängt, und es darf demnach die Schmelze während der Elektrolyse nicht zu weit an Tonerde verarmen.

Das Aluminiumoxyd scheint die Oberflächenspannung der Schmelze zu vermindern, so daß die Benetzung der Kohleanoden durch tonerdehaltige Schmelzen besser erfolgt. Meist wird ein Bad, das die genannten Störungen zeigt, durch Zusatz von Tonerde und kurzem Ruhenlassen wieder betriebsfähig sein.

Das auf dem Boden des Ofens sich sammelnde Aluminium wird in Abständen von ein, zwei oder mehreren Tagen dem Ofen entnommen.

Wo es sich um die Entnahme kleiner Metallmengen handelt, also bei kleinen Einheiten und häufiger Entnahme, wird meist das Metall

¹ Arndt, K., u. H. Probst: Z. Elektrochem. 29 (1923). — Probst, H.: Dissertation. Berlin 1923.

ausgeschöpft. Zu diesem Zwecke wird nach Entfernung der Anode, welche in die Höhe geschraubt wird, ein eiserner, vorgewärmter Löffel rasch in das Bad eingeführt, oder man setzt einen gußeisernen Tiegel in das Bad, der in seinem Boden eine Öffnung hat. Durch diese Öffnung steigt das Metall in den Tiegel, aus dem es ohne wesentliche Beimengung von Schmelze ausgeschöpft werden kann. Sticht man die Bäder ab, so läuft das Metall in den Abstichtiegel und nimmt etwas Schmelze mit. Nach dem Abfließen wird das Loch mit einem Holzpfropfen wieder verschlossen. Man hat zur Entnahme des Metalls die Öfen auch kippar gemacht. Da das Öffnen eines Stiches immer mit einem gewissen Arbeitsaufwand verbunden ist, kommt das Abstechen nur dort in Betracht, wo größere Metallmengen gleichzeitig entnommen werden können. Abgestochen wird zumeist in Amerika, in Deutschland und Österreich wird meist ausgeschöpft.

Nach einem Patent der Vereinigten Aluminiumwerke AG. Lautawerk¹ kann die Entnahme des Aluminiums auch so bewerkstelligt werden, daß die Elektrolysierwanne mit einem schachtartigen Raum kommuniziert, in welchem das Aluminium hochsteigt und durch einen Überlauf abfließt, wodurch auch die Höhe des Aluminiumspiegels im Bad immer konstant bleibt.

Das Metall wird in gußeiserne Formen gegossen, wo es zu Barren oder Masseln (wenn die Formen Querrippen besitzen, die eine leichtere Trennung einzelner Teilstückchen gestatten) erstarrt.

Davon werden fortlaufend Proben zur analytischen Kontrolle entnommen. Die Prüfung erfolgt besonders auf Eisen, da ein merklicher Eisengehalt ein Anzeichen dafür ist, daß das Kohlefutter des Ofens undicht geworden ist, so daß Aluminium bis zu den Leitblechen u. a. Eisenteilen vordringen konnte.

Das Rohaluminium kommt nicht direkt in den Handel. Die Verarbeitung des Rohaluminiums besteht im wesentlichen in der Trennung von mechanischen Verunreinigungen durch Umschmelzen und in einer neuen Formgebung. Beim Umschmelzen darf die Schmelztemperatur von Aluminium (658°) nicht wesentlich überschritten werden, weil sonst viel Metall oxydiert wird. Die Umschmelzverluste betragen bei Einhaltung dieser Bedingungen 2,5—3%.

Das Aluminium des Handels hat 0,24% Silizium und 0,4% Eisen. Der Gehalt an Aluminium beträgt 98,5—99,5%. Durch spurenweise Zersetzung des Kryoliths wegen örtlicher Überspannungen und Überhitzungen wird auch etwas Natrium an der Kathode abgeschieden. Dies wandert in Dampfform durch die Kohlekathode und sammelt sich unter dieser an. Es wird von Zeit zu Zeit herausgeholt und verwertet.

Das Granulieren des Metalles erfolgt so, daß man das Aluminium durch ein Sieb aus feuerfestem Material in Wasser schüttet, wobei man achten muß, daß nicht zuviel Metall auf einmal in das Wasser gegossen wird. Es sind schon sehr schwere Unglücksfälle durch Nichtbeachtung dieser Maßnahme geschehen, da wegen des großen Wärmeinhaltes des Aluminiums eine starke Dampfentwicklung und sogar Wasserzersetzung eintritt, die zu Knallgasexplosionen führen kann.

¹ Vereinigte Aluminiumwerke AG. Lautawerk: DRP. 484197 (1929).

Elektrolytische Raffination des Aluminiums.

Zur elektrolytischen Raffination von Rohaluminium hat schon die Pittsburg Reductions Co.¹ im Jahre 1901 vorgeschlagen, in ein großes Kryolithbad, dessen Kohlewände als Kathode dienen, einen anodisch geschalteten Kohletiegel mit geschmolzenem Rohaluminium einzutauchen.

Während sich dieses bei Stromdurchgang löst, sammelt sich reines Aluminium am Boden des Bades.

Später hat A. G. Betts² eine Reihe von Patenten auf ein Verfahren genommen, bei welchem Rohaluminium anodisch gelöst und Reinaluminium in derselben Zelle kathodisch niedergeschlagen wird.

Um eine Trennung der beiden aus geschmolzenem Aluminium bestehenden Elektroden zu erreichen, hat Betts einerseits das unreine Anodenaluminium mit einem geeigneten Schwermetall, wie z. B. Kupfer legiert, so das es am Boden der Zelle bleibt, andererseits hat er der Schmelze, die aus Aluminiumfluorid und Kalziumfluorid besteht, Schwermetallsalze, wie Bariumfluorid³, zugesetzt, um zu erreichen, daß das gereinigte Kathodenaluminium sicher auf der Schmelze schwimmt. Die als Anode dienende Aluminiumlegierung, die den Boden der Elektrolysezelle bedeckt, sendet bei Stromdurchgang praktisch ausschließlich Aluminiumionen in die Schmelze, da die Lösungspotentiale (S. 48) des unedleren Aluminiums und des edleren Schwermetalls weit genug auseinanderliegen. An der Kathode, die durch reines geschmolzenes Aluminium, das an der Oberfläche schwimmt, gebildet wird, scheidet sich eine gleich große Menge von Reinaluminium ab. Bei der praktischen Durchführung dieser Anordnung ergaben sich jedoch zunächst große Schwierigkeiten. Vor allem wurde bei der hohen Badtemperatur die aus feuerfestem Material bestehende Zellenwand leitend, es bildeten sich Nebenschlüsse, an den Wandungen entstanden Metallbrücken zwischen Anode und Kathode und starke Strömungen, trugen Teile des unreinen Metalls zum gereinigten.

Die Überwindung dieser Schwierigkeiten gelang erst Hoopes bei der Aluminium Comp. of America⁴. Dieses in langjähriger Arbeit weiter entwickelte Verfahren stellt die erste Anwendung des Prinzips der elektrolytischen Raffination auf Salzschnmelzen dar.

Die Zelle von Hoopes (Abb. 63) besteht nach einer Beschreibung von Frary⁵ aus einem Eisenkasten, in welchem sich ein wannenartig vertiefter Kohleboden befindet, der durch Leitbleche mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden ist.

Der Kohleboden ist mit der als Anode dienenden Aluminiumlegierung *L* bedeckt, die, sobald sie an Aluminium verarmt ist, durch das Stichloch *A* abgelassen werden kann.

¹ Pittsburg Reductions Co.: DRP. 133909 (1901).

² Betts, A. G.: DRP. 186182; Amer. P. 795886; E. P. 7277, 208710 bis 208717, 224488; Fr. P. 575463/7.

³ Kameyama u. Naka Chem. News, **142**, 339 (1931).

⁴ Aluminium Comp. of America: DRP. 465336 (1923).

⁵ Frary: Trans. Amer. Electr. Soc. **47**, 275 (1925).

Auf den Eisenkasten ist, sorgfältig isoliert, ein eiserner Kühlrahmen *R* aufgesetzt, über der Anodenlegierung befindet sich eine Schicht des geschmolzenen Elektrolyten *E* und darauf schwimmend als Kathode eine Schicht reines Aluminium *Al*, das durch eine Reihe graphitierter Kohleblöcke mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden ist.

Die Anodenschicht enthält außer Aluminium 50% Kupfer und 10% Silizium. Letzteres hat den Zweck, den Schmelzpunkt der Legierung herabzusetzen. Kupferaluminiumlegierungen, die weniger als 62% Kupfer enthalten, schmelzen zwar schon unterhalb 700° , doch erhöht sich der Schmelzpunkt bei zunehmender Verarmung der Legierung an Aluminium während der Elektrolyse stark und beträgt bei 82% Kupfer bereits 1000° .

Um auch bei einer Verarmung der Anodenlegierung bis auf 20% Aluminium eine Arbeitstemperatur von 900 bis 1100° einhalten zu können, setzt man als schmelzpunktniedrigendes Mittel Silizium zu. Verunreinigungen wie Titan und Eisen sind schädlich, da sie den Schmelzpunkt der Legierung stark erhöhen.

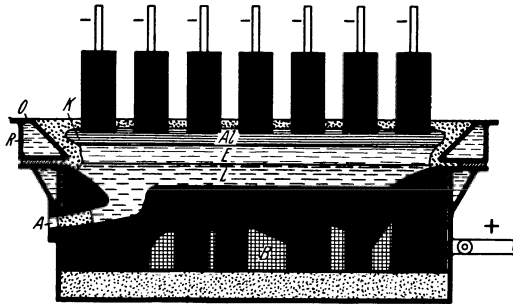


Abb. 63. Aluminiumraffination.

Da bei der angegebenen Arbeitstemperatur die Dichte der Legierung bei etwa 3,0, jene des Reinaluminiums bei 2,3 liegt, muß die Dichte der Salzschnmelze so gewählt werden, daß sie zwischen diesen Werten liegt. Dies erreicht man durch einen Zusatz von etwa 30% Bariumfluorid BaF_2 .

Die durch die Stromwärme geheizte Zelle wird mit rund 20000 A und einer Badspannung von 5—7 Volt betrieben.

Auch bei der Hoopeschen Zelle muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß nicht Vermischungen der Metalle durch Strömungen im Bade eintreten, insbesondere muß die kathodische Metallschicht eine gewisse optimale Dicke besitzen.

Um die Zelle in Betrieb zu setzen, füllt man zunächst eine etwa 10 cm hohe Schicht der Schmelze ein, senkt die Elektrodenblöcke in die Schmelze und schaltet den vollen Strom ein. Dann wird mit Sorgfalt eine Schicht der geschmolzenen Anodenlegierung eingefüllt, die jedoch nicht bis zur Isolierung zwischen Zellenkasten und Kühlrahmen reichen darf, da sonst die Isolierung gegenstandslos werden würde. Endlich schichtet man vorsichtig eine Schicht geschmolzenen Reinaluminiums auf die Oberfläche des Elektrolyten und stellt die Kathodenblöcke in richtiger Höhe ein. Wenn das Bad ruhig arbeitet, bildet sich über dem Kathodenaluminium eine tonerdereiche Kruste, die das Aluminium vor Oxydation schützt.

Die Anodenlegierung wird, wenn sie bis auf 20% Aluminium verarmt ist, durch das Abstichloch z. T. abgelassen und in einem geeigneten Tiegel mit einer entsprechenden Menge Rohaluminium versetzt. Die so erneuerte Anodenlegierung wird dann wieder mit Hilfe eines mit Kohle

ausgekleideten Trichters, der durch die Oberflächenkruste gestoßen wird, in die Zelle eingefüllt. Gleichzeitig zapft man das Reinaluminium in entsprechender Menge ab, so daß wieder der frühere Zustand der Zelle hergestellt ist.

Durch den Kühlrahmen bildet sich an den Seiten der Zelle eine zusammenhängende Kruste des festen Elektrolyten, welche die Wände der Zelle schützt. Durch Oxydation von Aluminium und Bildung von Tonerde verdickt sich die Kruste und muß von Zeit zu Zeit abgeschlagen werden. Auch scheidet sich etwas Natrium ab, welches an die Oberfläche diffundiert und dort Natriumoxyd bildet, so daß auch etwas Natrium dem Bade entzogen wird, und man deshalb von Zeit zu Zeit frischen Elektrolyt nachfüllen muß.

Das so gewonnene Reinaluminium enthält 99,8—99,9, bei sorgfältigem Arbeiten sogar 99,98% Aluminium.

Obwohl dieses gereinigte Metall hervorragende Eigenschaften, besonders in bezug auf Korrosionsfestigkeit zeigt, ist die Nachfrage gegenwärtig noch nicht so groß, als daß sich diese Raffinationsmethode, bei der gewöhnliches Aluminium nochmals durch Elektrolyse gereinigt wird, allgemein Eingang verschafft hätte. In Zukunft dürfte sie aber dadurch große Bedeutung erlangen, daß es gelungen ist, die Anodenlegierung unmittelbar in der richtigen Zusammensetzung auf elektrothermischem Wege¹ herzustellen, indem Bauxit oder Ton mit Koks und geeigneten Flußmitteln wie Magnesia, wenn nötig unter Zusatz von Eisen oder Eisenoxyd im elektrischen Ofen eingeschmolzen wird. Es bildet sich zunächst eine Legierung, welche Eisen, Silizium und Titan enthält und die von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Die zurückbleibende Schlacke, die nun arm an Eisen und Silizium ist, wird mit Kupfer oder Kupferoxyd vermengt und nochmals im elektrischen Ofen verschmolzen, wobei sich die gewünschte Aluminiumkupferlegierung bildet.

Von weiteren Versuchen zur Raffination des Aluminiums wären die Patente der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt e. V., Berlin-Adlershof² und der Soc. anonyme pour l'Industrie de l'Aluminium, Schweiz³, zu erwähnen, nach welchen bei 120—140° mit festen Elektroden gearbeitet wird. Als Schmelze dient ein Gemenge von Natrium und Aluminiumchlorid im molaren Verhältnis von 1:1,5 bei einer Stromdichte von 0,5 A/dm² und einer Spannung von 0,02—0,04 Volt.

Um glatte feste Aluminiumniederschläge zu erhalten, wird empfohlen, verschiedene Zusätze zum Elektrolyten, wie Ammonium-, Blei-, Kadmium-, Magnesiumnickel-Mangan u. a. Salze zu geben, wobei jedoch das Kathodenaluminium 0,1 bis 0,5% an Verunreinigungen aufnimmt, so daß das Verfahren nicht zum Raffinieren, sondern höchstens zum Überziehen von Gegenständen mit unreinem Aluminium verwendet werden könnte.

Eine feste Kathode verwendete auch M. P. L. Hulin³ in einer Schmelze von Kalium-Aluminiumchlorid, als Anode diente eine leicht schmelzbare Aluminium-Kupfer-Siliziumlegierung in flüssigem Zustande.

Der Aluminiumindustrie AG. Neuhausen⁴ ist ein Verfahren zur Raffination

¹ Aluminium Comp. of America: Amer. P. 1534031, 1534315 bis 1534322, 1644000.

² Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt e. V., Berlin-Adlershof: DRP.454646. — Soc. anonyme pour l'Industrie de l'Aluminium, Schweiz: Fr. P. 635541 (1927).

³ Hulin, M. P. L.: Fr. P. 656503.

⁴ Aluminiumindustrie AG. Neuhausen: DRP. 466278, Kl. 40c (1928); E. P. 280881 vom 25/10. 1927.

von Aluminium geschützt worden, bei dem das zu raffinierende Material ebenfalls als feste rillenförmige Anode einer Kathode ebenfalls in fester Form in senkrechter Anordnung gegenübersteht. Als Elektrolyt dient ein geschmolzenes Salzgemisch aus Halogeniden der Alkalien, Erdalkalien und des Aluminiums, das bei einer Temperatur flüssig ist, die unter dem Schmelzpunkt des Aluminiums liegt. Auch nach den Angaben dieser Patentschrift setzt man dem Elektrolyten geringe Mengen, 0,1—0,5%, fremder Metalle, wie Fe, Mn, Pb, Cd, Ni, oder Verbindungen derselben entweder unmittelbar zu oder verwendet Anoden oder Hilfsanoden, welche diese Metalle enthalten oder aus ihnen bestehen; an der Stelle oder neben diesen Stoffen kann Ammonchlorid verwendet werden. Man erhält dann, da man bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt des Aluminiums arbeiten kann, festes Metall an der Kathode.

Ob diese Verfahren praktischen Wert haben werden, steht noch nicht fest¹.

Versuche, die Aluminiumraffination mit fester Elektrode betreffend, machten in letzter Zeit auch W. A. Plotnikow, N. S. Fortunatow und W. P. Maschowitz².

Als Elektrolyten verwendeten sie Schmelzen von Natrium-Aluminiumchlorid im molaren Verhältnis 1:2 oder 1:1,5 bei Temperaturen oberhalb von 120°. In letzterem Mischungsverhältnis scheidet sich das Aluminium auf Eisen- oder Kupferkathoden in Form einer festhaftenden Schicht aus, so daß also Gegenstände aus diesen Metallen in solchen Bädern bei einer Stromdichte von 1—1,5 A/dm² auch elektrolytisch mit Aluminium überzogen werden können³.

Eigenschaften.

Das Aluminium (Atomgewicht 26,97) ist weiß, poliert bläulichweiß, mattiert ist es ein graues Metall. Es schmilzt im reinen Zustand bei 658° und siedet bei 1800° C, es hat also einen verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt. Sein spezifisches Gewicht ist bei 4° C 2,58, bei 20° C 2,70, geschmolzenes Aluminium hat eine Dichte von 2,34 bei 800°. Die Dichtewerte für technisches Aluminium schwanken je nach der mechanischen Bearbeitung: Al (gegossen) 2,7; Al (gewalzt) 2,73.

Das Aluminium ist weitaus das leichteste Metall unter den übrigen in großem Maßstabe technisch verwendeten Metallen. Das spezifische Gewicht desselben spielt hinsichtlich der Verwendung besonders dann, wenn es als Ersatzmittel für Kupfer in der Elektrotechnik angewendet wird, eine große Rolle.

Die Wärmeleitfähigkeit ist bei 0° halb so groß als die des Kupfer oder Gold, und doppelt so groß als die des Eisens. Der lineare Ausdehnungskoeffizient für 1—100° ist mit 0,00027, 0,000238 ermittelt worden.

Interessant ist die spezifische Wärme und Schmelzwärme des Aluminiums verglichen mit anderen Metallen:

Spez. Wärme: Al	0,2214	Schmelzwärme: Al	80—100 Kal.
Fe	0,113	graues Gußeisen	23 „
Cu	0,093	Cu	43 „
Zn	0,095	Zn	28 „

Die Schmelzwärme des Aluminiums, also jene Wärmemenge, die notwendig ist, um 1 kg festes Aluminium bei Schmelztemperatur zu verflüssigen, ist bei Aluminium weitaus größer als bei den übrigen technisch wichtigen Metallen. Trotz des verhältnismäßig niedrigen Schmelz-

¹ Siehe auch DRP. 500015 (1930). — Müller, R.: DRP. 505965 (1930).

² Plotnikow, W. A., N. S. Fortunatow u. Maschowitz: Z. Elektrochem. **37**, 83 (1931).

³ Siehe auch Aluminium-Industrie AG., Schweiz: Fr. P. 698748 (1930).

punktes des Handelsaluminiums von 658° bedarf es deshalb zum Schmelzen bedeutender Wärmemengen. Oberhalb des Schmelzpunktes ist das Aluminium dickflüssig und muß stark überhitzt werden, um es dünnflüssig zu machen. Beim Gießen wirkt störend, daß es beim Erstarren stark schwindet. Der Schwindungskoeffizient beträgt für Aluminium 1,7—1,8%, die Modelle sind daher um $\frac{1}{55}$ größer herzustellen.

Die Zerreißfestigkeit beträgt für gezogene Aluminiumdrähte von 1 mm Querschnitt 14—16 kg, seine Härte beträgt 2. Von großer Wichtigkeit ist das elektrische Leitvermögen von Aluminium im Vergleich zu anderen Konstruktionsmaterialien. Der Widerstand eines Drahtes von 1 m Länge und 1 mm Querschnitt beträgt bei Aluminium 0,028 Ohm, für Kupfer 0,0167 Ohm, für Eisen 0,07—0,112 Ohm, für Nickel 0,76 Ohm. Hinsichtlich des Leitungswiderstandes kommt das Aluminium dem Kupfer also ziemlich nahe, die spezifische Leitfähigkeit ist 60% von der des Kupfers. Auf dasselbe Gewicht bezogen leitet Aluminium jedoch fast doppelt so gut wie Kupfer.

Aluminiumlegierungen.

Die Aluminiumlegierungen können im allgemeinen in 2 Gruppen eingeteilt werden. Erstens in Legierungen, die der Hauptmasse nach aus Aluminium bestehen, bei denen die Zusätze von anderen Metallen lediglich die Eigenschaften des Aluminiums vorteilhaft verändern sollen, und dann in Legierungen, bei denen die anderen Metalle die Hauptmasse bilden, denen durch einen Aluminiumzusatz vorteilhafte Eigenschaften gegeben werden. Die wichtigsten Legierungen der ersten Gruppe sind:

Das Magnalium mit 10—20% Magnesium, es ist leicht bearbeitbar, glänzender als Aluminium und sehr widerstandsfähig gegen Oxydation. Das Duraluminium mit 3,5—5,5% Kupfer, 0,5—0,8% Mangan und 0,5—1,5% Magnesium. Diese Legierung läßt sich kalt walzen, schmieden und ziehen. Man kann ihre Eigenschaften durch eine entsprechende Änderung der Bestandteile ändern, sie wird verwendet, wenn Leichtigkeit und große Festigkeit notwendig sind, so zum Bau von Luftschiffen. Die in Amerika unter dem Namen Duralumin erzeugte Legierung hat meist 79% Aluminium, 11% Magnesium und 10% Phosphorkupfer (mit 0,5% P.). Nach Angaben von Portevin und Le Chatelier¹ soll eine Legierung mit 4% Kupfer und 1% Mangan ohne Magnesium dem Duralumin an Widerstandsfähigkeit, Vergtungsfhigkeit und Festigkeit nahekomen. Das Lautal mit 4% Kupfer, 2% Silizium wird in den Lautawerken hergestellt, es soll ein schwieriges Wrmeverfahren erfordern, dann aber fest werden und beständig gegen Seewasser sein².

Andere bekannte Legierungen sind Silumin mit 12% Silizium, 0,1% Natrium, Skleron mit 13% Zink und 0,1% Lithium, ferner Konstruktal, Aeron, Montegal, Alneon, Neonium, Aldrey, Aludur, K-S-Seewasserlegierung (S. 284) u. a. Das

¹ Portevin u. Le Chatelier: Rev. Met. 1924, 233. — Fr. P. 563 837. — Z. Metallkunde 1924, 399.

² Z. Metallkunde 1924, 343.

Aluminium ist mit vielen Metallen in jedem Mengenverhältnis legierbar. Mit Natrium legiert sich das Aluminium nur in geringem Maße; es nimmt maximal 0,2% Natrium auf. Dieser Umstand ist von besonderer Bedeutung, da bei der Aluminium-Schmelzflußelektrolyse so viel metallisches Natrium entsteht, daß dem Aluminium Gelegenheit geboten wäre, weit größere Mengen von Natrium aufzunehmen.

Geringer Nickelzusatz macht das Aluminium hart und leichter bearbeitbar.

Legierungen, die als Hauptzusatz Nickel enthalten, werden in Amerika unter dem Namen Hyb-Lum erzeugt. Sie sind aus Untersuchungen von Hybinette¹ hervorgegangen und haben nach der Patentschrift z. B. folgende Zusammensetzung: Aluminium 97%, Nickel 1,5%, Chrom 0,15% und Molybdän 0,15%. Sie haben eine silberähnliche Farbe, sind beständig gegen Anlaufen und Korrosion und gut bearbeitbar.

Auch Zink, Mangan und Silizium machen das Aluminium härter. Ein Zusatz von 2¹/₄% Zinn macht es lötbar. Mit Blei legiert es sich nicht. Antimon (5%) macht das Aluminium härter, zäher und schmiedbarer. Ein Zusatz von 7% Silber ergibt ein schönes, weißes Metall. Phosphorzusatz bis 5% gibt eine zähe, gut schmiedbare Legierung, welche sehr säurebeständig und lötbar ist.

Durch Zerkmetalle wird, wie Borchers und Barth² gefunden haben, die chemische Widerstandsfähigkeit des Aluminiums und seiner Legierungen, unbeschadet ihrer mechanischen Eigenschaften, schon in Mengen von 0,2% Zerkium erhöht; bis zu 1,5% Zerkium erhöht sich auch die mechanische Festigkeit³.

In die zweite Gruppe der Legierungen, bei welchen das Aluminium nur Zusatz, und nicht Hauptmasse ist, gehören die Aluminiumbronzen. Diese haben als Hauptmasse Kupfer, dem 3—10% Aluminium zugesetzt sind. Sie haben eine schöne, goldgelbe Farbe, große Härte und Festigkeit, Dehnbarkeit und Walzbarkeit. Von den echten Bronzen unterscheiden sie sich dadurch, daß sie nicht — wie diese — eine Patina ansetzen.

Angriff des Aluminiums durch chemische und elektrochemische Einflüsse.

Aluminium ist trotz seiner hohen Verbrennungswärme und seiner unedlen Natur sehr luftbeständig, selbst bei der Schmelztemperatur wird es in kompakter Form vom Luftsauerstoff nur wenig angegriffen. Hält man einen Aluminiumblechstreifen in die Bunsenflamme, so schmilzt das Aluminium bald. Schon vorher aber hat sich eine starke zusammenhängende Oxydhaut gebildet, die, wenn das Metall schmilzt, einen sehr festen und zähen Sack bildet, in welchem man das geschmolzene Metall wie in einem Beutel hin und her schaukeln kann. Diese Oxydhaut verhindert nun den weiteren Angriff.

Eine solche schützende Oxydschicht ist auf der Aluminiumoberfläche aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vorhanden, nur ist sie

¹ Hybinette: Amer. P. 1 579 481.

² Borchers u. Barth: DRP. 246 484.

³ Met. 1912, 261.

bedeutend dünner, so daß sie an frischen Aluminiumoberflächen mit freiem Auge nicht wahrzunehmen ist.

Nitrosedämpfe greifen das Aluminium nicht an, was für die Salpetersäureindustrie wichtig ist. Für diesen Zweck werden Röhren von großem Durchmesser aus Aluminium hergestellt. Ammoniakdämpfe greifen ebenfalls nur wenig an. Dies ist wichtig, weil zur Darstellung von Ammoniumverbindungen aus Luft Apparate aus Aluminium verwendet werden können. Auch in Wasser und in Lösungen bilden sich schützende Überzüge, die wohl meist aus dem Hydrat des Aluminiumoxyds bestehen und ebenfalls schützend wirken. Lösend und zerstörend wirken daher vorwiegend Stoffe, welche die Oxyd- bzw. Hydroxydhaut des Aluminiums lösen können. Vor allem korrodieren daher alkalische Lösungen, da sich das Oxyd in Alkalien wie Kali-, Natronlauge oder auch in Sodaauslösung unter Aluminabildung löst, so daß das Metall unmittelbar mit den Flüssigkeiten in Berührung kommt und sich unter Wasserstoffentwicklung löst.

Auch Salzsäure, Flußsäure, verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure lösen das Aluminium, da die Oxydschichten in diesen Säuren ebenfalls löslich sind.

Dagegen widersteht es konzentrierter Salpetersäure, weil sich unter dem Einfluß dieser Säure nicht das lösliche Hydrat, sondern das in Salpetersäure unlösliche Oxyd bildet. Auch gegen organische Säuren ist es sehr widerstandsfähig, sie lösen erst bei Siedetemperatur merkliche Mengen auf. Die entstehenden Verbindungen sind aber nicht giftig, Aluminium kann daher zur Herstellung von Kochgeschirren verwendet werden.

Dagegen wird es auf die Dauer von Salzlösungen angegriffen, besonders dann, wenn sie chloridhaltig, wie z. B. das Meerwasser, sind.

Überhaupt wirken Halogenionen aktivierend auf das Aluminium ein. Merkwürdigerweise ist aber nicht die Ionenkonzentration maßgebend, sondern der Angriff wird mit der Menge der undissoziierten Halogenverbindung stärker. So wirkt z. B. das undissoziierte Äthylbromid lösend, ebenso konzentrierte Salzsäure usw.

In elektrochemischer Hinsicht verhält sich das Aluminium wie ein ziemlich unedles Metall, besonders wenn es amalgamiert ist, zeigt es stark negative Potentiale. In reinem Zustande hindert jedoch die dichte Oxydhaut die elektromotorische Betätigung stark. Deshalb zeigt reines Aluminium ein bedeutend edleres Potential als amalgamiertes.

Nach R. Müller und F. Hölzl¹ liegt das auf die Normalwasserstoffelektrode bezogene Potential des sorgfältig blank geschabten Aluminiums in 1-normaler Aluminiumchloridlösung bei $\epsilon_h = -0,96$ Volt, das amalgamierte Metall zeigt unter denselben Umständen $\epsilon_h = -1,3$ Volt.

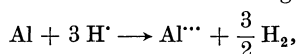
Trotzdem vermag die Annahme einer Oxydhaut als Ursache der Passivierung nicht alle Erscheinungen befriedigend aufzuklären, denn auch in anderer Beziehung verhält sich das Aluminium merkwürdig. Als reines Metall fällt es edlere Metalle, wie Zink, Blei und andere aus neutralen und sauren Lösungen nicht aus, wohl aber aus alkalischen. Das Aluminiumamalgam dagegen fällt solche Metalle auch aus neutralen und sauren Lösungen. Quecksilberchlorid wird aber

¹ Müller, R., u. F. Hölzl: Z. anorg. u. allg. Chem. **121**, 103 (1922).

auch von reinem Aluminium reduziert, indem sich das Metall äußerlich amalgamiert. Besonders auffallend ist es, daß es von Quecksilberchlorid in wasserfreier alkoholischer oder ätherischer Lösung viel stärker angegriffen wird als in wässriger Lösung¹. Ebenso ist es auffallend, daß Aluminium, wie M. Centnerszwer und W. Zablocki² gezeigt haben, sich in nahezu gleichstark dissoziierten Säuren, wie Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure, mit sehr verschiedener, und zwar vom Chlor zum Jod abnehmender Geschwindigkeit löst und daß die Lösungsgeschwindigkeitskonstante in ein und derselben Säure nicht mit dem Dissoziationsgrad, also bei der Verdünnung zunimmt, sondern im Gegenteil abnimmt.

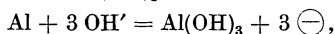
Der Angriff der Säuren auf das Aluminium erfolgt also nicht proportional deren Wasserstoffionengehalt, sondern eher proportional der Menge der vorhandenen undissoziierten Säuremoleküle.

Alle diese Tatsachen lassen die Vermutung entstehen, daß es sich beim Aluminium und den sich ähnlich verhaltenden Metallen bei der elektrolytischen sowie chemischen Lösung gar nicht um eine Ionenreaktion im gewöhnlichen Sinne handelt:



sondern daß irgendeine andere, einer Substitutionsreaktion ähnliche Reaktion vor sich geht, bei der nicht in erster Linie das Gleichgewicht zwischen Metall und Ionen maßgebend ist.

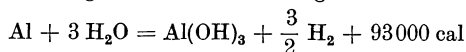
Schon Kistiakowsky³ hat angenommen, daß der Elektrodenvorgang an der Aluminiumelektrode nicht im Sinne der obigen Ionenreaktion verläuft, sondern daß sich das Metall mit den Hydroxylionen des Wassers, unter Abgabe negativer Ladungen, zu undissoziiertem $\text{Al}(\text{OH})_3$ verbindet:



daß also die freie Energie dieser Reaktion, welche eine Wasserzersetzung darstellt und nur in bezug auf die OH' -Ionen eine Ionenreaktion ist, das Potential bestimmt.

Kistiakowsky folgert daraus, daß nicht die Konzentration der Aluminiumionen, sondern die Konzentration der OH' -Ionen für die Größe des Potentialwertes maßgebend sind.

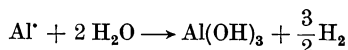
Aus der Wärmetönung der Wasserzersetzung durch Aluminium:



berechnet sich das Potential zu rund 1,35 Volt.

In neuester Zeit hat Paul Drossbach⁴ das theoretische Potential des Aluminiums aus der Reaktion $4 \text{Al} + 3 \text{O}_2 \leq 2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 760400 \text{ cal}$ auf Grund der Kenntnis der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer berechnet, es ergibt sich zu $-1,33 \text{ Volt} \pm 0,01 \text{ Volt}$, einem Wert, dem wegen der exakten Berechnung nach dem Nernstschen Wärmesatz der Vorzug zu geben ist, und der ebenfalls für die Richtigkeit des obigen Wertes spricht⁵.

Ob die Reaktion des Aluminiums in Wasser mit den OH' -Ionen erfolgt oder ob es sich um eine einfache Substitutionsreaktion im Sinne der organischen Chemie handelt, bei der das Aluminium auch auf das undissoziierte Wasser nach



¹ Wislicenius, H.: J. prakt. Chem. **54**, 18 (1896).

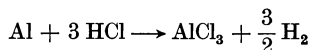
² Centnerszwer, M., u. W. Zablocki: Z. physik. Chem. **122**, 455 (1926).

³ Kistiakowsky: Z. physik. Chem. **70**, 206 (1910).

⁴ Drossbach, Paul: Z. Elektrochem. **33**, 114 (1927).

⁵ Siehe hierzu Latimer, W. M., u. B. Greensfelder: J. amer. chem. Soc. **50**, 2202 (1928).

wirkt, indem es dem Wassermolekül die OH-Gruppe entzieht, kann nicht entschieden werden, ist aber nach dem Verhalten gegen Halogenwasserstofflösungen wahrscheinlich, da auch in diesem Falle, wie schon erwähnt, die Geschwindigkeit der Reaktion nicht proportional den H⁺- bzw. Halogenionen verläuft, also nicht die Affinität des Aluminiums zu den Chlorionen, sondern anscheinend die Affinität des Aluminiums zu den undissoziierten HCl-Molekülen



maßgebend ist.

Elektromotorisch wirksam können diese Vorgänge nur werden, wenn sie folgendermaßen verlaufen:

Den die Aluminiumoberfläche berührenden H₂O-Molekülen wird die OH-Gruppe entrissen, das Aluminium verbindet sich mit dem OH⁻-Ion unter Zurücklassung dreier Elektronen in der Metallelektrode zu undissoziiertem Al(OH)₃.

Nebst diesen undissoziierten Molekülen bleiben 3 H⁺-Ionen übrig, so daß sich eine Aluminiumelektrode beim Vorgang der elektrolytischen Lösung also wie eine Wasserstoffelektrode verhält, d. h. Wasserstoffionen aussendet.

Die treibende Kraft dieses Vorganges ist aber natürlich nicht die Lösungstension des Wasserstoffes, sondern die Affinität des Aluminiums zum OH⁻-Ion. Ähnlich wird der Vorgang bei der Reaktion mit HCl verlaufen.

Demnach muß das Potential außer von der Größe der Affinität des Aluminiums zum Wasser auch noch von der Wasserstoffionenkonzentration im Elektrolyten abhängig sein, eine Folgerung, auf die unter anderem schon Kistiakowsky¹ hingewiesen hat, und welche durch eine kleine Auswahl der Messungen von R. Müller und F. Hölzl² (die Werte in den konzentrierten Laugen sind offenbar wegen des starken chemischen Angriffes zu niedrig) in folgender Tabelle beleuchtet werden möge.

Elektrolyt mit abnehmbarer H ⁺ -Konzentration	Aluminium amalgamiert Höchstwert Volt
HCl 6,8-normal	1,066
HCl 5-normal	1,060
HCl 3-normal	1,082
HCl 1-normal	1,15
HCl 0,1-normal	1,45
HCl 0,5 und + AlCl ₃ 1-normal	1,50
HCl 0,1 und + AlCl ₃ 1-normal	1,52
AlCl ₃ 1-normal	1,588
AlCl ₃ 0,1-normal	1,66
KCl 1-normal	1,70
NaOH 0,1-normal	1,79
NaOH 1-normal	1,66

Gleichzeitig bleibt natürlich die Annahme einer Oxydhaut aufrecht, denn bei der Reaktion mit Wasser entsteht ja eine Oxydhaut, deren Vorhandensein in neuester Zeit auch von C. Liebreich und W. Wiederholt³ erwiesen und die auch unmittelbar sichtbar gemacht wurde. Wegen der großen Neigung zur Deckschichtenpassivierung ist das Aluminium als Lösungselektrode in galvanischen Elementen trotz vieler Bemühungen nicht verwendbar.

Das Aluminium ist neben dem Beryllium und andeutungsweise dem Magnesium und Zink eines der wenigen Metalle, bei denen für die Stärke des Angriffes anscheinend nicht allein das Vorhandensein von Lokalketten (S. 110) maßgebend ist, sondern auch eine starke, direkte chemische Einwirkung der lösenden Stoffe statthat. In verdünnten, halogenionenhaltigen Lösungen, die stark ionisiert sind, tritt die Wirkung der Lokalketten wieder mehr in den Vordergrund, daher wird reinstes Aluminium in solchen Lösungen, wie Seewasser, sowie auch in verdünnter Salzsäure, nur wenig angegriffen. Daher soll das Alu-

¹ Kistiakowsky: l. c.

² Müller, R., u. F. Hölzl: Z. anorg. u. allg. Chem. **121**, 103 (1922).

³ Liebreich, C., u. W. Wiederholt: Z. Elektrochem. **31**, 6 (1925).

minium möglichst rein sein. Es ist erfreulich, daß sich die deutschen Aluminiumwerke heute bereits so weit vervollkommnet haben, daß sie die Normung bezüglich der zulässigen Verunreinigungen übertreffen. Aluminium unter 99% Reinheitsgehalt ist schon zu einer Seltenheit geworden. 99,5% Reinheitsgehalt kann bereits als Norm gelten. Solches Material ist als durchaus einwandfrei zu betrachten.

Aluminium wird von allen Fehlerstellen im Gefüge aus zerstört. Solche Fehlerstellen, welche besonders beim Walzen zertrümmert werden und Risse und Hohlräume bilden, sind durch Schlackeneinschlüsse und größere Siliziumausscheidungen oder durch Eisen bedingt. Silizium ist meist nur in Mengen von einigen Zehntelprozent vorhanden. Es bildet mit Aluminium keine chemische Verbindung (Silizid), sondern liegt als freies Element, und zwar entweder in selbständigen Kristallen oder in Form einer festen Lösung vor. Im Gegensatz zu Aluminium sind die Siliziumkörnchen spröde. Sind sie nicht genügend klein oder genügend rundlich, so werden sie beim Walzen des Aluminiumbleches zertrümmert und verursachen Fehler. Es läßt sich aber die Größe und Menge dieser Siliziumkörnchen durch die Behandlung des Werkstoffes weitgehend beeinflussen. Das Silizium ist nämlich bis zu einem bestimmten Betrag unter Mischkristallbildung in den Aluminiumkristallen löslich. Die Sättigungsgrenze hängt von der Temperatur ab. Sie beträgt bei der Temperatur der beendeten Erstarrung 1,7% und geht mit fallender Temperatur zurück, derart, daß bei 400° nur 1/2%, bei 300° nur noch weniger als 0,1% in den Aluminiumkristallen löslich sind. Nimmt man einen Gehalt von 0,5% Silizium an, der von einem guten Aluminiummaterial nicht überschritten werden darf, so wird das gesamte anwesende Silizium oberhalb 400° bei genügend langem Ausgühen völlig von den Aluminiumkristallen aufgenommen. Durch rasche Abkühlung von dieser Temperatur wird die Ausscheidung des Siliziums entweder durch Unterkühlung verhindert, oder sie geschieht in höchst disperser unschädlicher Form¹.

Die zweite stets anwesende Verunreinigung, das Eisen, tritt, soweit es dem Aluminium zulegiert und nicht etwa als Fremdkörper eingewalzt ist, niemals als freies Eisen, sondern als die chemische Verbindung Al_3Fe auf.

Diese Kristalle sind spröde und scheiden sich infolge ihres hohen Erstarrungspunktes primär innerhalb der noch leicht beweglichen Schmelze aus. Sie können also ungehindert die großen flachen Platten ausbilden, die ihnen eigentümlich sind, während Silizium als letzterstarrender Bestandteil nur kleine Körnchen bilden kann. Die großen Al_3Fe -Platten geben naturgemäß beim Auswalzen noch leichter Anlaß zur Bildung von Fehlerstellen, so daß hier also in noch höherem Maße als bei den Siliziumkristallen die Gefahr der Entstehung von Hohlräumen gegeben ist, die mit Substanztrümmern Fett, Öl und Verbrennungserzeugnissen von den Walzen usw. ausgefüllt werden. Erschwerend wirkt, daß diese Eisenbeimengungen in den Aluminiumkristallen gar nicht oder doch

¹ Z. Metallkunde 1924, 133.

nur in so geringen Beträgen löslich sind, so daß die stets vorhandenen Mindestbeträge von 0,1 und 0,2% immer zur Anwesenheit freier Al_3Fe -Kristalle führen müssen. Schließlich kommt noch hinzu, daß diese Kristalle offenbar nicht in der gleichen Weise wie Aluminium und Silizium sich mit einer schützenden Oxydhaut überziehen, so daß die Al_3Fe -Kristalle z. B. von verdünnter Schwefelsäure stärker angegriffen werden als die Aluminiumgrundmasse¹.

Edlere Metalle in Berührung mit Aluminium und einer Lösung oder mit feuchter Luft zerstören das Metall sehr rasch, besonders gefährlich sind kupfer- oder quecksilberhaltige Lösungen, aus denen sich unter gleichzeitiger Lösung von Aluminium etwas des edleren Metalls niederschlägt und das Aluminium durch Durchbrechung der schützenden Hydroxydschicht und Ausbildung von Lokalketten rasch zerstört. Die Anfressungen treten in unmittelbarer Umgebung von eingewalzten Kupferflittern, aber auch an den Berührungsstellen von Armaturen, Ablaufhähnen und dergleichen auf, wenn diese aus einem edleren Metall gefertigt und nicht von dem Aluminium etwa durch Gummimanschetten isoliert sind. Nieten und Schrauben zum Zusammenfügen von Aluminiumteilen sind daher immer aus Aluminium herzustellen. Korrosionsempfindlich sind auch Lötstellen, weshalb man das Löten tunlichst durch Schweißen ersetzt.

Besonders gefährlich ist Quecksilber sowohl in metallischer Form als auch in seinen Verbindungen, da sich aus letzteren bei der Berührung mit Aluminium das edlere Quecksilber niederschlägt (zementiert) und das Aluminium oberflächlich amalgamiert. Dadurch wird die schützende Oxydschicht durchbrochen und die Zerstörung des Aluminiums geht auch bei Vorhandensein nur geringer Spuren von Quecksilber sehr rasch vor sich.

Bei Verwendung von Aluminiumbottichen, wie z. B. in Brauereibetrieben und Molkereien, sollten Quecksilberthermometer grundsätzlich nicht verwendet werden, da es immer wieder einmal vorkommt, daß ein solches bricht, das Quecksilber auf den Boden des Gefäßes fällt und dort Schäden anrichtet, die kaum wieder gutzumachen sind.

In letzterer Zeit ist allerdings gezeigt worden², daß eine Ausdehnung des durch Quecksilber angerichteten Schadens dadurch verhütet werden kann, daß man die betreffenden Gefäße oder dergleichen mit einer heißen 10% igen Kaliumbichromatlösung behandelt, die eine dichte schützende Oxydhaut auf dem Aluminium erzeugt.

Gewisse Aluminiumlegierungen sind korrosionsbeständiger als das reine Metall. So ist das Duralumin (S. 278) gegen Feuchtigkeit, Seewasser und Schwefelsäure sehr beständig, ebenso Silumin. Die Aluminiumbronzen zeigen eine große, chemische Widerstandsfähigkeit und halten z. B. im Seewasser ebenfalls gut stand. Die Aluminiumlegierung, KS-Seewasser, die außer Aluminium 2% Magnesium, 1,4% Mangan, 1% Silizium und 0,5—0,2% Antimon enthält, ist, wie z. B.

¹ Guertler, W.: Z. Metallkunde **20**, 104 (1928). — Siehe auch Dix, E. H., u. W. D. Keith: Z. Metallkunde **20**, 124 (1928) Ref.

² Röhring: Korrosion u. Metallschutz **3**, 171 (1927).

Versuche von Bauermeister¹ zeigen, auch gegen Seewasser hervorragend beständig. Die Widerstandsfähigkeit beruht vermutlich auf dem Einfluß des Antimons, das beim Zutritt von Seewasser ebenfalls eine Schutzhaut bildet. Die Auswertung einer Versuchsreihe im Ostseewasser ergab, daß Silumin etwa 3mal und Duralumin etwa 5mal so stark angegriffen wird als KS-Seewasser. Die Korrosion der Aluminium-Gußlegierungen wird durch einen Anstrich wohl verzögert, aber nicht verhindert, das KS-Seewasser bedarf keines Anstriches, um korrosionsbeständig zu bleiben. Man kann diesen Werkstoff in unmittelbare Berührung mit Bronze oder Eisen bringen, ohne daß eine nennenswerte Anfrassung eintritt, falls seine Oberfläche gegenüber der von Bronze nicht allzu klein ist.

Anodisches Verhalten.

Verwendet man Aluminium als positive Elektrode oder Anode, so geht es in den meisten Elektrolyten nicht in Lösung, sondern setzt dem Stromdurchgang einen erheblichen Widerstand entgegen. Die Aluminiumanode wird also passiv.

Es handelt sich hier aber nicht um echte, chemische Passivität (S. 97), sondern um Deckschichtenpassivität (S. 95).

Die Aluminiumelektrode überzieht sich nämlich bei anodischer Belastung mit einer gallertartigen Schicht von Aluminiumhydroxyd, die sich infolge negativer Ladung kataphoretisch an die Anode anpreßt, außerdem wird der Elektrolyt elektroendosmotisch (S. 138) herausgepreßt.

Diese Ausbildung einer sperrenden Hydroxydschicht ist bei allen Elektrolyten zu beobachten, in denen sich das Aluminiumhydroxyd nicht oder nur schwer löst. Infolgedessen wird Aluminium anodisch in solchen Lösungen fast nicht angegriffen. Besonders oxydierende Lösungen wie konzentrierte kalte Salpetersäure oder Kaliumbichromat bewirken die Bildung besonders dicker sperrender Schichten und damit großen Widerstand gegen die Auflösung und Korrodierung. Dasselbe gilt auch für Aluminiumlegierungen.

Während die Dicke der Oxydhaut, die allein durch die atmosphärische Wirkung auf das Aluminium entsteht, etwa $0,02\mu$ beträgt, kann sie durch anodische „Formierung“, d. h. anodische Belastung in geeigneten Elektrolyten, bis auf mehr als 2μ gebracht werden. Der Wassergehalt der Oxydschicht ist je nach den Umständen wechselnd.

Bereits im Jahre 1924 wies A. Güntherschulze² darauf hin, daß sich an Aluminium, das man in einem geeigneten Elektrolyten zur Anode macht, die Oberfläche zu einer sehr dünnen, harten Oxydschicht ausbildet, die Aluminium weitgehend gegen Angriff durch Witterungseinflüsse, Säuren oder Alkalien schützt.

Diese Tatsache wird in neuester Zeit vielfach dazu benützt, um das Aluminium und seine Legierungen durch anodische Behandlung korrosionsbeständiger zu machen.

¹ Bauermeister: Schiffbau 28, 469 u. 563 (1927).

² Güntherschulze, A.: Z. Metallkunde 24, 177—178 (1924).

Die Erzeugung einer absolut dichten, mechanisch widerstandsfähigen Oxydhaut erteilt dem Aluminium außerdem eine sehr gute elektrische Isolierwirkung und eröffnet dadurch dem Metall neue große Verwendungsgebiete, namentlich im Elektromaschinenbau. Man hat sich deshalb neuerdings mit der künstlichen Verstärkung und Verdichtung der Oxydhaut vielfach befaßt.

Eine lückenlose Bedeckung des Aluminiums mit der Oxydschicht ist nur dann möglich, wenn das Aluminium vollständig frei von Verunreinigungen ist. Bei der Formierung sind aber nicht nur Verunreinigungen des Aluminiums selbst, wie Eisen oder Silizium, die an die Oberfläche treten, hinderlich und vereiteln das Zustandekommen eines lückenlosen Oxydfilms, sondern auch alle sonstigen Verunreinigungen der Oberfläche. Sämtlichen anodischen wie sonstigen Überzugsverfahren ist die Forderung nach peinlichster Sauberkeit vor und während der Badbehandlung gemeinsam.

Für das sichere Gelingen sind ferner folgende Forderungen unbedingte Voraussetzung¹: Genaueste Regelung der zugeführten Stromspannung. Diese schwankt mit der Zusammensetzung der Legierung, dem Zustand der Oberfläche, ob dieselbe bearbeitet, gepreßt, gebeizt oder gewalzt ist. Wichtig ist ferner die Regelung der Geschwindigkeit, der Zunahme der Spannung und der Dauer des Eintauchens bei der Spannung, die die Schutzschicht bildet, und die Konzentration des Elektrolyten im Bade.

Es gibt bereits eine Reihe von Verfahren auf der geschilderten Grundlage. So entsteht ein gutschützender, dünner Oxydüberzug, wenn man Aluminium als Anode in einer Natriumsilikat- oder Boraxlösung elektrolytisch behandelt². Eine ähnliche Methode benutzte schon die Gesellschaft für Elektrotechnische Industrie³ zur Erzeugung von Aluminiumoxydüberzügen auf Aluminiumdraht als Isolation für elektrische Zwecke.

Ein Verfahren von G. D. Bengough und J. M. Stuart⁴ besteht in folgendem: Die Gegenstände aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen werden nach guter Oberflächenreinigung mit Petroleum, Benzin oder einem verwandten fettlösenden Präparat und nachfolgendem kurzen Kochen in Wasser als Anode in einem Elektrolyten von 3% iger wässriger Chromsäurelösung bei 40°C elektrolysiert. Als Kathodenmaterial dient Graphit. Die Badspannung wird innerhalb 15 Minuten allmählich von 0 auf 40 Volt gesteigert. Man hält sie 35 Minuten bei 40 Volt, steigert sie in 5 Minuten auf 50 Volt, um sie dann 5 Minuten lang auf 50 Volt zu halten. Der anodisch behandelte Werkstoff wird alsdann in Wasser abgewaschen und getrocknet.

¹ Sutton, H., u. J. W. Willstrop (Royal Aircraft Establishment, South Farnborough): J. Inst. of Metals, London **38**, 259, 263 (1927). — Haas, M.: Z. Metallkunde **20**, 248 (1928) Ref.

² Z. Metallkunde **15**, 319, 337 (1923); **1924**, 177.

³ Gesellschaft für Elektrotechnische Industrie: DRP. 263 603.

⁴ Bengough, G. D., u. J. M. Stuart: Rep. Dep. Sci. Ind. Res. — Stationery, H. M.: Office **1926**. — Ferner Eng. **122**, 274—277 (1926). — Vgl. über die Herstellung von Schutzüberzügen auf Aluminium durch Elektrolyse Güntherschulze, A.: Z. Metallkunde **16**, 177—178 (1927).

Bei der anodischen Oxydation muß auf gute Kühlung und Rührung geachtet werden. Wenn die Spannung eine bestimmte Höhe erreicht hat, dann wird die Oxydschicht wieder porös und die Schutzwirkung nimmt ab. Die Tiefenstreuung (S. 12) ist bei der anodischen Oxydation ausgezeichnet. Selbst Poren und Fehlerstellen in Guß und Knetmaterial werden gut gedeckt. Anstriche, die im allgemeinen auf der blanken Aluminiumfläche selbst schlecht haften, finden auf der außerordentlich feinporigen, fest haftenden Oxydschicht, die aus dem Aluminium selbst herauswächst, eine gute Unterlage¹.

In neuerer Zeit verwendet man zur Formierung mit Vorliebe Wechselstrom oder Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom². Die negativ geladene Deckschicht wird, wie schon S. 285 erwähnt, bei anodischer Polarisierung an die Anode angedrückt. Aus den Poren des Gels wird infolgedessen der Elektrolyt elektrophoretisch herausgepreßt. Bei kathodischer Polarisierung, die ja bei Anwendung von Wechselstrom der anodischen Aufladung unmittelbar folgt, findet der entgegengesetzte Vorgang statt, d. h. der Elektrolyt wird in die Poren der Schutzschicht elektrophoretisch eingepreßt, so daß sich bei der folgenden anodischen Polarisierung neues Oxyd bilden kann. Durch dieses „Atmen“ der Schutzschicht wird einerseits eine Anhäufung von Elektrolytbestandteilen in den Poren der Schicht verhindert, welche die Gefahr später eintretender Lokalkorrosionen („pittings“) birgt, andererseits scheint es, daß die größere Festigkeit, die bei den mit Wechselstrom erzeugten Schutzschichten gegenüber den mit Gleichstrom erzeugten beobachtet wurden, auf diese elektrophoretischen Vorgänge zurückzuführen sind.

Es wurde auch vorgeschlagen³, diese in vieler Hinsicht sehr brauchbaren Überzüge unmittelbar nach der Badbehandlung mit hochgespanntem Dampf zu verdichten. Die anodische Behandlung von Aluminium, Duralumin und Aluminiumlegierungen mit nachfolgendem Einfetten ergibt auch einen guten Schutz gegen Seewasserkorrosion.

Die Gewichtszunahme bei dieser Behandlung ist geringer als die durch Galvanisierung bedingte, die Tiefenstreuung ist bei der anodischen Behandlung besser als bei allen anderen galvanischen Verfahren.

Diese Verfahren lassen sich mit Vorteil auch auf Aluminiumlegierungen, wie z. B. Duralumin usw. anwenden. Rosenhain wies auf die Möglichkeit hin, auch die stark korrodierenden Aluminium-Zinklegierungen durch anodische Oxydation zu schützen. Bedingung ist allerdings, daß die Legierungen homogen sind, widrigenfalls eine ungleichmäßige Korrodierung eintreten kann.

Verwendung des Aluminiums und seiner Legierungen.

Die vielseitige Verwendbarkeit des Aluminiums ist vor allem durch folgende Eigenschaften bedingt: Sein geringes spezifisches Gewicht (2,7), seine gute Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme, seine verhältnis-

¹ Siehe hierzu auch Haas u. Weitz: Korrosion u. Metallschutz **6**, 121 (1930). — Iljinski u. Lapin: Metallwirtsch. **9**, 388 (1930).

² Ost. P. 95 759 ((1918).

³ Setoh u. A. Miyata: Mitt. Nr 727 Universität Tokio.

mäßig günstigen mechanischen Eigenschaften und vor allem seine große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, also seine Korrosionsfestigkeit.

Aluminium läßt sich gießen, schmieden, ziehen, walzen, pressen usw. und bietet bei Behandlung mit der Säge, Feile usw. keine besonderen Schwierigkeiten. In neuester Zeit sind auch brauchbare Schweiß- und Lötverfahren bekannt geworden. Das Löten machte wegen der zäh anhaftenden Oxydhaut zunächst Schwierigkeiten, und es mußten erst geeignete Mittel zur Entfernung derselben gefunden werden.

Was das Gießen des Aluminiums anlangt, so muß erwähnt werden, daß infolge der hohen spezifischen Wärme und des hohen Schwindungskoeffizienten des Metalles es nur unter besonderen Verhaltungsmaßregeln möglich ist, gute Güsse zu erhalten. Ein runder Block von 80 cm Durchmesser bekommt beim Erstarren eine trogförmige Vertiefung von 40 cm. Es ist auch zu beachten, daß die Oxydschicht, welche sich beim Schmelzen bildet, nicht mit in die Form kommen darf.

Bei der Bearbeitung mit Schneidewerkzeugen bietet das reine Aluminium verschiedene Schwierigkeiten. Die Schneidewerkzeuge schneiden nicht, sondern reißen, die Feilen verschmieren sich nach jedem Strich. Legierungen verhalten sich aber wesentlich besser.

Zum Walzen, Pressen und Ziehen geht man von rechteckigen, gegossenen Platten von 3 cm Stärke aus, die nach der Elektrolyse durch Abstich oder Ausschöpfen direkt gegossen werden. Diese Platten müssen sehr gleichmäßig und fein kristallinisch sein, weil sich sonst Risse bilden.

Die Dehnbarkeit des Aluminiums gestattet das Auswalzen zu dünnen Folien, welche die Zinnfolie (Stanniol) bereits fast vollständig verdrängt haben. Beim Pressen, Ziehen usw. müssen weiche Bleche angewendet oder harte Bleche vorher ausgeglüht werden.

Das Metall wird nicht bloß zur Herstellung kleiner Küchengeschirre, sondern in ganz ausgedehntem Maße in der Brauerei und Spiritusfabrikation für die Herstellung der in diesen Industrien erforderlichen großen Gefäße wie Kessel, Heizschlangen, Bottiche verwendet und ist auf dem besten Wege alle anderen Materialien für Lagerfässer und Gärbottiche zu verdrängen. Auch in der chemischen Industrie findet das Aluminium für Leitungen und Gefäße umfangreiche Anwendung, wie z. B. in der Salpetersäurefabrikation zur Fortleitung der nitrosen Gase, in der Ammoniakfabrikation usw.

In Amerika ist man schon frühzeitig dazu übergegangen, das Aluminium an Stelle von Kupfer zu elektrischen Leitungen zu verwenden. In Mitteleuropa wurde es erst während des Krieges für diesen Zweck in die Elektrotechnik eingeführt. Bei entsprechendem Aluminiumpreis ermöglicht dieses Metall große Ersparnisse, außerdem bietet das Aluminium gegenüber dem Kupfer gewisse Vorteile, wie kleinere Erwärmung, geringere Selbstinduktion und größere Kapazität. Die Ersparnisse sind am größten bei Sammelschienen, bei Freileitungen und Kabeln.

Aluminium und Kupfer können ohne Nachteil nebeneinander in der gleichen Anlage verwendet werden, nur müssen Aluminiumleiter den charakteristischen Eigenschaften des Metalls entsprechend anders behandelt werden als Kupferleiter.

Aus Abfällen wird Aluminiumpulver hergestellt, daß als Anstrich-

farbe, in der Feuerwerkerei, mit Oxydationsmitteln wie Ammoniumnitrat gemischt als Sprengstoff und in neuester Zeit auch zur Erzeugung von sogenanntem Schaumbeton dient¹.

Infolge der großen Verwandtschaft des Aluminiums zum Sauerstoff kann es in hohem Maße die Funktion eines Reduktionsmittels übernehmen. Durch die dabei auftretende hohe Wärmetönung ist es auch befähigt, als Erhitzungsmaterial von hoher Intensität Verwendung zu finden. Darauf gründen sich mehrere Verwendungsgebiete: Als Desoxydationsmittel in Eisenhütten, zur aluminothermischen Erzeugung von Metallen wie Chrom, Mangan u. a., zur Erzeugung hoher Temperaturen (Thermit) sowie in der Pyrotechnik.

Seine Wirkung als Desoxydationsmittel besteht darin, daß die durch die Einwirkung von Eisenoxydul auf Kohlenstoff sich bildenden Gasblasen aus Kohlenoxyd, welche das Gußeisen verderben, nicht auftreten, wenn man dem flüssigen Eisen 0,1—2% Aluminium hinzufügt. Dann wird das Oxydul unter Bildung von Aluminiumoxyd reduziert, und dadurch die Blasenbildung verhindert. Außerdem verbindet sich das Aluminium mit etwas vorhandenem Stickstoff zu Nitrit. Daraus ergeben sich einige wichtige Vorteile. Das geschmolzene Metall wird sehr dünnflüssig und füllt die Formen scharf aus, das Gußstück wird in allen Teilen homogen, ohne eine harte Rinde zu bekommen, es wird dadurch an allen Stellen gleichmäßig fest und bruchstark und bekommt ein feines gleichmäßiges Korn.

Das von H. Goldschmied erfundene Verfahren der Aluminothermie beruht darauf, daß ein Gemisch von einem Metalloxyd und von Aluminium in zerkleinertem Zustande, wenn es an einer Stelle entzündet wird, ohne äußere Wärmezufuhr von selbst weiterbrennt, wobei Temperaturen erzeugt werden, die man auf 3000° C schätzt. Das betreffende Metall wird dabei in reinem, kohlenfreiem Zustand abgeschieden, während das Aluminium den Sauerstoff des Metalloxyds an sich reißt und zu Aluminiumoxyd Al_2O_3 , das eine Schlacke bildet (künstlicher Korund) verbrannt wird.

Eine Eisenoxyd-Aluminiummischung, die unter dem Namen Thermit in den Handel kommt, dient zur Erzeugung örtlich begrenzter hoher Temperaturen, vor allem zum Zwecke des Schweißens von Metallen. Auch zum Ausfüllen von Gußlöchern und Brüchen in Eisengußstücken werden solche aluminothermische Gemische verwendet.

Wichtig ist auch die zweite Anwendung der Aluminothermie, die Herstellung kohlefreier Metalle und Legierungen. Die gewöhnlichen Prozesse zur Herstellung der Metalle beruhen darauf, daß das Metall durch Kohle reduziert wird. Man erhält dabei kein reines Metall, es nimmt bei diesem Gewinnungsprozeß Kohlenstoff auf. Das bei der Reaktion des erwähnten Aluminium-Eisenoxydgemisches entstehende Eisen ist aber naturgemäß kohlenstofffrei, da ja weder die Bestandteile des Thermits Kohlenstoff enthalten, noch auch zur Wärmeerzeugung Kohlenstoff verbraucht wird. Nimmt man nun statt des Eisenoxyds

¹ Hauszshr. d. V. A. W. u. d. Erftwerk AG. für Aluminium 1930, Dezember, S. 63, 64.

andere Oxyde oder Gemische von Oxyden, so erhält man kohlefreie Metalle oder Legierungen, welche infolge ihrer großen Reinheit sehr hochwertig sind.

Vor allem sind hier Mangan, Chrom, Ferrotitan, Ferromolybdän, Ferrovanadin und Ferbor zu nennen, die in der Stahlindustrie Verwendung finden.

Das Metalloxydul wird mit zerkleinertem Aluminium in Brikettform gebracht, und in einen aus Magnesia bestehenden oder mit Magnesia ausgekleideten Tiegel zunächst ein kleines Quantum eingelegt. Nachdem dieses mittels einer Zündkirsche eines leicht entzündlichen Gemisches, z. B. Bariumsuperoxyd und Aluminiumpulver zur Reaktion gebracht worden ist, gibt man anfangs langsam, dann schneller weitere Portionen des Gemisches zu. Es ist darauf zu achten, daß das Aluminium nicht im Überschuß vorhanden ist, sonst wird das erhaltene Metall aluminiumhaltig; es ist daher vorteilhaft, das Metalloxyd vorwalten zu lassen. Das Eintragen muß langsam erfolgen, um Explosionen zu verhüten. Nach dem Erkalten des Tiegels wird der Regulus herausgeschlagen und erweist sich bei der Untersuchung als kohlenstofffreies Metall. Die dabei entstehenden Schlacken von Al_2O_3 kommen in bezug auf Härte dem natürlichen Korund gleich und dienen deshalb als Ersatz desselben, bzw. des Schmirgels.

Die außerordentlich starke Wärmeentwicklung des Aluminiums macht dieses Metall auch zur Herstellung von Sprengstoffen geeignet. Eine Mischung von Al-Pulver und Ammonitrat NH_4NO_3 ist ein sehr starkes Explosionsmittel (Amonal), welches den Vorzug hat, daß es nicht durch Stoß oder Schlag entzündet werden kann und auch eine ziemlich hohe Erhitzung verträgt. Es leidet nicht durch Feuchtigkeit und entwickelt keine schädlichen Gase. Eines der brisantesten Explosionsmittel ist eine Mischung von Al-Pulver mit NH_4NO_3 und Trinitrotoluol.

Wirtschaftliches.

Vor der Einführung des Heroultischen Prozesses wurde die geringe Menge Aluminium, die man damals in Europa herstellte, von der französischen Loc. des Prod. chimiques d'Alais et de la Camargue, und zwar seit 1861 nach dem St. Claire-Devilleschen Verfahren mit Natrium dargestellt. Erst seit der Einführung des Heroultischen Verfahrens (1887) wurde die Aluminiumdarstellung eine Industrie.

Mit beispielloser Schnelligkeit hat das Aluminium seit seiner Einführung in die Weltwirtschaft an Bedeutung gewonnen.

Die folgenden Tabellen zeigen die gewaltige Steigerung der Aluminiumproduktion und die damit verbundene Preisbewegung.

Aluminiumweltproduktion 1860—1926 in Tonnen.

Jahr	t	Jahr	t	Jahr	t	Jahr	t
1860.....	1,5	1895.....	1850	1917.....	164 000	1923.....	180 000
1870.....	1,1	1900.....	6700	1918.....	200 000	1924.....	185 000
1875.....	0,9	1905.....	17 000	1919.....	163 000	1925.....	212 000
1880.....	1,1	1910.....	27 000	1920.....	150 000	1926.....	213 000
1885.....	13	1915.....	87 000	1921.....	85 000	1929.....	220 000
1890.....	185	1916.....	120 000	1922.....	117 000		

Aluminiumpreise 1855—1926 in Mark je kg frei Werk.

Jahr	Preis	Jahr	Preis	Jahr	Preis	Jahr	Preis
1855	1000	1893	5	1904	2,44	1918	5,30
1856	300	1894	4	1905	3,5	1919	12,50
1857	240	1895	3	1906	3,5	1920	35,91
1885	100	1896	2,6	1907	3,6	1921	1,97
1886	70	1897	2,5	1908	1,65	1922	1,73
1887	52	1898	2,2	1909	1,4	1923	2,35
1888	47,5	1899	2,2	1910	1,45	1924	2,50
1889	31	1900	2	1911	1,15	1925	2,36
1890	21,4	1901	2	1912	1,50	1926	2,10
1891	7,5	1902	2,4	1913	1,70		
1892	7	1903	2,4	1917	3,25		

Zur Entstehung von lebensfähigen Aluminiumindustrien ist das Vorhandensein der nötigen Rohstoffe ebenso wichtig, als der Besitz billiger Kraftquellen.

Als elektrometallurgisches Verfahren ist die Aluminiumerzeugung an die Verfügung großer Mengen billigen elektrischen Stromes gebunden, als deren Grundlage vor allem die Wasserkraft gilt.

Die wichtigsten Aluminiumerzeuger sind Nordamerika, Deutschland mit Österreich und der Schweiz, Frankreich, England, Norwegen und Kanada.

Amerika ist der Hauptproduzent und war es dank der überaus günstigen Verhältnisse schon vor dem Kriege. Es ist geradezu verschwenderisch mit Bauxit und ebenso mit fast unerschöpflichen Quellen billiger Kraft ausgestattet. Die vereinigten Staaten bestritten vor dem Kriege ein Drittel und später sogar über die Hälfte der Weltproduktion, wie dies die folgende Tabelle zeigt.

Aluminiumweltproduktion nach einzelnen Ländern
1860—1926 in Tonnen.

	Amerika	Frankreich	England	Österreich	Deutschland	Schweiz	Italien	Norwegen
1860	—	1,5	—	—	—	—	—	—
1870	—	1,1	—	—	—	—	—	—
1875	—	0,9	—	—	—	—	—	—
1880	—	1,1	—	—	—	—	—	—
1885	0,3	2	1	—	10	—	—	—
1890	28	37	70	—	50	—	—	—
1895	417	300	—	—	650	—	—	—
1900	3244	1026	570	—	1800	—	—	—
1905	6560	4425	2250	—	3675	—	—	—
1910	11 500	6000	3500	—	6000	—	—	—
1915	53 490	6020	6000	2500	2000	12 500	904	3500
1916	71 800	9604	4000	5000	8000	15 000	1126	6000
1917	102 500	11 066	6000	5000	15 000	15 000	1740	8000
1918	117 000	12 023	14 000	8000	25 000	15 000	1715	7500
1919	104 800	10 255	10 000	5000	15 000	13 000	1673	4000
1920	100 000	12 304	8000	2000	12 000	12 000	1238	5000
1921	34 700	8380	5000	2000	10 000	10 000	744	4000
1922	61 000	12 000	9500	4000	12 000	12 000	810	6000
1923	111 500	15 000	9000	4000	13 000	13 700	1473	13 319
1924	101 000	18 500	7000	3000	12 800	19 000	1950	19 948
1925	120 000	20 000	9000	4000	25 000	20 000	1830	23 000
1926	119 000	21 000	7000	2700	30 000	20 000	1800	22 000

Im Jahre 1923 weist Amerika eine Spitzenleistung der Erzeugung auf, die wohl mit der Inflation in Europa zusammenhängt. Die nachherige Verminderung ist weniger auf eine Absatzstockung als vielmehr auf einen zeitweiligen Wassermangel der norwegischen Werke, an denen Amerika wesentlich beteiligt ist, zurückzuführen. Amerika ist aber nicht nur der größte Produzent, sondern auch der größte Aluminiumverbraucher der Welt, so daß es sogar Aluminium einführen muß.

Das erste Aluminiumwerk legte in Amerika die Pittsburgh Reduction Co. am Niagarafall an. Dazu kamen später weiter östlich das Werk Massena mit 40000 PS, Shawinigan Falls mit 20000 PS und Quebec mit ebenfalls 20000 PS. Ein neues Werk „Badin“ wurde 1914 in Südkarolina bei Knoxville angelegt. 1915 wurde ein neues Werk „Alcoa“ in Maryville (Tennessee) mit 20000 PS in Betrieb gesetzt. Auf der Suche nach neuen großen und billigen Wasserkraften mit preiswertem Gelände und geringen Kommunalsteuern ist man bis in das Gebiet des St. Johnsees vorgedrungen, wo 5 Monate im Jahr strenger Winter herrscht. Dort liefert der Saguenafluß, der dem St. Johnsee entfließt, die nötige Energie und es wurde hier das größte Aluminiumwerk mit Namen Arvidia angelegt, das allein 300000 t Rohaluminium im Jahr erzeugen kann. Alle diese Aluminiumwerke werden von der Tonerdefabrik in East St. Louis versorgt. Diese wiederum bezieht den Bauxit größtenteils aus Guyana.

In der Schweiz besteht die 1889 gegründete, aus der Schweizerischen Metallurgischen Gesellschaft hervorgegangene Aluminium-Industrie AG. in Neuhausen a. Rh. Sie zählt zu ihren älteren Werken in Neuhausen, Rheinfelden, Rauris, Lend-Gastein auch noch das große Werk in Chippis im Kanton Wallis mit einer Kapazität von 100000 PS.

In Frankreich besteht die ebenfalls aus der Schweizerischen Metallurgischen Gesellschaft hervorgegangene Societe Electrometallurgique Francaise mit ihren Werken in Froges und La Praz, die Compagnie de Produits Chimiques D'Alais et de la Camargue mit ihrem Werk Calypso in St. Michel de Maurienne und anderen Plätzen und einem Werk in Bourg (Kanton Wallis). Ferner die Soc. industrielle de L'Aluminium et des Alliages ebenfalls in St. Michel de Maurienne, gegründet von den Gebr. Bernard und Minet. Die Soc. des Forces Motrices et Usines de L'Arve in Savoyen, die Soc. des Produits Chimiques et Electrometallurgiques des Pyrenees in Auzat, die Soc. Electrometallurgiques de Sud Est, in Savoyen und die Soc. D'Aluminium de Sud Est bei Nesle.

In Großbritannien ist die British Aluminium Comp. mit ihren Werken bei Foyers und Kinlochleven in Schottland und bei Orsieres (Kanton Wallis) sie ist beteiligt, an den Stangfjordens Chemiske Fabriken in Norwegen und hat noch die Ausnutzung der Wasserkräfte am Glomsfjord und in Kinsarock geplant. In Norwegen bestehen ferner noch die auch mit englischem Kapital gegründete A. B. Hoyang Faldene Norske Aluminium Comp. und die Anglo-Norwegian Aluminium Comp. bei Kristiansand.

In Italien sind zwei Werke: eins in Bussi und ein während des Weltkrieges gebautes in Villeneuve im Aostatal.

In Spanien besteht ein Werk in Sabinanigo, südlich der Pyrenäen, am Galliagofluß; dieses arbeitet mit Söderbergelektroden.

In Rußland und Japan sind Aluminiumwerke im Bau oder geplant.

In Deutschland konnte man vor dem Kriege wohl kaum von einer Aluminiumindustrie sprechen. Von den aluminiumerzeugenden Werken lag nur Rheinfelden in Baden innerhalb der deutschen Zollgrenze. Es stellte jährlich etwa nur 800 t Aluminium her. Die 20mal größere Menge, die Deutschland brauchte, mußten von Frankreich, der Schweiz und England eingeführt werden. Erst der Krieg hat darin Wandel geschaffen, als es nötig wurde andere Metalle, besonders Kupfer durch Aluminium zu ersetzen. So entstanden rasch die Anlagen in Rummelsburg bei Berlin, Horrem bei Köln, Bitterfeld, Grevenbroich, das Lautawerk in der Lausitz und das Innwerk bei Mühlendorf, in Österreich Steeg a. Hallstättersee. Nach dem Kriege wurden die Werke Horrem und Rummelsburg wegen Unwirtschaftlichkeit der Betriebe wieder stillgelegt. Das ist auch nicht verwunderlich, da in der Kriegszeit in erster Linie die Schnelligkeit maßgebend war, mit der man produzieren konnte; außerdem fiel ihre Bauzeit in die Zeit der Teuerung und des empfindlichen Rohstoffmangels. Das Erftwerk bei Grevenbroich wurde Mitte August 1916 begonnen und im Dezember 1917 mit einer Jahresleistung von 12 000 t in Betrieb genommen. Es erhält den Strom von den Braunkohlenkraftwerken des Kölner Bezirkes. Als Leitungsstoff für die 5000 Volt-Leitung dient Aluminium ebenso wie für die Transformatoren und Maschinen. Das Lautawerk bei Hoyerswerda wurde im April 1917 begonnen und im Herbst 1918 vollendet; es liegt unweit von Senftenberg bei einer großen Braunkohlengrube. Diese Werke erzeugten allein monatlich eine Menge von 2500 t. 1924 kam das Innwerk bei Mühlendorf in Oberbayern dazu, welches neben dem Rheinfelderwerk das einzige mit Wasserkraft betriebene Werk Deutschlands ist. Es wird vom Lautawerk mit Tonerde versorgt. Fast die ganze Tonerde, die noch lange Zeit nach dem Kriege verarbeitet wurde, stammt aus den ungeheuren Vorräten von Bauxit, die während des Krieges aus Siebenbürgen, Istrien, Dalmatien und den adriatischen Inseln aufgehäuft wurden. Die heimischen Vorkommen, am Vogelsberg in Hessen, Unterberg bei Salzburg und bei Steyr genügen kaum den Ansprüchen eines Werkes. Gelänge es, die deutschen Tone und Silikate wirtschaftlich auf reine Tonerde zu verarbeiten, dann wäre ein Negativposten aus unserer Wirtschaft ausgeschieden.

Die besten Bauxite finden sich in Frankreich, in den Vereinigten Staaten, British Guyana und an der afrikanischen Goldküste, weniger gute in Irland, Istrien, Dalmatien und Bosnien, mindere Sorten aber vielerorts unter anderem z. B. auch in Deutschland am hessischen Vogelsberg. Die minderwertigen Bauxite werden meist erst seit dem Kriege zugute gemacht.

Bis zum Kriege bestritten Frankreich, Großbritannien und die Vereinigten Staaten von Nordamerika fast ganz allein die Weltversorgung

mit Bauxit. Eine größere BauxitAusfuhr hatte bis vor kurzem nur Frankreich, deren Entwicklung aus folgender Tabelle zu entnehmen ist.

Frankreichs BauxitAusfuhr seit 1914.

Jahr	Gesamt-Tonnen	Davon in Prozent der Gesamtausfuhr nach			
		England	Italien	Verein. St.	Andere Länder
1914	150 200	43,1	—	12,6	43,3
1915	41 400	86,7	—	8,4	4,9
1916	62 800	99,0	1,0	—	—
1917	49 900	98,0	2,0	—	—
1918	37 600	99,2	0,3	—	0,5
1919	39 300	72,3	16,0	9,7	2,0
1920	130 400	64,6	1,4	21,3	12,7
1921	41 400	14,4	2,7	—	82,9
1922	167 100	17,0	3,0	—	80,0
1923	192 500	33,6	0,9	9,9	55,6
1924	202 500	35,0	2,0	—	63,0

{ davon Deutsch-
land 50,4%
 { davon Deutsch-
land 20,6%

Früher ging ein wesentlicher Teil des französischen Bauxits nach Deutschland, neuerdings mehr in die Schweiz (Neuhausen), seit Deutschland sich im Kriege notgedrungen auf Bauxitbezug aus Istrien und Dalmatien umgestellt hatte.

Die Weltförderung vom Bauxit war früher gering; ihre Entwicklung zeigt folgende Tabelle.

Weltförderung von Bauxit in Tonnen pro Jahr.

Jahr	Frankreich	England	Amerika	Deutschland	Öst. Ungarn	Jugosl.	Italien	Spanien	Brit. Indien	Guyana	Zus. rund
1873	650	—	—	—	—	—	—	—	—	—	700
1878	4160	3426	—	—	—	—	—	—	—	—	7600
1890	18 675	11 527	1850	—	—	—	—	—	—	—	32 100
1908	170 679	11 716	53 005	—	—	—	—	—	32	—	235 400
1912	254 851	5 790	159 865	—	—	—	6 596	—	950	—	428 200
1915	56 000	11 723	297 041	—	59 946	—	6 504	—	400	—	431 600
1916	104 493	10 329	425 100	—	140 038	—	8 739	—	750	—	689 400
1920	266 716	11 197	529 675	13 420	362	27 860	13 139	540	6 401	31 883	906 200
1926	408 600	6 000	398 546	15 000	5 000	160 000	200 000	—	11 000	287 000	1 491 200

Der Krieg bewirkte heftige Schwankungen des Förderstandes, brachte aber schließlich eine weitere Erhöhung, weil die Kriegführung große Anforderungen stellte und deshalb auch die Mittelmächte zum Abbau heimischer Bauxite genötigt waren.

Sehr beträchtlich ist neuerdings die Bauxitförderung in Guyana geworden, die heute als einzige neben der französischen und amerikanischen 250 000 t jährlich übersteigt. Die politischen Änderungen, die der Krieg für Deutschland im Gefolge hatte, ließen die Vorkommen Istriens an Italien, die Lagerstätten Dalmatiens an Jugoslawien abfallen.

Bei dem Hochstand der deutschen Kohlenerschließung versäumte es unsere frühere Wasserwirtschaft, rechtzeitig auf den allgemeinen Ausbau aller verfügbaren Wasserkräfte hinzuwirken. Die Billigkeit

der Braunkohle vor dem Kriege, und die Kargheit an großen Wasserkraften in Norddeutschland entschuldigen das Zögern. Unsere nunmehrige Kohlennot, das Anschwellen der Hauer- und Förderkosten, das langsame Abnehmen der Kohlenvorräte überhaupt drängen auf gründliche Auswertung der großen Naturschätze, die in unseren Bächen und Flußläufen ruhen.

In den Alpen liegen noch ungeheure Kraftquellen brach. Die allein dem heutigen Deutsch-Österreich, also ohne Etsch und Eisack, zur Verfügung stehenden Wasserkraften können mit ungefähr 3—4 000 000 PS mittlerer Leistung angenommen werden.

Das Weltaluminiumgeschäft wird von einzelnen Konzernen beherrscht. Die bedeutendsten von ihnen sind die Aluminium Comp. of America in den Vereinigten Staaten und die Vereinigten Aluminiumwerke AG. einschließlich Erftwerk in Deutschland. Diese kontrolliert 80% der deutschen, jene fast die ganze amerikanische, den größten Teil der kanadischen, mehr als die Hälfte der norwegischen und einen großen Teil der Französischen Aluminiumindustrie. Erstere verkörpert etwa 50%, letztere 12% der Weltproduktion.

Die anderen sind: British Aluminium Comp., Aluminium Francaise und Aluminium Industrie AG. Neuhausen.

Ende 1926 haben sich die Aluminiumproduzenten Deutschlands, der Schweiz, Frankreichs und Großbritanniens unter Beteiligung der von Großbritannien und Frankreich kontrollierten norwegischen Unternehmungen und der von der Schweiz kontrollierten österreichischen Firmen zu einem europäischen Kartell zusammengeschlossen, das ebenfalls etwa 50% der Weltproduktion darstellt.

Die folgende Tabelle zeigt die Entwicklung des Aluminiumverbrauchs in den einzelnen Ländern.

Verbrauch von Aluminium in 1000 t.

	1913	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927
Deutschland....	13,6	15,8	11,2	18,3	21,3	23,0	32,6	22,6	35,9
Schweiz.....	4,0	8,0	4,0	5,0	5,7	7,5	7,0	5,0	7,8
Frankreich.....	7,0	14,5	7,5	6,0	15,2	19,3	19,0	21,4	18,0
England.....	5,0	7,0	4,0	7,0	8,0	13,7	16,1	14,5	14,0
Italien.....	1,0	2,0	1,0	1,0	3,2	4,5	8,4	4,9	5,2
Übriges Europa.	14,0	5,0	3,0	4,0	5,2	7,0	5,0	5,0	6,0
Japan.....	0,3	2,0	3,0	3,0	4,0	4,5	5,0	8,0	6,0
Verein. Staaten und Kanada..	31,2	76,5	37,5	53,6	75,6	90,0	90,0	106,0	88,0
Weltverbrauch..	66,1	130,8	71,2	97,9	138,2	169,5	183,1	187,4	180,9

So bedeutend die Aluminiummengen sind, die heute erzeugt und verwendet werden, stellen sie doch bloß noch ca. 2% der Eisenproduktion vor. Es ist aber nicht daran zu zweifeln, daß dem Aluminium ein noch viel weiteres Feld offen stehen wird, wenn man es noch billiger herzustellen vermag.

Der weitaus größte Teil des erzeugten Aluminiums wurde zunächst auf Blech und Draht verarbeitet. Zu Gußzwecken oder zur Darstellung

von Legierungen verwendet man lieber billiges und dennoch zweckdienliches Altmetall. Ein großer Teil der Bleche wurde zur Erzeugung von Kochgeschirr und Eßgeräten, für den Hausgebrauch und zu Ausrüstungszwecken verwendet. Stanz-, Preß- und Prägestücke für Abzeichen, Fingerhüte, Käämme, Hosenträgereile, Gürtelschnallen werden in reichem Maße aus Aluminium hergestellt, Gerätebauanstalten wie Wiedmann und Sohn, W. C. Heraeus-Hanau, Volkmar Hänig & Co. in Heidenau bei Dresden, G. Kuntze, Röhrenwerk Göppingen und andere Fabriken fertigen patentgeschweißte Geräte, Kessel, Gefäße, Tanks, Bottiche, Leitungen und Schlangen aus Aluminium in jeder Form und Größe für die chemische Großindustrie, die Fabriken chem.-pharm. Mittel, die Erzeugung ätherischer Öle, Sprengstoffe und Farben, für die Öl-, Fett-, Seifen, Lack- und Harzindustrie, sowie für Brennereien, Stärkefabriken, Molkereien, Brauereien und sonstige Nahrungsmittelindustrien, aber auch für die Herstellung von Motorwagen, Motorbooten, Luftschiffen und Flugzeugen an. Besonders der letztgenannte Industriezweig hat in wenigen Jahren eine große Steigerung des Verbrauchs an Aluminium-Walzwaren gezeitigt. Die Reihe der Möglichkeiten hat sich aber auch für gegossene Maschinen- und Ausrüstungsteile gewaltig erweitert. So eignete sich gerade die gegossene Aluminiumkarosserie von etwa 5 mm Wandstärke bei einem Gewicht von nur 75 kg ihrer Leichtigkeit wegen bei gleichzeitig ausreichender Festigkeit zur Massenherstellung. Motorgehäuse, Kolben, Kurbelstangen, Gerüste und Bekleidungen des Rumpfes, Behälter und Leitungen für Brennstoffe, Wasser und Öle, Sitze und Handhaben, Beschläge aller Art aus Aluminium und seinen Legierungen erfreuen sich, vornehmlich in Amerika, ihrer Zweckmäßigkeit wegen großer Beliebtheit. Tausenderlei Kleinmaschinenteile, Schwimmer für Vergaser, Ventile, Wasserstandszeiger, Hähne, Kondensstöpfe, Injektoren, Pumpenausrüstungsteile für Schiffsbau und Lokomotiven und ähnliches wird aus Aluminium im Spritzgußverfahren hergestellt.

Auch als Baustoffe im Brückenbau-, Hoch- und Schiffsbau wird Aluminium gegossen und bearbeitet, vornehmlich aber in legierter Form als Duraluminium. Freileitungen, Sammelschienen, Kabel und Wicklungen für große Elektromotoren aller Art haben nach Lösung der durch die Neuanwendung aufgeworfenen Fragen ihre Proben gut bestanden, und werden ihren Platz auch späterhin behaupten.

Literatur über Aluminiumgewinnung.

Claire-Deville, St.: L'Aluminium. Paris 1859. — Langenhove, van: Rev. Univ. des Mines 3. R., 8, 18 (1889). — Lodin: Ann. des mines 8. R., 16, 534 (1889). — Kuss: Ann. des mines 8. R., 16, 545 (1889). — Winkler, Cl.: Chem.-Ztg 1892, 349. — Lejeal-Verrier: L'Aluminium 1894. — Richards: Aluminium 1896. — Minet, A.: Die Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie. Halle 1902. — Winteler, F.: Die Aluminiumindustrie. Braunschweig 1903. — Borchers, W.: Elektrometallurgie. Leipzig 1903. — Kaufler, Lorenz: Die Elektrochemie geschmolzener Salze. Bredigs Handbuch der angew. phys. Chem. 11 (1909). — Berge, A.: Die Fabrikation der Tonerde. Halle 1913. — Askenasy, P.: Einführung in die technische Elektrochemie 2 (1916). — Billiter: Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Groß-

industrie. 1918. — Krause, H.: Das Aluminium und seine Legierungen. 1921. — Escard, J.: L'Aluminium dans l'industrie. 1921. — Borchers, W.: Metallhüttenbetriebe 3 (1921). — Hiller, H.: Laboratoriumsbuch für die Tonerde und Aluminiumindustrie. Halle 1922. — Anderson, R. J.: The Metallurgy of Aluminium and Aluminium Alloys. New York 1925. — Debar (Winteler): Die Aluminiumindustrie. Braunschweig 1925. — Regelsberger: Aluminium. Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chemie. Bd 1. 2. Aufl. 1928. — Ungenannt: Die verschiedenen Methoden zur Gewinnung von Aluminium aus Erzen. Orig. Chem. Metallurg. Engineering 28. Jg., Dez.-Ref. — Metallbörse 1929, 174—176. — Bride, R. S. Mc: Die moderne Technologie der Herstellung von Rohaluminium. Chem. Metallurg. Engineering 34, 76—83.

DRP. 31089 (1884). L. Lossier, Genf: Al aus nat. Silikaten.

DRP. 34407 (1885). H. de Gronsilliers u. Sprung (Ham.): Al aus $AlCl_3$ unter Druck.

DRP. 49915 (1887). Alex. Feldmann Hinden (Ham.): Al aus Doppelfluoriden im Ba, Sr, Ca, Mg, u. Zn.

DRP. 45824 (1888). A. Winkler, Görlitz: Al aus Tonerde.

DRP. 50054 (1889). I. E. Eckersley Danil (Lond.): App. el. Gew. Al aus $NaCl-AlCl_3$ unter best. Erwmg. d. Schm.

DRP. 68909 (1890). Al Ind. Neuhausen: Al d. elektrol. Red. von Al-Sulfid.

DRP. 62851 (1891). Ludwig Graban, Hannover: Al d. Elektrolyse.

DRP. 82148 (1894). F. A. Gosch, Newhofen: Red. v. Al-Verb. d. elektrol. Schmelz.

DRP. 186182 (1906). Anton Gardner Betts u. Trop Amerik.: reines Al aus unreinem metolbis Al od. dessen metolt. bibuden Verbg. d. schmelz. elek. Raff.

Ö. P. 28132 (1906). Henry Spencer Blockmore: Al aus dem Oxyd d. feuerflüssigen Elektrolyse.

DRP. 379627 (1922). Gerhard Berger u. Werner Hühne, Halle: Al aus nat. Tonerde.

DRP. 488584 (1923). Al Comp. of America Pittsbgh.: elektrol. Raff. v. Al-Legierungen.

DRP. 468700 (1923). Al Comp. of America Pittsbgh.: elektrol. Raff. v. Al-Legierungen.

DRP. 107036 (1923). Chr. Beyer, Schaffhausen. Elektrol. f. Al-Öfen (elektrochem.).

DRP. 452895 (1925). Dr. Erwin Lanher, Schweiz: elektrol. Herstell. v. Al.

DRP. 487584 (1925). Ture Robert Hopluns, Stockholm: Herst. Al und Al-Legierungen.

DRP. 480549 (1926). Al Ind. Neuhausen: elektrol. Gew. v. reinem Al.

DRP. 454646 (1926). Deutsche Versuchsanst. f. Luftfahrt, Berlin: chem. reines Al.

Ö. P. 106695 (1927). Al Comp. of America Pittsburgh: reines met. Al d. elektrol. Raff. v. Leg.

Ö. P. 106696 (1927). Al Comp. of America Pittsburgh: reines met. A. auf Schmelzelektrolyt. Wege.

Ö. P. 106694 (1927). Al Comp. of America Pittsburgh: Verf. u. el. Zelle f. rein. Al durch Raff. geschmolz. Anodenleg.

Ö. P. 118219 (1927). I. G. Farbenindustrie AG, Frankfurt a. M.: Schmelzelektrolytische Gewinnung von Aluminium.

Ö. P. 107298 (1927). Lautawerk: Al u. ähnliche Leichtmetalle u. Leg. d. Schmelzfl. f.

DRP. 472085 (1927). Societé Italiana v. Elektrochim. Rom: Herstellung von Al.

DRP. 472006 (1927). Societé Italiana v. Elektrochim. Rom: Herstellung von Al.

Schwz. P. 135265 (1928). Al Ind. Neuhausen: elektr. reines Al aus Roh-Al, Al-Lsg. u. dgl.

DRP. 489869 (1928). Comp. d. Prod. chim. et Elektromlt. Paris: Vorrichtung z. elektrol. Raff. Al.

Ö. P. 117439 (1929). Al Ind. Neuhausen: reines Al aus Rohalum. in dichter Form.

Ö. P. 113977 (1929). Al Ind. Neuhausen: reines Al aus Rohalum. Legierungen u. dgl.

Schwz. P. 132967 (1929). Lautawerk: Al-Si-Legierungen.

Schwz. P. 133250 (1929). El. Werk Lonza Basel: Al und Legierungen aus Tonerde.

E. P. 337995 (1929). Vereinigte Aluminiumwerke AG. Lautawerk: Elektrolytische Gewinnung von Aluminium.

Schwz. P. 134996 (1928).

Ö. P. 117449 (1930). Al Ind. Neuhausen: reines Al aus Rohalum. in dichter Form.

Ö. P. 118219 (1930). I. G. Farben: Al d. Schmelzflußelektrolyse.

Amer. P. 1770940 (1930). Karl Leo Meissner, Berlin: Herstellung von chem. reinem Al durch Elektrolyse.

DRP. 58136 (1890). Rietz u. Herold, Berlin: Al-Legierungen. Al, Mg u. Legierungen dieser Met. mit An, Ag, Cu usw.

DRP. 121802 (1899). Deutsche Magnalium Ges. Berlin: Al-Mg mit viel Al.

DRP. 133909 (1901). The Pittsburg. Rev. Comp.: Reinigung Al d. Elektrolyse.

DRP. 148627 (1902). Gustav Gin, Paris: elektrol. Gew. Al.

DRP. 144777 (1902). Les Etablissements Poulenc frères Paris: Ca-Al mit hohem Ca-Gehalt.

DRP. 478075 (1925). Richard Müller, Berlin: Al-Si.

DRP. 474486 (1921). Metallges. AG. Frankf. a. M.: hochsiliziumhältige Al-Legierungen Al-Si.

DRP. 485431 (1927). I. G. Farbenindustrie A.-G.: kalzinierte Tonerde.

Die seltenen Erdmetalle.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Die dreiwertigen seltenen Erdmetalle sowie die sich in elektrochemischer Hinsicht ganz ähnlich verhaltenden vierwertigen Erden der Zirkonium-Thoriumgruppe lassen sich aus wässrigen Lösungen ebenso wenig abscheiden wie das Aluminium, bei der Elektrolyse fällt an der Kathode nur Hydroxyd aus¹.

Die fraktionierte Elektrolyse einer Lösung der Chloride der Yttererden ergibt nach L. M. Dennis und P. A. v. der Meulen² eine schnelle Ansammlung der gefärbten Erden in der ersten und des Yttriums in der letzten Fraktion.

Auch aus nichtwässrigen Lösungen lassen sich die seltenen Erdmetalle und die vierwertigen Erden anscheinend elektrolytisch nicht fällen, wie dies wenigstens für Lösungen von Zerbromid in Pyridin R. Müller und F. Hölzl³ gezeigt haben.

Die Abscheidung von unreinem Zer aus Chloridschmelzen ist zuerst Ullik⁴ gelungen. Später hat R. Bunsen⁵ mit seinen Schülern die Abscheidung der seltenen Erdmetalle eingehend studiert.

Die Genannten elektrolysierten durch äußere Erhitzung geschmolzenes Zerchlorid in einem Tondiaaphragma, welches in geschmolzenes Kalium-Natriumchlorid eintauchte, in welchem sich eine Eisenblechanode befand. Als Kathode diente ein zugespitzter Eisendraht, über welchen ein Tonpfeifenstiel gesteckt wurde, so daß nur das zugespitzte Ende hervorragte und in die Schmelze ein-

¹ Schiötz: Z. Elektrochem. **27**, 521 (1921).

² Dennis, L. M., u. P. A. v. der Meulen: Z. anorg. u. allg. Chem. **93**, 347 (1915).

³ Müller, R., u. F. Hölzl: Mh. Chemie **44**, 219 (1923). — Siehe auch Keyes, D. B., u. Sh. Swann jr.: Metal Ind., London **37**, 35, 40 (1930).

⁴ Ullik: Ber. Wien. Akad. **52**, 115 (1864).

⁵ Bunsen, R.: Poggendorffs Annalen **155**, 633 (1870). — Hillebrand u. Norton: Poggendorffs Annalen **156**, 466 (1875). — Erk: Jena. Z. Naturwiss. **6**, 299 (1870).

tauchte. Die Temperatur wurde so geregelt, daß die Oberfläche der Schmelze eben zu erstarren begann. Bei Anwendung hoher Stromdichten erhielt man bis zu 6 g schwere Kugeln von Zermetal, die, falls sie mit der Luft in Berührung kommen, sich entzünden und Explosion hervorrufen können.

Nach Versuchen von H. Holm¹ scheint sich Zerfluorid nicht gut zur Elektrolyse zu eignen. In reinem Zustande haben Zer Muthmann und Weiß² durch Elektrolyse von geschmolzenem reinen Zerchlorid dargestellt. Ein Gemisch von Zerfluorid und Zeroxyd benutzten Muthmann und Scheidemantel³, ein Gemisch von Zerchlorid und Alkalichlorid A. Hirsch⁴.

Als Kathode verwendete letzterer einen Eisentiegel, als Anode einen Graphitstab. Während der Elektrolyse wurde dauernd etwas Alkalichlorid zugegeben, um das entstehende Oxyd zu lösen und die Schmelze klar flüssig zu erhalten.

Aus 1 kg Zerchlorid wurde nach vierstündiger Elektrolyse mit 100 A und 12—14 Volt 580 g Zermetal erhalten, was einer Stromausbeute von 41,5% entspricht.

Das Metall ist etwa 97—98% ig und enthält als Verunreinigungen neben Eisen etwas Zeroxyd und -karbid.

H. C. Kremers und H. Beuker⁵ schmolzen reines Zerchlorid mit 10% Natriumchlorid im Graphittiegel und elektrolysierten mit 6 Volt und 30—70 A bei 800°. Höhere Badtemperaturen führen leicht zu Karbidbildungen. Nach neueren Versuchen von M. De Kay Thompson⁶ kann man Zer aus geschmolzenem Zerchlorid ohne Diaphragma zwischen Elektroden aus Acheson-Graphit, von denen die Kathode zugleich den Tiegel bildet, darstellen. Das gewonnene Zer wird unter reinem Natriumchlorid umgeschmolzen.

Durch Elektrolyse der geschmolzenen Chloride erhielt Muthmann und Kraft⁷ das Lanthan, Muthmann und Weiss⁸ das Neodym, das Praseodym und das Samarium. Verwendet man unreine Zersalze, die auch alle übrigen seltenen Erden enthalten, so erhält man das Zermischmetall (S. 300).

Ähnlich wie ein „Zermischmetall“ hat J. F. Hicks⁹ durch Elektrolyse geschmolzenen Chloriden der Yttererden bei 900—1100° mit $D_k = 6\text{--}10\text{ A/cm}^2$ und einer Spannung von 10—13 Volt in Yttriummischmetall vom mittleren Molekulargewicht von 120, durch Elektrolyse einer Lösung von Yttererden in geschmolzenem Kryolith mit $D_k = 55\text{--}65\text{ A/cm}^2$ und 12—13 Volt bei 1200—1300° ein solches vom mittleren Atomgewicht 118,5 hergestellt.

Bei Abscheidung von Zermischmetall an metallischen Kathoden tritt Legierung mit dem Kathodenmaterial ein. So erhielt Scheidemantel an einer Nickelkathode eine Legierung aus rund 90 Teilen Mischmetall und 10 Teilen Nickel. Bei der Elektrolyse von Kryolith unter Zugabe von Mischoxyd wurde eine Aluminium-Mischmetalllegierung der Zusammensetzung 39,76 Mischmetall, 1,14 Eisen, 33,36 Aluminium, 21,54 Rückstand und bei Elektrolyse von Lanthanfluorid und Kalziumfluorid eine Lanthan-Kalziumlegierung erhalten.

Während man durch Elektrolyse aus Zerchlorid unter Zusatz von Kalium-

¹ Holm, H.: Dissertation. München 1902.

² Muthmann u. Weiss: Liebigs Ann. **331**, 27 (1904); **355**, 116 (1907). — Siehe auch Muthmann, W., H. Hofer u. L. Weiss: Liebigs Ann. **320**, 233, 244 (1902). — Kellermann, H.: Dissertation. Berlin 1910. — Arnold, H.: Z. Electrochem. **24**, 137 (1918).

³ Muthmann u. Scheidemantel: Liebigs Ann. **335**, 116 (1907). — Vgl. auch Borchers: Elektrometallurgie. 3. Aufl. S. 167.

⁴ Hirsch, A.: Trans. Amer. Electr. Soc. **19**, 159 (1910); **20**, 57 (1911). — J. Ind. and Engin. Chem. **3**, 880 (1911); **4**, 65 (1912).

⁵ Kremers, H. C., u. H. Beuker: Trans. Amer. Electr. Soc. **47**, 355 (1925).

⁶ Thompson, M. De Kay: Met. Chem. Eng. **17**, 213 (1917). — Siehe auch Richards, J. W.: J. Ind. and Engin. Chem. **8**, 736 (1916). — Chem. News **116**, 163, 181 (1917). — Escard, J.: Ind. chimique **5**, 182 (1918). — Visseaux, J.: Fr. P. 522879, 1917. — Lucas, F. L.: J. amer. chem. Soc. **46**, 1167 (1924).

⁷ Muthmann u. Kraft: Liebigs Ann. **325**, 261 (1902).

⁸ Muthmann u. Weiss: Liebigs Ann. **331**, 22 (1904); **355**, 116 (1907).

⁹ Hicks, J. F.: J. amer. chem. Soc. **40**, 1619 (1918).

Natriumchlorid fast absolut reines Zer erhält, scheidet sich aus Kryolithschmelzen bei Zusatz von Zerdioxyd eine Aluminium-Zerlegierung ab, die, wenn der Kryolith siliziumhaltig ist, auch Silizium bei Verwendung einer Eisenelektrode auch Eisen enthielt, z. B. Zer 41,81%, Aluminium 32,94%, Eisen 15,43%, Silizium 9,44%.

Die technische Gewinnung von Zer bzw. Zermischmetall.

Die Bezeichnung, „seltenes Erdmetall“ trifft für das Cer nicht mehr zu, seitdem es bzw. seine Verbindung in der Beleuchtungsindustrie durch die Erfindung der Glühstrümpfe von Auer v. Welsbach eine große Rolle spielt.

Auch was das Vorkommen angeht, so trifft für das Cer das Attribut „selten“ in keiner Weise zu. Das von allen seltenen Erden begehrteste Metall ist das Thorium. Der Bedarf an Thorium für die Glühstrümpferzeugung wird heute ausschließlich durch die großen Monazitsandlagerstätten gedeckt. Der Monazitsand enthält aber hauptsächlich Zeriterden und nur wenig Thorium, auf das er in erster Linie verarbeitet wird. Der Bedarf an Zeriterden ist dagegen gering, und somit liegen große Mengen an Abfallstoffen der chemischen Fabriken brach, da für sie noch kein genügendes Absatzgebiet gefunden wurde.

Da jährlich 3000 t Monazitsandkonzentrate auf der Erde verarbeitet werden, so bleiben rund 2000 t Zeriterden als Abfall liegen. Die Industrie der Effektbogenlichtkohlen vermag nur 300 t davon aufzunehmen, so daß der Rest für die Verarbeitung auf Zermetall zur Verfügung steht.

Bei der Herstellung von Zermetall zu technischen Zwecken ist es gar nicht notwendig, von reinen Zerverbindungen auszugehen, da die übrigen immer gleichzeitig vorhandenen seltenen Erden in ihren Eigenschaften dem Zer so ähnlich sind, daß ihre Gegenwart nicht stört.

Eine Trennung dieser Erden vom Zer ist mithin gar nicht erforderlich, und Produkte, die nur 80% reine Zerverbindungen und 20% andere Erden enthalten, ergeben praktisch dieselben Resultate wie reines Zer.

Die Abfallprodukte der Thoriumfabriken liegen in derart verschiedenen Formen vor, daß sich einheitliche Angaben kaum machen lassen. Einzelne Fabriken setzen Zeritsulfate mit Chlorkalzium, andere Zerit-hydroxyde oder Zeritkarbonate mit Salzsäure um. Aus allen diesen Rohmaterialien entstehen schließlich Gemische der Chlorverbindungen des Zers, Lanthans, Praseodyms, Neodyms, Samariums, Yttriums usw. Das Zerchlorür überwiegt darin derart, daß man technisch das Gemisch einfach als Zerit- oder Zerchlorür bezeichnet. Dieses Salzgemisch ist das Ausgangsmaterial für die Schmelzelektrolyse auf Zeritmetall. Aus dem Chlorürgemisch sind zunächst Phosphor-, Kiesel- und Schwefelsäure, dann größere Mengen Aluminium bzw. Eisen, sowie namentlich Barium und Magnesium wegen der Gefahr der Bildung von Legierungen zu entfernen.

Für die Durchführung der Schmelzelektrolyse sind die verschiedensten Zeritprodukte verwendbar. Das Zeritchlorid läßt sich mit einem Wassergehalt bis zu 35% elektrolysieren, sofern das sich dabei bildende Oxydchlorid durch einen Zusatz von Zeritfluorid (etwa 1 Teil Fluorid

auf 4 Teile Chlorid) in Lösung gebracht wird und dadurch auch dem elektrolytischen Zersetzungsprozeß unterworfen wird.

Da das Zeritfluorid aber zu teuer ist, wird heute das Zeritchlorid nur noch als wasserfreies Produkt zur Elektrolyse verwendet.

Ausschlaggebend für die glatte Durchführung der Elektrolyse ist mithin die peinliche Entwässerung des Zerochlorids, bei der sich kein Oxychlorid bilden darf, welches das Metall pulverig werden läßt.

Das Zerochlorid neigt nämlich, ähnlich wie das Magnesiumchlorid in der Hitze zu hydrolytischer Spaltung in Oxychlorid und Chlorwasserstoff. Um dies zu verhindern, wendet man verschiedene Verfahren an. Die aus den wässerigen Zerosalzlösungen hinterbleibenden gereinigten Eindampfrückstände werden zur Entwässerung entweder unter Zuschlag von 15% Alkalichlorid und 15% Salmiak in Portionen von 200 bis 300 kg in einem gußeisernen Rührgefäß entwässert, wobei der Salmiak entweicht. Der absublimierende Salmiak kehrt in den Prozeß zurück. Um auch eine nachträgliche Bildung von Oxychlorid beim Einschmelzen zur Elektrolyse zu verhindern, empfiehlt H. Arnold¹, beim Entwässern nicht allen Salmiak zu vertreiben, so daß das Salz beim Einschmelzen noch ammonchloridhaltig ist.

In Amerika wird die Entwässerung durch Schmelzen des Salzes im trockenen Chlorwasserstoffstrom bewerkstelligt.

Bei einem anderen Verfahren setzt man zur Entwässerung dem Salz 10—20% Chlorkalzium zu und erhitzt. Oxychloridfreies Salz kann nach einem Patent der Auergesellschaft² auch so gewonnen werden, daß man das Zerosalz zunächst ohne weiteres entwässert und dann das Gemisch aus Chlorid und Oxychlorid mit Alkohol, der ganz wenig Wasser enthält, auszieht. Dabei löst sich das Chlorid, während das Oxychlorid zurückbleibt. Die alkoholische Lösung wird abgedunstet und der Rückstand zur Entfernung der letzten Alkoholmengen unter gleichzeitigem Drüberleiten von trockener Luft erhitzt.

Das reine Zerochlorid schmilzt erst bei 850°, die Verflüssigung des Mischchlorides beginnt jedoch schon bei tieferen Temperaturen. Ein Zusatz von 10% Kalium und Natriumchlorid, von Kalziumchlorid oder von Alkalifluoriden drückt die Schmelztemperatur erheblich herab.

Dieses wasserfreie Zeritchlorid wird, sofern es durch Salmiakzusatz gewonnen wurde, zweckmäßig unter Zusatz von Natriumchlorid elektrolysiert. Hierbei beteiligt sich bei Vorhandensein einer genügenden Menge Zeritchlorid das Natriumchlorid an der Elektrolyse nicht. Erst bei Zeritchloridmangel erfolgt Abscheidung von Natriummetall, das zu Oxyd verbrennt und durch Umsetzung zwischen Natriumoxyd und Zeritchlorid Veranlassung zur Bildung von schädlichem Oxychlorid gibt. Die Bedeutung des Chlornatriumzusatzes, dem man anfänglich nur die Wirkung eines Flußmittels zuschrieb, ergibt sich aus folgendem. Die Zeritmetalle haben, wie verschiedene andere Metalle (Zink, Blei) die Neigung, sogenannte Metallnebel zu bilden, d. h. sich in ihrem geschmolzenen Salze zu zerstäuben bzw. kolloidal zu lösen. Diese Zeritmetall-

¹ Arnold, H.: Z. Elektrochem. **24**, 137 (1918).

² Auergesellschaft: DRP. 268827.

nebel führen dazu, daß dieses zerstäubte, abgeschiedene Metall durch Diffusion oder Wirbel in die Nähe der Anode gerät und dort zu Chlorid verbrannt wird, was naturgemäß zu Stromverlusten führen muß. Diese Nebelbildung bei Mischmetall wird besonders durch hohe Temperatur beim Elektrolysiervorgang begünstigt. Das Natriumchlorid verringert nun die Metallnebelbildung sehr erheblich und schränkt den schädlichen Einfluß einer etwa zu hohen Elektrolysiertemperatur ein. Da das Natriumchlorid ziemlich leichtflüchtig ist, muß es häufiger nachgetragen werden.

Die Einhaltung einer bestimmten Temperatur ist besonders wichtig. Sie muß höher sein als der Schmelzpunkt des Mischmetalles, darf aber auch ein gewisses Maß nicht übersteigen. Die besten Erfolge sollen bei 840—850° zu erzielen sein.

Das Bad.

Zur Elektrolyse der Zerochloridschmelze benutzen Muthmann, Hofer und Weiß¹ einen doppelwandigen, kegelförmigen Kupfertiegel, der durch Wasser gekühlt wurde. (Abb. 64.) An der Unterseite des Tiegels ist ein Rohrstutzen angesetzt, durch den von unten die Kathodenkohle in den Tiegel eingeführt und mit Asbest abgedichtet und isoliert wird.

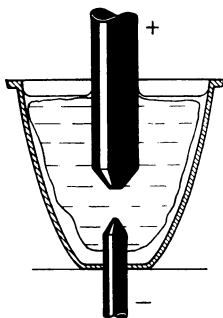


Abb. 64. Zelle zur Gewinnung von Zermischmetall.

Die Kohleanode wird von oben in den Tiegel gesenkt. Ihr Durchmesser ist größer als der der Kathode. Um die Elektrolyse in Gang zu setzen, wird zwischen Anode und Kathode ein Kohlestäbchen eingeklemmt und der Strom eingeschaltet. Wenn das Stäbchen durch die Stromwärme hellrotglühend ist, trägt man die Salze, meist 90% Zerochlorid und 10% Alkalichloride ein. Wenn alles eingeschmolzen ist, wird das Kohlestäbchen entfernt, und die Elektrolyse setzt ein.

Der Querschnitt der Kohlekathode muß so klein gewählt werden, daß sie bei der Elektrolyse rotglühend wird, und das sich ringsum sammelnde Zermetall geschmolzen erhält. Die Seitenwandung des Tiegels überzieht sich wegen der Kühlung mit einer schützenden Salzkruste. Das Bad wird durch die Stromwärme geschmolzen erhalten. Bei der technischen Herstellung von Zermischmetall verwendete man einen trichterförmigen Gußeisentiegel ohne Kühlung, der die Kathode bildet, während von oben verstellbar die Kohleanode eintaucht.

Da diese Eisengefäße bei höherer Temperatur stark angegriffen werden, mauert man sie auch innen mit Dinas oder Klinkersteinen aus und führt durch den Boden isoliert eine Kohlekathode.

Die Öfen können auf kleinen Wagen montiert sein, müssen aber dann gegen das Fahrgestell der Wagen gut isoliert werden. Meist sind vier Elektrolysenbäder in Hintereinanderschaltung angeordnet. Der Ofen

¹ Muthmann, Hofer u. Weiss: Liebigs Ann. **320**, 231 (1910).

läßt sich auch auf eine als Kathode wirkende gußeiserne Platte aufsetzen.

Auf einer solchen Eisenplatte ruht ein Hohlzylinder mit breiten Flanschen oder ein hohles Prisma aus Kesselblech mit doppelter Wand, durch die Kühlwasser zirkuliert. Damit dabei die Bodenplatte als Kathode nicht zu kalt wird, wird ein runder Kohlenblock, dessen Durchmesser etwa 1 cm kleiner ist als der Schachtdurchmesser, auf die Bodenplatte gelegt.

Die Elektrolyse wird mit einer Badspannung von 12—16 Volt und einer Kathodenstromdichte von 10, einer Anodenstromdichte von 1 bis 2 A/cm² durchgeführt. Entsprechend dem Verbrauch des Elektrolyten wird Salz nachgefüllt. Geht die Elektrolyse richtig vor sich, so muß der Tiegelinhalt leicht flüssig bleiben. Ist die Schmelze oxychloridhaltig, so scheidet sich dieses an den kühleren Stellen des Bades aus. Oxydgehalt macht die Schmelze zäh, so daß das an der Anode entweichende Chlor einen groben Schaum bildet, der den Stromdurchgang an der Anode hemmt und eine Überhitzung des Bades bewirkt.

Bei Beginn der Elektrolyse ist die Schmelze unruhig und stößt Salzsäuredämpfe aus. Später wird das Bad ruhig und klar.

Bei einer Stromstärke von 1300 A lassen sich nach einer Elektrolysierdauer von 10—12 Stunden 8—15 kg Mischmetall gewinnen, je nach der Stromausbeute, die bei 8 kg Metall 32% und bei 15 kg 60% beträgt (nach der Theorie scheiden 1000 A in 1 Stunde 1,75 kg Mischmetall ab). Es kann in der Praxis durchschnittlich mit einer Stromausbeute von 40% gerechnet werden, was einem sehr unbefriedigenden Wirkungsgrad entspricht. Heute werden Zellen bis 5000 A Stromkapazität verwendet.

Verluste treten einerseits dadurch auf, daß durch Unruhe des Bades Metalltropfen an die Oberfläche geführt werden und dort verbrennen, ferner durch kathodische Metallnebelbildung, welche das Bad bei längerem Betrieb schwärzlich färbt. Mit der Zeit werden die Störungen größer, die Oberfläche des Zermetalls verschmutzt und das Bad überhitzt sich infolge der Übergangswiderstände. Dann wird das Bad abgeschaltet, die Anode herausgehoben und nochmals 5 Minuten durchgerührt. Am Boden des Tiegels befindet sich dann ein tadelloser Regulus. Die Stromausbeute beträgt 40—60%, die obere Grenze wird wohl nur ausnahmsweise erreicht. Das wegen der Einschlüsse von Zerschlorür noch nicht lagerbeständige Rohmetall wird in großen Graphittiegeln im Koks- oder Gaswindofen unter einer Kochsalzdecke umgeschmolzen und abgeschlackt. Das „Mischmetall“, oft einfach Zer genannt, wird in Blöckchen gegossen, welche den Aluminiumbarren ähneln; es enthält 99% Metalle der seltenen Erden, ferner Eisen, Zeroxyd und -karbid. Ein kleiner Kupferzuschlag erleichtert das Gießen.

Eigenschaften und Verwendung.

Das Zermischmetall enthält durchschnittlich 45—50% Zer, 20% Lanthan, etwa 40% Neodym, Praseodym und 2—4% Yttermetalle. Wird, wie das bei der technischen Erzeugung meist der Fall ist, das Zer

an Eisenkathoden abgeschieden, ist es immer etwas eisenhaltig, und zwar enthält es 5—8% Eisen und 0,4—1% Silizium. Das Mischmetall ist zäh und ziemlich weich; sein Entzündungspunkt in Sauerstoff liegt bei 150° C, an feuchter Luft oxydiert es sich ziemlich leicht. Sein spezifisches Gewicht ist 7, sein Schmelzpunkt liegt bei +650° C.

In bezug auf das elektromotorische Verhalten der Zeritmetalle ist zu sagen, daß sich Zer und Lanthan, die Hauptbestandteile des Mischmetalles, nach Untersuchungen von R. Müller, bzw. R. Müller und J. Schmidt¹ ganz ähnlich wie das Aluminium verhalten. Das Potential des Zer in gesättigter Zerbromidlösung beträgt $\varepsilon_h = -0,456$ Volt, das des Amalgams $\varepsilon_h = -0,667$ Volt. Das Potential des Lanthans in gesättigter Lösung von Lanthanbromid beträgt $\varepsilon_h = -0,427$ Volt, das des Amalgams $\varepsilon_h = -0,649$ Volt.

Das Mischmetall wird hauptsächlich zur Erzeugung von Zereisen verwendet, das wegen seiner pyrophoren Eigenschaften durch Auer von Welsbach zur Herstellung von Feuerzeugen eingeführt wurde.

Zur Gewinnung des Zereisens wird das Mischmetall mit Eisen im Verhältnis 70:30 bei +1100° C zusammengeschmolzen und in Formen gegossen, welche aus einigen hundert kleinen, oben offenen Rinnen von 2,8 mm Durchmesser bei 300 mm Länge bestehen. Die an der Luft erstarrten Zereisenstäbchen werden in Stücken von 5—7 mm Länge geschnitten.

Diese Stückchen werden in die Feuerzeuge eingesetzt und ergeben beim Reiben mit gerieftem Stahl starke Funken. Die Zereisenlegierungen des Handels weichen von der obigen Zusammensetzung oft erheblich ab: das österreichische Auermetall hat 40—50% Eisen, andere Sorten haben oft nur 10—30% Mischmetall. Am stärksten pyrophor sind Zereisenlegierungen mit 60% Zer. Ein Zusatz von etwa 2% Magnesium verbessert die pyrophoren Eigenschaften, ein solcher von 0,5% Kupfer erleichtert das Gießen und erhöht die Haltbarkeit.

In kleinerem Umfange werden außer dem Zereisen auch andere pyrophore Legierungen hergestellt. So z. B. in Bitterfeld eine Zer-Zinklegierung und eine Legierung von Zer mit 10% Magnesium. Das Kunheimmetall enthält neben 75% Zer Magnesium und Aluminium, oder auch Kupfer. Eine Legierung mit 86% Zer und 12% Kalzium mit pyrophoren Eigenschaften hat Moldenhauer² aus Zerfluorid durch Fällung mit überschüssigem Kalzium erhalten. Legierungen von Kalzium, Strontium, Barium und Zerium stellten auch Beck³ und die Treibacher Werke⁴ her.

Wirtschaftliches.

Die Zereisenindustrie war 1914 ausschließlich in deutschen Händen und wurde in Treibach (Österreich) und Berlin betrieben. Infolge des

¹ Müller, R., bzw. Müller, R. u. J. Schmidt: Mh. Chemie 53 u. 54 (Wegscheiderfestschrift), 215, 224 (1929).

² Moldenhauer: Chem.-Ztg 1914, 147.

³ Beck: DRP. 224091.

⁴ Treibacher Werke: DRP. 231595 u. 237173.

Krieges entstanden zahlreiche Auslandsfabriken in Frankreich, Vereinigten Staaten, Italien, Schweden usw. 1914/15 betrug die ganze Weltproduktion an Zereisen etwa 30 t, 1923 konnte Frankreich allein 24 t je Jahr gewinnen und Amerika 500 t Zeritabfälle verarbeiten.

Die Welterzeugung an Mischmetall beträgt zur Zeit schätzungsweise 60—80000 kg im Jahre, wovon in Deutschland etwa ein Drittel fabriziert wird.

Die Mischmetallindustrie arbeitet heute durchschnittlich mit einem Verbrauch von 2 kg Zeritoxyd und 25 kW/h je 1 kg Metall.

Bei einem Preise von 1,50 RM. für 1 kg Zeritoxyd und 0,02 RM. für 1 kW/h dürfte sich der Herstellungspreis auf rund 6 RM für 1 kg Mischmetall belaufen. Da das Metall heute einen wesentlich höheren Gestehtungspreis nicht mehr verträgt, so ist die Mischmetalltechnik wie viele andere elektrochemischen Industriezweige auf billigen Strombezug angewiesen.

Der Preis je Kilogramm Zündmetall ging zwischen 1910 und 1914/15 von 250 RM auf 20 RM. zurück.

Wenn man annimmt, daß ein solches 5 mm langes Stäbchen etwa 900 Zündhölzern entspricht, so ersetzt 1 kg Zereisen 5 Millionen Zündhölzer.

Titan, Zirkon, Thorium.

Die vierwertigen seltenen Erdmetalle Titan, Zirkon und Thorium haben bis heute wenig Bedeutung.

Das Titan, welches nebst Vanadin zu den schwerst reduzierbaren Erden zählt, kann nach Huppertz¹ durch Elektrolyse des Rutils (Titansäure TiO_2), der in geschmolzenen Kalziumsalzen gelöst wird, gewonnen werden. Huppertz wählte hierzu besonders das Kalziumchlorid, weil aus der nach beendeter Elektrolyse erstarrten Schmelze das in Form feiner Kristalle darin verteilte Titan heraus gelaut werden konnte. Auf diesem Weg wurde ein von Kohlenstoff und Stickstoff freies Titan erhalten.

Schon vorher hatte W. Borchers und H. Petersen² auf elektrolytischem Wege hochprozentige Titan-Kupferlegierungen hergestellt, von dem Gedanken ausgehend, daß Titan infolge seiner großen Affinität zu Sauerstoff ein wirksames Desoxydationsmittel sein müsse. Später hat Borchers an Stelle des metallischen Kupfers Halogenverbindungen des Kupfers (Fluorid, Chlorid oder Chlorür) dem flußspathhaltigen Elektrolyten zugegeben. Die Elektrolyse in Flußspatlösung ergab beim Zusatz von Halogenverbindung des Kupfers immer Kalziumlegierungen des Titans und Kupfer.

Das Titan scheint ein wertvolles Legierungsmetall zu sein; in Amerika hat man mit Titan-Eisenlegierungen bereits große Erfolge erzielt.

Während die elektrolytische Herstellung reinen Titans Schwierigkeiten macht, läßt sich Zirkon auf diesem Wege rein gewinnen. Ein Zirkonmineral Baddeleyit, mit 75—95% Zirkonerde, ist in letzter Zeit in Minas Geraes, Brasilien, in so großen Mengen gefunden worden, daß es zu 4—5 Cent für 1 Pfund verkauft wird. Wegen seines hohen Schmelzpunktes (2000°), großen Widerstandes gegen Schlacken aller Art, geringer Wärmeleitfähigkeit und niedrigem Ausdehnungskoeffizienten wird es in großer Menge für feuerfeste Auskleidungen benutzt. Trotz billiger Rohprodukte hat die Darstellung metallischen Zirkons bisher keine Bedeutung erlangt.

Nach Angaben von Becquerel³ läßt sich aus einer konzentrierten, mit etwas

¹ Huppertz: Dissertation. Halle a. S.: W. Knapp 1904.

² Siehe List, H.: Edelerden u. Erze 4, 53 (1923).

³ Becquerel: Ann. Chim. Phys. 48, 337 (1831).

Eisenchlorid versetzten Lösung von Zirkonchlorid ($ZrCl_4$) an einem Eisendraht als Kathode reines Zirkon abscheiden. Im Hinblick auf die Schwierigkeiten der Abscheidung der Erdmetalle aus wässrigen Lösungen erscheint diese Angabe jedoch zweifelhaft. Aus alkalisch-weinsaurer Lösung von Zirkonsulfat $Zr(SO_4)_2$ scheidet sich nach R. Kremann, J. Lorber und R. Maas¹ an Platinkathoden keine merkliche Menge Zirkon ab.

Durch Elektrolyse geschmolzener Alkali-Zirkonfluoride (K_2ZrF_6 , Na_2ZrF_6) erhält Troost stark glänzende Kristallblätter von reinem Zirkon. Nach Wedekind² erhält man das Zirkon bei 0,5—2 A und 6 Volt in kleiner Ausbeute als ziemlich reines amorphes schwarzes Zirkon, das beim Lösen der Salze hinterbleibt.

Das Thorium ist in Form seines Oxydes ThO_2 der Hauptbestandteil der Auerglühstrümpfe.

Nach einem Patent von J. W. Marden, J. E. Conley und Th. Ph. Thomas der Westinhouse Lamp Company, Bloomfield, V. St. A.³, soll sich das Thorium als Legierung mit anderen Metallen aus einer wässrigen Lösung von Thoriumhydroxyd in Fluorborsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure oder Milchsäure in Gegenwart eines anderen Metalles elektrolytisch niederschlagen lassen.

Hierbei kann das andere Metall, mit dem zusammen das Thorium elektrolytisch niedergeschlagen wird, ein solches sein, das leichter verdampft als Thorium, so daß es durch Erhitzen aus dem elektrolytischen Überzug entfernt werden kann.

Thorium wurde zuerst elektrolytisch von Moissan und O. Hönigschmid⁴ dargestellt, und zwar durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von Kalziumchlorid und Thoriumchlorid $ThCl_4$ mit Graphitelektroden in einem bedeckten Porzellantiegel.

Das Metall findet sich in Form mehr oder weniger gut ausgebildeter zusammengewachsener Kristalle als dicker Beschlag an der Kathode, dem stets Oxyd ThO_2 beigemischt ist. Besser eignen sich als Schmelzgefäße U-Röhren aus Berliner Porzellan. So konnten Produkte mit 85,5, 92,5 und 95,4% Th erhalten werden. Die Ausbeute war nicht groß, weil die Porzellangefäße nach kurzer Zeit durch das hochschmelzende Salzgemisch zerstört wurden. Diese Methode hat H. von Wartenberg⁵ dadurch verbessert, daß er als Elektrolyt ein niedrig schmelzendes Gemisch von Kaliumchlorid (KCl) und Natriumchlorid (NaCl) verwendete, welchem kurz vor Beginn der Elektrolyse das Thoriumchlorid beigemischt wurde.

Diese Schmelze befindet sich in einem bedeckten schwach konischen Tiegel aus Acheson-Graphit, der in einen Porzellantiegel paßt und als Anode dient. Auf diese Weise war es möglich, bei 800° zu arbeiten und die Zerstörung des Porzellans zu verhindern. Das Thorium scheidet sich an der Graphitkathode als Metallbaum ab. Man läßt nach vier Stunden erkalten, laugt die Schmelze mit Wasser, indem man den Klumpen mit einer Zange zerdrückt und wäscht den erhaltenen Metallgrieß gründlich aus. Zur Entfernung von Kohlebrocken schlämmt man das trockene Metallpulver mit Methylenjodid und wäscht mit Alkohol und Äther. Die Ausbeute beträgt 40%. Das Kathodenprodukt enthielt 88,2% Thorium, 11,6% ThO_2 , 0,04% Natrium, 0,03% Silizium, 0,06% Eisen, 0,15% Kohlenstoff und war um so feinkörniger, je höher die Temperatur und je höher die Stromdichte war.

Die Verwendung von $KThF_5$ statt K_2ThCl_6 bietet, wie A. Duboin⁶ zeigte, keine Vorteile. Nach E. Chauvenet⁷ sind wahrscheinlich Rb_2ThCl_6 und Rb_2ThCl_6 für die Darstellung von reinem Thorium sehr geeignet⁸.

¹ Kremann, R., J. Lorber u. R. Maas: Mh. Chemie **35**, 584 (1914).

² Wedekind: Ber. V. Int. Kongr. **4**, 439 (1903). — Arkel, van, und De Boer F. M. Becket: Trans. Amer. Electr. Soc. **44**, 29 (1923). — Siehe auch Escales: DRP. 145820 (1902).

³ Marden, J. W., J. E. Conley u. Th. Ph. Thomas (Westinhouse Lamp Company, Bloomfield, V. St. A.): DRP. 446447; Amer. P. 1487174 (1922).

⁴ Moissan u. O. Hönigschmid: Mh. Chemie **27**, 685—696 (1906).

⁵ Wartenberg, H. von: Z. Elektrochem. **15**, 867 (1909).

⁶ Duboin, A.: Ann. Chim. Phys. (8) **17**, 355 (1909).

⁷ Chauvenet, E.: C. r. **148**, 1519. — C.-B. **2**, 179 (1909).

⁸ Siehe auch Driggs, F. H.: Engin. Mining World **1**, 477 (1930).

Die Metalle der vierwertigen seltenen Erden (einschließlich Zr) sind an der Luft ziemlich beständig, obwohl sie anscheinend ziemlich unedlen Charakter haben. Über ihr elektromotorisches Verhalten ist aber nicht viel bekannt¹. Jedenfalls bedecken auch sie sich mit einer schützenden Oxydhaut, die chemische Angriffe und die elektromotorische Betätigung behindert.

Um Thorium, Zirkon, Zr und Titan gegen atmosphärische Einwirkungen beständig zu machen, können diese Metalle in 5—30% HNO₃ enthaltendem Eisessig anodisch behandelt werden².

Die Abscheidungsverhältnisse der Metalle der Vanadium-Gruppe. Vanadium und Niob.

Nach Angaben von Cowper-Coles läßt sich silberweißes, metallisches Vanadium aus einer Lösung einer Schmelze von 1,75 Teilen Vanadiumoxyd V₂O₃ und 2 Teilen Natronlauge unter Zusatz von 32 Teilen Salzsäure anodisch bei einer Temperatur von 82° und einer Stromstärke von 0,018—0,02 A/cm² abscheiden. Obwohl das Vanadium sich den Metalloiden nähert, erscheint diese Angabe doch recht unwahrscheinlich³.

Die elektroanalytische Bestimmung des Vanadiums als Metall gelingt nicht, wohl aber hat P. Truchot versucht, Vanadium als wasserhaltiges Oxyd kathodisch niederzuschlagen. Wegen der stark metalloiden Natur des Vanadiums leiten seine geschmolzenen Salze nur sehr schlecht. Allein das Fluorid und das Oxyd des Vanadiums scheinen zur elektrolytischen Zerlegung und zur Abscheidung von Vanadium an der Kathode geeignet zu sein.

So gibt G. Gin⁴ an, daß er durch Elektrolyse von geschmolzenem Vanadiumfluorid VF₃, oder richtiger eines Gemisches von Vanadiumoxyd V₂O₃ und Kalziumfluorid CaF₂, aus welchem sich an der Anode VF₃ bildet, an der Kathode fast reines Vanadium erhalten habe.

Aus festem, weißglühendem Vanadinoxid konnte durch Elektrolyse W. v. Bolton⁵ Vanadium darstellen. Er schickte hierzu einen Strom von 1,8 A bei 42 Volt durch ein glühendes Stäbchen von V₂O₃, welches sich im Vakuum befand. Nach längerem Stromdurchgang verwandelte sich das Oxydstäbchen in graues, metallisches Vanadium.

Nach Angaben der Siemens & Halske AG.⁶ lassen sich Niobüberzüge durch Elektrolyse einer Schmelze, bestehend aus Niobverbindungen, Sulfaten oder Bisulfaten der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle u. a. erzielen.

Eine elektrolytische Abscheidung von Tantal ist bisher anscheinend nicht gelungen.

Anodisches Verhalten.

Über das anodische Verhalten der Metalle der Vanadingruppe ist bezüglich des Vanadins nur wenig, bezüglich des Niobs nichts bekannt.

Nach Angaben von L. Marino geht kohlenstoffhaltiges Vanadin bei anodischer Belastung in Lösungen von KCl, KBr, KJ, KNO₃, K₂SO₄, H₂SO₄, HCl, HNO₃, ferner in KOH und NaOK glatt in Lösung, ohne daß sich Passivitätserscheinungen zeigen.

¹ Müller, R., u. Schmidt, Monatshefte f. Chem. **53**, 54 (Wegscheider-Festschrift) 224 (1929); Trude Klein. Diss. Graz 1931.

² Westinghouse Lamp Co., Pennsylvania: Amer. P. 1787672 (1931).

³ Siehe hierzu Keyes, D. B., u. Sh. Swann jr.: Metal Ind. (London) **37**, 35, 40 (1930).

⁴ Gin, G.: Electr., Paris **25**, 5 (1903). — Z. Elektrochem. **9**, 831 (1903).

⁵ Bolton, W. v.: Z. Elektrochem. **11**, 45 (1905).

⁶ Erlwein, G., u. M. Hosenfeld (Siemens & Halske AG.: DRP. 474311(1927).

Die Bestimmung der Gewichtsverluste im Verein mit coulometrischer Messung der Strommenge ergab, daß sich das Vanadium anodisch in Säuren und Salzlösungen vierwertig, in Alkalien dagegen fünfwertig löst.

Tantal.

Dieses Metall ist das einzige, daß sich bis heute nicht elektrolytisch darstellen lassen. Es wird durch chemische Reduktion seiner Salze gewonnen.

Das Tantal hat einen außerordentlich hohen Schmelzpunkt, der nach den neuesten Bestimmungen bei etwa 2850° C liegt.

Das spezifische Gewicht des reinen kompakten Tantals ist 16,6.

Die Härte des Tantals schwankt je nach der Herstellungsart zwischen der Härte von üblichem Handelskupfer und der von hartem Stahl. Charakteristisch ist seine Zähigkeit, so daß es auch bei großer Härte außerordentlich dehnbar ist und elastisch bleibt.

Tantal erweist sich allen chemischen Angriffen gegenüber als äußerst widerstandsfähig, da es sich mit einer unsichtbaren schwerlöslichen Oxydschicht bedeckt, welche das Metall schützt. Es wird von Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen. Es ist unangreifbar durch Alkalien und Säuren auch bei höherer Temperatur mit Ausnahme der Flußsäure. Alkalimetaldämpfe greifen Tantal auch bei einer Temperatur von 2200° nicht an. Sauerstoff bei höheren Temperaturen jedoch verändert das Metall in merklicher Weise. In der Luft erhitzt, wird es bei 300° gelb, bei 400° bläulich und bei 600° grauschwarz. Bei weiterem Erhitzen bedeckt das Metall eine weiße Oxydschicht. Fein verteiltes Tantal oder dünner Draht aus diesem Metall verbrennt an der Luft mit hellglänzender Flamme.

Im luftleeren Raum kann man dagegen den dünnsten Tantaldraht durch den elektrischen Strom bis zur höchsten Weißglut erhitzen, ohne daß er zerstört wird.

Tantal in glühendem Zustande bindet Wasserstoff und andere Gase und verwandelt sich hierbei in eine Substanz, die spröde und brüchig und von metallischem Aussehen ist.

Es wird wegen seiner Unangreifbarkeit als Ersatz für Platin verwendet, z. B. für ärztliche Instrumente, chemische Geräte und unangreifbare Elektroden (S. 145). Wegen der dichten Oxydhaut und des hohen Schmelzpunktes läßt es sich weder löten noch schweißen.

Als Legierungsmetall wirkt es schon in geringen Mengen veredelnd, z. B. auf Nickel, Stahl, Kupfer u. a.

Was das anodische Verhalten des Tantals betrifft, wurde schon S. 96 gezeigt, daß es sich als Anode auch in fast allen Elektrolyten mit einer unlöslichen, nichtleitenden Oxydschicht überzieht, die den Durchgang eines dauernden Stromes von nennenswerter Stärke verhindert. Tantalelektroden zeigen erhebliche Sperrfähigkeit und kräftigste Ventilwirkung.

Elektrolyse wässriger Lösungen.

Die Form der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle.

Während die bisher besprochenen Metalle praktisch nur aus geschmolzenen Elektrolyten und mit wenigen Ausnahmen in geschmolzenem Zustande elektrolytisch abgeschieden werden, ist bisher eine Betrachtung der Form des elektrolytisch gebildeten Niederschlags nicht in Frage gekommen.

Da die im folgenden zu besprechenden Metalle dagegen in ganz überwiegender Zahl der Fälle aus wässrigen Lösungen in fester Form gewonnen werden, soll vorher eine allgemeine Betrachtung über die Faktoren angestellt werden, welche die Form der kathodisch abgeschiedenen Metalle beeinflussen.

Die Form, in der die Metalle an der Kathode zur Abscheidung gelangen, ist vor allem für die technische Brauchbarkeit der Niederschläge von ausschlaggebender Bedeutung. Die Erzeugung glatter, dichter Niederschläge von gleichmäßiger Form, welche je nach dem Zwecke auf der Unterlage festhaften oder sich unter Umständen als zusammenhängende Bleche von der Kathode abheben lassen, wird begreiflicherweise vor allem angestrebt. Die Verwirklichung dieser Forderungen wird, je nach der Natur des abzuscheidenden Metalls, abhängig sein von der Wahl der Natur und Konzentration des Elektrolyten, der Stromdichte und der Temperatur. Alle diese Faktoren bedingen die Art des Kristallisationsvorganges, als welche die Abscheidung fester Metalle an der Kathode aufzufassen ist.

Der Kristallisationsvorgang setzt sich¹ einerseits aus der Kernbildung, der Abscheidung der ersten sich bildenden Kristallisationszentren und andererseits dem Wachstum der einzelnen Kerne zu größeren Kristallen, der eigentlichen Kristallbildung, zusammen.

Beide aufeinanderfolgende Vorgänge können mit einer bestimmten, von den oben genannten Faktoren in verschiedenem Maße beeinflussten Geschwindigkeit verlaufen. Die in den einzelnen Fällen verschiedenartige Beeinflussung der Geschwindigkeit beider Vorgänge bedingt die Mannigfaltigkeit der bei der kathodischen Metallabscheidung zu beobachtenden Erscheinungen. Ist beispielsweise die Geschwindigkeit der Kernbildung erheblich größer als die des Wachstums der Kristalle, so entstehen viele kleine Kristalle, im umgekehrten Falle bilden sich große, rasch wachsende Kristalle in geringer Zahl.

¹ Tamman, G.: Z. physik. Chem. **24**, 152 (1897); **25**, 441 (1898); **26**, 307 (1898); **29**, 51 (1899). — Siehe auch Kohlenschütter, V.: Z. Elektrochem. **30**, 164 (1924); **33**, 272 (1927); Kohlenschütter u. Uebersak: Z. Elektrochem. **30**, 72 (1924); V. Kohlsser u. A. Good: Z. Elektrochem. **33**, 277 (1927). — Smee u. W. D. Bancroft: Elements of Metallurgy 1892.

So entsteht bei der Abscheidung aus den einfachen Salzen ihrer Metalle bei Kupfer, Wismut, Antimon eine dichte, feinkörnige Ablagerung auf der Kathode, die bei den Eisenmetallen infolge der Mitabscheidung von Wasserstoff vornehmlich bei niedriger Temperatur so dicht sein kann, daß auf der Kathode spiegelnde Überzüge entstehen. Es wird ferner gezeigt werden, daß, je nach den Versuchsbedingungen, Zink als Schwamm oder als dichter Überzug sich abscheiden kann. Im letzteren Falle tritt jedoch bereits an Stellen höherer Stromdichte, z. B. an den Rändern der Kathode, die Neigung zur Bildung ästeliger Auswüchse hervor, welche bei der Abscheidung des Kadmiums noch stärker ausgeprägt ist.

Silber, Blei, Tallium und Zinn scheiden sich aus vielen Lösungen ihrer einfachen Salze in Form oft schön verzweigter Nadeln und Blätter ab, die schnell nach der Anode hinüberzuwachsen streben, ein Umstand, der natürlich sowohl im technischen Betrieb als bei der Analyse unliebsame Folgen haben kann. Bei sinkender Größe dieser einzelnen Kristalle artet die Abscheidung in Schwamm-bildung aus, so beim Zink und gegebenenfalls beim Silber. Andererseits kann unter bestimmten Bedingungen Gold sowie auch Platin aus salzsauren Lösungen auch in pulveriger Form kathodisch abgeschieden werden.

Was nun den Einfluß der obengenannten Faktoren im besonderen auf die Form der abgeschiedenen Metalle anbelangt, so ist in erster Linie das Verhältnis von der Stromdichte und der Elektrolytkonzentration hierfür von Bedeutung. Man darf sagen, daß die Stromdichte für jedes bestimmte Metall und der sonst gleichen Bedingungen die Kernbildungsgeschwindigkeit bestimmt und gesteigerte Stromdichte zur Bildung kleiner Kristalle führt.

Je größer nun bei gegebener Stromdichte die Elektrolytkonzentration ist, je mehr Ionen also dicht an der Kathode für die Entladung verfügbar sind, desto größer ist die in der Zeiteinheit erzeugte Zahl von Kristallisationskernen. Andererseits scheint aber auch eine hohe Konzentration des Elektrolyts die Neigung zu lockerer oder metallbaumartiger Abscheidung zu vermindern. Aus beiden Gründen bewirkt also hohe Elektrolytkonzentration Gleichförmigkeit und Dichtigkeit der kathodischen Metallniederschläge.

Umgekehrt bewirkt die durch Verminderung der Elektrolytkonzentration dicht an der Kathode bedingte Verarmung an den abzuschheidenden Ionen, daß der Strom solche vornehmlich nur an der äußersten Grenze des kathodischen Niederschlags vorfindet. Die hier immer rasch aufs neue entstehenden Kristallisationskerne haben nicht Zeit zu ruhigem Wachsen, es entstehen fein verteilte, lockere Niederschläge in Pulver- oder Schwammform. Dieser Vorgang wird auch durch steigende Stromdichte begünstigt. Die Ursache liegt neben der zunehmenden Ionenverarmung in der Umgebung der Kathode vor allem darin¹, daß zur Bildung von neuen Kristallkeimen ein höheres Potential notwendig ist, als zur Anlagerung an schon bestehende Keime.

So entstehen aus verdünnten Sulfatlösungen von Metallen, die in konzentrierten Lösungen dichte, zusammenhängende Abscheidungen geben, wie von Kupfer, Wismut, Antimon, pulverige, von der Kathode leicht abwischbare Niederschläge. Blei, Tallium, Zinn und Zink scheiden sich aus verdünnten Lösungen als ein schwammiges Nest mehr oder minder feiner Kristallnadelchen ab.

Da lebhaftere Elektrolytbewegung die Verarmungserscheinungen an Ionen in der Nähe der Elektrode sehr vermindert, begünstigt sie die Bil-

¹ Blum, W., u. H. S. Rawdon: Trans. Amer. Electr. Soc. 44, 245 (1923).

dung dichter Metallniederschläge, und um so höher darf man gleichzeitig mit der Stromdichte gehen. Die Bewegung des Elektrolyten kann durch ein Rührwerk, durch Zuströmen bzw. Zuspitzen des Elektrolyten zur Kathode¹, oder am wirksamsten durch Rotation der Kathode selbst bewirkt werden.

Die Struktur, die sich bei der Anwendung der Elektrolytbewegung ergibt, ist immer feiner als die in unbewegten Flüssigkeiten unter sonst gleichen Bedingungen.

So erhält man z. B. Kupfer aus einer langsam bewegten, angesäuerten 1-normalen Sulfatlösung bei 0,07 A/cm² als lockeres dunkelrotes Pulver, an einer mit 1000—3000 Umdrehungen je Minute rotierenden Kathode auch bei Stromdichten bis zu 0,2 und 0,3 A/cm² als dichten, feinkristallisierten, hellroten Niederschlag.

Der Abscheidung pulveriger Niederschläge wirkt im gleichen Sinne auch die Steigerung der Temperatur entgegen, und zwar deshalb, weil auch Temperaturerhöhung der Verarmung der Ionen in der Nähe der Kathode infolge der Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit entgegenwirkt.

Man wird also unter gleichen Umständen bei höherer Temperatur jeweils höhere Stromdichten anwenden dürfen, ohne die Abscheidung pulveriger Niederschläge befürchten zu müssen.

So wird beispielsweise das Gold, welches aus kalter Chloridlösung leicht pulverig ausfällt, aus heißer salzsaurer Lösung selbst bei Stromdichten von 0,1 A/cm² in Form dichter, fester, glatter Metallniederschläge erhalten.

Andererseits scheint aber Temperatursteigerung die Geschwindigkeit der beiden Vorgänge der Kernbildung und des Kristallwachstums zu verändern. Im besonderen zeigt sich das Kristallwachstum bei der Abscheidung von Kupfer und den Eisenmetallen mit steigender Temperatur vergrößert, indem hier die Bildung von auf der Kathode verstreuten Einzelkristallen auftritt.

Umgekehrt wird Zinn bei Abscheidung aus alkalischer Stannatlösung mit kleiner Stromdichte bei 90° dicht und kristallinisch abgeschieden, während es bei 18° sehr zur Bildung größerer Nadeln und Blätter neigt.

Man kann in groben Zügen für den Übergang der pulverigen bzw. kristallinischen zur dichten Form der Niederschläge die Begünstigung durch die verschiedenen erwähnten Faktoren im Sinne der Pfeilzeichen etwa folgendermaßen ausdrücken:

- pulverig bzw. kristallinisch → dicht
- steigende Temperatur
- steigende Elektrolytenkonzentration
- steigende Elektrolytbewegung
- steigende Stromdichte.

Im Grenzfall werden die Metalle bei sehr stark gesteigerter hoher Stromdichte in verdünnten Lösungen bei tiefer Temperatur und ruhendem Elektrolyten, kurz bei Vorliegen von Momenten, die also die Verarmung in der Nähe der Elektrode, andererseits aber die Bildung vieler Kristallisationskerne begünstigen (nicht aber das Wachstum), in Form scheinbar amorpher, in Wirklichkeit kristallinischer, sehr lockerer Ge-

¹ Kershaw, I. B.: El. Rev. N. Y. 42, 405.

bilde abgeschieden, die man als „schwarze“ Metalle bezeichnet. Sie zeichnen sich durch einen so hohen Verteilungsgrad mit sehr großer Oberflächenentwicklung aus, daß sie ähnlich den Kolloiden sich in einem instabilen Zustand befindend, das Bestreben haben, ihre Oberfläche zu verkleinern und dabei in stabilere Formen überzugehen.

So gehen als „schwarzes Metall“ abgeschiedenes Kupfer oder Silber teils schon während der Elektrolyse, sofort aber nach Stromunterbrechung unter erheblicher Volumverminderung in die stabilere Form, in ein dunkelrotes, pulveriges Kupfer bzw. in das gewöhnliche weiße, kristallinische Silber über.

Ein weiterer Faktor, der für die Form der abgeschiedenen Metalle maßgebend ist, ist die Natur des Salzes, dessen Lösung als Elektrolyt dient, sowie die Gegenwart gewisser Fremdstoffe, da beide Faktoren in verschiedenartiger Weise die Kernbildung und das Kristallwachstum zu beeinflussen vermögen.

So scheiden sich beispielsweise die Eisenmetalle aus ihren Chloridlösungen gröber kristallinisch ab als aus ihren Sulfatlösungen. Silber zeigt¹ bei Abscheidung aus Nitratlösungen eine weitaus größere Neigung zur Ausbildung von einzelnen Kristallnadeln, als bei Abscheidung aus Sulfatlösungen. Silber², Blei³, Kadmium⁴ und Zink⁵ verlieren ihre Neigung zur Bildung von einzelnen Kristallen bzw. kristallinen Auswüchsen bei Abscheidung aus konzentrierter kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung, aus der sie in Form dicht kristallinischer, zusammenhängender, als ebene Platten abhebbarer Niederschläge erhältlich sind, während Thallium⁶ auch in diesem Elektrolyten seine Neigung zur Bildung langer Nadeln und Blätter beibehält.

Ähnlich wie die Verwendung kieselfluorwasserstoffsaurer Lösungen wirkt auf die Bleiabscheidung auch die Verwendung von Lösungen anderer komplexer Fluorsalze, z. B. Bleiborofluorid⁷ oder von Perchloratlösungen⁸ als Elektrolyt.

Besonders bei Verwendung der Lösungen von Komplexsalzen als Elektrolyt, in denen das Metall sich im Anion befindet, erhält man sehr feinkörnige, dichte und polierbare Niederschläge, wie sie die Galvanostegie fordert, z. B. von Gold, Silber, Kupfer, Wismut, Blei und Zink aus den Lösungen ihrer Salze in Zyankalium, Natriumthiosulfat, Natriumtartrat und anderen. Auch das besonders zur Bildung von Kristallnadeln neigende Zinn kann aus seinen Lösungen in Natriumphosphat oder in Ammoniumoxalat, in dünner Schicht wenigstens, mit heißer Sulfostannatlösung, aber in beliebig starken Platten ganz dicht niederschlagen werden.

In diesem Sinne wirken auch Zusätze von Metaphosphorsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Aminosäuren u. a., welche⁹ mit den Metallionen positiv geladene Komplexionen bilden.

Auch die Wertigkeitsstufe, in welcher ein Metall in Lösung vorliegt, kann für die Form der Metallfällung von Bedeutung sein.

¹ Brunk, O.: Z. anorg. u. allg. Chem. **29**, 1993 (1911).

² Eisenreich, K.: Z. physik. Chem. **76**, 649 (1911).

³ Betts, A. G.: Elektrochem. Ind. **1**, 407 (1903).

⁴ Senn, H.: Z. Elektrochem. **11**, 229 (1905).

⁵ Beyer, A.: Dissertation. Dresden 1906.

⁶ Zerbes, G.: Z. Elektrochem. **18**, 620 (1912).

⁷ Mardus, G.: Dissertation. Charlottenburg 1908. — Fischer, F., K. Thiele u. E. B. Maxted: Z. anorg. u. allg. Chem. **67**, 302, 339 (1910).

⁸ Merthers, F. C.: Trans. Amer. Electr. Soc. **17**, 261 (1899). — DRP. 223 668.

⁹ Fuseya, G., u. K. Murata: Trans. Amer. Electr. Soc. **50** (1926).

So scheidet sich das Blei¹ in einzelnen größeren Kristallen ab, wenn der Elektrolyt ausschließlich zweiwertige Ionen enthält, dagegen in Schwammform bei Anwesenheit vierwertiger Ionen. Während sich aus stannitfreien Stannatlösungen das Zinn als ein dichter, feinkristallinischer Überzug abscheidet, bewirken kleine Mengen Stannit² in der Lösung die Bildung einzelner Blätter und Nadeln.

Von großem Einfluß auf die Form der Abscheidung sind auch im Elektrolyten anwesende hochmolekulare Fremdstoffe bzw. Kolloide, welche kornverfeinernd wirken. Die von verschiedenen Forschern für diese Tatsache gegebenen Erklärungen sind aber verschieden. Die einen, wie Erich Müller, Banroft, Ostwald und Förster, begründen die Wirkung der Kolloide damit, daß das Metall, dem an der Kathode eine Ladung genommen wird, zunächst in kolloidalem Zustande auftritt und durch das zugesetzte organische Schutzkolloid in diesem Zustande erhalten wird. Durch die Stromwirkung wird dann das komplexe Kolloid elektrophoretisch (S. 138) auf die Kathode gepreßt.

Von anderer Seite wird die Wirkung damit erklärt, daß das Kolloid bereits in der Lösung richtunggebend auf die Metallionen wirkt. Nach einer weiteren Anschauung wird durch das Kolloid an der Kathode eine zähe, die Diffusion erschwerende Lösungsschicht erzeugt, die bei der Entladung der Metallionen sich aufbauenden Kristalle zwingt, sich nur nach einer Richtung, d. h. parallel zu dieser Schicht, zu entwickeln.

Vor allem ist aber anzunehmen, daß Kolloide und hochmolekulare Stoffe von der Kathodenfläche adsorbiert werden und hierbei die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle vermindern³. Möglicherweise beruht ihre Wirkung⁴ auch auf der von ihnen hervorgerufenen Erhöhung der kathodischen Polarisation, welche vielleicht dadurch zustande kommt, daß die schon durch kleine Kolloidkonzentrationen verursachten Änderungen der Viskosität und Oberflächenspannung die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen herabsetzen und damit der Ergänzung der Metallionen in der Umgebung der Kathode entgegenwirken. Jedenfalls dürften verschiedene Umstände in gleicher Richtung wirksam sein.

Die Tendenz mancher Kolloide, charakteristische Wachstumsstrukturen hervorzurufen, hängt vielleicht auch mit ihrer selektiven Adsorption auf verschiedenen Kristallflächen zusammen.

Jedenfalls wirken Kolloide und hochmolekulare Stoffe kornverfeinernd, so daß Metalle, die zur Ausbildung einzelner Kristalle neigen, durch Zusatz von Kolloiden in guter dichter Form abgeschieden werden.

Als Kolloide kommen hauptsächlich in Betracht: Gelatine, Gummi, Dextrin, Leim, Samenklebstoffe, wie z. B. Leinsamen, ferner Wurzeln bzw. Knollenklebstoffe (Salep), glutinöse Pflanzensäfte, Albuminosen und deren Umwandlungsprodukte tierischen und pflanzlichen Ursprungs (Glutin, Kontrin, Mukin), ferner Glykoside, Phloroglukide (Panama und

¹ Elbs, K., u. E. W. Rixon: Z. Elektrochem. **9**, 267 (1903).

² Näf, E.: Dissertation. Dresden 1911.

³ Marc, R.: Z. physik. Chem. **67**, 410 (1909); **68**, 104 (1909); **73**, 685 (1910); **75**, 710 (1911); **79**, 71 (1912); **81**, 641 (1913).

⁴ Blum, W.: Colloid Sympos. Monogr. **5**, 301 (1927).

Süßholzwurzel), schließlich auch anorganische Kolloide, wie z. B. kolloidales Aluminiumhydroxyd und kolloidale Kieselsäure.

So gelingt z. B. die Abscheidung von festhaftendem, dichtem Blei aus kiesel-säurehaltiger Lösung nur bei Gegenwart von Gelatine und ähnlichen Substanzen im Elektrolyten.

Metalle, die von vornherein dichte und feste Niederschläge liefern, werden bei Gegenwart von Kolloiden infolge der Verminderung der Korngröße in besonders glatter und dichter Form an der Kathode abgeschieden. So machen z. B. Spuren von Gelatine den Kupferniederschlag¹ feinkörnig, samtartig, und bei einem Gehalt an Gelatine von 0,05% wird der Überzug spiegelnd, jedoch gleichzeitig spröde².

Obwohl so hergestellte Kupferniederschläge je nach der Gelatinekonzentration bis zu 6% Verunreinigungen enthalten können, ergab die Strukturuntersuchung mittels Röntgenstrahlen³, daß das Elementargitter in diesem Falle ebenso ausgebildet ist wie beim gewöhnlichen Kupfer, die Gelatine ändert also die Größe des Elementarwürfels nicht. Doch ist zu beachten, daß Kolloide manchmal die mechanischen Eigenschaften des Niederschlags verschlechtern.

Auch die von V. Kohlschütter und Schacht beobachteten Änderungen der Niederschlagsstruktur, welche kleinere Zusätze unedlerer Metalle auf die Abscheidung von Silber aus ammoniakalischer Lösung ausüben, beruhen vermutlich auf Kolloidwirkungen, da in solchen Lösungen durch Elektrolyse kathodisch kolloide Metallhydroxyde entstehen.

So bewirkt die Gegenwart von kleinen Mengen ammoniakalischer Lösungen von Kupfer, Zink, Kadmium, Blei, Beryllium, Chrom, Aluminium oder Tallium die Abscheidung eigenartiger, für die einzelnen Metalle charakteristischer Formen, deren Kristallkorn stets kleiner ist als bei Anwesenheit dieser Fremdkörper. Auch praktisch werden anorganische Kolloide als Zusätze verwendet. So setzt die Metallgesellschaft AG. (früher Metallbank und Metallurgische Ges.) Frankfurt a. M.⁴ zwecks Gewinnung dichter glatter Metallbeläge den zu elektrolysierenden Lösungen ein anorganisches Kolloid, wie kolloide Kieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$, Wolframsäure H_2WO_4 , Titansäure $\text{Ti}(\text{OH})_4$ oder Zirkonhydroxyd $\text{Zr}(\text{OH})_4$ bei sauren Elektrolyten, Eisenhydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder Magnesiumhydroxyd $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bei alkalischen Elektrolyten zu.

Es ist aber zu beachten, daß nicht alle Kolloide die Metallniederschläge zu verbessern vermögen, sondern die Form und die mechanischen Eigenschaften auch ungünstig beeinflussen können⁵, wie z. B. manche Gummiarten⁶ die sogar nadelige Auswüchse hervorrufen. In Hinblick auf die Praxis der Erzeugung möglichst glatter Niederschläge muß man demnach ausgesprochen „gute“ von „schlechten“ Kolloiden unterscheiden.

¹ Huebl, v.: Mitt. k. k. u. militärgeogr. Inst. **6**, 51 (1886) bzw. Foerster, F.: Z. Elektrochem. **5**, 512 (1899).

² Müller, F., u. P. Bahntje: Z. Elektrochem. **12**, 318 (1906). — Siehe auch Arndt, K.: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 80 (1929).

³ Trillat, Jean J.: Rev. Mét. **25**, 286 (1928). — Z. Elektrochem. **18**, 889 (1912).

⁴ E. P. 299 725 27/10 (1927).

⁵ Senn, H.: Z. Elektrochem. **11**, 233 (1905). — Kern: Trans. Amer. Electr. Soc. **15**, 441 (1909). — Tucker, S. A., u. Thomsen: Trans. Amer. Electr. Soc. **15**, 477 (1909). — Mathers, F. C.: Trans. Amer. Electr. Soc. **17**, 261 (1910). — Wernick, S.: Trans. Faraday Soc. **24**, 361 (1928).

⁶ Mathers, F. C., u. O. R. Overman: Chem.-Ztg **37**, 341 (1913).

In keiner Weise aufgeklärt ist die Ursache der Unterschiedlichkeit im Grad der Wirksamkeit verschiedener Kolloide, ferner die spezifische Wirkung einzelner Kolloide auf bestimmte Metalle und Elektrolyte.

Insbesondere die Amerikaner Mathers und Kern haben Hunderte von verschiedenen Zusatzstoffen in bezug auf ihre Wirkung auf die Abscheidungsform, besonders des Bleies und Zinns, untersucht und dabei für jedes Metall und jeden Elektrolyten einige wenige Stoffe als spezifisch wirksam festgestellt, ohne daß eine Erklärung für die besondere Wirkung im Einzelfall gegeben werden konnte.

Auch über die Menge des günstigsten Zusatzes kann von vornherein nichts ausgesagt werden, man ist hierbei ganz auf praktische Erfahrungen angewiesen. Jedenfalls wirken Kolloide meist in zu großer Menge wieder ungünstig.

Aber nicht nur gewisse Kolloide, sondern auch viele hochmolekulare Kristalloide wirken günstig auf den kathodischen Niederschlag ein.

Die Wirkung solcher adsorbierbaren Stoffe bleibt über lange Elektrolysendauer bestehen, trotzdem ihre Menge sehr klein ist. Die kolloiden Stoffe dagegen werden durch Elektrophorese in ihrer Menge oft rasch vermindert, und zwar um so stärker, je höher die Stromdichte ist.

Je nach der Konzentration dieser Fremdstoffe ist die Form des kathodisch abgeschiedenen Metalls eine wechselnde, entsprechend der verschiedenen Stärke der Adsorption.

So vermag z. B. rohe Metakresolsulfonsäure¹ bei der Elektrolyse schwefelsaurer Stannosulfatlösung die Neigung des kathodisch abgeschiedenen Zinns zu nadeligem, senkrecht zur Kathodenebene gerichtetem Auswachsen zu unterdrücken und den Zinnniederschlag glatt und eben zu gestalten.

Man erhält z. B. auch dann relativ feinkörnige Niederschläge², wenn die Kathode mit einer Schicht von Glycerin- oder Zuckerlösung überzogen wurde. Auf diese Weise gelingt es auch, aus Lösungen, die gewöhnlich ungenügend haftende Niederschläge geben, relativ dichte, glatte und festhaftende Niederschläge zu erhalten.

Der Kristallisationsvorgang bei der kathodischen Abscheidung der Metalle ist aber nicht allein durch die Kraftfelder der eigenen Atome bedingt, wie das sonst bei freier Kristallisation der Fall ist, sondern es ist auch das die Elektrolyse bedingende elektrische Feld von merklichem Einfluß.

So konnten R. Glocker und E. Kaupp durch Untersuchung von Metallniederschlägen mittels Röntgenstrahlen³ bei den meisten elektrolytisch abgeschiedenen Metallen eine deutliche Faserstruktur wahrnehmen, die derart beschaffen ist, daß die Faserachse stets senkrecht zur Metallfolie also in der Richtung der Stromlinien gerichtet erscheint.

Auch die Natur der Unterlage des Niederschlages ist auf die Form des Niederschlages nicht ohne Einfluß⁴. So nehmen z. B. Kupferniederschläge die Struktur einer gewalzten Kupferunterlage an⁵.

¹ Foerster, F., u. H. Deckert: Z. Elektrochem. **36**, Nr 2.

² Vuilleumier, E. A.: Trans. Amer. Electr. Soc. **50**, 83 (1926).

³ Glocker, R., u. E. Kaupp: Z. physik. Chem. **24**, 121 (1924).

⁴ Blum, W., u. H. S. Rawdon: Trans. Amer. Electr. Soc. **44**, 305 (1924).

⁵ Siehe auch Kohlschütter, V., u. F. Jakober: Z. Elektrochem. **33**, 290 (1927). — Schlötter, M.: Korrosion u. Metallschutz **5**, Beih. 16 (1929).

Kathodische Metallniederschläge unterliegen häufig sehr starken Spannungen.

Wenn man Metalle auf eine versilberte Thermometerkugel niederschlägt, so findet man¹ ein Ansteigen der Quecksilbersäule infolge der Druckwirkung des abgeschiedenen Metalles auf die Glaswand. Entfernt man den Metallniederschlag, so sinkt das Quecksilber auf das ursprüngliche Niveau zurück. Aus der Größe der Kontraktion der Glaskugel berechnet sich z. B. im Falle der Kupferabscheidung ein Druck von 109 Atmosphären. Die mechanische Kontraktion, die das abgeschiedene Kupfer erleidet, geht auch daraus hervor², daß auf eine graphitierte Glasplatte niedergeschlagenes und deren Ränder überwucherndes Kupfer die Platte zerbricht. Bei ganz kleinen Stromdichten kann allerdings statt einem Druck ein Zug auftreten³.

Die in Nickelniederschlägen auftretenden Spannungen hat Vuilleumier⁴ studiert, indem er das Metall auf dünnen Platinstreifen niederschlug und den Grad der Krümmung desselben beobachtete.

Diese Spannungen, die besonders bei Niederschlägen auftreten, die Wasserstoff aufnehmen, wie Eisen und Nickel, können zum Abspringen und Aufrollen der Niederschlagsschicht führen, was natürlich beim Galvanisieren eine höchst unerwünschte Störung ist.

Galvanotechnik.

(Galvanisches Überziehen, galvanisches Abformen.)

Bei den Verfahren der Galvanotechnik handelt es sich darum, Metallniederschläge möglichst dicht, gleichmäßig und glatt auf geeigneten Unterlagen elektrolytisch zu erzeugen.

Je nachdem, ob es sich um ein galvanisches Überziehen (Galvanostegie) oder Abformen (Galvanoplastik oder Galvanotypie) handelt, werden die Bedingungen so gewählt, daß der Niederschlag festhaftend oder leicht abhebbar ist.

Galvanisches Überziehen. Die wichtigste Bedingung bei diesem Zweig der Galvanotechnik ist das gute Haften des Niederschlages auf der Grundlage. Das Festhaften desselben wird einerseits durch eine Verzahnung der Kristalle des Grundmetalles mit den Kristallen des Niederschlages bedingt und wird also durch eine nicht allzu glatte Oberfläche des Grundmetalles begünstigt werden, andererseits ist es bedingt durch die Fähigkeit des Grundmetalles, wenigstens ganz oberflächlich Legierungen mit dem Niederschlagsmetall zu bilden.

Auf harten polierten Unterlagen, wie z. B. Stahl, haften Niederschläge allgemein schlecht. Rauhe Oberfläche begünstigen das Haften, weshalb die zu überziehenden Gegenstände oft chemisch oder mechanisch aufgeraut werden.

Eine oberflächliche Legierungsbindung wird besonders durch erhöhte Temperatur, wegen der größeren Diffusionsgeschwindigkeit, begünstigt werden. Da die Badtemperatur naturgemäß nicht höher als bis zum Siedepunkt der wässrigeren Lösungen gebracht werden kann,

¹ Mills: Proc. roy. Soc. **26**, 509 (1877). — Mills u. Bouty: C. r. **88**, 714 (1879).

² Basso: Mem. Torion **1880**.

³ Bouty: C. r. **92**, 868 (1881). — J. Phys. **8**, 289 (1879). — C. r. **88**, 714 (1879).

⁴ Vuilleumier: Z. Elektrochem. **24**, 300 (1918); siehe a. C. Marie u. N. Thon: C. r. **193**, 31, 233 (1931).

ist es deshalb manchmal vorteilhaft, den galvanisierten Gegenstand nachträglich auf geeignete Temperatur zu erhitzen.

Wegen der leichteren Legierungsbildung wäre auch ein galvanisches Überziehen in schmelzflüssigen Elektrolyten in Betracht zu ziehen, doch sind diesbezügliche Versuche noch spärlich.

In letzter Zeit hat z. B. die Siemens & Halske AG.¹ zur elektrolytischen Erzeugung von Metallüberzügen schmelzflüssige Elektrolyten verwendet, deren Schmelzpunkt wenigstens 100° unter dem Schmelzpunkt des Trägermetalles liegt, z. B. Borate, Sulfate, Bisulfate, Silikate, Zyanide von Alkalien oder dergleichen, in denen eine geeignete Verbindung des niederzuschlagenden Metalles, z. B. Cr_2O_3 oder Ni_2O_3 oder, zwecks Erzeugung legierter Beläge, mehrere solcher Verbindungen gelöst werden. Durch Steigerung der Stromdichte kann man auch B, Si oder dergleichen aus den Flußmitteln niederschlagen, durch öfteres Ändern der Stromdichte oder Stromrichtung sehr feinkörnige Beläge erzielen. Als Anoden können Barren der Belagsmetalle verwendet werden.

Wenn zwei Metalle sich nicht legieren, dann haften Niederschläge des einen Metalles auf den anderen nicht oder nur schlecht. In diesem Falle überzieht man zuerst mit einem anderen Metall, das sich mit dem Grundmetall als auch mit dem Überzugsmetall legiert.

So haftet z. B. Silber nicht auf Eisen, Nickel nicht auf Zink. Wenn man jedoch das Eisen bzw. Zink mit einer dünnen Zwischenschicht von Kupfer überzieht, dann haften die Überzugsmetalle jedoch gut.

Auch Amalgamieren hilft in manchen Fällen. Natürlich werden die Bedingungen des Festhaftens des Niederschlages nur dann wirksam sein, wenn die Oberfläche des Grundmetalles von allen Fremdstoffen wie Schmutz, Fett usw. sorgfältig gereinigt ist, da sonst unsichtbar ein Abblättern bzw. eine ungleichmäßige Abscheidung statthat. Aus diesem Grunde ist eine Besprechung der Reinigungsmethoden für das elektrolytische Überziehen von Wichtigkeit.

Das Vorbereiten und Reinigen des zu überziehenden Werkstückes.

Der ganze Erfolg beim elektrolytischen Überziehen hängt unter anderem davon ab, wie gut das Werkstück für das Bad vorbereitet wurde. Auf einer unsauberen Oberfläche bleibt der Niederschlag nicht haften. Die Oberfläche muß frei von Fett, Staub, Oxyd (Glühspan oder Rost), und Reinigungsflüssigkeit sein, durch die es auf dem Wege zum Bad gegangen ist. Schon ganz geringe Mengen Fett, wie sie durch Anfassen mit den Händen auf die Oberfläche gelangen, verhindert die Abscheidung eines gleichmäßigen festhaftenden Niederschlages.

Von den Gegenständen, welche galvanisch überzogen werden, muß zunächst die Oxydhaut, sei diese eine Guß- oder Walzhaut oder Rost, entfernt werden. Das geeignetste und rasch wirksamste Mittel hierzu ist das Sandstrahlgebläse, bei dem durch Preßluft Sand auf die zu reinigenden Werkstücke geschleudert wird. Je gröber der Sand ist, desto stärker wird die Oberfläche aufgeraut. Gelegentlich benutzt man zum Abscheuern auch Stahl- oder andere Drahtbürsten, die gegebenenfalls

¹ Siemens & Halske AG.: Fr. P. 631193 (1927). — Siehe auch Schmidt, H.: DRP. 457590 (1926).

mechanisch bewegt werden (rotieren). Außerdem werden natürlich Bimssteinpulver und andere mechanische Mittel verwendet. Der mechanischen Behandlung geht oft eine chemische durch Beizen voran, welche die Oxydhaut lockert.

So beizt man z. B. Eisenblech oder Draht mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure. Hierbei ist auf die sogenannte Beizbrüchigkeit zu achten, die bei Metallen wie Eisen auftritt, die den beim Beizen freiwerdenden Wasserstoff aufnehmen. Auch kann dadurch, daß der Wasserstoff nach einigen Tagen wieder langsam abgegeben wird, ein blasenförmiges Abheben des Niederschlages oder überhaupt schlechteres Haften auftreten. Man kann dem dadurch vorbeugen, daß man bei höherer Temperatur beizt, da dann die Metalle weniger Wasserstoff aufnehmen, oder indem man z. B. Eisen vor dem Überziehen in ein Bad von 1 Teil Salpetersäure und 1 Teil Wasser taucht. Die Beizbrüchigkeit kann auch durch elektrisches Beizen vermieden werden, welches darauf beruht, daß man das zu beizende Metallstück als Anode in ein geeignetes Bad hängt. Da an der Anode nie Wasserstoff entstehen kann, ist auch die Beizbrüchigkeit ausgeschlossen.

Nach erfolgter mechanischer Vorreinigung kommt häufig das Mattschlagen mit einer harten, nicht zu rasch rotierenden Drahtbürste, wodurch der Gegenstand eine gleichmäßig matte und reine Oberfläche erhält, worauf sich das Metall nachher besonders gleichmäßig und festhaftend abscheidet. Soll der Überzug ganz glatt, womöglich spiegelnd sein, so muß der Gegenstand glatt geschliffen und poliert werden.

Härtere Metalle schleift man auf Schmirgelscheiben mit abnehmender Korngröße schließlich auf Glänzscheiben (Nr.000) und befeuchtet die Scheiben mit Öl oder Fett, oder man verwendet Schleifpulver, das mit Talk angemacht ist. Die Schleifrichtung wird möglichst oft geändert, um die Risse zu entfernen, die auf den groben Scheiben entstanden sind. Das Polieren erfolgt auf Holzscheiben, die mit Tuch, Filz oder Leder bespannt sind, auch sogenannte Schrabbel, aus Tuchlappen zusammengesetzte Scheiben, werden hierzu verwendet.

Als Poliermittel dient Englischrot (Eisenoxyd), Kieselerde (Tripel) oder Wienerkalk (gebrannter Dolomit).

Kleinere Massenartikel werden auch mit Sand oder Schmirgel in rotierenden Scheuertrommeln gereinigt; wenn man an Stelle von Sand Poliermittel in die Trommel bringt, kann man die Gegenstände auch polieren.

Dieser mechanischen Behandlung folgt das Reinigen mit Entfettungsmitteln. Zur Entfernung von Fett und Schmutz werden alkalische, fettlösende Flüssigkeiten verwendet. Vor allem Natronlauge NaOH und Natriumphosphat sind wirkungsvolle, leicht erhältliche Reinigungsmittel. Natronlauge ist stark, das tertiäre Phosphat dagegen schwach alkalisch, macht auf empfindlichen Materialien viel weniger leicht Flecke, greift die Hände nicht an und läßt sich leichter abspülen.

Ein molekulares Gemisch der beiden Mittel kann an Stelle des Phosphats mit gleich gutem Ergebnis benutzt werden, nur greift auch diese Mischung die Hände etwas an, besonders wenn die Bestandteile nicht gleichmäßig durchgemischt sind. Außerdem werden auch heiße Sodaaufschlammungen von Wienerkalk (gebrannter Dolomit) verwendet. Auch Seifen sind sehr wirkungsvolle Reiniger, besonders zur Entfernung von Staub und Sand. Seifen lassen sich aber schwer vom

Werkstück abwaschen und sind verhältnismäßig teuer. Die Seifen der ungesättigten Fettsäuren eignen sich zur Reinigung besser. Zu bemerken ist hier, daß Glyzerin in Reinigungslösungen sehr nachteilig wirkt, denn es läßt sich durch Abspülen nicht leicht entfernen. Elektrolytisch überzogene Gegenstände blättern leicht ab, wenn die Reinigungslösung nur kleine Mengen Glyzerin enthalten hat. Deshalb sollten zu einem stark alkalischen Reiniger keine Fette zugesetzt werden, um die gewünschten Seifen zu bilden, da hierbei Glyzerin gebildet wird. Als ein weiterer wirkungsvoller, schwach alkalischer Bestandteil des Reinigers kann Wasserglas verwendet werden, das die Seife gut ersetzt. Soll rasche und gründliche Reinigung erreicht werden, so muß die Temperatur so hoch wie möglich gehalten werden. Auch Bewegung der Lösung wirkt günstig. Handelt es sich um nicht verseifbare Fette wie Maschinenöl und dergleichen, so wirken alkalische Reinigungsmittel oft nicht befriedigend, man muß dann zu Fettlösungsmitteln wie Benzin, Gasolin, Benzol oder Trichloräthylen (Tri) greifen.

Im Handel werden eine große Zahl von Reinigungsmitteln oft ziemlich anspruchsvoll angepriesen. Wie bei allen Geheimmitteln blüht auch hier der Schwindel, und es kann dem Praktiker nur geraten werden, sich mit den Prinzipien der Reinigung vertraut zu machen, um nicht das Opfer solcher Ausbeutung zu werden.

In letzter Zeit benutzt man vielfach auch die elektrolytische Entfettung, bei welcher die Werkstücke z. B. in Sodalösung als Kathode geschaltet werden, während als Anode ein Eisenblech dient. Die Reinigungswirkung beruht auf der an der Oberfläche der Kathode gebildeten Natronlauge im Verein mit der Wirkung der Wasserstoffbläschen, welche die Fettschicht von der Kathode wegreißen.

Oft sammelt sich das Fett an der Oberfläche, und man muß dann achten, daß es beim Herausnehmen der Gegenstände nicht wieder auf diese gelangt. Dieses Verfahren ist aber nicht sehr wirkungsvoll, wenn die Stromdichte weniger als 1 A/dm^2 der zu reinigenden Oberfläche beträgt. Es sind sogar noch höhere Stromdichten wünschenswert.

Auch mit Wechselstrom überlagerter Gleichstrom kann zur Oberflächenreinigung benutzt werden¹.

Nach einem Patent der technischen Beratungsstelle G. m. b. H., Bielefeld², werden die zu behandelnden Gegenstände in ein und demselben Bade über zwei hintereinander verlaufende, durch ein isolierendes Zwischenstück miteinander verbundenen Stromzuführungsschienen geführt, von denen die erste kathodisch geschaltet ist, während der zweiten Strom mit wechselnder Richtung zugeführt wird. Durch das Verfahren werden die Gegenstände gleichzeitig entfettet und aufgeraut. Ist der Anschluß des Werkstückes an die Elektroden unmöglich oder nur umständlich zu bewirken, so kann man sich einer Hilfelektrode bedienen³.

Da sich nach dem Entfetten der zu galvanisierende Gegenstand oft wieder mit einer dünnen Oxydhaut bedeckt, muß vor dem Einhängen in das Bad diese Haut entfernt, „dekapiert“ werden.

Beim Kupfer genügt schon Zyankalilösung, da diese das Oxyd auf-

¹ Wommer: DRP. 514157.

² Technische Beratungsstelle G. m. b. H., Bielefeld: DRP. 464709 (1926).

³ Fenske, E.: Metallbörse 18, 1322 (1928).

löst. Messing ätzt man mit Salpetersäure, und zwar zuerst mit einem Gemisch dieser Säure mit Kochsalzlösung und Ruß. Nach diesem „Verbrennen“, wobei es nur etwa 1 Sekunde getaucht wird, kommt es nach Abspülen mit heißem Wasser in die „Glanzbrenne“, welche aus konzentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure und Kochsalz besteht, dann wird gründlich mit heißem Wasser gewaschen und sofort in das Elektrolysierbad eingehängt.

Manchmal wirkt auf die Haftfestigkeit auch ein oberflächliches Amalgamieren oder „Verquicken“ günstig, indem auf den Gegenstand eine salpetersaure oder zyankalische Quecksilberlösung gebracht wird. Dieses Verfahren eignet sich bei starker Versilberung oder Vergoldung. Jedoch kann das Verquicken in anderen Fällen auch die gegenteilige Wirkung haben, es begünstigt z. B. bei Kupferniederschlägen das leichte Abheben desselben von der Unterlage.

Besondere Maßnahmen erfordert das galvanische Überziehen von Aluminium und Magnesium, sowie deren Legierungen, da sich diese Metalle sehr schnell mit einer schlechtleitenden Oxydschicht bedecken, die das Haften des Niederschlages verhindert. Hier muß das Dekapieren besonders gründlich vorgenommen werden, und es bestehen diesbezüglich eine Unzahl von Vorschriften.

Die Reinigung der Aluminiumoberfläche wird zunächst wie bei anderen Metallen durch mechanische Behandlung mit Sandstrahlgebläse, Bimsstein, Schlemmkreide oder Polierpulver oder auch Stahlbürsten, die Entfettung mit Alkalilauge, Alkalikarbonat oder auch Zyanidlösungen vorgenommen, bedarf jedoch wegen deren angreifender Wirkung, wodurch die Oberfläche mehr oder weniger unregelmäßig oder streifig aufgeraut wird, besonderer Vorsicht, so daß man sich hierzu auch des Benzins, Terpentinöls oder dergleichen bedient. Auch heiße Seifenlösung wird unter Nachspülung mit heißem Wasser benutzt. Zur Entfernung der Oxydschicht werden Säuren verwendet, z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure, die weniger stark angreifen, oder Flußsäure, Salzsäure, die aufräuhend und lösend wirken. Man setzt dem sauren Beizbad auch sogenannte Verzögerungs- oder Reduktionsmittel wie Alkohol, Gelatine und andere zu.

Nach dem Verfahren von Canac¹ z. B. erscheint es möglich, zu einer dauerhaften Vernicklung, die gegebenenfalls die Grundlage für andere Metallüberzüge bildet, auf folgendem Wege zu gelangen. Es wird das Metall in Kalilauge eingetaucht, mit Kalkmilch abgebürstet, mit feinem Sandstrahl geraut, einige Minuten in Zyanalkaliumlösung eingetaucht, gespült und in einem Bad von eisenhaltiger Salzsäure behandelt und dazwischen immer gut mit laufendem Wasser abgespült. Dann wird der Aluminiumgegenstand in einer Lösung von 50 g NiCl₂ und 20 g Borsäure in 1 Liter Wasser bei 2,5 Volt und einer Stromdichte von 1 A/dm² kathodisch mit Nickel überzogen. (Die bekannten galvanischen Nickelbäder liefern im allgemeinen keine brauchbaren Niederschläge.) Auch Zink wird vielfach als Unterlagsmetall verwendet. Wogrinz und Halla² empfehlen statt des sauren und das Aluminium stark angreifenden Eisenbades eine warme alkalische Lösung von Kaliumzinkcyanid, worin sie mit einer Eisenblechanode einige Minuten elektrolytisch verzinken, um dann ebenfalls in zyankalischen Bädern Nickel und andere Metalle niederzuschlagen. Um aber gelegentlich auftretende Aufblähungen

¹ Tassily: Rev. Mét. 1914, 670.

² Wogrinz u. Halla: Metall 1914, 375.

und schwarze Flecken zu vermeiden, soll dazwischen eine Behandlung in einem sauren Kupferbad eingeschaltet werden.

Gute Zinküberzüge liefern folgende zwei Bäder¹:

Zyanidbad: 75 g Zinkzyanid, 37,4 g Natriumzyanid, 25 g Ätznatron, 1000 cm³ Wasser.

Sulfatbad: auf 1 Liter 200 g Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), 0,1 g β -Naphthol. Gute Kadmiumniederschläge erhält man nach Brunner und Schlötter² mit folgender Zusammensetzung: 8,2 g Kadmiumzyanid, 29,8 g Kaliumzyanid, 1000 cm³ Wasser. Das Bad arbeitet ausgezeichnet mit guter Tiefenstreuung bei normaler Temperatur und 0,43 A/dm² bis 1,29 A/dm². Als Anoden werden reinste Kadmium-Gußanoden verwendet. Desch und Vellan³ geben ein Kadmiumsulfatbad mit Ammoniumsalz und Peptonzusatz für Aluminium an.

Besonders verzinktes Aluminium unterliegt nur in geringem Maße korrodierenden Einflüssen, es wird fast nur der Zinküberzug angegriffen.

Auf den meisten Metallen kann man auch durch Berührung in einer Metallsalzlösung mit einem edleren Metall oder auch durch Anreiben oder schließlich durch bloßes Eintauchen einen Metallüberzug durch Fällung oder Zementation herstellen, der aber nur unter besonderen Bedingungen nicht pulverig, sondern glatt und festhaftend ausfällt.

Auch für die Elektroanalyse, d. h. für die kompakten, festhaftenden Niederschläge von Metallen zum Zwecke der Wägung, gelten die meisten Grundregeln der Galvanostegie.

Für das galvanische Abformen (Galvanoplastik) gilt im allgemeinen in bezug auf die Herstellung des Metallniederschlags dasselbe, nur daß in diesem Falle dieser leicht abhebbar, also nicht festhaftend sein darf. Bei der Abformung von Metallgegenständen erreicht man dies durch Einreiben mit Graphit oder einer Lösung von Wachs in Petroläther oder besser durch Versilbern und Behandeln mit Joddämpfen, wobei sich auf der Oberfläche eine dünne Silberjodidhaut bildet, welche das Haften des Metallniederschlags verhindert. Oft wird von den abzuformenden Gegenständen erst ein Abdruck in Wachs oder Blei gemacht und dieser erst nach dem Graphitieren mit Metall überzogen.

Kupfer.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Die Abscheidungsverhältnisse der im folgenden zu besprechenden Metalle von edlerem Charakter, besonders des Kupfers sind bedeutend eingehender studiert worden, als jene der vorher gehenden unedlen Metalle, welche bei der Abscheidung viele Schwierigkeiten bereiten.

Die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus einer wässrigen Lösung von Kupfersulfat ist erstmalig von Ritter⁴ durchgeführt worden.

A. Cohen und O. Lenz sowie F. Haber⁵ berichteten später über die Abscheidung des Kupfers aus Kupferchlorürlösungen.

¹ Sutton, H., u. A. J. Sidery: J. Inst. of Metals, London **32 II**, 241 (1927).

² Brunner: Dissertation. Dresden 1907. — Schlötter: Galvanostegie **1910**.

³ Desch u. Vellan: Trans. Faraday Soc. **1925**, 17.

⁴ Ritter: Beitr. z. näheren Kenntnis des Galvanismus **1**, 111 (1800). — Siehe auch Gruichshank: Gilb. Ann. **6**, 360 (1800).

⁵ Cohen, A., u. O. Lenz: Z. Elektrochem. **2**, 25 (1895). — Haber, F.: Z. Elektrochem. **9**, 392 (1903).

Die Stromdichtepotentialkurven der Kupferabscheidung verlaufen¹ wie Abb. 65 für 1-normale und 0,1-normale Lösungen von Kupfersulfat zeigt, nur mäßig gekrümmt.

Dagegen ist die Abscheidung aus zyankalischen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur stark, bei höheren Temperaturen wenig verzögert, wie dies aus Abb. 66 zu entnehmen ist².

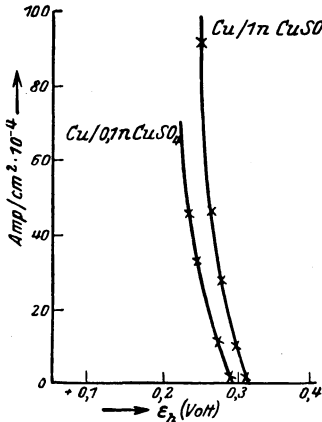


Abb. 65.

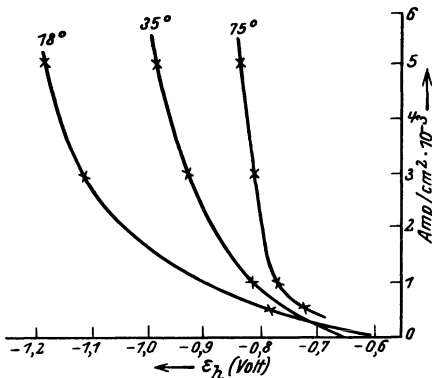


Abb. 66.

Bei langsamer Steigerung der Stromstärke lassen sich³ in der Zersetzungskurve des Kupfersulfats deutlich zwei Knicke unterscheiden, welche scheinbar der Entladung des Kupro-, und der späteren des Kupriions entsprechen, die in Kupfersalzlösungen immer gleichzeitig zugegen sind. Da nun aber⁴ im Falle des Gleichgewichtes zwischen Kuprisalz, Kuprosalz und Kupfer die Entladungspotentiale der beiden Ionen gleich sein müßten, hat E. Abel⁵ die wahrscheinlichere Annahme gemacht, daß es sich bei dem ersten auftretenden Zersetzungspunkt

nicht um die Entladung von Kuproionen handelt, sondern um einen Elektrodenvorgang, der in der Umladung der Kupri- in Kuproionen besteht. Dann muß allerdings angenommen werden, daß die Lösungen von Kupfersalzen weniger Kuproionen enthalten, als dem Gleichgewichtszustand entspricht.

Beim Zutreffen dieser Annahme wird erst beim Erhitzen der Lösung mit Kupfer der Gleichgewichtszustand erreicht, ebenso bei längerer Elektrolyse, bei der ja eben-

falls zunächst Kuproionen erzeugt werden. Die Ursache, weshalb für gewöhnlich Lösungen von Kuprisalzen eine zu kleine Kuproionenkonzentration aufweisen, liegt darin, daß die Menge dieser Ionen erstens durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes und zweitens durch die Neigung zur

¹ Goebel, R.: Dissertation. S. 55. Dresden 1912. — Cofetti u. Foerster: Z. Elektrochem. **10**, 736 (1904). — Reichinstein, D.: Z. Elektrochem. **18**, 860 (1912). — Spitzer: Z. Elektrochem. **11**, 345 (1905).

² Foerster, F.: Z. Elektrochem. **13**, 561 (1907). — Siehe auch Spitzer, F.: Z. Elektrochem. **11**, 361 (1905).

³ Bose, E.: Z. Elektrochem. **5**, 163 (1898). — Cohen, A.: Z. physik. Chem. **38**, 614 (1901).

⁴ Bodländer u. Storbeck: Z. anorg. u. allg. Chem. **31**, 458 (1902).

⁵ Abel, E.: Z. Elektrochem. **9**, 268 (1903).

Hydrolyse des Kuprosalzes unter Bildung von CuOH bzw. festen Cu_2O herabgesetzt wird¹.

Für die zweite Art der Deutung spricht auch die Tatsache², daß sich an der Kathode bei niedriger Stromdichte Kuprooxyd abscheidet, welches sekundär durch Hydrolyse und Zersetzung des entstandenen Kuprosalzes gebildet wird.

Um die Hydrolyse des Kuprosulfats und die Bildung festen Kuprooxyds zu vermeiden, wurde deshalb vielfach in angesäuerten Lösungen gearbeitet.

Da die Mitausfällung von Kupferoxydul mit dem metallischen Kupfer an der Kathode einen brüchigen, ungleichmäßigen Kupferniederschlag ergeben würde, werden auch in der Praxis bei der Kupferfällung oder Kupferraffinerie (S. 329) immer saure Lösungen verwendet.

Auch zu niedrige Stromdichten sind aus den angegebenen Gründen zu vermeiden. Aber auch zu hohe Stromdichten können³ zu einer Mitabscheidung von Kupferoxydul führen, weil durch die Mitabscheidung des Wasserstoffes an der Kathode (vgl. S. 80) eine Anreicherung von Hydroxylionen eintritt, welche die Hydrolyse des Kuprosalzes wieder begünstigt. Eine zu hohe Stromdichte kann auch, wie S. 312 erwähnt, zu einer fein verteilten, dunklen Kupferschlammabscheidung, dem „schwarzen Kupfer“, führen⁴, welche aber um so später eintritt, je konzentrierter die Kupfersalzlösung ist.

Die Ursache der schlammigen Abscheidung scheint⁵ in einer Verarmung der die Kathode umgebenden Elektrolytschicht an Kupferionen begründet zu sein, weil sie besonders dann auftritt, wenn verdünnte Lösungen verwendet werden, während sie ausbleibt, wenn der Elektrolyt gerührt wird.

Bei Einhaltung der Bedingungen, welche die Bildung von Kuproionen begünstigen, also Verwendung kleiner Stromdichten und höherer Temperatur, kann es vorkommen, daß sich das Kupfer nicht als gleichmäßige, dünne Schicht, sondern in Form deutlich abgegrenzter, wohl ausgebildeter Kristalle abscheidet.

In diesem Falle darf man annehmen, daß die Kupferabscheidung wenigstens zum Teil sekundär nach der Gleichung $2\text{Cu}' \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}''$ erfolgt, etwa so, wie aus einer Kupfersulfatlösung, die mit fein verteiltem Kupfer erhitzt und filtriert wurde, sich beim Abkühlen durch Zersetzung der gebildeten Kuproionen metallisches Kupfer in glänzenden Kristallen ausscheidet.

Diese Verhältnisse haben natürlich für die technische Kupfergewinnung und Raffination große Bedeutung.

Da in der Praxis, wie erwähnt, meist saure Lösungen verwendet werden,

¹ Siehe auch Luther, R.: Z. physik. Chem. **34**, 488 (1900); **36**, 385 (1901). — Abel: Z. anorg. u. allg. Chem. **26**, 361 (1901). — Bose, E.: Z. Elektrochem. **5**, 153 (1898).

² Foerster, F., u. O. Seidel: Z. anorg. u. allg. Chem. **14**, 106 (1897).

³ Foerster, F., u. O. Seidel: Z. anorg. u. allg. Chem. **14**, 106 (1897).

⁴ Kohlschütter, V.: Z. Elektrochem. **30**, 164 (1924).

⁵ Ullmann: Z. Elektrochem. **3**, 516 (1897). — Sand: Z. physik. Chem. **5**, 35, 641 (1897). — Philosophic. Mag. **9**, 20 (1905).

ist es bemerkenswert¹, daß die Polarisation bei der Abscheidung des Kupfers aus seiner Sulfatlösung in Gegenwart von Schwefelsäure oder Sulfaten mit zunehmender Stromdichte stark ansteigt.

Diese Polarisation, die besonders bei tiefen Elektrolyttemperaturen stärker auftritt, hat neben ihrer wissenschaftlichen auch eine nicht unerhebliche Bedeutung für die Technik der elektrolytischen Kupferabscheidung, denn die hohe Polarisation dieses Vorganges in starker schwefelsaurer Lösung dürfte sowohl für die Struktur des Elektrolytkupfers als auch für seine Reinheit nicht belanglos sein. Sie veranlaßt ein hohes Streuungsvermögen der schwefelsauren Kupfersulfatlösungen und kann vielleicht zur Deutung der Kornverkleinerung der Kupferniederschläge², die besonders bei höheren Stromdichten und in stark saurer Lösung in auffallendem Maße zu beobachten ist, herangezogen werden³. Andererseits führt die hohe Polarisation besonders leicht bei schlecht bewegten Elektrolyten in Potentialgebiete, bei denen eine Mitabscheidung anderer Metalle, besonders von Wismut, möglich wird.

F. Foerster und K. Gäbler⁴ haben diese Beobachtungen neuerdings bestätigt und näher untersucht. Sie zeigten, daß auch Überchlorsäure auf die Kupferabscheidung aus Perchloratlösung in gleicher Richtung, jedoch erheblich schwächer wirkt. Sie vermuten, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit durch erhöhte Anionenkonzentration verzögert wird.

Kupfer wird aus Sulfatlösungen gewöhnlich in dichter, rauher Form abgeschieden. Will man festhaftende Niederschläge gewinnen, so muß man verhältnismäßig kleine Stromdichten (0,0043—0,0484 A/qm²) anwenden.

Ist ein ganz glatter Kupferniederschlag erwünscht, so elektrolysiert man eine Lösung von Kupfersulfat (200 g CuSO₄ und 3 g H₂SO₄ im Liter) bei 25° mit einer Stromdichte von 10 mA/cm² ohne zu rühren, oder aber mit höheren Stromdichten mit entsprechender Rührung.

Nach Saxon⁵ scheidet man Kupfer vorteilhaft durch Elektrolyse eines Gemisches äquimolarer Teile CuSO₄, NH₄Cl und NaCl ab.

Die Kupferabscheidung aus Kupferchlorürlösungen studierte P. Fedotiew⁶ und kam zu dem Ergebnis, daß es möglich ist, bei gewöhnlicher Temperatur und praktisch annehmbaren Stromdichten einen dichten Kupferniederschlag mit hoher Stromausbeute zu erhalten.

Zur galvanischen Verkupferung, die seltener um ihrer selbst willen, als vielmehr als Unterlage für andere galvanische Niederschläge angewendet wird, werden fast immer zyankalische Bäder benutzt (S. 358).

F. Spitzer⁷ hat neben den Kathodenpotentialen auch die Stromausbeuten bei der Ausscheidung von Kupfer aus zyankalischen Lösungen bei einer Temperatur von 18° bestimmt.

¹ Goebel, R.: Dissertation. Dresden 1912. — Siehe auch Reichinstein, D., u. A. Zieren: Z. Elektrochem. **19**, 530 (1913). — Kern, E. F., u. R. W. Rowen: Trans. Amer. Electr. Soc. **1929**, September.

² Foerster, F.: Elektroch. wässriger Lösungen. 3. Aufl. S. 386.

³ Sieverts, A., u. W. Wippelmann: Z. anorg. u. allg. Chem. **91 I**; 93, 287 (1915).

⁴ Foerster, F., u. K. Gäbler: Z. Elektrochem. **36**, 197 (1930).

⁵ Saxon: Chem. News **131**, 225 (1925).

⁶ Fedotiew, P.: Z. anorg. u. allg. Chem. **173**, 81 (1928).

⁷ Spitzer, F.: Z. Elektrochem. **11**, 345 (1905).

Die Kathodenpotentiale sind hier bedeutend negativer als in einfachen Salzlösungen wegen der äußerst kleinen Konzentration der Kupferionen in den stark komplexen Zyanalkiumlösungen.

Das rasche Ansteigen der Kathodenpotentiale und das rapide Sinken der Stromausbeute mit wachsender Stromdichte deuten auf ziemlich große Reaktionswiderstände hin, durch welche die Nachlieferung bzw. Entladung der Kupferionen verlangsamt wird.

Eine bedeutende Beeinflussung der Struktur des Elektrolytkupfers¹ ruft der Zusatz minimaler Mengen von Gelatine oder anderer ähnlicher kolloider Substanzen zum Elektrolyten hervor. Ein Gehalt von 0,053% Gelatine in einer Kupferlösung macht den Kathodenniederschlag so dicht, daß er spiegelblank erscheint, dabei aber auch spröde wird². Das abgeschiedene Kupfer enthält nach J. Trillat³, je nach der Gelatinekonzentration bis zu 6% organische Verunreinigungen. Trotzdem ist das Elementargitter ebenso ausgebildet wie beim gewöhnlichen Kupfer, nur sind die Kristalle des mit Gelatine gefällten Kupfers kleiner.

Die Kupferabscheidungen mit Glykokoll sehen ähnlich aus wie die mit Gelatine und haben ähnliche Eigenschaften. Sie sind glänzend, zerbrechlich und viel feinkörniger als gewöhnliches elektrolytisches Kupfer, auch sind sie viel leichter oxydierbar. Ähnlich verhalten sich die Abscheidungen in Gegenwart von Leuzin⁴.

Durch Elektrolyse einer neutralen oder schwach basischen 10%igen Kupriazetatlösung erhielt Schützenberger⁵ Kupferniederschläge, welche von den gewöhnlichen stark abweichende Eigenschaften zeigten. Diese bronzefarbenen Niederschläge sind sehr spröde, leicht oxydierbar, indem an der Luft eine irisierende blaue Oxydschicht entsteht, besitzen ein niedriges spezifisches Gewicht und einen hohen elektrischen Leitungswiderstand und entwickeln mit verdünnter Salpetersäure Stickoxydul N_2O .

Schützenberger vermutete, daß hier eine allotrope Modifikation des Kupfers vorliegen könnte, wogegen Wiedemann⁶ diese Eigenschaften auf einen Gehalt an Kupferoxydul zurückführte⁷. Dagegen fand Benedicks⁸, daß man unter geeigneten Versuchsbedingungen, wie höherer Stromdichte, schnelle Rotation der Kathode und einen Gehalt an freier Essigsäure Niederschläge mit denselben Eigenschaften, aber fast ohne Kupferoxydulgehalt gewinnen kann. Er gibt nach einiger Zeit, besonders beim Erwärmen, Essigsäure ab, so daß es wahrscheinlich ist, daß eine Lösung von Essigsäure in Kupfer vorliegt.

Damit wahrscheinlich in Zusammenhang stehend fanden W. D. Bancroft und D. R. Briggs und E. B. Splar⁹ bei der Elektrolyse einer Kupferazetatlösung, die $\frac{1}{3}$ % Gelatine enthielt, daß man bei Verwendung hoher Stromdichten einen blaßbraunen, schlüpfrigen Niederschlag erhält, der in reiner Kupfersalzlösung eine glänzend blaue Färbung annimmt.

¹ Huebl, v.: Mitt. k. u. k. militärgeograph. Inst. **6**, 51 (1886). — Foerster, F.: Z. Elektrochem. **5**, 512 (1899). — Vgl. auch die Zusammenfassung von Nußbaum, J.: Z. öster. Ing.Verein **1916**, 5.

² Müller, E., u. P. Bahntje: Z. Elektrochem. **12**, 317 (1906). — Vgl. auch Bancroft, W. D., u. F. R. Briggs: J. Ind. and Engin. Chem. **5**, 9 (1913). — Vgl. auch Faust: Z. anorg. u. allg. Chem. **78**, 201 (1912). — Schwarz, M. v.: Z. Metallogr. **7**, 124 (1915). — Sieverts, A., u. W. Wippelmann: Z. anorg. u. allg. Chem. **91**, 1 (1915); **93**, 287 (1915). — Siehe auch Marie: C. r. **1927 II**, 1439. — Marie, C., u. M.-L. Claudel: C. r. Acad. Sci. Paris **187**, 170.

³ Trillat, J.: Rev. Mét. **25**, 286.

⁴ Marie, C., u. Gérard: C. r. Acad. Sci. Paris **190**, 864/66 (1930).

⁵ Schützenberger: C. r. **86**, 1265 (1878).

⁶ Wiedemann: Poggendorffs Annalen (2) **6**, 81 (1879).

⁷ Siehe hierzu Schützenberger: Bl. Soc. chim. (2) **31**, 291 (1879).

⁸ Benedicks: Met. **4**, 1 (1907).

⁹ Bancroft, W. D., u. D. R. Briggs: Ber. VIII. intern. Kongr. f. angew. Chem. **1912**. — Splar, E. B.: Ber. VIII. intern. Kongr. f. angew. Chem. **1912**.

Die elektrolytische Abscheidung des Kupfers zu seiner analytischen Bestimmung kann aus verschiedenen Lösungen erfolgen:

Aus schwefelsaurer Lösung¹, aus salpetersaurer Lösung,² aus ammoniakalischer Lösung³, aus Salzsäure enthaltenden Lösungen⁴ und aus Phosphorsäure enthaltenden Lösungen⁵.

Von diesen Methoden kommen hauptsächlich nur die ersten drei angeführten in Betracht.

Die elektrolytische Trennung des Kupfers von edleren Metallen wie Gold oder Silber⁶ gelingt leicht. Die Schnelltrennung von Silber erfolgt in zyankalischer Lösung⁷ und in siedender Azetatlösung⁸.

Auch aus nichtwässerigen Lösungen, und zwar aus methylalkoholischen Lösungen wurde das Kupfer elektrolytisch⁹ ausgefällt, wobei eine ziemlich starke chemische Polarisation auftrat, die wahrscheinlich auf die große Neigung zur Komplexbildung der Kupfersalze in Methylalkohol zurückzuführen ist. Ferner wurde es aus Azeton¹⁰, aus Lösungen von Kupfersalzen in flüssigem Ammoniak¹¹, aus solchen in Formamid¹², in welchem Lösungsmittel die Abscheidung durch

¹ Foerster, F.: Z. angew. Chem. **19**, 1890 (1906). — Ber. **39**, 3029 (1906). — Müller, E.: Z. Elektrochem. **14**, 79 (1908).

² Luckow, siehe Classen, A.: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 152. Berlin 1927. — Price u. Hyde: J. Soc. Chem. Ind. **30**, 391 (1911); **28**, 817 (1919); **29**, 307 (1910). — Sand u. Smalley: Chem. News **108**, 14 (1911). — Chaucel: Bl. Soc. chim. **13**, 74 (1913). — Drapier: Vortrag vor der Soc. Chim. Belg., Ref. Chem.-Ztg **37**, 612 (1918). — Gilchrist, E.: u. A. Cumming: Chem. News **107**, 217. — Springer: Dissertation. München 1913. — Withrow, J. R.: J. amer. Soc. **30**, 38 (1908). — Hahn, L.: Z. anorg. u. allg. Chem. **99**, 201 (1917). — Biltz, H.: Ber. **58**, 913 (1925).

³ Rüdorff: Classen, S. 157. Berlin 1927.

⁴ Schooch, E. P., u. D. J. Brown: J. amer. chem. Soc. **38**, 1666 (1913). — Engelenburg, A. J.: Z. anal. Chem. **62**, 274 (1923). — Schleicher, A.: Metall u. Erz **24**, 386 (1927).

⁵ Moldenhauer, W.: Z. angew. Chem. **39**, 454 (1926).

⁶ Treadwell, W. D.: Helvet. chim. Acta **4**, 364 (1921). — Lassieur: C. r. **178**, 847 (1924). — Brunck, O.: Z. angew. Chem. **24**, 1993 (1911). — Fischer, F., u. E. Stecher: Z. Elektrochem. **18**, 809 (1912). — Smith, E. F., u. L. K. Frankel: Electrochemical Analysis. 4. Aufl. 1907. — Brunck, O.: Ber. **34**, 1607 (1901).

⁷ Langness, J.: J. amer. chem. Soc. **29**, 471 (1907).

⁸ Sand: Trans. Lond. Soc. **91**, 380 (1907).

⁹ Mit der schnell-elektrolytischen Bestimmung bzw. Trennung des Kupfers in verschiedenen Lösungen haben sich Gooch und Medway: J. Sci. Assoc. Vizianagaram (4) **15**, 320 (1903). — Z. angew. Chem. **35**, 314 (1903). — Exner: J. amer. chem. Soc. **25**, 896 (1903). — Smith, E. F.: J. amer. chem. Soc. **25**, 884 (1903). — Fischer, A., u. Boddaert: Z. Elektrochem. **10**, 945 (1904). — Ashbrook: J. amer. chem. Soc. **26**, 1283 (1904). — Smith, E. F., u. Kollock: J. amer. chem. Soc. **27**, 1255 (1905). — Proc. Amer. Soc. for Testing Mater., Philadelphia **44**, 137 (1905). — Flanigen: Dissertation. Philadelphia 1906. — Langness: Dissertation. Philadelphia 1906. — Perkin: Chem. News **93**, 283 (1906). — Elektrochem. Z. **13**, 143 (1906). — Sand, H. J. S.: J. chem. Soc. Lond. **91**, 373 (1907). — Z. Elektrochem. **13**, 326 (1907). — Fischer, A.: Z. angew. Chem. **20**, 134 (1907). — Z. Elektrochem. **13**, 469 (1907). — Frary: Z. Elektrochem. **13**, 308 (1907). — Z. angew. Chem. **20**, 1897 (1907) beschäftigt.

¹⁰ Sперанскы u. Goldberg: J. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **32**, 797 (1900). — Isgarischew, N.: Unters. i. Gebiete d. Elektrodenprozesse (russ.). S. 102. Moskau 1914.

¹¹ Patten, H. F., u. W. R. Mott: Trans. Amer. Electr. Soc. **15**, 529. — Chem. News **100**, 319.

¹² Cady: J. Chem. **1**, 707 (1897). ¹¹ Röhler: Z. Elektrochem. **16**, 419 (1910).

Zusatz von Ameisensäure kristallinisch und festhaftend wird, und aus Kupferjodür in Pyridin¹ ausgefällt. Kupfer scheidet sich aus nichtwässrigen Lösungen mit Vorliebe schwammig oder samtartig nicht festhaftend ab.

Zur Abscheidung des Kupfers durch Elektrolyse im Schmelzfluß eignen sich das Kupferchlorür² und auch das Kupferchlorid³.

Anodisches Verhalten.

Kupfer geht in Sulfatlösungen anodisch einigermaßen verzögert in Lösung⁴. Solange noch wenig Kupriionen in Lösung sind, geht es fast ausschließlich zweiwertig in Lösung, weil die Bildung von Kupriionen aus dem Anodenmetall zunächst leichter, d. h. bei unedlem Potential, vor sich geht, als die Bildung von Kuproionen, welche erst dann eintritt, wenn das Potential der Anode durch Anreicherung von Kupriionen um so viel positiver wird, daß auch Kuproionenbildung eintreten kann.

Für 1-normale Ionenkonzentration entsprechen den Vorgängen a, b, c, die folgenden Potentiale⁵:



Verwendet man eine Kupferanode in einer Lösung, die praktisch frei ist von dessen Ionen, so geht der Vorgang (b), die Lösung als höherwertiges Ion, als der dem unedleren Potential entsprechende, am leichtesten vonstatten. Mit Anreicherung der höherwertigen Cu^{++} -Ionen wird das Potential des Vorganges (b) immer edler und nähert sich dem des Vorganges (a), bei dem sich niedrigerwertige Cu^+ -Ionen bilden, bis schließlich Gleichheit beider Potentiale und damit Gleichheit mit dem Potential des Vorganges (c) erreicht ist, d. h. es beginnt sich das Metall schließlich auch niederwertig zu lösen. Das Kupfer kann aus dem höherwertigen Ion, dem Kupriion, nur zum geringsten Teil Kuproion bilden, da im Gleichgewichtszustand $\text{Cu} + \text{Cu}^{++} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$ die Konzentration des niederwertigen Kuproions, Cu^+ sehr viel kleiner ist, als die des höherwertigen Cu^{++} -Ions⁶. Vielmehr wird bei Eintritt der Gleichheit der drei Potentiale (a) bis (c) der Vorgang (c) bei Kupfer freiwillig verlaufen (S. 94). Der diesem entgegenstehende Vorgang (a) vermag diesen Ladungsübertritt nicht zu hindern, weil eben das Potential desselben weniger negativen (edleren) Werten entspricht als das Potential des Vorganges (c).

Kupfer geht also in Sulfatlösung anodisch wesentlich als zweiwertiges

¹ Müller, R., u. A. Konetschnigg: Mh. Chem. **44**, 237 (1923).

² Buff: Liebigs Ann. **110**, 267 (1859). — Quincke, F.: Wied. Ann. **36**, 270 (1889).

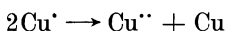
³ Lorenz, R.: Z. anorgan. u. allg. Chem. **10**, 78 (1895). — Z. Elektrochem. **2**, 318 (1895). — Siehe hierzu Aten, A. W., H. J. den Hertog u. L. Westenberg: Trans. Amer. Electr. Soc. **47** (1924).

⁴ Blanc, M. Le: Abh. d. Bunsenges. **3** (1910).

⁵ Luther, R.: Z. physik. Chem. **36**, 391 (1901).

⁶ Luther, R.: (Z. physik. Chem. **38**, 345 [1901]) hat die Konzentration des Kuprosalzes in einer mit Kuprosulfat im Gleichgewicht stehenden molekularen Kuprisulfatlösung durch Titration mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur zu $3,4 \cdot 10^{-4}$ Grammatome Kupfer gefunden.

Ion in Lösung. Daß hierbei auch Kuproionen entstehen, lehrt der Umstand, daß an der Anode hierbei stets Kupferpulver auftritt¹, wie schon S. 55 gelegentlich der Besprechung des Kupfercoulometers erwähnt wurde. Wegen der Unbeständigkeit der Kuproionen in neutraler Lösung fällt bei höherer Konzentration nach der Gleichung



Kupfer aus.

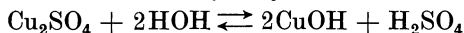
Diese Bildung erfolgt in besonders reichlicher Menge und in schön kristallisierter Form bei höherer Temperatur². Dies ist deshalb der Fall, weil sich obiges Gleichgewicht durch Temperaturerhöhung zugunsten von metallischem Kupfer verschiebt, so daß man beispielsweise beim Abkühlen einer bei höherer Temperatur bis zum Gleichgewicht mit Kuprosulfat gesättigten Lösung Abscheidung von freiem Kupfer in schönen Kristallen erhält³.

Die oben erwähnten kleinen, bei der Auflösung des Kupfers von Le Blanc festgestellten Reaktionswiderstände, die in saurer Lösung⁴ viel größer werden, und die von ihnen bewirkte, immerhin nicht unerhebliche Polarisierung begünstigt natürlich die Bildung von Kuproionen.

Diese Verhältnisse haben für die elektrolytische Kupferraffination (S. 338) große Bedeutung, bei welcher man naturgemäß darauf hinarbeiten muß, die Bildung des Kupferschlammes bei der anodischen Lösung des Rohkupfers möglichst herunterzudrücken.

Will man dagegen absichtlich fein verteiltes Kupfer herstellen, so bringt man⁵ in bestleitende Schwefelsäure (*D* 1,175) 10 mm tief zwei Kupferdrähte von 2 mm Stärke und führt Strom von 0,017 A und einer von 0,43 Volt steigenden Spannung zu. Es entsteht zunächst ein braunschwarzer Anodenbelag (Kupferstaub). Dieser wird bei 8 Volt und 0,022 A durch den sich entwickelnden Sauerstoff abgestoßen; auf dem blanken Kupfer entsteht ein weißlicher Schimmer durch eine Salzkruste, und wie ganz zuerst sinken Schlieren von CuSO_4 zu Boden. Die sich verstärkende Salzkruste bewirkt einen Übergangswiderstand, wodurch sich die Anode erhitzt, so daß die Entwicklung von Sauerstoff verschwindet und wachsende Mengen Cu_2SO_4 entstehen. Bei 16 Volt und 0,07 A mehren sich braune Striche an der Anode, die sich ausbreiten, bis die Anode bei 20 Volt und 0,12 A unter singendem Geräusch und Bildung dichter Wolken eines dunklen Staubes zerstäubt. Das zerstäubte Kupfer ist ein kräftiges Reduktionsmittel.

Die Bildung von Kuproionen wird vor allem auch durch fortlaufenden Verbrauch derselben begünstigt. Dieser wird, abgesehen von der Oxydation durch den Luftsauerstoff hauptsächlich dadurch bewirkt, daß Kuprosalze sehr leicht durch Hydrolyse nach der Gleichung



gespalten werden, und so die Kuproionen durch Bildung des schwerlöslichen Kuprohydroxyds größtenteils verschwinden.

¹ Wohlwill, E.: Berg- u. Hüttenm. Z. 1888, 257. — Z. Elektrochem. 9, 311 (1903).

² Foerster, F.: Z. Elektrochem. 5, 511 (1888). — Fischer, F.: Z. physik. Chem. 48, 177 (1904).

³ Foerster, F., u. O. Seidel: Z. anorg. u. allg. Chem. 14, 106 (1897). — Richards, Th., E. Collins u. G. W. Heimrod: (Z. physik. Chem. 32, 328 (1900).

⁴ Heinerth, E.: Z. Elektrochem. 37, 61 (1931).

⁵ Fischers, F.: Z. physik. Chem. 48, 177 (1904). — Z. Elektrochem. 9, 507 (1903); 10, 421 (1904). — Vgl. Meidinger: Dinglers Polytechn. J. 219, 141 (1876).

Zur Zurückdrängung der Hydrolyse verwendet man daher saure Lösungen.

Die Neigung des Kupfers zur Komplexbildung nimmt im Gegensatz zur allgemeinen Regel, daß diese mit steigender Wertigkeit zunimmt, beim Übergang zum Kupriion ab, so daß hier, ähnlich wie auch beim Gold, die niederwertigen, einwertigen, Ionen stärker zur Komplexbildung neigen, als die mehrwertigen. Dadurch kommt die auffallende Tatsache zustande, daß sich beispielsweise eine Kupferanode in Alkalinitrat- oder -sulfatlösungen zweiwertig löst, in Alkalichloridlösungen dagegen einwertig in Lösung geht¹, weil im letzteren Falle die starke Neigung des Cu⁺ mit Halogenen Komplexe zu bilden bewirkt, daß das Potential $\varepsilon_{\text{Cu}^+} \rightarrow \text{Cu}^+$ weniger negativ bleibt als $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

Aus dem gleichen Grunde geht eine aus reinstem Kupferblech hergestellte Anode gegenüber Zyankaliumlösung restlos, ohne Entstehung von Kupferpulver, einwertig in Lösung.

Das Kupfer geht bei der anodischen Lösung auch in Natronlauge² zunächst nur einwertig in Lösung. Nach kurzer Zeit überzieht sich infolge der Schwerlöslichkeit des Kuprooxyds die Anode mit Oxydul, welche als passivierende Deckschicht den Stromdurchgang hemmt und die Spannung solange ansteigen läßt, bis der Strom die Kupriionen der Oxyduldecke zu Kupriionen, welche in Lösung bleiben, oxydieren kann. Die Deckschicht erneuert sich dabei aber fortlaufend durch neu gebildetes Oxydul.

Da aber auch das Löslichkeitsprodukt der Kupriionen in der Lauge bald überschritten wird, scheidet sich nach einiger Zeit an der Kathode Oxyd ab, welches wieder einen sperrenden Überzug bildet. Unter weiterem Anstieg des Anodenpotentials bildet sich nun aus dem Oxyd Kupferperoxyd Cu_2O_3 und gleichzeitig tritt Sauerstoffentwicklung ein.

Auch in Kaliumcyanidlösungen wird Kupfer durch Deckschichtenbildung passiv³.

Versuche über Ventilwirkung von Kupferanoden in CuSO_4 - und CuCl_2 -Lösung hat W. Holtz⁴, in wässriger Flußsäure Günther-Schulze⁵ angestellt.

Technische Gewinnung und Raffination des Kupfers. Gewinnung aus Erzlaugen.

Schon in den achtziger Jahren trachtete man den Umweg der Verhüttung des Kupfererzes und nachträglicher Raffination des Rohkupfers dadurch abzukürzen, daß man aus Kupferstein gewonnene Erzlaugen direkt elektrolytisch auf Kupfer zu verarbeiten suchte.

Ein italienischer Erfinder⁶ und andere haben zunächst versucht, den Kupferstein als Anode zu verwenden. Hierzu wurde das Erz geschmolzen und um Kupfer-

¹ Lorenz, R.: Z. anorg. u. allg. Chem. **12**, 436 (1896).

² Müller, E.: Z. Elektrochem. **13**, 133 (1907).

³ Siehe hierzu auch Müller, W. J., u. Hollek: Wien. Mh. **52**, 409 u. 425 (1929).

⁴ Holtz, W.: Physik. Z. **6**, 481 (1905). — Siehe auch Buff: Poggendorffs Annalen **73**, 508 (1848).

⁵ Günther-Schulze: Ann. Physik (4) **26**, 372 (1908).

⁶ Marchese: DRP. 22429.

streifen oder noch besser um Kupferdrahtnetze herumgegossen, welche der Steinelektrode größere mechanische Festigkeit geben und gleichzeitig als Stromzuführung dienen sollten.

Der Kupferstein (Kupfereisensulfür), der etwa 30% Kupfer, 40% Eisen und 30% Schwefel enthält, sendet in einer angesäuerten Kupfersulfatlösung anodisch Kupfer und Eisen in Lösung, während der Schwefel zurückbleibt und verwertet werden sollte.

Kathodisch sollte das edlere Kupfer in reiner Form abgeschieden werden, während das Eisen in Lösung bleibt. Nach Ausbau einer Versuchsanlage bei Genua im Jahre 1882 und einer Anlage in Stolberg, die beide groß angelegt waren, da man bestimmt auf Erfolg hoffte, stellte es sich heraus, daß derart viele Schwierigkeiten bei der Elektrolyse auftraten, daß an eine Durchführung des Verfahrens nicht zu denken war.

Das kathodisch ausgeschiedene Kupfer war nur im Anfang der Elektrolyse schön, nach kurzer Zeit gelangten aus den Anoden so viele Verunreinigungen in den Elektrolyten, daß es bald mißfarbig und unbrauchbar wurde. Mit der Reinigung des Elektrolyten konnte man gar nicht nachkommen.

Statt daß der anodisch zurückbleibende Schwefel zu Boden fiel, wie man es erwartete, bildete dieser an der Anode eine isolierende Schicht, welche ein Ansteigen der Badspannung auf 4—5 Volt veranlaßte. Versuche, diese Schwefelschicht mechanisch, durch Abkratzen, zu entfernen, hatten keinen Erfolg, weil die Anode ungleichmäßig angegriffen und die Oberfläche rau und höckerig wurde.

Außerdem zerbröckelten die Anoden bald, und wenn sie durch Träger zusammengehalten wurden, so ging doch der Kontakt bald verloren, da sich in der Anodenmasse Sprünge bildeten, die sich mit Schwefel ausfüllten. Im Elektrolyten reichert sich das Eisen rasch an, dagegen verarmt er bald an Schwefelsäure. Da das Eisen an der Kathode zu Ferrosalz reduziert, an der Anode wieder zu Ferrisalz oxydiert wird und als Ferrisalz Kupfer auflöst, nimmt die Stromausbeute rasch ab und beträgt nur gegen 60%.

Man ging daher dazu über, den Kupferstein zunächst mit Schwefelsäure auszulaugen und die Lauge, welche etwa 39 g Kupfer, 15 g Eisen als Ferrosalz und 3 g Ferrieisen im Liter enthielt, mit unangreifbaren Bleianoden zu elektrolysieren.

In den Elektrolyten wurde als Reduktionsmittel schwefelige Säure aus den Röstgasen eingeleitet, um das Ferrisalz unschädlich zu machen und die Lebensdauer der Anoden zu erhöhen, sowie die Badspannung herabzusetzen, weil Schwefeldioxyd auf die Sauerstoffabscheidung depolarisierend wirkt. Nach vielen unbefriedigenden Versuchen ließ man jedoch das Verfahren bald gänzlich fallen.

Das gleiche Schicksal widerfuhr dem von W. Borchers, R. Franke und E. Günther¹ angegebenen Verfahren, bei welchem Anoden aus einem wesentlich reineren Kupferstein, der etwa 72% Kupfer enthielt, verwendet wurden. Doch hat sich auch hier beim Betrieb einer größeren Versuchsanlage gezeigt, daß die Ungleichmäßigkeit, mit der sich auch diese Anoden lösen, einen störungslosen technischen Betrieb nicht gewährleisten.

Schwierigkeiten machte auch die Frage des Anodenmaterials. Graphitanoden werden in Sulfatlösungen durch den anodisch entwickelten Sauerstoff bald zerstört.

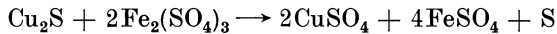
Man versuchte es dann mit Hartbleianoden (mit 3% Antimon), die aber nur in chlorfreier Lösung hinreichende Haltbarkeit besitzen.

Die Versuche Marcheses nahmen später Siemens & Halske² wieder auf.

Sie machten sich die Tatsache zunutze, daß Ferrisalz Kupferstein löst und dabei selbst in Ferrosalz übergeht. Hierzu wurde feingemahlener Kupferkies vorsichtig abgeröstet, so daß ein Gemenge von Kupfersulfür Cu_2S und Eisenoxyd Fe_2O_3 entsteht und dann mit saurer Ferrisulfatlösung gelaugt. Das Kupfersulfür löst sich nach der Gleichung

¹ Borchers, W., R. Franke u. E. Günther: DRP. 160046 (1904).

² Siemens & Halske: DRP. 42243, 84959.



unter Rücklassung von Schwefel und unlöslichem Eisenoxyd.

Die Lauge wurde nach dem Filtrieren in einer Zelle mit waagrechttem Leinwanddiaphragma elektrolysiert.

Als Anoden versuchte man Kohleanoden in Gestalt horizontaler Kohlestabgitter zu verwenden, die sich jedoch nicht bewährten, da sie bald zerfielen.

Bleianoden eigneten sich besser, doch bedeckten sie sich mit Superoxyd, wodurch die Badspannung stark erhöht werden mußte. Doch auch Bleianoden wurden mit der Zeit angegriffen. Die bei der Laugung gewonnene eisenoxydulsalzhaltige Kupferlösung wurde dem Kathodenraum zugeführt, gab hier ihr Kupfer ab und gelangte dann in den Anodenraum, wo das Eisenoxydulsalz wieder zu Oxydsalz oxydiert und so für die Zwecke der Laugung regeneriert wurde. Die Badspannung betrug nur 0,7 Volt.

Während die Versuche im Kleinen nicht aussichtslos schienen, stellten sich bei der Übertragung ins Große viele Schwierigkeiten ein. Schon das richtige Rösten war nicht leicht, da sich bei unrichtiger Durchführung nicht alles Kupfer in der Ferrisulfatlaugung löste. Die Stoffe der Diaphragmen waren auch gegen die saure Lösung auf die Dauer nicht widerstandsfähig.

Die Kohleanoden wurden zur Erhöhung der Haltbarkeit mit Paraffin getränkt, so daß der Elektrolyt nicht in die Poren eindringen konnte, das Bad wurde gerührt usw., aber trotzdem blieb der Erfolg aus, so daß man die Versuche wieder aufgab.

Ähnlich arbeitete Höpfner¹, der zum Laugen an Stelle des Eisenoxydulsulfates Kochsalzhaltige Kupferchloridlösung verwandte, welche Kupfer löst und sich bei der Laugung zu Kupferchlorür reduziert: $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuCl}_2 = \text{CuCl} + \text{S}$.

Das geröstete Erz wurde in Trommeln, die sich langsam drehten, mit warmer Kupferchlorid- und Natriumchloridlösung ausgelaugt. Auch Höpfner verwendete Diaphragmen, und zwar aus nitrierter Zellulose, die senkrecht standen. Die frische Lauge gelangte zuerst in den Kathodenraum, von dort in den Anodenraum, wo das restliche Kuproion in Kupriion verwandelt wurde, so daß nun Erz mit dieser Lösung gelaugt werden konnte.

Bei beiden Verfahren war der Stromverbrauch gering, da sich das Kupfer aus der einwertigen Stufe mit geringeren Energieaufwand ausscheidet als aus zweiwertigen Salzen.

Doch auch hier wurde nicht alles Kupfer aus dem Erz herausgelaugt, außerdem verschlechterte das teilweise mitgelöste Eisen die Ausbeute. Wegen dieser und Apparatschwierigkeiten (Diaphragma) wurde auch dieses Verfahren fallen gelassen. Für den Großbetrieb scheinen sich Diaphragmen, seien sie auch noch so einfach, nirgends bewährt zu haben.

¹ Höpfner: DRP. 53782; siehe hierzu auch Hänsel: Diss. Berlin (1925). — Kamoparna, N. u. T. Noda: J. of the Soc. of Chem. Ind. Japan (1929).

Technisch einfacher liegen die Verhältnisse nur dort, wo etwa wie bei der Aufarbeitung von Nickelkupfererzen, sehr eisenarme Kupferlösungen vorliegen, die mit Bleianoden ohne Diaphragma auf Kupfer verarbeitet werden können.

Die ersten erfolgreichen Versuche einer elektrolytischen Kupfergewinnung aus Erz sind von Österreich ausgegangen, wo Laszczyński und Stoeger schon vor etwa 30 Jahren ein Verfahren ersannen, welches als erstes industrielle Anwendung in zwei kleinen, außerhalb Österreichs gelegenen, Anlagen (Niedzianka bei Kicke, Polen, und Karkaralinsk, Sibirien) fand. Die genannten leiteten die Erzröstung derart, daß möglichst wenig Eisen in Lösung ging. Als Anoden verwendeten sie Bleielektroden, die zur Abhaltung des Eisens von der Anode von einem engmaschigen Gewebe umgeben waren. Da die Lösungen sonst wenige Verunreinigungen enthielten, erwiesen sich die Bleianoden hier als haltbar und die Stromausbeute betrug etwa 93%.

Während der ersten Kriegsjahre hat man das Problem der Kupfergewinnung aus Erzlaugen auch in Chile aufgegriffen. Es befinden sich dort sehr reiche Lager von eisenarmen, sehr leicht laugbaren oxydischem Kupfererz, einem Kupferoxysulfat, Brochantit. Diese Erze enthalten 1,2—1,4% Kupfer und können schon in der Kälte mit 8—10% iger Schwefelsäure leicht gelaugt werden. Auch entstehen dabei keine schwer filtrierbaren Schlammrückstände, und das Erz ist frei von Antimon und Wismut, nur Natriumchlorid und -nitrat sind als störende Verunreinigungen zugegen.

In den von Siemens & Halske im allergrößten Stile errichteten Werken der Chile Exploration Co. in Chuquicamata, welche für eine Jahresproduktion von etwa 180000 t eingerichtet wurden, werden die durch Laugen der Erze mit Schwefelsäure gewonnenen Lösungen zunächst von Chlorid befreit, indem sie in großen rotierenden Trommeln mit Zementkupfer (gefälltes fein verteiltes Kupfer) behandelt werden. Das abgeschiedene Kupferchlorür wird abfiltriert und getrennt auf Kupfer verarbeitet.

Insbesondere die Verunreinigung der Lösung durch Nitrat und restliche Spuren von Chlor haben im Anfang erhebliche Schwierigkeiten verursacht. Die Siemens & Halske-Werke, welche diese Anlage knapp vor dem Weltkriege erbaut hatten, benutzten, nachdem sich Graphitanoden¹ sowie kammförmige Bleianoden als unbrauchbar erwiesen, Magnetitanoden in Form von Rohrprismen, die in Deutschland hergestellt wurden (S.146). Wegen der geringen Widerstandsfähigkeit dieses Materials gegen Bruch und wegen der Versandschwierigkeiten nach Ausbruch des Weltkrieges kam man von diesem Material ab und versuchte es mit Ferrosilizium (Duriron) mit 13—15% Silizium als Anodenmaterial. Aber auch diese Anoden verloren auf 100 kg niedergeschlagenem Kupfer 5—6 kg an Gewicht, so daß die Lösung und das Kathodenkupfer eisenhaltig wurden. Auch Versuche mit Bleianoden fielen unbefriedigend aus. Endlich gelang es unter der Leitung Colin Finks ein brauchbares Anodenmaterial zu finden. Unter dem Namen

¹ Addicks Stat. Chem. Eng. 13, 748 (1915).

Chilexmetall¹ wird eine Legierung von 60% Kupfer, 8% Eisen und 25% Silizium nebst geringen Mengen Blei, Zinn und Mangan für diesen Zweck hergestellt. Sie soll mindestens soviel Silizium enthalten, daß die Zusammensetzung durch die Formel $\text{Cu}_2\text{Si} + \text{FeSi}$ ausgedrückt werden kann. Die Schwerlöslichkeit solcher Anoden beruht auf der anodischen Bildung von Siliziumdioxidüberzügen. Diese setzen allerdings dem Stromdurchgang einen bedeutenden Widerstand entgegen, so daß die Badspannung erhöht wird. Durch einen Bleigehalt von 2—3% wird dieser Widerstand jedoch verringert, da hierdurch anscheinend die Deckschicht porös wird. Der Gewichtsverlust dieser Anoden beträgt für 100 kg abgeschiedenes Kupfer etwa 1 kg.

Beim Arbeiten mit Chilexanoden gelangen mit der Zeit etwa 4 g Eisen je Liter in die Lösung. Durch dieses neue Anodenmaterial konnte die Kupferausbeute um etwa ein Drittel erhöht werden.

Die Anodenreste betragen etwa 25% vom Anfangsgewicht.

Nach Angaben von C. W. Eichrodt² wird nach dem Entchloren die Lauge, welche 40—60 g Kupfer im Liter und etwas zweiwertiges Eisen enthält, auf die richtige Konzentration verdünnt, indem man ihr soviel verbrauchten Elektrolyten (Endlauge) zufügt, daß die zur Elektrolyse gelangende Lösung 5% Kupfer und 2,5—3% freie Schwefelsäure enthält.

Die Elektrolyse wird in Bädern von je 5,69 m Länge, 1,1 m Breite und 1,78 m Tiefe durchgeführt.

In jedem Bad hängen 44 Anoden und 45 Kathoden von je $0,94 \times 1,27$ m. Wegen des Nitratgehaltes des Elektrolyten müssen die Badgefäße besonders widerstandsfähig sein. Am besten haben sich Zementbottiche bewährt, die mit einem Asphaltkitt 4 cm dick ausgekleidet werden. Die Rohrleitungen bestehen aus Holz.

Die Bäder sind in Gruppen von 16 Stück kaskadenförmig aufgestellt, durch welche der Elektrolyt hindurchströmt. Der Kreislauf desselben wird so geregelt, daß der Kupfergehalt beim Austritt aus der untersten Stelle nicht viel weniger als 15 g im Liter beträgt. Läßt man den Kupfergehalt tiefer sinken, so fällt die Stromausbeute. Der gesamte Elektrolyt wird in einer solchen Zellengruppe in 3 Stunden vollständig erneuert. Man fügt ihm etwa 50 g Leim je 100 cbm zu, um den Kupferniederschlag glatter zu machen. Die Elektrolysentemperatur beträgt durchschnittlich 42°, zwischen Ein- und Auslauf sinkt sie um etwa 7°. Beim austretenden Elektrolyten soll die freie Säure nicht über 90 g im Liter betragen, weil sich sonst beim nachherigen Auslaugen des Erzes mit der Endlösung größere Mengen von schädlichen Verunreinigungen lösen. Das Erzlaugen mit der sauren Endlauge erfolgt nach dem Gegenstromprinzip.

Die Elektrolyse wird mit einer Stromdichte von 190 A/m² durchgeführt. Die Badspannung beträgt 2,4 Volt, die Stromausbeute 88%.

Die Kathodenbleche aus Elektrolytkupfer werden im Werk selbst hergestellt. Hierzu werden in eigenen Bädern mit Kupferkathoden, deren Oberfläche geglättet und durch Einreiben mit Maschinenöl so vorbereitet ist, daß sich der Kupferniederschlag in dünner Blechform

¹ Amer. P. 1441567/68; DRP. 403741.

² Eichrodt, C. W.: Trans. Amer. Electr. Soc. 45 (1924).

leicht ablösen läßt, die notwendigen Kathodenbleche gewonnen. Als Anoden dienen lösliche Kupferplatten.

In 24 Stunden werden mit einem Stromaufwand von 19600 A 100 Kathodenbleche von 6 kg Gewicht erzeugt. In den ersten 4 Stunden arbeitet man nur mit halber Stromstärke.

Die Kathodenbleche haben eine Dicke von 0,8 mm. Ein Teil der Bleche (etwa 9%) wird in Streifen geschnitten, die zum Aufhängen der Kathoden dienen, wozu elektrisch betriebene Blechscheren vorhanden sind.

In den Bädern für die Kathodenbleche wird reine Kupfersulfatlösung verwendet, die ebenfalls kreist.

In den Kathodenblechen sind Löcher vorgesehen, in welche die Hacken der Krane eingreifen, welche die Elektroden in dem Bäderhaus bewegen.

Die Kathoden werden herausgehoben, sobald sie ein Gewicht von 70 kg erreicht haben. Jede Gruppe von 16 Bädern liefert täglich 5,45 t Kupfer. Das erzielte Kupfer ist bestem Elektrolytkupfer gleichwertig und wird direkt auf Barren verarbeitet. Wirtschaftlich liegt das Hauptproblem des Verfahrens in dem Kraftverbrauch, der recht erheblich ist. Er beträgt mindestens 2000—2200 kW/h je metr. Tonne erzeugtes Kupfer. Das Verfahren ist also im allgemeinen nur anwendbar, wo billige Kraft zur Verfügung steht. Die Raffinerie in Chuquimata verfügt über ein eigenes Kraftwerk, dessen Kessel mit kalifornischen Rohölrückständen geheizt werden.

Anders liegen die Verhältnisse in der etwas später errichteten Anlage der New Cornelia Copper Co. in Ajo (Arizona), wo ärmere Mischerze mit etwa 1 $\frac{1}{2}$ % Kupfer in Form von Oxyd und Karbonat verwendet werden.

Die durch Laugung gewonnene Lösung wird filtriert und in Türmen durch schweflige Säure reduziert. Die zur Elektrolyse gehenden Laugen enthalten 3,3% Kupfer, 1,8% freie H₂SO₄, 1,9% Ferrosulfat, 0,2% Ferrisulfat, 2,4% Aluminium. Die Anoden bestehen aus 3 mm starken Platten aus Hartblei mit 3 $\frac{1}{2}$ —4 $\frac{1}{2}$ % Antimon, ihre Abmessungen sind 1,016 × 1,295 m.

Der Chlorgehalt der Lösung muß wegen der Empfindlichkeit der Bleielektroden unter 0,04% Chlor gehalten werden. Sie hängen in einem Bad von 9 m Länge, 1,4 m Breite und 1,3 m Tiefe. Als Kathoden dienen Kupferbleche.

Die kathodische Stromdichte beträgt 85—90 A/m². Auch bei dieser Anlage strömt der Elektrolyt durch die Bäder und verläßt sie mit 2,8% Kupfer, 2,8% freie Schwefelsäure, 1,3% Ferrosulfat, 0,8% Ferrisalz, 2,4% Aluminium. Es findet also bei jedem Durchfluß des Elektrolyten durch die Bäder und zurück zur Laugerei nur eine verhältnismäßig geringfügige Entkupferung statt. Offenbar will man damit verhindern, daß der Gehalt an Ferrisalz zu weit ansteigt und die Ausbeute verschlechtert.

Die praktisch erzielte Ausbeute soll etwa 85% betragen. Die Tagesleistung der Anlage im beschriebenen Umfang entspricht etwa 50 t Kupfer. Das erzeugte Elektrolytkupfer soll 99,15—99,85% Kupfer enthalten.

Der Eisengehalt, der tunlichst unter 8 g im Liter gehalten wird,

beeinträchtigt die Stromausbeute nicht merklich. Die Endlauge enthält nur mehr 15 g Kupfer und 60 g freie Schwefelsäure im Liter. Der Ferroionengehalt ist auf 2 g im Liter gesunken, der Ferriionengehalt auf 3 g im Liter gestiegen.

Die Badtemperatur wird auf etwa 40° gehalten. Die Kathoden werden alle 10—13 Tage herausgehoben.

Auf Grund der guten Ergebnisse dieser Versuchsanlage, welche 1200 t Elektrolytkupfer im Jahre lieferte, entschloß man sich 1924 eine größere Anlage für eine Leistung von 30000 t im Jahre zu bauen. Eine weitere Vergrößerung wurde 1930 vorgenommen, welche die Produktion auf 200000 t bringen soll.

Ein Verfahren, das geeignet ist, im Großen aus eisenreichen Laugen sulfidischer Erze Elektrolytkupfer zu gewinnen, wurde in letzter Zeit von W. E. Greenawalt¹ ausgearbeitet. Die durch Auslaugen des Erzes gewonnene Lösung, welche etwa 4% Kupfer, 3—4% Eisen und 1% freie Schwefelsäure enthält, wird zunächst in flachen, geschlossenen Bottichen durch heiße Röstgase (schweflige Säure) reduziert. Ein Überschuß kann durch Schwefelwasserstoff zerstört werden. Nach der Klärung der Lauge wird sie in die Bäder geleitet. Die Anlage besteht aus 4 Bäderreihen, in welchen der Elektrolyt kreist. Das Wesen des Verfahrens beruht darauf, daß der Elektrolyt bei jedem Kreislauf in Reduziergefäßen mit schwefliger Säure behandelt wird um das dreiwertige Eisen in zweiwertiges zu verwandeln. Aus jedem Kreislauf wird ein bestimmter Teil des Elektrolyten abgezweigt, welcher z. B. aus dem 1. Kreis in den 2., aus dem 2. in den 3. usw. überführt wird. Der aus dem ersten Teil abgezweigte Anteil des Elektrolyten tritt in den zweiten Bäderkreis mit zugehörigen Reduktionsgefäßen nur mehr mit einem Gehalt von 3% Kupfer und 4% Schwefelsäure ein. Die aus dem 2. in den 3. Kreis übertretende Flüssigkeit hat nur noch einen Gehalt von 2% Kupfer und 7% Schwefelsäure und verläßt ihn mit 1% Kupfer und 10% Schwefelsäure. Da eine so stark saure Eisenlösung im 4. Kreise nicht mehr durch schweflige Säure genügend reduziert werden kann, wird dort die Reduktion mit Kupfersulfür Cu_2S durchgeführt, welches durch Ausfällen aus den verdünnten und unreinen Endlaugen mit Schwefelwasserstoff gewonnen wird. Die Lösung reichert sich bei der Reduktion nochmals mit Kupfer an, durchströmt die Bäder des 4. Kreises und gelangt nun als kupferarme, sehr saure Lösung wieder zur Erzlaugung zurück. Weil sich aber bei einigen Wiederholungen dieses Prozesses die Verunreinigungen, besonders das Eisen zu sehr anreichern würden, wird im 4. Kreis ständig ein bestimmter Teil des Elektrolyten abgezweigt und nach Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff abgelassen. Da die Endlösungen sehr kupferarm sind, beträgt das chemisch ausgefällte Kupfersulfür nur 0,5% des gesamten gewonnenen Kupfers. Mit dem Ablaugen gehen nur etwa 0,02—0,05% Kupfer verloren.

Von neuen Laugeanlagen ist inzwischen die der Union Minière du Haut-

¹ Greenawalt, W. E.: Amer. Pat. 1468806, 1480059, 1654930 (1926). — Trans. Amer. Ind. Min. Med. Eng. 1924, 84. — Génie civil 82, 85 (1922).

Kantaga im belgischen Kongo mit einer Leistung von 200 000 t im Jahr, ferner die der Inspiration Copper Co. (Arizona) und der Andes Copper Mining Co. zu Potrerillos (Chile) (je 35 000 t Jahresleistung) in Betrieb gekommen, in welcher letzterer die ziemlich konzentrierten Eisen- und arsenreichen Laugen vor Eintritt in die Elektrolyse gereinigt werden.

Auch zur Entkupferung schwefelsaurer Fabrikwasser, wie sie z. B. bei der Kunstseideerzeugung nach dem Kupferoxyd-Ammoniakverfahren anfallen, läßt sich die Elektrolyse mit Hilfe von Hartbleianoden erfolgreich durchführen. Selbstverständlich kommen hier nur kleinere oder mittlere Anlagen mit einer Kupferproduktion von 100—600 kg im Tag in Betracht. Die aus der Fabrikation kommende Lauge mit einem durchschnittlichen Kupfergehalt von 1,5% wird bei 2—2,5 Volt, wie oben angegeben, elektrolysiert.

Zur Entfernung des Kupfers aus salpetersauren Laugen, die aus der elektrolytischen Silberabscheidung stammen, bietet die Elektrolyse ebenfalls ein geeignetes Hilfsmittel. Sobald bei der Silberrefination der Kupfergehalt des Bades eine Höhe von über 80 g im Liter erreicht hat, muß dies erneuert werden. Da nun bei der Verarbeitung von 800/1000 Rohsilber verhältnismäßig schnell eine solche Konzentration eintritt, so bedeutet die Entkupferung der Lauge für die elektrolytische Silberabscheidung einen wesentlichen Fortschritt.

Nach der Zementation des restlichen Silbers mit Kupfer wird bei der Elektrolyse 85% des Kupfergehaltes niedergeschlagen; durch Verringerung der Stromstärke auf 220 A/m² kann man weitere 6% gewinnen. Die so vom Kupfer befreite Lauge ist nach Zusatz von AgNO₃ ohne weiteres wieder als Elektrolyt für die Silberbäder verwendbar.

Für Laugen, die Chloride und Nitrate enthalten, wurden kürzlich als Anodenmaterial¹ Legierungen mit 15—84% Blei, 70—15% Antimon und 1—15% Arsen empfohlen.

In letzterer Zeit wurde wieder vielfach versucht, Kupferchlorurlösungen als Elektrolyte zu verwenden.

Da das Kupfer in diesen Lösungen einwertig, sein Äquivalentgewicht also doppelt so groß ist wie im Kupfersulfatbade, würde dieselbe Strommenge auch doppelt soviel Kupfer ausfällen. Reines Kupferchlorür ist zwar wenig löslich, doch löst warme Kochsalzlösung erhebliche Mengen dieses Salzes.

So wurden kürzlich² Laboratoriumsversuche angestellt, um Kupfer aus 30% iger Natriumchloridlösung, die bei 50° 20 g Kupfer als Chlorür etwa 1% Chlorwasserstoff und etwas Gelatine enthält, auszufällen. Bei guter Bewegung des Bades wird das Kupfer kathodisch mit fast theoretischer Ausbeute in guter und dichter Form gewonnen. Um den Luftsauerstoff abzuhalten, der das einwertige Kupfersalz zu zweiwertigen oxydieren und die Ausbeute stark herabdrücken würde, benutzten die Genannten bedeckte Bäder. Das in den Anoden enthaltene Silber wird in Chlorid verwandelt und löst sich in dem viel Natriumchlorid enthaltenden Elektrolyten auf; es kann als Jodid ausgefällt werden. Die Badspannung liegt etwa bei 0,2 Volt.

¹ Laist u. F. Frick: Amer. P. 1697771 (1929).

² Engelhardt, V., u. M. Hosenfeld: Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern 2, 449 (1922). — DRP. 460456.

Kupferzementation.

(Fällung durch unedlere Metalle.)

Endlösungen der Kupferelektrolyse und ähnliche Abfällösungen enthalten noch Kupfer, ebenso die Grubenwässer mancher Kupfergruben, entstanden durch Verwitterung und Auslaugung der Erze. Die Lösungen sind gewöhnlich so verdünnt, daß sich das Eindampfen bis zur Kristallisation von Kupfervitriol nicht lohnt. Das übliche Verfahren zur Aufarbeitung solcher Abfall- und Grubenwässer besteht darin, daß man die Lösungen mit Roheisen- oder Schmiedeeisenabfällen behandelt, wodurch das Kupfer als schlammiges Zementkupfer ausgefällt wird. Dieses Produkt enthält viel Eisen und andere Verunreinigungen, so daß der Kupfergehalt oft nur 60—90% beträgt. Das gefällte Zementkupfer muß deshalb einer gründlichen Raffination unterworfen werden, wenn es zu Handelskupfer verarbeitet werden soll, wobei erhebliche Kupferverluste entstehen.

Ein besseres Produkt erhält man, wenn man den Vorgang der Eisenlösung und Kupferfällung trennt. Werden Eisenplatten oder Bleche oder in einem Korbe untergebrachte Eisenabfälle in eine Kupfersulfatlösung eingesenkt und diese mit einer Elektrode aus Kupferblech in der Art eines galvanischen Elementes leitend verbunden, so tritt die Kupferausscheidung nicht am Eisen ein, sondern das Kupfer wird auf dem Kupferblech niedergeschlagen, während das Eisen in Lösung geht.

Da durch die Auflösung des unedleren Eisens mehr Energie entwickelt als durch die Abscheidung des Kupfers verbraucht wird, bildet dieses System ein kurzgeschlossenes galvanisches Element, in welchem das Eisen als lösliche Anode Ferrosulfat bildet, während das Kupfer in dichter und praktisch reiner Form an der Kathode abgeschieden wird.

In der metallischen Verbindung der beiden Elektroden fließt ein Strom, dessen Stärke von dem Widerstand des Elektrolyten und dem der äußeren Verbindungsleitung abhängt. Ist es erwünscht, die Fällung des Kupfers zu beschleunigen, so kann das leicht durch Hinzuschalten einer Gleichstromquelle erreicht werden.

Wenn eine solche verdünnte Kupfersulfatlösung, deren spezifischer Widerstand z. B. 50 Ohm beträgt, zur Ausfällung des Kupfers durch Bäder fließt, welche je 15 gußeiserne Anoden von 40×80 cm und 16 Kupferbleche von derselben Größe enthalten, die Elektroden eine gegenseitige mittlere Entfernung von 5 cm haben und dadurch kurz geschlossen sind, daß beide auf ein und derselben dreikantigen kupfernen Verteilungsschiene aufruhcn, deren Widerstand vernachlässigt werden kann, und daß durch Übergangswiderstände in den Kontakten 0,1 Volt Spannung verbraucht wird, so berechnet sich das Gewicht des in 24 Stunden niedergeschlagenen Kupfers zu

$$28,46 \cdot 273 = 7770 \text{ g} = 7,77 \text{ kg}$$

An den Anoden werden in 24 Stunden

$$\frac{7,77 \cdot 56}{63,6} = 6,84 \text{ kg}$$

Eisen gelöst.

Nach Angabe von Casman¹ kann die Fällung von Kupfer z. B. aus der beim Auslaugen abgerösteter, kupferhaltiger Pyrite erhaltenen Lösung auch an einer als Kathode dienenden Aluminiumplatte durchgeführt werden.

¹ Casman: Fr. P. 640645 (1927).

Kupferraffination.

Eines der ältesten, im großen Maßstabe durchgeführten elektrometallurgischen Verfahren ist die elektrolytische Kupferraffination.

Die Versuche zur Ausarbeitung eines technischen Verfahrens gehen auf M. Herzog von Leuchtenberg zurück, der sich schon 1847 mit diesem Problem beschäftigte. Doch erst die Erfindung der Dynamomaschine durch Werner v. Siemens im Jahre 1867 und die damit gegebene Möglichkeit zu einer billigeren Erzeugung größerer Mengen elektrischer Energie gestatteten dieser Frage näherzutreten. Die älteste Anlage wurde von Siemens noch in den 70er Jahren auf der Oktoberhütte im Harz gebaut, welche auch heute noch im Betriebe ist. Die Norddeutsche Raffinerie in Hamburg richtete 1876 ebenfalls die elektrolytische Kupferraffination ein. In der Folge hat sich dieser Zweig der Elektrometallurgie besonders in Amerika, das sehr reich an Kupfererzen ist, zu einer Großindustrie entwickelt, nachdem 1885 von M. Kiliani¹ die Basis für den Raffinerieprozeß wissenschaftlich festgelegt worden war.

Das Verfahren besteht darin, daß das aus den Flammöfen der Kupferhütten kommende Rohkupfer, welches noch 1—3% Verunreinigungen enthält, zu Anoden vergossen und in Bädern mit saurer Kupfersulfatlösung anodisch aufgelöst wird, während an den Kathoden Kupfer von hohem Reinheitsgrad abgeschieden wird. Die edleren Verunreinigungen des Anodenkupfers lösen sich nicht, sondern sinken als Anodenschlamm zu Boden, der gesammelt und auf Edelmetalle weiter verarbeitet wird.

Schon im Jahre 1892 betrug die Gesamterzeugung von Elektrolytkupfer 32000 t, während 1893 in Nordamerika allein 37000 t Elektrolytkupfer erzeugt wurden. Der Grund für die gewaltige Entwicklung dieses Verfahrens liegt in dem Bedürfnis der Elektroindustrie nach sehr reinem Kupfer, das auf anderem Wege nur schwer in genügender Reinheit hergestellt werden kann.

Das meist aus sulfidischen Erzen gewonnene Konverter- oder Blasenkupfer kann, wenn es rein genug ist, unmittelbar zu Anodenplatten vergossen werden. Meistens raffiniert man es aber vorerst durch oxydierendes Schmelzen, wobei sich Schwefel, Zink, Blei, Arsen und Antimon verflüchtigen, während Mangan, Eisen, Blei, Nickel, Kobalt und Wismut in die Schlacke übergehen.

Das so gewonnene Rohkupfer kann noch bis 3% wechselnder Mengen sämtlicher Schwermetalle enthalten, also Zink, Eisen, Nickel, Blei, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Gold, Silber und Platinmetalle, es wird zu Anodenplatten vergossen.

Während sich das Kupfer bei der Elektrolyse anodisch löst, lassen sich die Begleitmetalle ihrem Verhalten nach in 4 Gruppen teilen:

1. In Metalle, die anodisch vollständig ungelöst und deshalb im Rückstand (Anodenschlamm) bleiben, so alle Edelmetalle: Gold, Silber, Platin und Platinmetalle.

¹ Kiliani, M.: Berg- u. Hüttenm. Z. 1885, 249, 260, 273.

2. Solche Metalle, die zwar angegriffen werden, aber ausschließlich oder vorwiegend unlösliche Verbindungen mit den Bestandteilen des Elektrolyten bilden, wie Blei, Antimon, Zinn, Wismut, die als Sulfate oder Oxyde im Anodenschlamm zurückbleiben.

3. Solche Metalle, die zum Teil in Form unlöslicher Verbindungen im Anodenschlamm zurückbleiben, zum Teil aber gelöst werden, ohne sich mit dem Kupfer abzuschneiden, wie vor allem Arsen und Nickel.

4. Solche Metalle, die praktisch vollständig gelöst, aber nicht kathodisch niedergeschlagen werden, wie Zink und Eisen.

Wenn man die Metalle, die das Rohkupfer als Verunreinigungen enthält, in der Reihenfolge ihrer Normalpotentiale (S. 48) betrachtet (siehe folgende Tabelle), so sieht man, daß wegen des hohen (negativen) Normalpotentials der ersten 5 Metalle bei niederen Stromdichten eine Mitabscheidung an der Kathode kaum in Betracht kommt. Für die folgenden edleren Metalle, Antimon, Wismut und Arsen, sind die Potentialmessungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da die Ionenkonzentrationen in den untersuchten Lösungen nur schwer festzustellen sind. Jedenfalls stehen sie aber in bezug auf ihr Abscheidungspotential dem Kupfer so nahe, daß eine Mitabscheidung möglich ist, und diese nur durch Einhaltung bestimmter Bedingungen verhindert werden kann. Obwohl diese Metalle anodisch angegriffen werden, bilden sie glücklicherweise vorwiegend unlösliche Verbindungen (Sulfate und Oxyde), die in den Anodenschlamm übergehen. Arsen bildet zwar lösliche Verbindungen, doch hat dieses Halbmetall weniger Neigung, sich kathodisch abzuschneiden.

Die noch edleren Metalle, vor allem Silber, Gold und Platin würden sich wegen ihres sehr edlen Abscheidungspotentials sicherlich an der Kathode mit dem Kupfer ausscheiden, sie gehen aber, wie schon oben erwähnt, anodisch praktisch nicht in Lösung, sondern fallen als metallischer Schlamm zu Boden.

Es ergibt sich mithin die Aufgabe, die Arbeitsbedingungen so zu wählen, daß ein hinreichender Abstand des Anodenpotentials von dem Lösungspotential der edlen Metalle und des Kathodenpotentials von dem Abscheidungspotential der weniger edlen Metalle aufrechterhalten wird.

Natürlich besitzen diese auf die Normalpotentiale, also auf Potentiale in ionennormalen Lösungen bezogenen Betrachtungen nur orientierenden Wert, da sich die Potentiale und Abscheidungsverhältnisse in den bei der Raffination vorliegenden Lösungen wegen der ganz anderen zum Teil unbekanntem Konzentrationsverhältnisse der Ionen mehr oder minder verschieben.

Von den an den beiden Enden der Potentialreihe stehenden Metallen gehen aber auch unter den praktisch vorliegenden Verhältnissen kaum mehr als Spuren in das Elektrolytkupfer, und zwar nur als mechanische Einschlüsse von Lauge oder Anodenschlamm, nicht aber als elektrolytischer Niederschlag.

Auch das Kupfer selbst geht teilweise in den Anodenschlamm über, was seine Ursache in der anodischen Bildung von Kuproionen und deren Zersetzung zu Kupriionen und metallischem Kupfer hat, wie dies schon S. 328 näher ausgeführt wurde.

Die Menge des in den Anodenschlamm gehenden Kupfers ist jedoch gering und beträgt kaum mehr als 0,1—0,2% des aufgelösten Anodengewichts; sie wächst mit fallender Stromdichte und mit steigender Temperatur.

Metall	ϵ_{h_0} Volt
Zn / Zn ⁺⁺	— 0,76
Fe / Fe ⁺⁺	— 0,44
Ni / Ni ⁺⁺	— 0,25
Sn / Sn ⁺⁺	— 0,14
Pb / Pb ⁺⁺	— 0,13
Sb / Sb ⁺⁺⁺	+ 0,2
Bi / Bi ⁺⁺⁺	+ 0,2
As / As ⁺⁺⁺	+ 0,3
Cu / Cu ⁺⁺	+ 0,345
Ag / Ag ⁺	+ 0,81
An / An	+ 1,38

Der Elektrolyt.

Als Elektrolyten verwendet man eine Lösung, welche 100—150 g kristallisiertes Kupfersulfat (Kupfervitriol) und 100—130 g freie Schwefelsäure enthält.

Der Säuregehalt der Lösung dient vor allem dazu, eine Mitabscheidung von Kupferoxydul Cu_2O zu verhindern, welche in neutralen Lösungen immer eintritt und den Kupferniederschlag brüchig und unbrauchbar macht (S. 328). In saurer Lösung wird entsprechend dem Massenwirkungsgesetz (S. 6) die Hydrolysereaktion zurückgedrängt.

Der zweite Grund, warum man saure Lösungen verwendet, liegt darin, daß die Leitfähigkeit des Elektrolyten dadurch bedeutend erhöht wird, also die Elektrolyse mit kleinerer Badspannung und demnach wirtschaftlicher durchgeführt werden kann.

Eine Steigerung des Schwefelsäuregehaltes über 130 g im Liter bringt jedoch keinen Vorteil mehr wegen der gegenseitigen Beeinflussung der Dissoziation der Schwefelsäure und der anderen in der Lösung enthaltenen Sulfate. Auch treten mit steigendem Schwefelsäuregehalt Verluste infolge chemischer Auflösung von Kupfer ein. Man arbeitet daher meist mit Gehalten von 100—130 g freier Schwefelsäure im Liter, in einzelnen Anlagen allerdings auch mit 160—170 g.

Auch der Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten ist bedeutend. Sie steigt um 0,7—0,8% je Grad.

Man erwärmt daher die Bäder auf 50—55°. In erwärmten Bädern wird der Kupferniederschlag außerdem glatter. Eine Temperatur oberhalb 60° ist jedoch nicht vorteilhaft, da die Lösung von Kupfer in einwertiger Form zunimmt und außerdem die Konzentration der Laugen durch die starke Verdampfung sich ändert.

Der Einfluß der Kupfersulfatkonzentration auf die Leitfähigkeit ist nicht sehr erheblich, trotzdem muß sie aus anderen Gründen hoch gehalten werden. Selbst in reinen Elektrolyten besteht, begünstigt durch den hohen Säuregehalt der Lösung bei den praktisch angewandten Stromdichten die Gefahr der Mitabscheidung von Wasserstoff, sofern der Elektrolyt nicht mindestens 15 g Kupfer im Liter enthält.

Diese Konzentrationsgrenze wird durch die Gegenwart von Arsen noch nach oben verschoben, da schon Spuren von Arsen die Überspannung des Wasserstoffs an Kupfer (S. 71) so weit herabsetzt, daß die Wasserstoffentwicklung schon bei viel niedrigeren Kathodenpotentialen vor sich gehen kann.

In der Praxis muß man daher nicht unter 25 g, im Durchschnitt mit 25—35 g Kupfer, entsprechend 100—140 g Kupfervitriol, im Liter arbeiten.

Das anodisch entstehende Kuprosalz zerfällt nur teilweise nach der Gleichung $\text{Cu}_2\text{SO}_2 = \text{Cu} + \text{CuSO}_4$ unter Bildung von Kupferschlamm.

Zum andern Teil zersetzt es sich unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes nach der Gleichung $2\text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Diese Reaktion führt zu einer Anreicherung des Kupfersulfats im Elektrolyten und einem Verbrauch an Schwefelsäure. Letztere muß da-

her laufend ersetzt, der Überschuß an Kupfersulfat entfernt werden. Eine regelmäßige analytische Kontrolle muß ständig Aufschluß über die Badzusammensetzung geben.

Hat man es mit sehr reinem Anodenkupfer und infolgedessen rein bleibendem Elektrolyten zu tun, so regelt man den Kupfer- und Säuregehalt am einfachsten dadurch¹, daß man einzelne Bäder statt mit Kupferanoden mit unlöslichen Hartbleianoden versieht. Die durch solche Bäder fließende Lauge verliert einen Teil ihres Kupfergehaltes, während an der Hartbleianode unter Sauerstoffentwicklung gleichzeitig eine äquivalente Menge Säure neu gebildet wird. Im allgemeinen genügt auf je 80—100 Bäder ein Bad mit unlöslichen Anoden.

Um das lästige Verspritzen der sauren Lauge aus diesen Bädern zu verhindern, deckt man sie mit Öl ab.

Hat man es mit unreinen Laugen zu tun, so muß man andere Wege der Laugenerneuerung einschlagen. Die Hauptverunreinigung bildet in den meisten Werken das Arsen, in einigen auch das Nickel.

Besonders der Arsengehalt des Elektrolyten muß dauernd durch Analysen überwacht werden, da sonst Arsen in das Kathodenkupfer übergehen kann.

Einwandfreies Kathodenkupfer läßt sich noch aus Lösungen mit 17 g/l Arsen gewinnen, doch dürfen dann durch die Anode keine weiteren Mengen des in Form von arseniger Säure As_2O_3 in Lösung gehenden Elementes der Lösung zugeführt werden. Eine weitergehende Anreicherung von As_2O_3 im Bade kann dann eine anodische Oxydation desselben zu Arsensäure As_2O_5 herbeiführen, und die Basen des Elektrolyten wandern dann teilweise als Arseniate in den Anodenschlamm.

Man muß dann durch Ableiten eines Teiles der Lösung dem Elektrolyten soviel Arsen entziehen, als man ihm mit den Anoden zuführt. Für je 1000 t Anoden mit 0,5% Arsen, also 5 t Arsen, müssen dem Laugensystem je nach dessen zugelassenem Arsengehalt, und zwar 500 m³ bei 10 g/l oder 333 m³ bei 15 g/l Arsen, entzogen werden.

Gleichzeitig wird dem Laugensystem natürlich ein entsprechendes Quantum Kupfer und Säure entzogen. Die Menge des ersteren geht in der Regel nicht über den Betrag hinaus, der ohnehin zum Ausgleich der Kupferanreicherung im Elektrolyten entfernt werden muß. In Ausnahmefällen wird man zuviel entferntes Kupfer durch Zugabe von Kupfervitriol ersetzen müssen. Die den Bädern entzogene Säure muß aber stets ersetzt werden, und zwar in Form von frischer oder regenerierter Säure.

Ein zu hoher Eisengehalt beeinträchtigt die Stromausbeute, da das zweiwertige Eisen an der Anode zu dreiwertigem oxydiert und an der Kathode wieder zu zweiwertigem reduziert wird.

Nickel stört insofern, als es die Leitfähigkeit des Elektrolyten und damit die Stromausbeute erheblich beeinträchtigt. 10 g Nickel im Liter erniedrigen sie beispielsweise schon um etwa 6%. Auch wird durch Nickelsulfat die Löslichkeit des Kupfersulfats verringert.

Der Kathodenniederschlag zeigt besonders dann Neigung, Auswüchse

¹ Foerster, F.: Elektrochemie wässriger Lösungen, S. 520. 1922.

zu bilden, wenn der Elektrolyt nicht klar ist. Diese Auswüchse können Kurzschlüsse zwischen Kathode und Anode und damit Stromverluste bewirken. Um den Niederschlag zu glätten, setzt man kleine Mengen von Gelatine zu. Dieses Kolloid hat beim Kupfer die doppelte Wirkung einer Klärung der Lauge und einer wesentlichen Verfeinerung der Kristallstruktur des abgeschiedenen Kupfers.

Kleine Auswüchse, die sich trotzdem gelegentlich bilden, können nicht zu langen Kristallgebilden anwachsen, vielmehr runden sie sich sehr schnell ab, ohne stärker zu wachsen als die benachbarte Kathodenfläche. Wenn dafür gesorgt wird, daß die Kathode frei von groben Auswüchsen bleibt, treten auch Laugeneinschlüsse, durch die die Kathoden verunreinigt werden, in viel geringerem Maße auf. Größere Mengen von Gelatine vergrößern die Polarisation und damit den Spannungsbedarf bedeutend¹.

Ein geringer Chloridgehalt des Elektrolyten² von 0,05% soll einerseits die Mitabscheidung edlerer Metalle verhindern, indem diese Metalle als Oxychloride bzw. Chloride gefällt werden, andererseits soll der Niederschlag glatter werden. Die Wirkung eines solchen Zusatzes konnte jedoch noch nicht einwandfrei geklärt werden. Auch ein geringer Zinngehalt im Bade wirkt auf den Kupferniederschlag glättend, wobei es sich offenbar um die Wirkung der kolloidalen Zinnsäure handelt. Bei Gegenwart von Zinn in den Anoden, das kolloidal als Zinnsäure in Lösung geht, scheinen auch geringe Mengen an Gold mit in den Elektrolyten überführt zu werden, und es ist auch in dem Elektrolytkupfer Gold nachgewiesen worden.

Konstruktion der Bäder.

Als Material für die Bäder wurde früher Holz verwandt, das mit Weichbleiblech beschlagen war oder mit einem Asphaltkitt gedichtet und gegen Säureangriff und Stromübergang geschützt wurde. Heute geht man immer mehr zu Betonbädern über, die gleichfalls als Säureschutz einen Asphaltkittüberzug erhalten, manchmal aber auch mit Bleiblech ausgekleidet werden. Heute verwendet man an Stelle von Weichblei Hartblei mit etwa 3 bis 6% Antimon.

Während die Holzbäder nur eine durchschnittliche Lebensdauer von 7 Jahren hatten, haben sich an Betonbädern im Laufe von Jahren noch keine Schäden gezeigt, so daß — sorgfältige Behandlung vorausgesetzt — praktisch mit unbegrenzter Haltbarkeit gerechnet werden kann.

Die Badgefäße bei der Anaconda Copper Mining Co. in Great Falls (Montana) sind lange viereckige Holzwanne, welche aus starken Bohlen mit Nut und Feder zusammengefügt sind. Innen sind sie 2 m lang, 0,7 m breit und 1,14 m hoch. Als Auskleidmaterial wurde zuerst reinstes Blei benutzt, das zwar nicht angegriffen wurde, sich aber wegen seiner Weichheit bei stärkeren Temperaturschwankungen ausbauchte. Später verwendete man Bleiblech mit 6% Antimon, das eine Dicke von 3 mm besitzt. Als Unterlage für die Badgefäße dienen dicke Balken, die auf steinernen Pfeilern ruhen. Zur Isolierung sind zwischen Badgefäß und Balken dicke Glasplatten oder Glasisolatoren eingeschoben.

¹ Kern u. Rowen: Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 1929. 337.

² Haber: Z. Elektrochem. 9, 389 (1903).

In den größten amerikanischen Anlagen werden Bäder verwendet, die über 4 m lang sind, darinnen hängen bis zu 41 Anoden. Kleinere Bäder enthalten 9 oder 10 Anoden.

Die Bäder werden, um einen selbsttätigen Durchfluß des Elektrolyten zu bewirken, in einer Anzahl von 4—9 Stück treppenförmig angeordnet und diese Kaskaden nebeneinander aufgebaut. Je 100—200 solcher Bäder werden hintereinander geschaltet und von einer Dynamomaschine mit Strom versehen; mehr Bäder in einer Reihe zu schalten, ist wegen der erhöhten Spannung und der damit verbundenen Stromverluste durch Erdschluß nicht vorteilhaft. Der Elektrolyt, der in einem durch Dampfschlange heizbaren Vorratsgefäß (Ab. 67) erwärmt wird, tritt in das am höchsten aufgestellte Bad jeder Kaskade ein und durchläuft diese, um aus der untersten Zelle wieder in ein Sammelgefäß abzulaufen.

Der aufgesammelte Elektrolyt wird mittels einer Steinzeugpumpe oder einer Zentrifugalpumpe mit verbleitem Gehäuse und hartgummiüberzogenem Flügelrad wieder an dem oberhalb der Bäder befindlichen Behälter gedrückt und beginnt den

Kreislauf von neuem. Wegen seines Schwefelsäuregehaltes sind alle Rohrleitungen aus Blei oder Steinzeug ausgeführt.

Bei neueren Anlagen läßt man den Elektrolyten nicht mehr 6 oder 8, sondern nur 2 Bäder hintereinander durchfließen.

Die Durchflußgeschwindigkeit ist von der Stromdichte abhängig und berechnet sich bei 100 A/m^2 zu 13,5, bei $150\text{--}170 \text{ A/m}^2$ zu 20 l in 1 Minute entsprechend der Laugenerneuerung des Bades in 5 bzw. 4 Stunden. Je größer die Durchflußgeschwindigkeit durch die Bäder sein soll, um so größer bemißt man den Höhenunterschied zwischen den einzelnen treppenartig angeordneten Bädern.

Die Umlaufgeschwindigkeit des Elektrolyten durch die Bäder muß um so größer sein, mit je höherer Stromdichte gearbeitet wird. In Great Falls, wo binnen 40 Minuten der Inhalt der Bäder erneuert wird, beträgt die Umlaufgeschwindigkeit 18—23 l in der Minute.

Bei der Anaconda Copper Mining Co. in Great (Falls Montana) stehen in großen Hallen über 1000 Bäder, die jährlich mehr als 100 000 t Elektrolytkupfer liefern können¹.

Anoden: Das aus dem Raffinierofen kommende Kupfer wird zu Anoden in einer Stärke vergossen, die der gewählten Stromdichte und Arbeitsdauer entspricht. Zum Gießen der Anoden dienen große, rad-

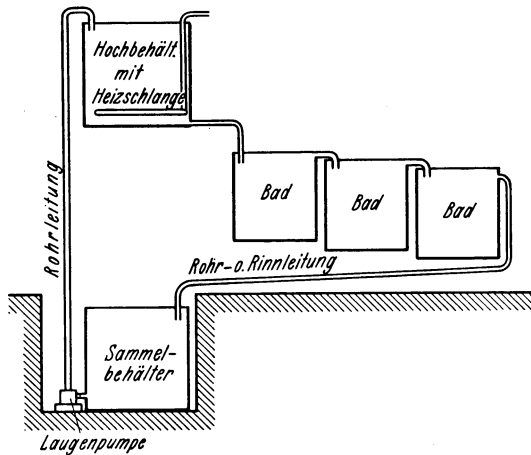


Abb. 67. Anlage zur Kupferraffination.

¹ Burns, W. T.: Met. Chem. Eng. 11, 509 (1913).

förmige Gießmaschinen. In den meisten Fällen gießt man die Anoden 3—5 cm dick und läßt ihren Querschnitt sich nach unten verjüngen. Die Platten werden nämlich oben rascher aufgelöst als unten, weil die herabsinkende, konzentrierte Kupfersulfatlösung den anodischen Lösungsvorgang hemmt (S. 24).

Im übrigen schwanken die Maße in den verschiedenen Raffinerien. Auch ungewöhnlich dicke Anoden von oben 7,5, unten 6,5 cm Durchmesser wurden gelegentlich verwendet.

Der aus dem Bad herausragende Teil der Platten wurde früher unnötig groß und schwer gemacht, so daß ein großer Anteil der Platten als Anodenreste eingeschmolzen werden mußten (Abb. 68a). In neuerer Zeit beschränkt sich der aus dem Bad herausragende Teil auf zwei kräftige Nasen (Abb. 68b), während der obere Plattenrand sich etwa 1 cm unter dem Flüssigkeitsspiegel befindet. Die „Nasen oder Ohren“ liegen direkt auf den seitlich verlaufenden Stromleitungsschienen aus Kupfer auf. Sparsamer ist die von Morrow eingeführte Aufhängung (Abb. 69), bei welcher die Anode mit zwei etwa 6 mm starken Kupferdrahtösen an einer quer über das Bad laufenden Stange aufgehängt wurden. Die Drahtösen werden gleich in die Anodenform eingelegt.

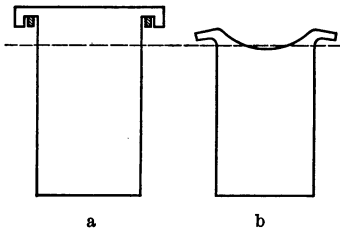


Abb. 68. Aufhängung der Rohkupferanoden.

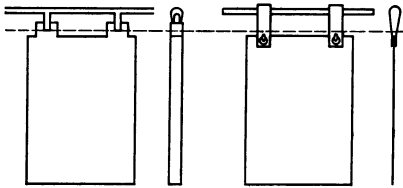


Abb. 69. Aufhängung nach Morrow.

aufgehängt wurden. Die Drahtösen werden gleich in die Anodenform eingelegt.

Herstellung der Kathodenbleche.

Die Herstellung der kathodischen Unterlagsbleche erfolgt in einer besonderen Gruppe von Bädern eines nach dem Multiplesystem S. 347 arbeitenden Elektrolysenbetriebes. Die Kathoden dieser Bäder, die im übrigen von derselben oder annähernd derselben Größe sind wie die Hauptbäder, sind so beschaffen, daß sich der Kupferniederschlag leicht in Blechform abziehen läßt. Dies gelingt nur dann leicht, wenn der Kupferniederschlag auf dem Mutterblech nicht fest haftet und wenn die an beiden Seiten sich bildenden Niederschläge an den Rändern nicht zusammenwachsen.

Als Material für diese Mutterbleche diente in den ältesten Anlagen Bleiblech. Heute benutzt man allgemein Kupferbleche, auf die man, um ein Festhaften des Niederschlages zu verhindern, eine dünne Fettschicht verreibt, oder einen dünnen Überzug von Schellack oder graphithaltigen Pasten herstellt.

Damit das beiderseits wachsende Kupfer am Rand des Mutterbleches nicht zusammenwächst, ist der Rand desselben durch einen isolierenden Überzug oder Holzleisten geschützt.

Bei einer Stromdichte von etwa 200 A/m^2 ist der Niederschlag auf diesen Blechen innerhalb 24 Stunden so stark geworden, daß man ihn als zusammenhängendes Blech von hinreichender Dicke abziehen kann. Aus einem Teil dieser Bleche werden Streifen geschnitten, die zum Aufhängen der Kathoden dienen. Die Zahl der erforderlichen Mutterblechbäder im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bäder ergibt sich aus dem Verhältnis der Niederschlagsdauer. Hängen die Kathoden in den Hauptbädern beispielsweise 12 Tage, so ist, da jedes zweiseitig arbeitende Mutterblech zwei Unterlagen gibt, für je 24 Hauptbäder 1 Mutterblechbad erforderlich, vorausgesetzt, daß die Unterlagen nach 24stündigem Wachstum abgezogen werden können. Wegen des Bedarfes an Blechstreifen zum Aufhängen der Kathoden muß jedoch die so errechnete Zahl von Mutterblechbädern um ein Sechstel erhöht werden.

Behängen der Bäder, Abstand der Elektroden.

Die fertigen Anoden werden dann in der für ein Bad erforderlichen Anzahl von 20—35 Stück in dem für die Badbehängung gewünschten Abstand von 9—11 cm in einem Wagen gehängt, der sie in den Bäderaum befördert.

Dort werden sie von einem Kran mittels eines Gehänges von einem in entsprechendem Abstand angebrachten Haken aufgenommen und derart in ein Bad gehängt, daß die angegossenen Ohren direkt auf den Stromschienen aufliegen. Das Bad ist entweder bereits mit Elektrolyt gefüllt oder wird nach fertiger Behängung gefüllt.

Sind die Anoden eingehängt, so folgt die Behängung mit Kathodenunterlagen, dünnen Kupferblechen, die sorgfältig gerade gerichtet werden müssen. Es ist sehr wichtig, daß die Bleche sich nicht verbiegen und genau in der Mitte zwischen den Anoden hängen.

Das Behängen der Bäder erfolgt meist gruppenweise, so daß der Strom erst eingeschaltet wird, wenn eine ganze Gruppe von Bädern behängt ist. Da am Ende des Bades die Anode nur einseitig aufgelöst wird, können dort halb abgebrauchte Anoden eingesetzt werden.

Ein Teil der elektrischen Energie bei der Elektrolyse wird zur Überwindung des Elektrolytwiderstandes verbraucht. Um den Kraftverbrauch zu verringern, ist man im Laufe der Zeit mit dem Elektrodenabstand immer weiter zurückgegangen. Während man in den ältesten Anlagen mit Abständen von 8 cm (von Mitte Anode zu Mitte Kathode gerechnet) arbeitete, beträgt dieser Abstand heute unter normalen Verhältnissen nur 4,5—5,5 cm, ohne daß bei Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln Kurzschlüsse über das unvermeidliche Maß hinaus aufzutreten brauchen.

Trotz aller Vorsicht können aber auch bei ordnungsgemäß parallel hängenden Elektroden mit fast epidemischen Charakter gleichzeitig in einer größeren Zahl von Bädern Auswüchse und folglich Kurzschlüsse auftreten. Diese sind wahrscheinlich auf kleine, von der Anode stammende, mit dem Auge nicht wahrnehmbare Schlammteilchen zurückzuführen.

Solche Kurzschlüsse treten natürlich um so leichter auf, je geringer der Abstand zwischen Anode und Kathode ist. Die Folge ist eine Verminderung der Stromausbeute. Allerdings wirkt andererseits der Kurzschluß im Bade wie eine Verminderung der Stromdichte, und die Spannung des Bades geht zurück, ohne daß freilich dadurch ein vollkommener Ausgleich für den Ausbeuteverlust erzielt wird.

Um Kurzschlüsse zu vermeiden will die American Smelting & Refining Co., New York¹ die einander möglichst genäherten Elektroden durch Scheider aus nichtleitendem Stoff, besonders Holz jedenfalls in Form von dünnen Leisten, getrennt erhalten und vor Verbiegungen sichern, so daß eine noch bessere Strom- und Raumausnutzung Platz greifen kann.

Energiebedarf und Schaltung der Bäder.

Es wird bisweilen angenommen, daß die hauptsächlichste Arbeit des Stromes bei der Kupferraffination in der räumlichen Überführung des Kupfers von der Anode zur Kathode bestehe. Richtig ist, daß das Metall bei der Anode in die Lösung eintritt, bei der Kathode die Lösung verläßt, doch wird der räumliche Transport von der Anode zur Kathode nicht von dem Strom bewirkt. Es sind vielmehr die Vorgänge der Diffusion unterstützt durch Bewegung des Bades, welche das an der Anodenoberfläche in Lösung gehende Kupfer der Kathodenfläche zuführen. Die elektrische Energie erzeugt nur die Konzentrationsunterschiede, an den Elektroden, die dann durch die genannten Vorgänge ausgeglichen werden.

Bei oberflächlicher Betrachtung könnte es scheinen, daß die zur Kupferraffination notwendige Energie nur zur Überwindung des Widerstandes des Elektrolyten und des Widerstandes der Stromleitungen, Schienen usw. sowie der nicht unerheblichen Widerstände in den Kontakten verwendet und dort in Wärme verwandelt wird.

Bei genauerer Betrachtung ergibt sich jedoch, daß dies nur für den ersten Augenblick der Elektrolyse gilt, denn nur im Anfang wird bei der Lösung der Anoden ebensoviel Energie frei wie bei der Abscheidung an den Kathoden verbraucht. Es entstehen sofort Konzentrationsunterschiede im Elektrolyten, indem dieser in der Umgebung der Kathode an Kupferionen verarmt, an der Anode aber infolge der Kupferauslösung konzentrierter wird. Dies hat zur Folge, daß Anode und Kathode eine Kupferkonzentrationskette bilden, deren Spannung der Elektrolytenspannung entgegengerichtet ist. Zur Überwindung dieser Gegenspannung oder Konzentrationspolarisation (S. 23) ist Stromarbeit notwendig, die mithin zur Erzeugung von Konzentrationsunterschieden im Elektrolyten aufgewendet wird.

Man kann der Konzentrationspolarisation teilweise durch Bewegung des Elektrolyten entgegenwirken, doch bleiben in unmittelbarer Nähe der Elektroden auch dann noch immer Konzentrationsunterschiede bestehen.

Stärkere Verarmung an Kupferionen an der Kathode kann Wasserstoffentwicklung verursachen. Dieser Gefahr wird am besten dadurch entgegengewirkt, daß man viel Kupfersulfat im Elektrolyten löst.

Weiter ist der Unterschied an chemischer Arbeit zu berücksichtigen, der dadurch entsteht, daß an der Kathode nur reines Kupfer abgeschieden,

¹ American Smelting & Refining Co., New York: Amer. P. 1609771 (1926).

an der Anode aber neben diesem auch verunreinigende Elemente gelöst werden. Schließlich ist noch zu beachten, daß die Verunreinigungen in der Anode möglicherweise als Legierungen auftreten, die eine gewisse Bildungswärme besitzen, welche vom Strom aufgebracht werden muß, damit die Zerlegung erfolgen kann.

Alle diese Umstände erhöhen die Stromarbeit, die praktisch zur Durchführung der Elektrolyse notwendig ist.

Die Konzentrationsverschiebungen im Elektrolyten werden durch alle Umstände verringert, welche die Diffusion des Salzes beschleunigen. In diesem Sinne wirkt hohe Kupfersulfatkonzentration, Bewegung des Elektrolyten und erhöhte Temperatur. In den ältesten Anlagen wurde diese Bewegung durch Einblasen von Luft bewirkt. In modernen Anlagen läßt man, wie S. 343 erwähnt, die Lauge durch die Bäder zirkulieren, und zwar mit einer Geschwindigkeit entsprechend einer Erneuerung des Badinhaltes innerhalb 2—6 Stunden.

Die Umlaufmenge hängt auch von dem Elektrodenabstand ab. Je geringer dieser ist, um so eher werden infolge zu starker Zirkulation aufgewirbelte oder leichtschwimmende Anodenschlammbestandteile die Kathode verunreinigen. Die Temperatur wird auf 50—55° gehalten. Höhere Temperaturen sind mit Rücksicht auf die erheblichen Heizungskosten nicht vorteilhaft.

Eine Frage, die für den Energiebedarf des Prozesses von großer Bedeutung ist, da sie die Größe des Widerstandes der Zuleitungen betrifft, ist die Schaltung der Bäder bzw. Elektroden. In der Praxis sind gegenwärtig zwei verschiedene Systeme der Bäderschaltung in Anwendung: das sogenannte Multiplesystem und das Seriensystem. Das ältere, auch heute noch ganz überwiegend in Anwendung stehende Multiplesystem Abb. 70 ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen je zwei Anoden immer ein Kathodenblech hängt, und daß alle in einem Bade hängenden Anoden ebenso wie alle in dem Bade hängenden Kathoden unter sich parallel geschaltet sind.

Dagegen hängen beim Seriensystem (Abb. 73) in jedem Bad nur Platten einer Sorte, und zwar Rohkupferplatten, die auf einer Seite als Anode, auf der anderen als Kathode wirken. Die Platten eines Bades sind also sozusagen alle hintereinander geschaltet.

Es soll zuerst das Multiplesystem, das als das ältere gegenwärtig viel größere Verbreitung besitzt, besprochen werden.

Das Multiplesystem.

Die in jeder Wanne in größerer Anzahl abwechselnd angeordneten Kathoden- und Anodenplatten sind bei der Multipleschaltung derart angeordnet, daß alle Anoden und ebenso alle Kathoden eines Bades parallel geschaltet sind, also an je einer Stromschiene hängen (Abb. 70).

Wegen der geringen Badspannung, die bei dieser Schaltung notwendig ist und die hauptsächlich zur Überwindung der Widerstände dient, spielt auch schon der Widerstand der Zuleitungen eine große Rolle. Diese müssen, damit nicht ein wesentlicher Anteil des Stromes

in den Leitungen verloren geht, sehr stark dimensioniert sein. In diesen kupfernen Stromschienen ist daher in größeren Raffinerien ein gewaltiges Kapital festgelegt.

Deshalb hat man sich bemüht, durch besondere Anordnung und Um-

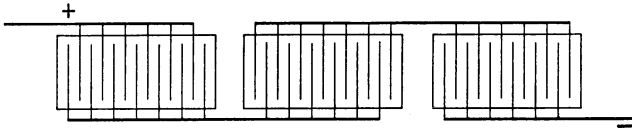


Abb. 70.

gestaltung des alten Multiplesystems Kupfer zu sparen. So ist man dazu übergegangen, je zwei Bäder nebeneinander zu stellen (Zwillingsbäder), und durch kurze Kupferbrücken jede

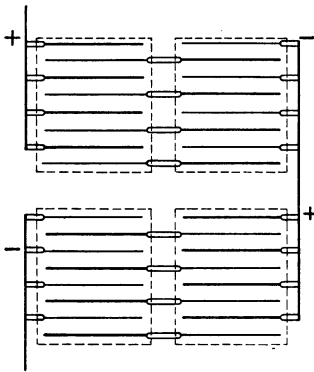


Abb. 71. Zwillingsbäder.

zweite Anode des einen Bades mit der in gleicher Linie liegenden Kathode des anderen Bades zu verbinden, wie dies aus der schematischen Abb. 71 zu entnehmen ist. Noch sparsamer bezüglich der Zuleitungs-

querschnitte ist die Walkerschaltung (Abb. 72) die in vielen Raffinerien eingeführt wurde. Als kleiner Nachteil dieser Schaltung muß allerdings erwähnt werden, daß die Wartung der Bäder, d. h. die Kontrolle auf Kurzschlüsse und ihre Beseitigung nicht mehr wie bei den alten Systemen vom Bedienungsgang aus erfolgen kann, sondern es müssen die Bedienungsleute die

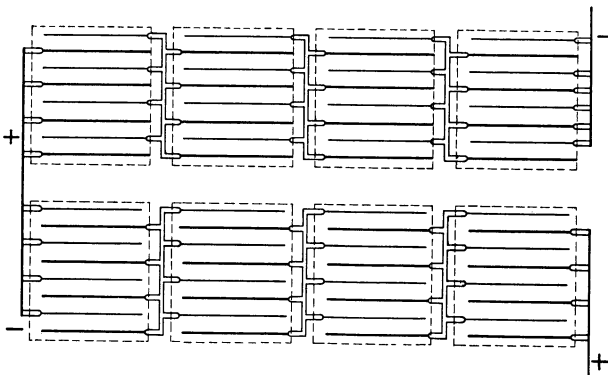


Abb. 72. Walkerschaltung.

durch Kurzschlußbügel auszuschalten. Es müssen vielmehr ganze Gruppen von Bädern gleichzeitig behängt, gleichzeitig eingeschaltet und gleichzeitig ausgeschaltet werden.

Badspannung, Stromdichte und Stromausbeute.

Die Kupferbäder brauchen also zum Betrieb wie erwähnt nur eine geringe Spannung, die zum größeren Teil zur Überwindung der Bad- und Übergangswiderstände verbraucht wird. Die Badspannung wird durch Stromdichte, Elektrodenabstand und Laugenzusammensetzung bestimmt. Sie soll beispielweise bei einer Stromdichte von 160 A einem normalen Säuregehalt des Elektrolyten von 130 g/l und einem Abstand von Anodenmitte zu Anodenmitte (bei 3 cm Anodenstärke) von 11 cm nicht mehr als 0,3 Volt betragen.

Bei kleinerem Elektrodenabstand wird auch die Badspannung geringer, doch empfiehlt sich eine Verringerung der Abstände von 11 auf 9 cm, wie sie in amerikanischen Anlagen durchgeführt wurde, nur bei sehr reinem Anodenmaterial.

Die Hauptaufgabe der Betriebsüberwachung besteht darin, für Aufrechterhaltung einwandfreier Kontakte durch regelmäßige Spannungskontrolle zu sorgen. Bei zu hohen Spannungen ist das Bad auf Kontaktfehler zu prüfen, schlechte Kontakte sind zu reinigen.

Zu niedrige Spannung, die ebenfalls häufig vorkommt, deutet auf Kurzschlüsse, die sofort behoben werden müssen, da sonst die Stromausbeute sehr beeinträchtigt wird. Kurzschlüsse machen sich durch Erhitzung des betreffenden Kathodenträgers oder durch den mit Hilfe eines Millivoltmeters feststellbaren erhöhten Stromdurchgang an bestimmten Platten bemerkbar.

Besonders im Anfange der Elektrolyse zeigen die Kathodenbleche Neigung sich zu krümmen, es ist deshalb vorteilhaft, sie nach einem Tage herauszuheben und gleichzurichten.

Es ist zu beachten, daß der Elektrodenabstand im Laufe des Betriebes kleiner wird, da das kathodisch abgeschiedene Kupfer weniger dicht ist als die gegossenen Anodenplatten. Man muß deshalb schon nach Ablauf der Hälfte der Auflösungszeit der Anoden, etwa nach 10—13 Tagen die Kathoden herausnehmen und durch neue Unterlagen ersetzen.

Da mit steigender Stromdichte sich zwischen Anode und Kathode eine zunehmende Potentialdifferenz herausbildet, die Badspannung also zunimmt, wird auch die Gefahr der Mitabscheidung von im Elektrolyten befindlichen Verunreinigungen größer. Es ergibt sich also daraus, daß der Zweck der Raffination die Trennung des Kupfers von seinen Begleitmetallen, um so sicherer erreicht wird, je geringer die Stromdichte ist. Dagegen sind jedoch andere, wirtschaftliche Momente zu berücksichtigen. Je höher nämlich andererseits die Stromdichte ist, um so schneller wird der Prozeß verlaufen, um so kürzere Zeit wird das Kupfer im elektrolytischen Bade hängen, um so geringer wird auch der Zinsverlust sein.

Die bei der Elektrolyse mit höheren Stromdichten auftretende Erhöhung der Badspannung wird um so weniger gefährlich für den technischen Verlauf des Prozesses sein, je höher von vornherein die Gesamtkonzentration des Elektrolyten an Kupfersulfat und je ärmer das

Anodenkupfer und demnach der Elektrolyt vor allem an Arsen, Antimon und Wismut ist.

Für die Verwendung höherer Stromdichten spricht auch die Überlegung, daß mit der Stromdichte im umgekehrten Verhältnis bei gleicher Größe des Einzelbades die Anzahl der hintereinander zu schaltenden Bäder und damit die Grundfläche und Kosten der Anlage sich verkleinern. Allerdings wird die Stromausbeute mit steigender Stromdichte kleiner, auch die Verluste der Edelmetalle nehmen zu, indem diese teilweise statt in den Anodenschlamm in das Kathodenkupfer übergehen.

Unter Berücksichtigung der angegebenen Faktoren ist man von der früher angewandten Stromdichte von etwa 40 A/m^2 , in neuerer Zeit auf Durchschnittswerte von $150\text{—}250 \text{ A/m}^2$ hinaufgegangen.

Im besonderen wird die Auswahl der Stromdichte von dem Reinheitsgrad der Anoden und von den Kosten der Kraft abhängen.

Nach dem Faradayschen Gesetz (S. 51) sollen theoretisch durch 1 A/h $1,18 \text{ g}$ Kupfer ausgeschieden und an der Anode aufgelöst werden. Praktisch bleibt die Ausbeute immer hinter diesem Wert zurück, vor allem wegen der unvermeidlichen Kurzschlüsse.

Unter möglichster Vermeidung derselben und Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln gelingt es, Stromausbeuten von 90% und mehr im Betriebe aufrechtzuerhalten.

Bei 90% Stromausbeute und einer Badspannung von $0,3 \text{ Volt}$ würde ein Kraftverbrauch von etwa $280\text{—}300 \text{ kW/h}$ je Tonne Kupfer notwendig sein. Die Stromaufnahme der Zellen, die früher etwa 500 A betrug, wird immer weiter gesteigert. Werte von 5000 A bilden heute die Regel, aber auch Zellen bis $10\,000 \text{ A}$ werden in Amerika gebaut. Eine Steigerung der Wirtschaftlichkeit ist jedoch oberhalb 8000 A nicht mehr zu erzielen.

Das Seriensystem.

Eine zweite Schaltungsart, die eine große Vereinfachung der Anlagen und außerordentliche Ersparnisse an Leitungskupfer gestattet, ist das von dem Amerikaner Hayden erdachte Seriensystem.

Diese noch junge Erfindung hat sich in einigen wenigen, aber sehr bedeutenden amerikanischen Anlagen voll bewährt. Sie beruht darauf, daß anstatt, wie bei dem Multiplesystem, zwischen je 2 Anoden ein Kupferblech als Kathode gehängt wird, beim Seriensystem nur Platten aus dem zu raffinierenden Rohmaterial in dem Bade hängen, die auf einer Seite als Anode, auf der anderen als Kathode arbeiten (Abb. 73).

Nur die beiden Endplatten, eine Kupferkathode und eine unanreifbare Anode sind mit den Stromzuführungen verbunden. Alle übrigen Platten bilden also nur sogenannte Mittelleiter ohne direkte Verbindung mit irgendeiner metallischen Leitung und werden auf der anodischen Seite gelöst, während sie an der Kathodenseite reines Kupfer ansetzen, so daß die Rohkupferplatten sich schließlich in Reinkupferplatten verwandeln.

So einfach diese Anordnung zunächst erscheint, ergaben sich bei der Durchführung doch bedeutende technische Schwierigkeiten.

Vor allem wird ein Teil des Stromes, ohne Arbeit zu leisten, um die Kupferplatten herumgehen, da diese naturgemäß nicht ganz dicht an den Badwandungen anliegen können. Die Ausbeute wird daher erheblich unter 100% liegen.

Es ist ferner nicht leicht den Augenblick zu bestimmen, wann eine Rohkupferplatte vollständig in Reinkupfer verwandelt ist. Wird sie zu früh herausgehoben, so wird man restliche Rohkupferteile mechanisch abtrennen müssen, bleibt sie zu lang im Bad, so löst sich das abgeschiedene Reinkupfer teilweise wieder auf, so daß auch dadurch die Ausbeute vermindert wird. Um dieser Schwierigkeit Herr zu werden, bedarf es ganz besonderer Sorgfalt bei der Herstellung der Anoden. Sie müssen eine vollkommen homogene Oberfläche, dichtes Gefüge und vollkommen gleichmäßige Stärke haben. Dies erreicht man, indem

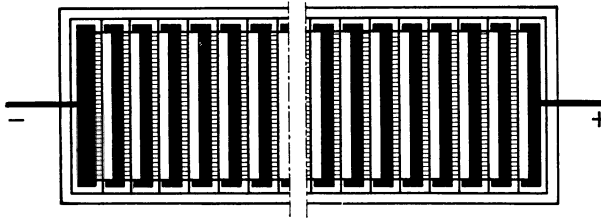


Abb. 73. Kupferraffination nach dem Seriensystem.

man das Anodenmaterial zu Platten von der gewünschten Dimension und Qualität auswalzt.

Freilich ist zur Durchführung dieses Verfahrens notwendig, daß reines Material, das frei ist von allen die Walzbarkeit ungünstig beeinflussenden Verunreinigungen, verwendet wird, was natürlich gegebenenfalls eine sorgfältige Vorraffination bedingt.

Um die Lösung der Rohkupferreste von dem Reinkupfer zu erleichtern, werden die Anoden auf der einen Seite mit einer harzhaltigen Seife bestrichen oder bespritzt.

Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Wahl des Materials für die Bäder. Eine Bleiauskleidung ist nicht gut verwendbar, da der Strom auf kürzestem Wege durch die Bleiwand von einem Ende des Bades zum anderen fließen würde.

Man verwendet deshalb Bäder aus Schieferplatten, neuerdings auch Betonbäder, die mit Asphalt ausgekleidet sind. Um Stromverluste durch Herumgehen der Stromlinien um die Platten zu vermeiden, sind, wie aus Abb. 73 ersichtlich, in die Bäder mit Nuten versehene Holzleisten eingesetzt, die einerseits die Platte in ihrer Lage festhalten und andererseits den Stromdurchgang um die Seitenkanten der Elektroden herum verhindern. Da jedoch die Platten wegen der Ansammlung des Anodenschlammes nicht ganz bis auf den Boden der Zelle gesenkt werden können, sind die Stromverluste nicht vollständig zu vermeiden. Dies äußert sich darin, daß an der Endkathode immer etwas mehr Kupfer abgeschieden wird, als auf den Platten, die als Mittelleiter dienen.

Die Rohkupferplatten werden sorgfältig ausgerichtet in Gruppen in die Tröge hineingestellt. Die Raffinerie in Baltimore benutzt in ihren Bädern 130—150 Elektroden. Je sechs solcher Reihen sind, durch Schieferwände getrennt, in einem gemeinsamen Trog enthalten.

Die Kathodenseite der Platten wird mit einer dünnen Teerschicht überzogen. Sie sind nach 12 Tagen bis auf die durch die Leisten gedeckten Ränder aufgebraucht. Nach dem Herausheben lassen sich die restlichen Rohkupferteile leicht abziehen.

Die Vorteile des Seriensystems bestehen vor allem darin, daß jedes Bad nur zwei Kontaktstellen zwischen der ersten bzw. letzten Platte und den Stromleitungen hat, wodurch Übergangswiderstände auf ein Mindestmaß beschränkt werden. Ebenso wichtig ist auch die erhebliche Ersparnis an Kupferleitungsmaterial.

Schließlich ergibt sich überdies eine bedeutende Arbeitersparnis durch Fortfall der Herstellung der Kathodenunterlagen.

Infolge der kleineren Elektrodenabstände beansprucht eine solche Anlage geringere Laugenmengen und infolgedessen etwa 3mal weniger Platz als eine Anlage entsprechender Leistung mit Multiplenschaltung. Andererseits muß man annehmen, daß eine schnellere Laugenbewegung erforderlich wäre.

Diesen Vorteilen steht, wie schon erwähnt, eine schlechtere Stromausbeute gegenüber. In dem Werk der Nichols Copper Co., wo das System zu großer technischer Vollendung gebracht wurde, erzielt man Stromausbeuten von 65—70%, trotzdem ist die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens mindestens ebenso gut oder besser wie die des Multiplensystems.

Zu erwähnen ist dabei auch der relativ hohe Säuregehalt des Elektrolyten von 170 g im Liter, der bei Nichols angewandt wird. Auch dies ist bis zu einem gewissen Grade als Vorzug des Seriensystems zu werten, da auf Grund der geringeren Abstände mit wesentlich kleineren Laugenmengen im Verhältnis zu dem Kupfergewicht der Bäder gearbeitet wird und mit diesem Verhältnis aber auch der Säureverbrauch sinkt.

Die Umlaufmenge des Elektrolyten ist auffallend gering. Sie beträgt nur etwa 15 l je Minute, entsprechend einer Erneuerung des Badinhaltes in 14—15 Stunden.

Besonders wichtig ist bei diesem Verfahren der regelmäßige Zusatz von Gelatine oder anderen Kolloiden sowie auch Öl, die eine ebene und glatte Abscheidung des Kupfers gewährleisten und Kurzschlüsse vermeiden, die naturgemäß infolge der geringen Plattenabstände leichter eintreten und wegen der dann auftretenden ungleichmäßigen Auflösung der Anoden sehr ungünstige Folgen haben können. Erst durch Zusatz geeigneter Kolloide ist es möglich geworden, auch unreines Anodenmaterial zu verarbeiten. Ferner ist eine Aufrechterhaltung eines gewissen Chlorgehaltes von 3—6 g im Kubikmeter von günstiger Wirkung (S. 342).

In dem genannten Werk sind die Bäder z. B. 4,80 m lang, 1,65 m breit und 1,56 m tief. Der Abstand der Elektroden wird in gewissen Grenzen nach der Qualität der Anoden variiert. Genaue Angaben sind hierüber in der Literatur nicht zu finden. Jedenfalls dürften die Abstände 3 cm und weniger betragen. Ein Stromkreis besteht aus einer Gruppe von 34 Bädern, die von einer Maschine von 1000 A und 225/240 Volt gespeist werden. Die Bäder sind in zwei parallel

geschalteten Reihen zu je 17 Bäder angeordnet. Durch jede Reihe fließt also ein Strom von 500 A. Je Bad stehen 13—14 Volt, an der Schalttafel gemessen, zur Verfügung. In einer solchen Bädergruppe können (bei 70 % Ausbeute und 120 Platten je Bad) täglich 20 t produziert werden.

Die Anoden läßt man bis zur Auflösung auf etwa 8 % ihres Anfangsgewichtes in den Bädern. Dann werden die Platten wiederum mittels Krans aus dem Bade gehoben, gewaschen, in fahrbare Gestelle gehängt und zum Abstreifraum gefahren. Dort werden die Anodenreste von den Kathoden abgezogen. Die Stromdichte beträgt wie beim Multiplensystem durchschnittlich 100 A/m^2 .

Die Badspannung, d. h. der zwischen zwei benachbarten Platten bestehende Spannungsunterschied läßt sich nur angenähert aus den Angaben in der Literatur über Kraftverbrauch und über die Zahl der zu einer Stromgruppe bei gegebener Maschinenspannung zusammengefaßten Bäder errechnen. Aus beiden Angaben ergibt sich die Spannung eines Plattenpaares zu etwa 0,11 Volt, für ein Bad von 100 Reihen also zu 11 Volt, bei 120 Platten zu 13,4 Volt.

Der Energieverbrauch beträgt beim Seriensystem nur 133 kW/h je Tonne Kupfer, ist also sehr viel geringer als für das Multiplensystem. Das billigere Seriensystem gewinnt deshalb immer mehr den Vorrang vor der Multiplenschaltung. Infolgedessen geht man von immer weitgehender hüttenmännisch gereinigtem Kupfer (99,2—99,5 % Kupfer) als Anoden aus.

Daß sich das Seriensystem in Europa noch nicht Eingang verschaffen konnte, liegt vor allem daran, daß hier die Raffinerien oft ungleichmäßiges Material verarbeiten müssen, dessen Vorraffination im Ofen mehr kosten würde, als die Vorteile des Seriensystems zu ersparen gestatten.

Es muß ferner bemerkt werden, daß infolge der kleinen Elektrodenabstände die Silberverluste durch Übergang in die Kathode größer werden. Sie betragen nach Morris bei der Nichols Copper Co. im Durchschnitt 2,3—2,4 %, beim Multiplensystem aber nicht mehr als 0,75 %. Bei einem Silbergehalt der Anode von 1 kg/t und einem Silberpreis von 90 RM. je Kilogramm bedeutet diese Differenz einen Verlust von 1,44 RM. je Tonne, bei 2 kg/t 2,88 RM. je Tonne, bei 3 kg/t 4,32 RM. Bei höheren Silbergehalten kann also der Silberverlust allein die Kraftersparnis des Seriensystems ausgleichen.

Laugenkontrolle und Erneuerung.

Bei beiden Schaltungssystemen muß auf die Laugenkontrolle und Laugenerneuerung dauernd große Sorgfalt verwendet werden. Zu ersterer Tätigkeit gehört vor allem die laufende Beobachtung und Regulierung von Temperatur und Umlaufmenge, also die Bedienung der Heizung und der Pumpen. Zur Laugenförderung dienen Zentrifugalpumpen aus Hartblei oder eiserne Pumpen, die mit Blei oder Hartgummi ausgekleidet sind. Auch Mammutpumpen (air-lifts) stehen stellenweise in Anwendung.

Die Korrektur der Laugenzusammensetzung stellt einen neben der Hauptarbeit regelmäßig gehenden Nebenbetrieb dar. Sein Umfang regelt sich vor allem nach dem Grad der Verunreinigung des Elektrolyten.

Vielfach werden die alten verunreinigten Laugen durch Neutralisation mit Kupferoxyd (in Form von geröstetem Zementkupfer) oder mit Kupfergranalien unter Luftzufuhr auf Kupfervitriol verarbeitet und die Bäder unter Säurezugabe damit neu angesetzt.

In vielen Betrieben wird die Aufarbeitung der Laugen auf elektrolytischem Wege durchgeführt. Das Verfahren besteht darin, daß die unreine Lauge in besonderen, außerhalb der Hauptanlage aufgestellten Bädern mit unlöslichen (Hartblei-)Anoden elektrolysiert wird. Zweckmäßig läßt man die Lauge durch drei terrassenförmig aufgestellte Bäder hintereinander fließen. Bei richtiger Wahl der Durchflußgeschwindigkeit gelingt es, im ersten Bade einen erheblichen Teil des Kupfers noch mit leidlicher Stromausbeute in brauchbarer Form zu gewinnen. Im zweiten Bade sinkt die Stromausbeute schon auf 50%, und man bekommt nur noch unreines Kathodenkupfer, das zum Einschmelzen in den Anodenofen zurückgehen muß. Im letzten Bade erhält man nur einen kupfer- und arsenreichen Schlamm, der auf Arsenik verarbeitet werden kann.

Da an den Anoden Sauerstoff entwickelt wird, der viel Flüssigkeit mit sich reißt und Anlaß zu starker Nebelbildung geben würde, wird die Lauge dieser Bäder mit einer dicken Ölschicht bedeckt, aus der der freigewordene Sauerstoff nur in größeren Blasen aufsteigen und infolgedessen auch die Luft des Elektrolysiererraumes nicht verschlechtern kann.

Um auch sonstige Verunreinigungen, wie Eisen und Nickel, zu entfernen, kann man die Lauge bis zum Ausfallen dieser Metalle als Sulfate eindampfen. Die so gereinigte saure Lösung wird, nachdem die richtige Konzentration hergestellt ist, wieder als Elektrolyt verwendet. Die beiden geschilderten Methoden der Laugenreinigung durch Kristallisation und Elektrolyse kann man auch vereinen, indem zunächst auf Kupfervitriol kristallisiert, dann die stark sauren Mutterlaugen elektrolytisch von Arsen befreit, und die von Arsen befreite Lauge dem Elektrolyten wieder zugefügt wird.

Betrieb und Erneuerung der Bäder.

Die Anoden läßt man solange im Bade, bis sie sich zu einem löcherigen Gerippe aufgelöst haben und auf etwa 15—20% des Anfangsgewichtes aufgebraucht sind. Je reiner und gleichmäßiger das Anodenkupfer ist, um so vollständiger kann es aufgebraucht werden, ohne daß größere Teile der Anode abfallen und in den Schlamm gelangen.

Die Norm für die Arbeitsdauer einer Anodenbehängung beträgt 20—26 Tage. Dann werden nach den Kathoden auch die Anodenreste herausgenommen. Sie werden gewaschen, durch Abbürsten von anhaftendem Anodenschlamm befreit und dann zum Einschmelzen dem Raffinierofen zugeführt werden. Die Kathoden werden ebenfalls gewaschen und eingeschmolzen.

Sind die Elektroden entfernt, so wird auch die Lauge durch Heber in die seitlich und unterhalb der Bäder aufgehängten Rinnen abgezogen und den Laugensammelbehältern zugeführt. In eine zweite, in der Mitte unter den Bädern montierte Rinne wird der Anodenschlamm,

der sich am Boden des Bades angesammelt hat, durch eine dort befindliche Öffnung entleert. Nach vollständiger Säuberung des Bades wird die Bodenöffnung durch einen Gummistöpsel verschlossen, neue Lauge eingefüllt und das Bad frisch behängt. Die Baderneuerung erfolgt immer in Gruppen, die so gewählt werden, daß die gesamten Operationen des Entleerens und Behängens einer Gruppe keinesfalls länger als 24 Stunden dauert. Je kleiner die Gruppen sind, um so geringer wird der Zeitaufwand für die Erneuerung und der dadurch bedingte Produktionsausfall sein.

Anodenschlamm.

Der sich am Boden absetzende Anodenschlamm wird je nach der Menge alle 1—2 Monate entfernt. Jedenfalls darf die Schlammschicht die Unterkanten der Elektroden noch nicht berühren, da sonst Kurzschlüsse auftreten können. Der Schlamm wird nach dem Waschen getrocknet und in Säckchen zur Edelmetallscheidung versandt. Da von dem Anodenkupfer unter normaler Bedingung nicht mehr als etwa 0,1% in den Schlamm übergeht, hängt die Zusammensetzung und Menge des Anodenschlammes naturgemäß in erster Linie von der Zusammensetzung des Anodenkupfers ab.

Allerdings geht in der Anode enthaltenes Kupferoxydul und Kupfersulfür zum größten Teil in den Schlamm über, nur ersteres löst sich teilweise. Deshalb ergeben Konverteranoden einen kupferreicheren Schlamm als raffinierte Anoden.

Entsprechend der Zusammensetzung der Anoden enthält der Schlamm außer Kupfer vor allem die Edelmetalle und diejenigen Metalle, die, wie das Blei, vollständig, oder wie Antimon, Zinn und Wismut, zum größeren Teil in den Schlamm übergehen.

Das Zinn fällt erst nach einiger Zeit beim Stehen als basisches Salz aus. Auch Antimon und Wismut, die zunächst als Sulfate in Lösung gehen, werden sehr bald hydrolytisch gespalten und scheiden sich größtenteils als Hydroxyde aus.

Arsen, von dem nur etwa 10% in den Schlamm gehen, und Nickel, das zum kleinen Teil als Nickeloxyd zurückbleibt, sind dementsprechend im Anodenschlamm meist nur in geringer Menge vorhanden. Da Blei als Sulfat, Antimon, Zinn und Wismut als Oxyde oder basische Sulfate ausfallen, enthält der Schlamm meist nicht mehr als 60—70% Metall. Bei nickelreichen Anoden finden sich im Anodenschlamm auch erhebliche Mengen von Nickel, ferner stets auch etwas Eisen und Zink.

Die Zusammensetzung des Schlammes ist sehr verschieden, als Beispiel seien zwei Analysen eines amerikanischen (A) und eines deutschen (D) Schlammes wiedergegeben:

	A	D
Kupfer . . .	19	11,4
Silber . . .	39	18
Gold . . .	0,12	0,11
Blei . . .	2	23,7
Arsen . . .	4	3,6
Antimon . .	4	10,9
Wismut . . .	2	—
Nickel . . .	3	—
Zinn . . .	—	—
Selen . . .	4	—
Tellur . . .	3	—

Der Anodenschlamm wird in der Weise aufgearbeitet, daß der getrocknete Schlamm zunächst, um Kupferbrocken zu entfernen gesiebt

wird. Dann wird er unter Zusatz von Natronsalpeter mit 50% iger Schwefelsäure solange gekocht, bis die Hauptmenge des Kupfers, etwas Silber sowie Eisen und ein Teil des Antimons, Wismuts und Arsens in Lösung gehen. Das gelöste Silber wird durch Einhängen von Kupferstreifen niedergeschlagen.

Der Rückstand, der noch etwas Kupfer, Bleisulfat, die basischen Sulfate von Wismut und Antimon sowie Silber, Gold, Selen, Tellur und Schwefel enthält, wird gewaschen, getrocknet und mit Blei unter Zusatz von etwas Soda als Flußmittel in einem basisch ausgekleideten Flammenofen geschmolzen. Durch Einblasen von Luft oder durch Zusatz von Salpeter werden die unedlen Bestandteile verschlackt. Dabei verflüchtigt sich jedoch außer Selen und Tellur auch Silber, dessen Flugstaub nach der Abkühlung mittels Exhaustor durch Flanellsäcke gesaugt und darin aufgefangen wird. Der gewonnene Metallregulus, der hauptsächlich Silber, etwas Kupfer und Gold enthält, wird zu Anodenplatten vergossen und elektrolytisch raffiniert (S. 366).

Als Nebenprodukte kann man auch Selensalze gewinnen, die mit ihrer Rosafärbung in der Glasfabrikation wegen ihrer Komplementärwirkung auf Eisengrün ausgiebig Verwendung finden.

In Amerika ist es vielfach üblich, die entkupferten Schlämme, anstatt sie mit Blei einzutränken, direkt in einem Flammofen auf Guldilsilber zu verschmelzen.

Welche wirtschaftliche Bedeutung die Aufarbeitung der Anodenschlämme der Kupferraffinerien hat, geht daraus hervor, daß man z. B. in Great Falls 120 t Silber und 0,6 t Gold aus 250 t Anodenschlamm erhielt. Auch bedeutende Mengen Platinmetalle werden in Amerika aus dem Anodenschlamm gewonnen.

Zur Raffination werden versuchsweise auch Kupferchlorürlösungen mit etwas Salzsäure und Gelatine bei 45—50° benutzt¹. Die Badspannung beträgt 0,3 Volt, die Stromdichte 100 A/m².

Der Elektrolyt, der zweckmäßig im ständigen Kreislauf erhalten wird, wird nach Durchlaufen des Elektrolysiergefäßes mittels Luft oder Chlorgas oxydiert, die entstehende Lösung von Kupferchlorid wird auf Kupferschnitzel vorteilhaft innerhalb mehrerer kaskadenartig angeordneter Behälter zur Einwirkung gebracht, und die dabei entstehende Lösung von Chlorür zum Elektrolysiergefäß zurückgeführt. Die mitgelösten Beimengungen, Nickel, Zinn u. dgl., werden von Zeit zu Zeit elektrolytisch oder in anderer Weise abgeschieden. In letzter Zeit wurde als Elektrolyt eine Lösung benutzt², die durch Schütteln von Kalium-Natrium und Kalziumchloridlösung mit Kupferchlorür und Kupfer hergestellt wurde und 2—3% Salzsäure und etwas Gelatine enthielt. Der Kupfergehalt des Elektrolyten soll mindestens 4% betragen. Die Badtemperatur betrug 50—70°, die Stromdichte 3—4 A/dm², die Badspannung höchstens 0,25 Volt, die Stromausbeute über 99,5%. Der Kupferniederschlag ist dicht und glatt.

Raffination von Messing und Bronze.

Die während des Weltkrieges in Deutschland und Österreich für militärische Zwecke beschlagnahmten Kupfer-, Messing- und Bronzegegenstände machten es notwendig, die Kupferraffinerien an die Auf-

¹ Siemens & Halske AG.: Fr. P. 611598 (1926).

² Kameyama u. Noda: J. Soc. Chem. Ind., Japan **30**, 197 (1927); **31**, 82 (1928).

arbeitung von Legierungen anzupassen, welche große Mengen Zink, Zinn und auch Blei enthielten.

Nach einem Verfahren der Siemens & Halske AG. wird das Messing im Schachtofen niedergeschmolzen und dann in zwei liegenden, trommel-förmigen Konvertern verblasen. Das im Messing enthaltene Zink verbrennt zu Zinkoxyd, das sich in einer besonderen Anlage kondensieren läßt, während das zurückbleibende Kupfer zu Anoden vergossen und normal verarbeitet wird.

Bei Glockenbronze mit 10—20% Zinn, die unmittelbar zu Anoden vergossen und der Elektrolyse unterworfen wurde, machte sich das Zinn dadurch störend bemerkbar, daß die basischen Zinnsalze die Anode verschmierten, den Elektrolyten trübten, und sich mechanisch dem Kathodenkupfer beimengten. Zunächst wurde versucht, die kolloidale Zinnsäure durch Erhitzen auf 80° auszuflocken. Wegen der damit verbundenen Unbequemlichkeiten versuchte man es mit Zusätzen, welche die Zinnsäure niederschlagen sollten, wie z. B. Natriumbisulfat, kleine Mengen von Tannin- und Phosphorsäure oder arsenige Säure. Letztere wirkte in einer Konzentration von 50 g Arsenik As_2O_3 auf 1 cbm am besten. Doch verschlechterte der Arsengehalt naturgemäß die Güte des Kathodenkupfers.

Die Ausfällung der kolloidalen Zinnsäure¹ kann vorteilhafter durch kleine Mengen aktiver Kohle herbeigeführt. Hierzu wird ein aus dem Prozeß entnommener Teil des Elektrolyten in einem Vorgefäß mit geringen Mengen aktiver Kohle gemischt und nach der Filtration der ausgeschiedenen Zinnsäure $Sn(OH)_4$ wieder in den Kreislauf zurückgeführt. Dabei wird ein wertvollerer Anodenschlamm gewonnen als beim Arbeiten nach älteren Verfahren. Der zinnhaltige Anodenschlamm wird geröstet, auf Rohzinn verarbeitet und dieses elektrolytisch raffiniert (S. 445). Ob das Verfahren auch auf die Aufarbeitung von Abfällen aus der Schmuckwarenindustrie, also auf stark edelmetallhaltiges Kupfer, ausgedehnt werden kann, steht noch nicht einwandfrei fest.

Versuche zur elektrolytischen Verarbeitung von Messingabfällen in salzsaurer Lösung hat W. Stender² angestellt. Der Elektrolyt besteht bei Beginn der Elektrolyse nur aus 10% iger Salzsäure. Im Laufe derselben, die mit 75—100 A/m² durchgeführt wurde, reicherte sich der Elektrolyt auf 8%, Zink und 2% Kupfer in einwertiger Form an und enthielt dann nur noch 1% Salzsäure. Die Stromausbeute an Kupfer betrug 88%, der Energieaufwand 0,5 kW/h je 1 kg Kupfer. Dieses wurde in Pulverform abgeschieden.

Für die Aufarbeitung von zinnhaltigen Doubleabfällen soll sich als Elektrolyt besonders die Phenolsulfonsäure eignen. Unter der Einwirkung des elektrischen Stromes wird an der Anode das Kupfer und Zinn gelöst, ersteres wird bei einer Badspannung von 0,5—0,7 Volt an der Kathode als Elektrolytkupfer gefällt, letzteres reichert sich im Elektrolyten an, bis eine Gewinnung des Zinns möglich ist. Man zieht den Elektrolyten ab, zementiert mit Zinn das noch in Lösung befindliche Kupfer und entzinnt mit unlöslichen Anoden in einer gesonderten Zelle die reine Zinnlösung (S. 444). Die elektrolytischen Niederschläge des Zinns und des Kupfers sind beide gut. Das gesamte Silber und Gold befindet sich mit einem Teile des Kupfers im Anodenschlamm. (Über die Aufarbeitung silberhaltigen Kupfers siehe S. 372 ff.)

¹ Siemens & Halske AG. (G. Hänsel): DRP. 436084 (1926).

² Stender, W.: Z. anorg. u. allg. Chem. 159, 145 (1927).

Verkupfern.

Das Überziehen mit Kupfer kann man in neutralen, sauren oder alkalischen (zyankalischen) Bädern durchführen. Neutrale Bäder werden fast gar nicht verwendet, saure nur dort, wo man in kurzer Zeit starke Überzüge braucht. Dagegen wird am meisten, fast ausschließlich das zyankalische Kupferbad verwendet, denn alle Metalle lassen sich in diesem direkt verkupfern.

Sehr oft wird das Verkupfern nur als Unterlage verwendet für solche Metalle, die nicht direkt am Objekt haften: z. B. Silber auf Eisen, Nickel auf Zink, und andere mehr.

Saure Bäder.

Die sauren Bäder dürfen bei Eisen oder Zink nicht verwendet werden, weil sich beim Eintauchen sofort das unedlere Metall lösen und Kupfer sich abscheiden würde. Dieses gefällte Kupfer haftet nicht und läßt sich leicht abwischen.

Der Vorteil der sauren Bäder liegt darin, daß sie entschieden die weichsten Kupferniederschläge liefern und die Spannung eine niedrigere ist.

Ein Rezept, das für verschiedene Zwecke günstig ist, ist folgendes: 900 g Kupfersulfat (arsenfrei), ungefähr 180 g Säure (spezifisches Gewicht 1,820) und ungefähr 5 l Wasser. Diese Zusammensetzung entspricht einem Normalbad, es kann jedoch in besonderen Fällen notwendig werden, von einem oder beiden Bestandteilen eine größere Menge zuzusetzen. So verwendet man z. B. mehr als 10% Säure¹ im Bad, um damit rotierende Zylinder zu verkupfern. (Kupfersulfat 1000 g, Schwefelsäure 400 g, Wasser 5 l.)

Das spezifische Gewicht eines Bades von der gegebenen Zusammensetzung ist 14—16° Bé. Die Stromdichte kann 1—1,5 A/dm² in einem nichtbewegten Bad und 1,5—2 A/dm² bei Bewegung sein. Die Badspannung ändert sich mit den Elektrodenabständen, der Anzahl der Anoden, der Temperatur u. a. Für die Anoden sollte gutes Handelsmaterial, (arsen- und schwefelfrei) verwendet werden. Ein Zusatz von Phenolsulfosäure verbessert den Niederschlag².

Bei der Elektrolyse sollten wenigstens die Elektroden bewegt werden, vorteilhaft wird auch die Lösung durch eine Pumpe bewegt. Weniger günstig ist die Bewegung durch Einblasen von Luft. Ein Überschuß freier Säure verlangsamt das Niederschlagen.

Zyankalische Kupferbäder.

In allen diesen Bädern findet nebst der Kupferabscheidung auch Wasserstoffabscheidung statt, die wegen der Überspannung des Wasserstoffs je nach dem Kathodenmaterial mehr oder weniger groß ist.

¹ Cowper-Coles, S.: Trans. Faraday Soc. 1, 223 (1905).

² Hull, R. O., u. W. Blum: Bureau Standards J. Res. 5, 767 (1930).

Nach Pfanhauser verwendet man folgendes Bad:

Wasser	1 l
Natriumkarbonat (wasserfrei)	10 g
Natriumsulfat (wasserfrei)	20 g
Natriumbisulfat	20 g
Kupferkalziumzyanid	30 g
Kaliumzyanid 100%	1 g
Stromdichte	0,3 A/dm ²
Temperatur	15—20°

Die Badspannung bei 15 cm Abstand ist für Eisenkathoden 2,7 Volt, für Zink 3,2 Volt. Die Stromausbeute beträgt etwa 81%. In 1 Stunde wird ein 6,4 μ starker Niederschlag abgeschieden. Das Bad gibt einen schönen Niederschlag, ist für alle Metalle gut geeignet und hat die beste Stromausbeute.

Das Auflösen der Chemikalien muß im warmen Wasser (50°) unter Umrühren geschehen.

Als Anoden verwendet man nur Elektrolytkupfer. Die Platten müssen vor Gebrauch sehr gut gereinigt und entfettet werden. Die Fläche soll möglichst groß sein, keinesfalls kleiner als die Ware. Die Anoden können immer im Bad bleiben, auch wenn nicht gearbeitet wird. Bedecken sich die Anoden mit einem grünen Schlamme (basisches Kupferzyanid) dann ist die Anodenfläche zu klein. Geringe grüne Beläge lassen sich überhaupt selten vermeiden. Gleichzeitig bildet sich unter dem grünen Belag ein brauner aus Parazyan, der durch Polymerisation der gebildeten Blausäure entsteht. Die Niederschläge werden mit einer Metallbürste abgekratzt, was gleich im Bad geschehen kann.

Ist der Niederschlag an der Anode matt, dann ist zu wenig Zyankali im Bad. Ist zuviel Zyankali im Bade, dann wird die Anode metallblank. Normale Bäder zeigen einen dünnen blaßgrünen Belag.

Wird der Verkupferungsprozeß unregelmäßig, dann gibt man Kupferkaliumzyanid zu, bis er wieder normal funktioniert. Wird der Niederschlag unschön, pulverig oder matt, dann enthält das Bad zuviel Zyankali. In diesem Falle gibt man Kupferzyankali zu. Wenn der Niederschlag Blasen gibt, die auch aufplatzen, dann rührt es daher, daß zuviel Wasserstoff aufgenommen wurde, was von zu großem Zyankaligehalt herrührt.

Gußeisen oder Zinkguß bekommen leicht Flecken, „Ausblühen“ genannt, die von den Poren herrühren, die noch Säurereste vom Beizen des Gusses enthalten. Diese Säurereste bilden im Bade Blausäure und Kupferzyanür-zyanid, wodurch der Niederschlag abgelöst wird. Zur Abhilfe taucht man die Gußstücke in Laugen und wäscht sie nachher mit Weinsteinwasser ab und trocknet scharf. Kupferbäder können sich jahrelang halten, wenn sie sauber gehalten werden.

Weiter sei noch die Eintauchverkupferung durch Fällung für billigere Ware erwähnt. Für Eisen und Stahl taucht man die Gegenstände in folgende Lösung:

Wasser	1 l
Kupfervitriol	10 g
Schwefelsäure	10 g

Die Objekte werden nur einen Moment eingetaucht, gewaschen und getrocknet. Man verwendet diese Methode zum Verkupfern von Stahlfedern, Nägeln, Drähten usw.

Zinkknöpfe und ähnliche Massenartikel werden in folgender Lösung verkupfert.

Wasser	2—3 l
Kupfervitriol	500 g
Salmiakgeist	1 kg

Dieselbe Lösung dient auch zur Anstrichverkupferung für Zinkflächen im großen Ausmaße, wie Bedachungen, Bauornamenten und dergleichen. Die Zinkfläche wird vorher gewaschen, und auf die nasse Fläche wird die Lösung mit Pinsel oder Schwamm aufgetragen und sofort gespült, gewaschen und getrocknet.

Eigenschaften und Verwendung.

Das Elektrolytkupfer (Atomgewicht 63,57) mit einer Dichte von 8,93 besitzt eine schön hellrötliche Farbe.

Das Hauptverwendungsgebiet ist in der Elektrotechnik, in der das Kupfer als vorzüglicher Stromleiter bis vor kurzem noch unentbehrlich war. In neuerer Zeit wird allerdings auch das Aluminium (S. 278) in steigendem Maße an Stelle von Kupfer verwendet.

Die für seine Verwendung hervorragendste Eigenschaft, seine hohe elektrische Leitfähigkeit, zeigt es nur in reinem Zustande.

Schon kleine Mengen von Verunreinigungen können diese stark vermindern. Besonders Arsen wirkt schon in den geringsten Mengen sehr ungünstig und man sieht aus Abb. 74, daß schon ein Arsengehalt von 0,08% die Leitfähigkeit um ein Viertel des ursprünglichen vermindert.

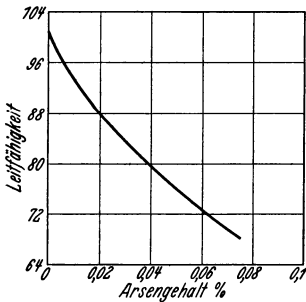


Abb. 74.

Aus diesem Grunde muß Arsen sorgfältig ferngehalten werden (S. 341). Das Potential des Kupfers in 1-molarer CuSO_4 -Lösung beträgt bei 25° $\epsilon_h = +0,297$ Volt.

Wirtschaftliches.

Kupfererze findet man vor allem in den amerikanischen Anden, in der Hochebene von Katanga im belgischen Kongo, in den Gebirgsketten Westjapans und in der Sierra de Aracona in Spanien. Außerdem gibt es noch zahllose bauwürdige, aber weltwirtschaftlich weniger bedeutende Kupfervorkommen in Kanada, Mexiko, Kuba, Australien, Belgien, in England, Rußland, Deutschland, Österreich und Skandinavien.

Heute ist die Weltkupferproduktion etwa 50% größer als 1913, was auf dem Aufschwung des Hauptverbrauchers, der Elektrotechnik,

zurückzuführen ist. Die Vorrangstellung Amerikas ist unbestritten, es beherrscht geldlich etwa 90% der Kupferproduktion der Welt.

1926 haben sich die Hauptkupfererzeuger zu der Copper Express Inc. zusammengeschlossen, die eine Festigung des Kupferpreises erstrebt. Im Welthandel diktiert Amerika die Preise, da es das Hauptexportland ist. Europa führt etwa das Vierfache seiner Selbsterzeugung ein. Vor dem Kriege verbrauchte Europa doppelt soviel Kupfer als Amerika, was sich erst seit dem Kriege änderte.

Gegenwärtig scheint die amerikanische Monopolstellung durch die tatkräftig geförderte Erschließung der sehr großen und ertragreichen Erzvorkommen in Katanga (Belgisch-Kongo) etwas gefährdet. Dieser Bergbau wird

von englischen Geldleuten unterstützt und gefördert und hat außerdem den Vorteil sehr billiger Gesteinskosten. Desto mehr suchen die Amerikaner ihren Einfluß durch Aktienkäufe zu vergrößern. Die Weltproduktion beträgt derzeit etwa $1\frac{1}{2}$ Millionen t. Der Verbrauch entfällt zu 50% auf die Elektrotechnik, 12—15% auf die Kraftwagenindustrie und die Radiotechnik.

Die Kupferpreise (Mark pro t) in Deutschland seit 1780 sind aus folgender Zusammenstellung zu entnehmen:

1780	1550	1890	1191
1800	1636	1907	1945
1810	11084	1908	1208
1820	2170	1924	1250
1850	1672	1926	1270

Bemerkenswert ist der Preissturz 1907/1908, der seinerzeit die Stilllegung zahlreicher Kupfergruben verursacht hat. Die anderen Preisschwankungen sind das Ergebnis von Börsenspekulationen.

Mehr als die Hälfte der Weltproduktion an Kupfer wurde schon im Jahre 1915 elektrolytisch raffiniert, wobei größere Mengen von Silber und Gold gewonnen wurden. Die Jahresproduktion der Kupferraffination in den Vereinigten Staaten betrug 1929 etwa 1 200 000 t Elektrolytkupfer. Erwähnt sei hierbei noch, daß in den Vereinigten Staaten 1902 bereits 231 000 t Elektrolytkupfer erzeugt wurden, wobei 750 t Silber und 9,5 t Gold als Anodenschlamm anfielen.

Die Verteilung der Kupfergewinnung auf das Multiplen- und das Seriensystem entspricht etwa dem Verhältnis 1,4:1. In Amerika wurden nach dem Multiplenverfahren im Jahre 1914 rund 425 000 t, nach dem Seriensystem 290 000 t Elektrolytkupfer gewonnen. Während des Weltkrieges stieg die gesamte Leistung auf das Doppelte; 1918 betrug sie etwa 1,3 Millionen Tonnen. Im Jahre 1927 verteilte sich die Produktion der Vereinigten Staaten auf folgende größere Kupferraffinerien:

Weltkupferverbrauch.

	1913	1926
	%	%
Deutschland	24,7	11,1
Großbritannien	13,3	9,4
Übriges Europa	23,2	0,9
Vereinigte Staaten	30,7	49,3
Übriges Amerika	2,1	2,0
Asien	4,0	6,1
Australien	1,3	0,5
Afrika	0,7	0,8

Name	Ort	Leistungsfähigkeit t
American Smelting and Refining Co.	Baltimore	360 000
American Smelting and Refining Co.	Maurer N. J. . . .	120 000
American Smelting and Refining Co.	Tacoma Wash. . . .	102 000
Raritan Copper Works	Perth Amboy N. J.	270 000
Nichols Copper Co.	New York City . . .	250 000
U. S. Metals Refining Co.	Carteret N. J. . . .	180 000
Anaconda Copper Mining Co. . . .	Great Falls, Mont. .	162 000
	Summe:	1 444 000

Die vergrößerte Anlage der Chile Copper Co. in Chuquimata besitzt eine Leistungsfähigkeit von 187 500 t. Die neue Anlage der Inspiration Consolidated Copper Mining Co., eine solche von 25 000 t. Die Anlage der New Cornelia Copper Co. 20 000 t.

1902 betrug in Amerika die Gesamtleistungsfähigkeit 340 000 t. In der Folgezeit wurden eine größere Anzahl kleinerer Raffinerien stillgelegt, der Rest jedoch stark vergrößert.

In Kanada besitzt die Consolidated Mining and Smelting Co. in Trail, britisch Columbien eine Raffinerie mit einer Leistung von 25 000 t. In Tasmanien ist 1927 eine Raffinerie für 10 000 t erbaut worden. Die größte europäische Kupferraffinerie wurde 1927 zu Oolen in Belgien mit einer Leistungsfähigkeit von 75 000 t in Betrieb genommen. In Deutschland werden insgesamt etwa 100 000 t Elektrolytkupfer jährlich gewonnen, wovon die Hälfte auf die ganz zeitgemäß eingerichtete Norddeutsche Affinerie in Peuthe bei Hamburg entfällt. Eine zweite große Kupferraffinerie wird in Wilhelmsburg bei Hamburg gebaut.

Auch in Spanien befindet sich seit 1922 eine Anlage mit einer Leistung von 8 000 t jährlich. Kleinere Raffinerien befinden sich außer in England auch in Österreich (Mitterberg, Brixlegg). Japan besitzt 8 Kupferraffinerien mit einer Gesamtleistung von 120 000 t. Während des Weltkrieges wurde in Neu-Erlaa bei Wien eine Anlage mit einer Leistung von 10 t Kupfer täglich gebaut, aber wieder stillgelegt.

Literatur über Kupferelektrolyse.

Coehn, A., u. O. Lenz: Elektrochem. 2, 25 (1895). — Bernfeld, J.: Z. phys. Chem. 25, 46 (1898). — Keller, E.: The Min. Ind. 1899, 255. — Wohlwill, E.: Z. Elektrochem. 9, 311 (1903). — Hofmann, H. O.: Elektrochem. Ind. 1, 416 (1903). — Egli, J.: Z. anorg. u. allg. Chem. 30, 18 (1903). — Haber, F.: 2, 347 379 (1895) 9, 291, 379. (1903). — Tompson, M.: Elektrochem. Ind. 2, 225, (1904). — Askenasy, P.: Einführung in die technische Elektrochemie. Bd 2. Braunschweig 1916. — Ulke, T.: Die elektrische Raffination des Kupfers. Halle 1904. — Hutchison, C. T.: Elektrochem. 2, 13 (1904). — Bancroft, W.: Elektrochem. 10, 16 (1904). — Ulke, Tilus: Die elektrolytische Raffination des Kupfers. Deutsch von V. Engelhardt. 1904. — Pufahl: Z. Berg-, Hütten- u. Salinenwes. 53, 410 (1905). — Easterbroocks, F. D.: Elektrochem. and Metallurg. Ind. 6, 245 (1908). — Metallurgie 5, 549 (1908). — Billiter, J.: Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie. Bd 2, Nachträge. S. 452. — Elektrometallurgie wässriger Lösungen. 1909. — Addicke, L.: Met. Chem. Eng. 17, 169 (1917). — Addicks, L.: Copper Refining. New York: Mc Graw-Hill book Co. 1921. — Mackay, Henry S.: Engin. Mining J. 125, 52

(1927). — Fourment, Marcel: Rev. mét. **25**, 481 (1928). — Chemnitius, F.: Chem.-Ztg **52**, 981, 1002 (1928). — Vogel: Metall u. Erz **27**, 150 (1930). — Engelhardt: Handbuch der technischen Elektrochemie **2** (1931). — Sevin, R.: J. Four élect. **40**, 9—10 (1931).

Silber.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Leicht und einfach läßt sich auch das Silber elektrolytisch abscheiden, was ja schon auf S. 54 bei der Besprechung der coulometrischen Methoden hervorgehoben wurde.

Um das Silber als festhaftenden Überzug aus salpetersauren Lösungen zu erhalten, darf man¹ die Badspannung nicht über 1,38 Volt steigern. Bei höheren Stromdichten scheidet es sich grobkristallinisch oder schlammig ab. Aus 0,01—0,1-normalen neutralen Lösungen einfacher Silbersalze sowie aus schwach saurem Nitrat, aber auch aus ammoniakalischer Lösung bei Stromdichten von 0,01 A/cm² aufwärts scheidet sich feinst verteiltes schwarzes Silber ab².

Dichter und zusammenhängender erfolgt die Silberabscheidung, auch bei höheren Stromdichten, aus warmen Sulfatlösungen³. Als glatten, feinkristallinischen Überzug erhält man aber das Silber nur aus Komplexsalzen⁴, z. B. aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung oder besonders schön aus zyankalischer Lösung. (Siehe z. B. die Zusammenstellung von F. C. Frary⁵.)

Das Potential eben beginnender Abscheidung liegt bei KCN-Überschuß (etwa 0,1 KCN auf 0,1 KAg (CN)₂ bei etwa —0,4 Volt, um bei größerem Überschuß auf etwa —0,7 Volt zu steigen.

Da die Wasserstoffentwicklung in Lösungen mit Zyankali erst bei über —1,0 Volt erfolgt, sollte unterhalb dieser Spannung die Silberabscheidung mit theoretischer Stromausbeute vor sich gehen. Dies ist aber nur bei sorgfältigem Luftabschluß der Fall, da die Zyankalilösung in Gegenwart von Sauerstoff auf den Silberniederschlag lösend bzw. auf die Wasserstoffentladung depolarisierend wirkt.

Die Stromspannungskurven bei der Zersetzung des Silbernitrats weisen nur einen Zersetzungspunkt auf, obwohl ähnlich wie beim Kupfer, auch hier niederwertigere Silberionen Ag₂ gebildet werden (siehe auch S. 54), aber in weit geringeren Konzentrationen.

Die Kurven steigen steil an, und selbst bei den zyankalischen Lösungen⁶ ist keine nennenswerte chemische Polarisation zu beobachten.

¹ Küster, F. W., u. H. v. Steinwehr: Z. Elektrochem. **4**, 451 (1898).

² Poggendorf, I. C.: Ann. Physik **75**, 337 (1848). — Mylius, F., u. O. Fromm: Ber. **27**, 645 (1894). — Kohlschütter, V., u. Th. Toropoff: Z. Elektrochem. **19**, 161 (1913). — Siehe auch Kohlschütter, K.: Z. Elektrochem. **30**, 164 (1924).

³ Brunck, O.: Z. anorg. u. allg. Chem. **24**, 1993 (1911).

⁴ Eisenreich, K.: Z. physik. Chem. **76**, 694 (1911).

⁵ Frary, F. C.: Trans. Amer. Electr. Soc. **23**, 62 (1913).

⁶ Coffetti, G., u. F. Foerster: Ber. **38**, 2934 (1905). — Blanc, L., u. Schick: Z. physik. Chem. **46**, 213 (1903). — Cohen, A., u. L. Jacobsen: Z. anorg. u. allg. Chem. **55**, 321 (1907).

Von den vielen vorgeschlagenen Methoden zur elektroanalytischen Bestimmung kommen hauptsächlich die Abscheidungen aus salpetersaurer¹, aus schwefelsaurer² und aus zyankalischer Lösung³ in Betracht. Erwähnt sei auch, daß man aus einer ammoniakalischen AgCl-Lösung⁴, der man zwecks Erhöhung der Leitfähigkeit NH_4Cl zusetzt, bei Zimmertemperatur 99,6% des vorhandenen Ag in fester Form abscheiden kann. Wenn man nach 25—30 Minuten 3 g Oxalsäure hinzusetzt und mit HCl schwach ansäuert, so erhält man auch den Rest des Ag. Wegen des edlen Abscheidungspotentials des Silbers gelingt die Trennung von allen unedleren Metallen ohne weiteres.

Auch aus nichtwässrigen Lösungen läßt sich das Silber leicht abscheiden, weshalb hier die Bedingungen seiner Abscheidung ziemlich gut bekannt sind. L. Kahlenberg⁵ hat Lösungen von Silbernitrat in Azeton, Anilin, Benzonitril, Pyridin und Chinolin elektrolysiert und Silberabscheidungen erhalten, welche die theoretische Menge bis zu 1% übertrafen. Es führt dies auf die reduzierende Wirkung der organischen Lösungsmittel zurück.

Ferner wurde Silber aus Lösungen in Pyridin⁶, sowie schon früher aus Lösungen von AgNO_3 in flüssigem Ammoniak⁷ abgeschieden.

Ebenso konnte später Silber aus methylalkoholischen Lösungen⁸ sowie aus Lösungen von Silbernitrat in Amylalkohol, Azetonitril, Anilin, Chinolin⁹ und aus Lösungen in Äthylalkohol und Azeton¹⁰ abgeschieden werden.

Die Abscheidung des Silbers aus geschmolzenen Elektrolyten wurde zuerst¹¹ durch Elektrolyse von geschmolzenem Hornsilber (AgCl) bewerkstelligt. Das Silber scheidet sich hierbei in Dentriten aus, die rasch zur Anode hinüberwachsen und Kurzschluß herbeiführen können.

Geschmolzenes Silberchlorid wurde später auch von M. Faraday¹² elektrolysiert. Ebenso wurde geschmolzenes Silberoxyd und Schwefelsilber in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

Mit der Elektrolyse geschmolzener Silbersalze haben sich weiterhin R. Lorenz und A. Helfenstein beschäftigt. Später wurde die Elektrolyse von geschmolzenem Silberchlorid bei einer Temperatur über 1050° vorgenommen, um das Silber in geschmolzener Form zu erhalten¹³.

Auch bei der Elektrolyse geschmolzenen Silbernitrates wurde metallisches Silber erhalten¹⁴. Es zeigte sich ferner¹⁵, daß die aus einem Gemenge geschmolzenen Silbernitrates und Kaliumnitrates abgeschiedene Menge Silber dem Faraday'schen Gesetze entspricht.

Versuche zur Abscheidung von Silber aus Schmelzen von AgNO_3 bei 250° , von AgBr bei 560° , von AgCl bei 475° , von AgJ bei 590° , von Ag_2SO_4 bei 670° , ferner

¹ Schoch, E. P., u. F. M. Crawford: J. amer. chem. Soc. **33**, 1682 (1916).

² Brunck, B.: Z. Elektrochem. **18**, 809 (1912).

³ Luckow siehe Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 142. Berlin 1927. — Benner, R. O., u. W. H. Ross: J. amer. chem. Soc. **33**, 1106 (1911).

⁴ Schoch, E. P., u. F. M. Crawford: J. amer. chem. Soc. **38**, 1682 (1916).

⁵ Kahlenberg, L.: J. phys. Chem. **4**, 349 (1900).

⁶ Speransky, W. A., u. E. G. Goldberg: J. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **32**, 797 (1900). — Müller, R., u. A. Duscheck: Mh. Chem. **43**, 2 (1922).

⁷ Cady, H. P.: J. phys. Chem. **1**, 707 (1897). — Siehe auch Groening, A. A., u. H. P. Cady: J. phys. Chem. **30**, 1597 (1926).

⁸ Isgarischew, N.: Untersuchungen im Gebiete der Elektrodenprozesse (russ.), S. 102. Moskau 1914.

⁹ Müller, R., E. Pinter u. K. Prett: Mh. Chem. **45**, 525 (1924).

¹⁰ Dadiou, A.: Z. Elektrochem. **34**, 301 (1928).

¹¹ Fischer, N. W.: Verh. d. schles. Ges. f. vaterländ. Kultur 1812.

¹² Poggendorffs Annalen **33**, 481 (1834).

¹³ Lorenz, R., u. A. Helfenstein: Z. anorg. u. allg. Chem. **23**, 255 (1900).

¹⁴ Daniell u. Miller: Poggendorffs Annalen **64**, 18 (1845).

¹⁵ Richards, Th. W.: Z. physik. Chem. **42**, 621 (1903).

von $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$ -Gemischen bei 275° von $\text{AgSO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_3\text{-K}_2\text{SO}_3$ -Gemischen bei 370° , von AgBr-KBr-NaBr -Gemischen bei 555° , von AgJ-NaJ-KJ -Gemischen bei 640° , und von $\text{Ag}_2\text{Cl-NaCl-KCl}$ -Gemischen bei 705° haben A. W. Aten, H. J. den Herzog und L. Westenberg¹ angestellt. Die einfachsten Salzschnmelzen geben große, gut ausgebildete Metallkristalle, die Gemische kleine bis Mikrokristalle.

Die Zersetzungsspannungen der geschmolzenen Silberhaloide bestimmte Ch. C. Garrard² bei verschiedenen Temperaturen und fand für Silberchlorid bei 536° 0,76 Volt für Silberbromid, bei 566° 0,469 Volt und für Silberjodid bei 564° 0,348 Volt.

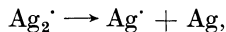
Auch aus festen Silbersalzen³, von denen einige elektrolytisch leiten, kann Silber kathodisch abgeschieden werden, und zwar mit theoretischer Stromausbeute.

Anodisches Verhalten.

Das anodische Verhalten des Silbers ist dem des Kupfers sehr ähnlich, da es sich auch in zwei Wertigkeitsstufen lösen kann. Beim Silber ist das höchstwertige Ion das einwertige Silberion, während als niedere Oxydationsstufe ein zusammengesetztes Silberion Ag_2^+ gebildet wird.

Silber sendet in Silbernitratlösung⁴, besonders bei hoher Temperatur, anodisch neben einwertigen Silberionen (Ag^+) auch solche Silbersubionen (Ag_2^+) in Lösung. Auch hier ist deren Konzentration wie beim Kupfer höher, als nach dem Gleichgewichtszustande zu erwarten wäre, zumal auch hier durch kleine Reaktionswiderstände die Anode eine chemische Polarisation erfährt.

Auch das Ag_2^+ -Ion ist so wie das Kuproion in größerer Konzentration nicht beständig, sondern zerfällt nach der Gleichung:



schon dicht an der Anode zum größten Teil⁵, ein kleiner Teil bleibt in der Lösung und ist durch seine reduzierende Wirkung auf hochverdünnte Permanganatlösung nachweisbar⁶, wenn man die Anode mit einer kleinen Tonzelle umgibt.

In hochkonzentrierter Fluoridlösung umkleidet sich das Silber bei anodischer Polarisierung mit dem Salz der niedrigen Oxydationsstufe Ag_2F_4 ⁷.

Anoden aus dünnen Schichten fein verteilten reduzierten Silbers gehen bei anodischer Polarisierung in Natronlauge nacheinander bei stufenweise steigendem Anodenpotential in Ag_2O und dann in Ag_2O_2 über, bis es schließlich zur Sauerstoffentwicklung kommt⁸.

Die anodische Bildung von Silbersuperoxyd wird durch Gegenwart von Tellursäure begünstigt⁹. Das Potential einer Silberelektrode in 1-molarer AgNO_3 -Lösung beträgt $\epsilon_n = +0,78$ Volt.

¹ Aten, A. W., H. J. den Herzog u. L. Westenberg: Trans. Amer. Electr. Soc. **47**, (1924).

² Garrard, Ch. C.: Z. anorg. u. allg. Chem. **25**, 300 (1900).

³ Bruni, C., u. C. Scarpa: Rendic. d. R. Accad. d. Linc. **22**, 439 (1913). — Tubandt, C., u. E. Lorenz: Z. physik. Chem. **7**, 534 (1914). — Garrard, Ch. C.: Z. anorg. u. allg. Chem. **25**, 273 (1900).

⁴ Jellinek, K.: Z. physik. Chem. **41**, 513 (1908).

⁵ Richards, Th. W., u. G. W. Heimrod: Z. physik. Chem. **41**, 302 (1902).

⁶ Eisenreich, K.: Z. physik. Chem. **76**, 643 (1911).

⁷ Eisenreich: Z. physik. Chem. **76**, 643 (1911).

⁸ Luther u. Pokorny: Z. anorg. u. allg. Chem. **57**, 290 (1908).

⁹ Jirsa, F.: Z. Elektrochem. **28**, 186 (1922).

Technische Silberraffination.

Versuche zur technischen Silbergewinnung durch Elektrolyse aus Lösungen des schwerlöslichen Silbersulfates hat zuerst E. Wohlwill (1871) in der Norddeutschen Affinerie in Hamburg gemacht. Er verwendete eine heiße Lösung und unlösliche Anoden. Wegen der bald eintretenden Verarmung an Silber in der nur wenig silberhaltigen Lösung steigt die Badspannung in kurzer Zeit so hoch, daß Wasserstoff entwickelt wird.

Später arbeitete Wohlwill mit konzentrierter Schwefelsäure, in der sich das Silbersulfat reichlicher löst, und Rohsilberanoden. Das Verfahren, das kurze Zeit zur Silberraffination benutzt wurde, bewährte sich jedoch wegen der schlechten Leitfähigkeit der Schwefelsäure und wegen der sonstigen unangenehmen Eigenschaften eines solchen stark sauren Elektrolyten nicht.

Verfahren von Möbius.

Mehr Erfolg hatte das Verfahren von Möbius¹, bei dem als Elektrolyt Silbernitratlösung verwendet wird.

Das Rohsilber, aus dem die Anoden gegossen werden, ist das Endprodukt beinahe aller Prozesse der Verhüttung edelmetallhaltiger (Kupfer- oder Blei-)Erze sowie des verbleienden Verschmelzens von Silbererzen. Es ist ein goldhaltiges Silber mit nur geringfügigen Beimengungen an unedlen Metallen, das sogenannte Blicksilber, das Produkt des Treibeprozesses. Auch das aus eigentlichen Silbererzen durch Amalgamation oder Laugung gewonnene Rohsilber ist stets goldhaltig.

Die Gewinnung reinen Silbers aus diesem goldhaltigen Silber (auch „Guldisch“ genannt) erfolgt heute bei geringem Goldgehalt wohl ausnahmslos auf dem Wege der elektrolytischen Raffination. Die Anoden, wie sie aus dem Treibprozeß gewonnen werden, enthalten meist 97—98% Silber, 1—2% Gold, während das letzte Prozent aus Kupfer, Blei und geringfügigen anderen Verunreinigungen besteht.

Der nahezu quantitative Verlauf der Trennung des Silbers von den unedleren Fremdmetallen beruht auch hier auf dem erheblichen Unterschied des Abscheidungs potentials des Silbers gegenüber denjenigen der unedlen Metalle. Während das normale Abscheidungs potential des Silbers (S. 48), bei $\epsilon_{h_0} = +0,808$ Volt liegt, liegen die entsprechenden Potentiale für Blei bei $-0,13$ Volt, für Wismut bei $+0,2$ Volt und für Kupfer bei $+0,34$ Volt.

Selbst bei weitgehender Verarmung des Elektrolyten an Ag⁺-Ionen oder bei weitgehender Anreicherung von Cu²⁺- oder Pb²⁺-Ionen wird sich die Abscheidungsspannung des Silbers immer noch nicht derjenigen des Kupfers oder Bleies genügend annähern, so daß auch dann diese Metalle nicht in merklichen Mengen zur Abscheidung gelangen können. Natürlich gibt es Konzentrationsgrenzen, die eingehalten werden müssen, damit das Kathodensilber nicht doch verunreinigt wird.

Bis zu einem gewissen Grade kann man einer Mitabscheidung des Kupfers bei hohen Kupferionenkonzentrationen durch Aufrechterhaltung eines geringen Gehaltes an freier Salpetersäure entgegenwirken. Das Reduktionspotential derselben liegt dem Abscheidungs potential des Silbers so nahe, daß sobald ein Mangel an Silberionen auftritt,

¹ Möbius: DRP. 36610 (1884).

der Strom zunächst NO_3^- -Ionen reduzieren wird, ehe es zur Entladung von Kupferionen kommt. Man darf aber mit der Zufügung von freier HNO_3 nicht über die Grenze von etwa 1% hinausgehen, da die Reduktion der HNO_3 natürlich einen Strom- und Säureverlust bedingt.

Diese Zersetzung ist die Ursache dafür, daß man die dem Elektrolyten zugefügte Menge freier Salpetersäure im Verlauf der Elektrolyse fortlaufend ergänzen muß. Die dadurch bedingte allmähliche Zunahme des Silbergehalts im Elektrolyten wird in der Praxis im allgemeinen ausgeglichen durch die entgegengesetzt wirkende anodische Mitauflösung von Kupfer, die einer Verarmung des Elektrolyten an Silber im Verhältnis von 108 g Silber zu 31,6 gelöstes Kupfer entspricht.

Da, wie S. 365 erwähnt wurde, das Silber anodisch auch halbwertige Silberionen Ag_2^+ bildet, die sich bald unter Bildung von Silberschlamm zersetzen, werden die Anoden in Leinwandsäckchen gehüllt, um ein Übertreten des Anodenschlammes zur Kathode zu verhindern.

Auch bei diesem Metall nimmt, so wie bei Kupfer (S. 328) die Menge des in den Anodenschlamm übergehenden Silbers mit steigender Stromdichte ab, gewöhnlich beträgt der Stromverlust 0,4—1,0% des Anodengewichtes.

Da sich das Silber an der Kathode aus sauren Nitratlösungen nur bei sehr kleinen Stromdichten dicht und festhaftend, sonst aber in Form langer Nadeln ausscheidet, die bald bis zur Anode wachsen, hat Möbius an den Kathoden Abstreifbürsten angebracht, die in regelmäßiger Hin- und Herbewegung die gebildeten Kristalle abstreifen. Später verwendete man an Stelle der Bürsten einfache Holzstäbe als Abstreifer. Das Silber sammelt sich am Boden der Bäder in hölzernen Einsatzkästen.

Als Elektrolyt dient eine 1,5—2% ige Lösung von Silbernitrat und 1% ige Salpetersäure, sie kann 3—4% Kupfer enthalten.

Bei der Auflösung der Anoden geht das Silber sowie etwa vorhandenes Kupfer und auch ein Teil des Bleies in Lösung, während das Gold ungelöst bleibt und auch ein gewisser Teil des Bleies sich in Form von Bleisuperoxyd PbO_2 in dem Anodenschlamm wiederfindet.

Die erste Anlage baute Möbius 1884 für die Kansas City Smelting and Refining Co., eine zweite für die American Smelting and Refining Co. in Perth Amboy, letztere in einer waagerechten Anordnung der Elektrode, die sich aber nicht bewährte, weshalb auch hier die senkrechte Form 1897 wieder eingeführt wurde.

Die neue Anlage in Perth Amboy nach Möbius besteht aus 24 Abteilungen mit je 6 Bädern. Als Gefäßmaterial dient Steinzeug.

Jedes Bad enthält 5 Kathoden aus gewalztem Feinsilberblech, zwischen denen 4 Anoden von je etwa 2,8 kg in Säckchen gehüllt angeordnet sind. Die 6 Bäder einer Abteilung sind parallel geschaltet, während die 24 Abteilungen in Serien geschaltet sind. Während früher Stromdichten von etwa 250 A/m^2 zur Anwendung kamen, wird diese in neuerer Zeit bis 500 A/m^2 gesteigert.

An der Kathode scheidet sich reinstes Elektrolytsilber in Form loser Kristalle ab. Das abgeschiedene Silber wird ständig durch automatisch

bewegte hölzerne Stäbe von der Anode abgenommen und sammelt sich in Holztrögen. Um das Festwachsen von Silberkristallen an den Kathoden zu verhindern, werden diese ganz wenig eingefettet.

Die Sammelkästen werden samt den Elektroden täglich herausgenommen, entleert, das Silber gewaschen, getrocknet, geschmolzen und in Barren gegossen. Der Anodenschlamm wird regelmäßig entfernt. In der bei der Norddeutschen Affinerie in Hamburg in Anwendung stehenden Apparatur hat ein Bad etwa 210 l nutzbaren Inhalt, 5 Kathodenbleche aus Feinsilber und 8 Anoden in Säckchen mit einer nutzbaren Fläche von je $2 \times 20 \times 25 = 1000 \text{ cm}^2$ und einem Gewicht von je 8 kg.

Der Elektrolyt besteht aus einer Lösung von Silbernitrat, entsprechend einem Silbergehalt von 12–15 g im Liter. Vor Beginn der Elektrolyse wird dem Elektrolyten 1 l Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,33) zugesetzt¹. Die Säure wird im Laufe der Arbeit durch Reduktion an der Kathode verbraucht und muß laufend ersetzt werden. Auf 1 kg Elektrolytsilber werden ungefähr 0,02 kg Salpetersäure verbraucht. Zwecks Verbesserung des Leitvermögens setzt man dem Bade etwa 25 kg Natronsalpeter zu. Es wird mit einer Stromstärke von 400 A, d. h. einer anodischen Stromdichte von etwa 500 A/m^2 gearbeitet. Dabei beträgt die Badspannung anfänglich 2,2–2,5 Volt, sie sinkt aber mit zunehmender Erwärmung des Bades auf 2 Volt.

Der Kraftverbrauch je Kilogramm Elektrolytsilber beträgt 0,5 bis 0,6 kW/h. Da einer Amperestunde ein Silberniederschlag von ziemlich genau 4,0 g entspricht und die Anoden eines Bades bis auf ein Restgewicht von etwa 8 kg aufgearbeitet werden können, beträgt die Dauer der Elektrolysenoperation bei einem Anodengewicht von zusammen etwa 64 kg und einer Stromstärke von 400 A etwa 35 Stunden, bei 80 kg Anodengewicht etwa 45 Stunden. Um das Reinsilber aus dem Bade zu entfernen, wird das Bad kurz geschlossen, die Abstreifer und die Elektroden herausgenommen, und dann das am Boden liegende Kristallsilber mit Siebschaufeln herausgeholt.

Um kontinuierlich arbeiten zu können, wurden bei großen Anlagen die Kristalle auch auf ein Band ohne Ende abgestreift und so ausgetragen.

Bäder nach Möbius werden in verschiedenen Größen von Siemens & Halske gebaut. Eine Anlage für kleine Scheideanstalten besteht z. B. aus 4 Bädern mit je 6 Kathoden von 46 cm Breite und 27,5 cm Höhe, zwischen denen sich 5 Reihen von je 3 Anoden von 14 cm Breite und 27 cm Höhe befinden.

Ausgangsmaterial der elektrolytischen Silberraffination sind Silberlegierungen mit etwa 75% Silber, die meist aus dem Anodenschlamm der Kupferraffination, aber auch aus der Blei-Wismut raffination stammen. Diese Legierungen enthalten oft 3% Gold, ferner Kupfer, Wismut, Blei, Tellur und die Platinmetalle in einer Menge von zusammen 2%. Natürlich kann die Zusammensetzung von Fall zu Fall wesentliche Abweichungen zeigen.

¹ In Amerika verwendet man neutrale Bäder (siehe Vogel, F.: Metallbörse 20, 1209, 1265 (1930).

Der Silbergehalt der Anoden soll für gewöhnlich 70—80% nicht überschreiten, sonst müssen zur Raffination besondere Verfahren angewendet werden (S. 372). Die Anoden sollen im oberen Teil dichte Struktur besitzen, da sie dort am stärksten angegriffen werden. Man erreicht dies, indem man sie Kopf nach unten gießt. Die Anoden werden bis auf dünne Reste gelöst. Die Reste werden gesammelt, umgeschmolzen und wieder zu Anoden vergossen.

Das gewonnene Elektrolytsilber hat einen Feingehalt von 996—999 und enthält Spuren von Kupfer. Es ist je nach der Korngröße silberweiß oder silbergrau, zeigt sich ein schwarzer Anflug, so deutet dies auf Kupferabscheidung hin und zeigt an, daß das Bad an Silber zu stark verarmt ist.

Im Laufe des Prozesses reichert sich nämlich Kupfer (nebst Blei und Wismut) in der Lösung an; seine Menge kann auf 4—5% im Elektrolyten ansteigen, ohne daß bei der genannten Stromdichte und bei lebhaftem Hin- und Hergang der Rührer mehr als einige hundertstel Prozent Kupfer sich dem Feinsilber beigesellen.

Kupferabscheidung tritt erst dann ein, wenn der Elektrolyt praktisch weniger als 5 g Silber und mehr als 50 g Kupfer im Liter enthält. Wenn der Gehalt des Kupfers im Bade auf 40% gestiegen ist, zieht man vorsichtshalber einen Teil des Elektrolyten ab und ersetzt ihn durch reine Silbernitratlösung.

Zum ersten Ansetzen des Elektrolyten wird das Scheidegut (meist Silber- und Kupferlegierungen) unter dem Abzug in Salpetersäure gelöst, die möglichst wenig saure Lösung erhitzt, bis alle nitrosen Dämpfe ausgetrieben sind, auf den notwendigen Gehalt von 1—2% Silber verdünnt und mit 1—1,5% Salpetersäure versetzt.

Der Anodenschlamm wird aus den Beuteln alle $1\frac{1}{2}$ bis 2 Tage entleert, er enthält meist vor allem Gold, oft etwas Platinmetalle, die Hauptmenge des Wismuts als Hydroxyd, Blei als Superoxyd, Zinn als Zinnsäure (SnO_2), ferner etwas Tellur und endlich etwas Silber und Kupfer.

Ist der Gehalt an Platinmetallen genügend hoch, so wird der Schlamm durch Waschen mit Salpetersäure entsilbert und entkupfert, gewaschen, getrocknet und unter Borax und Soda geschmolzen und zu Anoden vergossen.

Ist praktisch nur Gold vorhanden, wird zuerst mit Salpetersäure gewaschen, dann mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht. Dann wird geschmolzen und das Gold von etwa 998 Feingehalt zu Barren vergossen.

Aus den Abfallösungen wird das Silber durch Kupfer, das Kupfer durch Eisen ausgefällt (zementiert).

Zelle von Balbach-Thum.

Neben der Möbiuszelle werden in Amerika auch Zellen mit horizontaler Elektrodenanordnung unter dem Namen Balbach-Thum-Zellen verwendet¹, die ohne Abstreif- und Rührvorrichtung arbeiten.

¹ Siehe Easterbrooks: *Electrochem. and Metallurg. Ind.* **3**, 374 (1905); **6**, 277 (1909). — Whitehead: *Electrochem. and Metallurg. Ind.* **6**, 355, 408 (1908). — Kern: *Chem. Met. Engg.* **9**, 443 (1911).

Die Zelle besteht aus einem langen, flachen, meist weiß glasiertem Steinzeuggefäß (Abb. 75), von etwa 250 mm Tiefe, 1200 mm Länge und 650 mm Breite. Die Kathode besteht aus einer Achesongraphitplatte von etwa 180 mm Stärke und liegt horizontal auf dem Boden. Auf den Seitenwänden der Steinzeugwanne liegt ein mit leicht durchlässigem Wollstoff umspanntes Holzgestell, auf dessen rostartigem Boden 4—6 Anoden von je 200×300 mm Fläche ruhen. Das Holzgestell füllt die Wanne in der ganzen Breite aus, ist aber nur 600—700 mm lang und etwa 150 mm tief. Die wirksame Fläche dieser Anoden beträgt

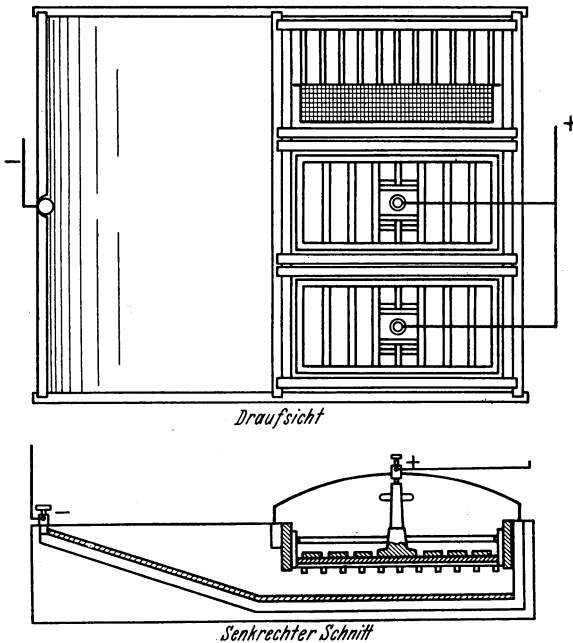


Abb. 75. Balbach-Thumzelle.

insgesamt 0,24—0,36 qm, während die Kathodenfläche etwa 0,72 qm beträgt. Der Abstand zwischen Anode und Kathode beträgt etwa 100 mm. Die Stromzuführung zu beiden Elektroden erfolgt von oben durch isoliert eingeführte Silberstangen. Die kathodische Stromdichte beträgt etwa 200, die anodische etwa $300\text{--}400$ A/m², als Badspannung benutzt man 3,2—3,8 Volt, die Stromausbeute ist 88 bis 90%. Demnach beträgt der Kraftverbrauch 0,9—1,1 kW/h je Kilogramm Silber, ist also höher als bei der Möbiuszelle. Der Vorteil dieses Systems liegt aber vor

allem darin, daß fast keine Anodenreste umzuschmelzen sind, da die dünnen Anoden vollständig aufgelöst werden.

Ferner gestattet der Abstand zwischen Anodenbehälter und Kathode sowie der schräg ansteigende freie Raum neben dem Anodenbehälter die Silberkristalle jederzeit ohne Unterbrechung des Stroms aus dem Bade zu entfernen. Ein Abstreifen der Silberkristalle ist hier überflüssig. Gegenüber dem um etwa 0,4 kW/h je Kilogramm Silber höheren Kraftverbrauch treten diese Vorteile jedoch zurück. Auch wird die Zinsersparnis zum Teil wieder durch den Nachteil der einseitigen Wirksamkeit der horizontal angeordneten Anoden ausgeglichen, da die Auflösung bei gleicher Stromdichte ebensoviel Zeit erfordert wie eine doppelt so starke Anode bei vertikaler Anordnung.

Die Anoden werden allerdings gegenüber dem Möbiusprozeß besser aufgearbeitet, so daß also der Anodenschlamm silberärmer ausfällt.

Eine Verbesserung des Silberraffinationsprozesses wurde vor allem durch Beschleunigung des Vorganges versucht, um Zinsenersparnisse zu erzielen. Die Abscheidung größerer Silbermengen auf gleichem Raume ist aber nur durch Erhöhung der Stromdichte und durch Erhöhung der Badspannung möglich. Dem ist aber durch das Eintreten der Mitabscheidung von Kupfer bei zu hohen Spannungen eine Grenze gesetzt. Eine Herabsetzung der Badspannung unter Aufrechterhaltung hoher Stromdichten ist nur durch sehr lebhaft bewegte Elektrolyten oder besser der Kathoden möglich. In ähnlicher Weise wie bei den elektroanalytischen Schnellmethoden werden durch die Rotation der Kathode die bei ruhenden Elektroden unvermeidlichen Konzentrationsverschiebungen in der Grenzschicht verringert und dadurch das Abscheidungspotential nieder und konstant erhalten, so daß selbst bei hohen Stromdichten die Trennung der Metalle praktisch vollkommen bleibt.

Ein solches von Cleave¹ beschriebenes Schnellverfahren wird in der kanadischen Münze in Ottawa seit einigen Jahren betrieben. Das Verfahren gestattet, mit Stromdichten von 800—1600 A/m² zu arbeiten, was durch Verwendung ringförmiger Kathoden, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von etwa 12 m/min rotieren, ermöglicht wird. Dabei ist die Badspannung kaum höher als beim Möbiusverfahren, das mit wesentlich geringerer Stromdichte arbeitet.

Es ist auch versucht worden, das Verfahren nach anderer Richtung hin zu verbessern.

Hierher gehört der Möbiussche Bandapparat, bei dem als Kathode ein rotierendes, endloses Band aus Silberblech dient, welches das auf ihm niedergeschlagene Silber kontinuierlich auszubringen gestattet. Dieser Apparat hat sich aber praktisch nicht sehr bewährt.

Die Abscheidung des Silbers in Form loser Kristalle ist ein wesentlicher Nachteil der geschilderten Verfahren, vor allem da das Ausnehmen des losen Silbers leicht zu Verlusten führt und mehr Handarbeit erfordert als das Ausnehmen kompakter Kathoden.

In den staatlichen Münzen in Philadelphia, Denver und San Francisco, arbeitet man deshalb² mit einem Zusatz von Gelatine zu den Bädern. Der Zusatz dieses Kolloids bewirkt (S. 313) eine dichtere Abscheidung ohne Ausbildung größerer Kristalle.

Die verdichtende Wirkung des Kolloidzusatzes ist aber beim Silber im Gegensatz zu anderen Metallen nur gering.

Der Elektrolyt enthält 4% Silbernitrat und 1% Salpetersäure, es wird auf 8—10000 Gewichtsteile dieses Elektrolyten 1 Gewichtsteil Gelatine zugesetzt, und zwar wird sie in Form einer 1—2% igen Lösung in heißem Wasser dem Elektrolyten beigegeben. Mehr Gelatine ist schädlich, da sie einerseits das Silber im Bade chemisch reduziert und so eine Dunkelfärbung verursacht, andererseits den Niederschlag wieder lockerer werden läßt. Wenn zu lose Abscheidung eintritt, muß Gelatine nachgegeben werden.

¹ Cleave: Engin. Mining J. **116**, 21 (1923).

² Tuttle, D. R.: Electrochem. and Metallurg. Ind. **4**, 306 (1906). — Whitehead, R. L.: Electrochem. and Metallurg. Ind. **6**, 409 (1908).

In jedem Bade sind 42 Anoden in 6 Reihen zu je 7 Stück und 40 Kathoden in 5 Reihen zu je 8 Stück angeordnet. Die Anoden- und Kathodenplatten sind 184 mm hoch und 64 mm breit, die Dicke der Anoden ist 10 mm. Der Elektrolyt wird durch Schraubenrührer in Bewegung gehalten oder man läßt ihn durch treppenförmig angeordnete Bäder fließen.

Enthalten die Anoden weniger als 10% Gold, so müssen sie in Musselinsäckchen eingeschlossen werden, da sonst der Anodenschlamm an die Kathoden gelangen und diese verunreinigen kann. Bei höherem Goldgehalt ist die Einhüllung der Anoden überflüssig, da sich das Gold dann als schokoladebrauner Überzug an den Anoden sammelt. Die Badspannung beträgt 1—1,4 Volt.

Das Abfallen einzelner loser Kristalle kann auch bei Gelatinezusatz nur durch eine wesentliche Verringerung der Stromdichte auf etwa 80 A/m² vermieden werden und selbst dann ist der Zusammenhalt so gering, daß man die Kathode täglich aus dem Bade heben und den Niederschlag abstreifen muß.

Als wirksameren Zusatz bezeichnen Mathers und Kuebler¹ einen solchen von 3% Weinsäure. Bei gleichzeitiger Zufügung von Gelatine erzielt man auch mit geringeren Zusätzen von Weinsäure eine ausreichende Dichtigkeit des Niederschlages. Aber auch bei diesen Zusätzen ist eine Herabminderung der Stromdichte notwendig.

Da das Feinsilber ausschließlich in Granalienform gehandelt wird, muß man die erzeugten Kathodenplatten einschmelzen und granulieren, so daß der Schmelzprozeß nicht erspart bleibt. Das Verfahren hat auch den Nachteil, daß die Silberkathode mit dem Niederschlag eingeschmolzen und daher jedesmal erneuert werden muß.

Die Vorschläge, Elektrolyten mit überchlorsauren und phenolsulfosauren Salzen des Silbers zu verwenden, haben derzeit nur theoretisches Interesse und haben praktisch selbst in der Galvanotechnik die Zyanverbindungen nicht verdrängen können.

Hat man Legierungen zu scheiden, die mehr als 30% Kupfer enthalten, so sind die geschilderten Methoden unbrauchbar, da sich das Kupfer im Elektrolyten in kurzer Zeit so anreichert, daß eine Verunreinigung des Kathodensilbers durch Kupfer eintritt.

Wohlwill versuchte vor etwa 50 Jahren in der norddeutschen Affinerie in Hamburg alte Silberscheidemünzen mit 70 und mehr Prozent Kupfer so aufzuarbeiten, daß er als Elektrolyt Kupfersulfatlösung, das Legierungsmetall als Anode und Reinkupfer als Kathode verwendete. Bei der Elektrolyse schied sich kathodisch Kupfer ab, während das aus der Anode herausgelöste Silber sofort als weißer Niederschlag von Silbersulfat Ag₂SO₄ ausfiel. Dieser Schlamm verschmierte jedoch die Anoden, so daß sie oftmals abgekratzt werden mußten.

Allgemeiner anwendbar und besser arbeitet ein Verfahren von Dietzel², bei welchem eine Trennung des Anoden- und Kathodenvorganges durch Anwendung eines Leinwanddiaphragmas erreicht wird. Auf der einen Seite des Diaphragmas löst sich die Legierung anodisch in einem stark salpetersauren, nur wenig Kupfernitrat enthaltenden

¹ Mathers u. Kuebler: Trans. Amer. Electr. Soc. 29, 417 (1916).

² Dietzel: Z. Elektrochem. 1899, 81.

Anolyten, wobei Kupfer und Silber als Nitrat gelöst werden, Zinn als Zinnsäure quantitativ in den Anodenschlamm übergeführt wird, und das Gold mit den Platinmetallen ungelöst zurückbleibt. Der kupfer- und silberhaltige Elektrolyt (2—5% Kupfer, 0,4% freie Salpetersäure) wird außerhalb des Bades mit Kupfer von Silber befreit (zementiert). Der auf diese Weise entsilberte Elektrolyt fließt in den Kathodenraum, wo das Kupfer abgeschieden wird und fließt dann in den Anodenraum zurück, wo er wieder Kupfer und Silber aufnimmt. Der ursprünglich aus schwach saurer Kupfernitratlösung bestehende Elektrolyt regeneriert sich also immer wieder, das Silber wird als hochprozentiges Zementsilber gewonnen, das auf irgendeinem Wege zu Feinsilber raffiniert werden kann. Das kathodisch gewonnene Kupfer, das allerdings noch gewisse Mengen Silber enthält (in der Praxis etwa 300 g/t), muß gleichfalls nochmals raffiniert werden.

Die Anoden bestehen aus Platten geeigneten Formates von 3—5 mm Dicke. Es wird mit einer Stromdichte von 150 A/m² und einer Spannung von etwa 2,3 bis 3 Volt gearbeitet. Das Verfahren arbeitet also wesentlich langsamer und mit höherem Kraftverbrauch als das Möbiusverfahren.

Wenn auch die Apparatur für den Dietzelprozeß recht kompliziert ist, die Anlagekosten demnach recht hoch sind, so stehen diesen Amortisations- und Verzinsungskosten doch eine ganze Reihe wesentlicher Vorzüge gegenüber, die dem Verfahren den Boden gebnet haben. Dies gilt vor allen Dingen von der Möglichkeit, die verschiedenartigsten Legierungen in dem Prozeß aufarbeiten zu können, ohne auch nur etwas an der Zusammensetzung des Elektrolyten ändern zu müssen. Das Verfahren ist im Grunde genommen eine Kupferelektrolyse mit Kupfernitratlösung, das an der Anode in Lösung gehende Silber wird durch die äquivalente Menge Kupfer außerhalb der Zelle wieder ausgefällt; d. h. die Silbergewinnung ist erst ein sekundärer Prozeß.

Bei dem Verfahren von H. Lacroix¹ der Genfer Raffinerie² werden Legierungen mit weniger als 50—60% Silber und Gold und viel Kupfer, Blei, Zink und Zinn verarbeitet, auch hier handelt es sich um eine Kupferraffination mit nachträglicher Silberzementation. Als Elektrolyt dient ebenfalls eine schwach saure Kupfernitratlösung.

Lacroix verwendet ebenfalls Diaphragmenzellen, aus denen aber der stark goldhaltige Schlamm ohne Stromunterbrechung und beliebig oft entnommen werden kann. Die Zelle besteht aus Steinzeug und hat, wie Abb. 76 zeigt, einen schrägen Boden mit drei Längsschlitzen, in welche drei schmale, unten offene Anodenkammern eingesetzt sind. Unterhalb der Schlitze ist ein trichterartiges Zwischenstück angesetzt, an dem eine Glasflasche befestigt ist, in der sich der von den Anoden abfallende Schlamm sammelt. Auch der Kathodenraum trägt links eine Sammelflasche.

Der Elektrolyt bewegt sich vom Kathodenraum, in dem er auf-

¹ Lacroix, H.: *Electrochem. and Metallurg. Ind.* 7, 109 (1909). — *Met. Chem. Eng.* 12, 441 (1914).

² D. P. 201 578 (1908), 209 850 (1902).

steigt in den Anodenraum, sinkt an den Anoden hinunter in die Fortsetzung des Anodenraumes und fließt durch einen Überlauf ab.

Infolge dieser Bewegung des Elektrolyten längs der Elektroden scheidet sich das Kupfer auf der ganzen Kathodenfläche gleich dicht ab, ebenso lösen sich die Anoden gleichmäßig, wogegen in einem ruhenden Bade bei dieser Anordnung die Kathoden sich unten stark verdicken würden, während die Anoden unten stärker aufgebraucht würden. Man kann deshalb die Anoden bis auf geringe Reste von etwa 8% des Anoden-

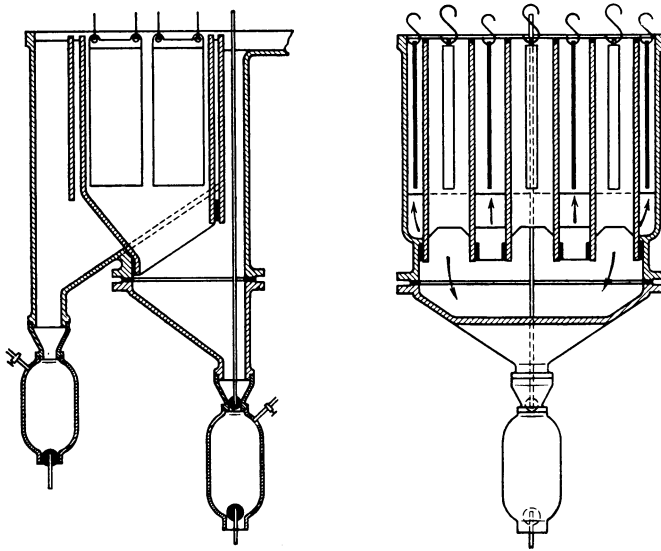


Abb. 76. Zelle von Lacroix.

gewichts aufbrauchen und bis zum Schluß mit voller Stromstärke arbeiten. Sie beträgt 200 A/m^2 .

In der linken Flasche sammelt sich ein Teil des abgeschiedenen Kupfers, das wegen der hohen Stromdichte an der Kathode nicht haftet. In die rechte Flasche fällt der Anodenschlamm. Beide Sammelflaschen sind oben und unten mit Kugelventilen versehen und können ohne Schwierigkeit entleert werden, ohne daß das Flüssigkeitsniveau in der Zelle beeinflusst wird. Der Elektrolyt, der den Anodenraum verläßt, wird durch Zementation entsilbert, und zwar in Gefäßen, die sich unter dem Anodenraum befinden und aus denen das Silber, das sich in loser Form bildet, auf ähnliche Weise abgezogen werden kann wie der Anodenschlamm.

Der entsilberte Elektrolyt wird wieder in den Kathodenraum zurückgeführt. Um Blei möglichst unschädlich zu machen, kann man auch einen sulfathaltigen Elektrolyten benutzen, wobei das Blei größtenteils als Sulfat ausfällt.

Auch silberreiche Legierungen können in solchen Zellen geschieden werden, nur wird dann an Stelle der Kathodenflasche ein großer Stein-

zeugbehälter angesetzt und der Elektrolyt nicht entsilbert, so daß sich statt Kupfer Silber abscheidet. Der Steinzeugbehälter vermag die ganze in 24 Stunden erzeugte Silbermenge aufzunehmen. Die Kathoden können aus Silber oder auch aus Aluminium, an dem das Silber schlecht haftet, bestehen. Das Silber muß auch hier mit Schabern, die von oben nach unten wischen, fortlaufend abgenommen werden.

Einen anderen Weg zur Verarbeitung von Edelmetalllegierungen mit größerem Gehalt an Kupfer und anderen unedlen Metallen und etwa 10—20% Silber hat R. Carl¹ eingeschlagen. Nach diesem Verfahren verwendet man die zu scheidenden Legierungen als Anoden in einem neutralen Elektrolyten, dessen Anionen mit dem Silber und dem unedleren Metallen der Legierung leichtlösliche Salze bilden. An der Kathode scheiden sich Silberschlamm und die Oxyde bzw. Hydroxyde des Anodenmetalles, also etwas Silberoxyd, Kupferhydroxyd usw. ab. Durch kräftiges Rühren mit Preßluft wird eine Reduktion des vorhandenen Silberoxyds zu Silber bewirkt. Aus dem so hergestellten Gemisch werden die restlichen Oxyde mit Säure ausgelaugt, das metallische Silber bleibt zurück. Als Elektrolyt eignet sich vor allem Natriumperchlorat. Zum Extrahieren der Oxyde wird, da es sich in der Mehrzahl der Fälle um kupferreiche Legierungen handelt, in der Regel verdünnte Schwefelsäure angewendet. Wenn es sich ausnahmsweise um bleireiche Legierungen handelt, müßte man Borflußsäure oder eine andere Säure anwenden, die ein lösliches Bleisalz bildet.

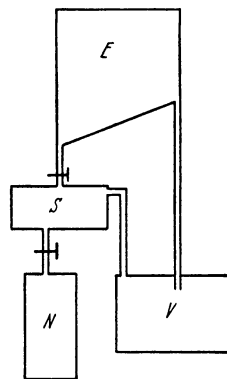


Abb. 77. Schema der Silberrefinanz nach Carl.

Sobald die Anoden aufgebraucht sind, wird der Inhalt der Zelle *E* (Abb. 77) durch einen Hahn am Boden in einen Schlammbehälter *S* abgelassen. Nach Absitzen des Schlammes gelangt der Elektrolyt in eine Sammelwanne *V*, von der er wieder in die Zelle zurückgepumpt wird.

Der Schlamm, der aus goldhaltigem Silber und Kupferhydroxyd, sowie etwas Kupfer besteht, wird aus *S* in *N* abgelassen und dort abgenutscht, wobei die Luftpumpe, die zum Rühren des Elektrolyten dient, als Saugpumpe wirkt. Dann wird der Schlamm in einem mit Blei überzogenen Spitzbottich unter Einblasen von Dampf ausgelaugt, der Edelmetallschlamm wird verarbeitet und das Kupfer elektrolytisch oder durch Zementation gewonnen. 1 kg Anodenlegierung werden hier in 10 Stunden verarbeitet, während nach älteren Verfahren dazu 48 Stunden notwendig waren.

Ein weiterer Vorschlag beschäftigt sich mit der Verwendung der Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure als Elektrolyten². Das Kupfer und Silber enthaltende Kathodenprodukt, das als Pulver anfällt, wird ausgewaschen, dann mit Schwefelsäure unter Lufteinblasen das Kupfer gelöst. Das zurückbleibende hochprozentige, fast kupferfreie Silber-

¹ Carl, R.: DRP. 377144.

² Bells U. S. A. Pat. 795 887.

material ist für die Raffination nach Möbius gut geeignet. Das an der Anode feststehende Gold ist gleichfalls schon so weit vorraffiniert, daß es nach dem Auswaschen chemisch oder elektrolytisch sofort auf Feingold raffiniert werden kann.

Da das an der Kathode abgeschiedene Silber Spuren von Gold enthält, ist anzunehmen, daß das Vorhandensein auch nur geringer Mengen von Zinn in den Rohanoden die Überführung des Goldes in den Elektrolyten auch hier begünstigt (S. 342).

Die einzelnen Produkte müssen besonders sorgfältig ausgewaschen werden, da Reste von überchlorsauren Salzen beim Ausschmelzen stark oxydierend wirken können.

Die Ausfällung oder Zementation des Silbers mit Kupfer wird, wie erwähnt, zur Gewinnung von Silberrückständen aus Restlösungen angewendet. Nach einem Vorschlage von A. Barth¹ kann auch die Raffination von Rohsilber und Silberlegierungen unter Benutzung des Potentialunterschiedes des Anoden- und Kathodenmaterials ohne äußere Stromquelle durchgeführt werden, indem eine silberreiche Lösung, die gegebenenfalls durch anodische Auflösung des zu raffinierenden Rohsilbers entstanden ist, zuerst im Kathodenraum einer Zelle mit Rohsilber als Anode von der Hauptmenge ihre Gehaltes an Silber, darauf in einer zweiten Arbeitssufe im Kathodenraum einer anderen Zelle mit Anoden, die ganz aus Kupfer oder einem anderen unedlen Metall bestehen, von dem Reste ihres Gehaltes an Silber befreit wird.

Überziehen mit Silber (Versilbern).

Da das Versilbern als eine der ersten Tätigkeiten der Galvanotechnik ausgeübt wurde, ist man heute auf einem Grade ziemlicher Vollkommenheit angelangt.

Die Versilberung von Gegenständen der Luxuswarenindustrie wird in großem Maßstab durchgeführt. Vor allem Gegenstände aus Kupfer, Neusilber, Messing, Bronze werden wegen des schönen Aussehens des Silberniederschlags gern mit diesem Metall überzogen.

Direkt versilbert können alle kupferhaltigen Metalle werden, Nickel, Eisen und Stahl müssen dagegen vorerst verkupfert oder vermessingt werden. Zink, Zinn, Blei und Britanniametall werden in besonderen Bädern direkt versilbert.

Das Versilbern geschieht hauptsächlich in zyankalischen Bädern, denn diese liefern die duktilsten Niederschläge und weitgehendste Streuung und Tiefenwirkung. Man arbeitet gewöhnlich mit mäßigem Silbergehalt, z. B. 35 g/l Kaliumsilberzyanid. Wichtig ist der Gehalt an freiem Zyanid, dieses soll 50—100% vom gebundenen Zyanid sein. Bei Waren mit großen Vertiefungen erhöht man wegen besserer Leitfähigkeit und damit besserer Streuung den Zyanidgehalt auf 200%. Man kann das Silber als Chlorsilber oder als Zyan Silber verwenden. Z. B.:

Wasser	1 l
Silber als Chlorsilber	25 g
Kaliumzyanid	42 g

¹ Barth, A.: DRP. 393 964 (1924); 455 498 (1928).

Die Badspannung beträgt 0,9 Volt, die Stromstärke 0,3 A/dm², die Niederschlagdicke pro Stunde 11 μ . Ein anderes Bad besteht z. B. aus:

Wasser	1 l
Silberzyanid	31 g
Kaliumzyanid	27 g

Die Badspannung beträgt 1,3 Volt, die Stromstärke 0,3 A/dm².

Zur Herstellung starker Silberniederschläge nimmt man ein Bad, das 25 g Feinsilber im Liter enthält. Man braucht dazu nur etwa 85 g Kaliumsilberzyanid in 1 l Wasser lösen und das Bad ist fertig. Badspannung 0,8 Volt, Stromdichte, 0,3 A/dm², Badtemperatur 15—20°, Stromausbeute 99%. Es dürfen keine salpetersauren Salze anwesend sein, wodurch sonst die Niederschläge streifig oder körnig werden würden.

Alle zyanidhaltigen Silberbäder dürfen nicht durch Luft gerührt und sollen auch nicht über 30° erwärmt werden, weil die Kohlensäure der Luft zerstörend wirkt.

Auch während des länger dauernden Gebrauchs ändert das Silberbad seine Zusammensetzung, indem durch Zersetzung des Zyanids und durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft Kaliumkarbonat, kleine Mengen von Oxalat und Azetat sowie Ammoniak entstehen.

Wie F. Masen¹ bemerkt hat, wirken geringe Mengen von Karbonat auf den Silberniederschlag sogar günstig, größere Mengen machen ihn aber grobkristallinisch.

Das Bad kann durch Zusatz von Zyankalium wieder verbessert werden, oder man kann, um das gebildete Karbonat wieder in Zyanid überzuführen, Bariumzyanid zusetzen, wobei Bariumkarbonat ausfällt und Zyankali rückgebildet wird.

Silberzyanid ist im Handel erhältlich, ebenso werden fertige Silberbäder z. B. von den Langbein-Pfanhauserwerken oder von Schering angeboten.

Häufig verwendet man zum Ansetzen des Bades Chlorsilber AgCl, auch Hornsilber genannt, welches man durch Fällung von Silbernitratlösungen mit Salzsäure auch aus allerlei Rückständen leicht gewinnen kann. Der weiße käsige Chlorsilberniederschlag, der am Licht dunkel anläuft, muß vor der Verwendung nur gut gewaschen werden.

Man löst dann z. B. 33 g Silberchlorid AgCl, 42 g Zyankali KCN in 1 l Wasser.

Die Badspannung beträgt je nach dem Widerstand der verschiedenen Bäder 0,8—2 Volt. Die Stromstärke beträgt für gewöhnlich 0,3 A/cm². Höhere Stromdichten bis zu 1 A/dm² kann man anwenden, wenn das Bad auf 30° erwärmt und der Gehalt an freiem Zyanid größer als gewöhnlich genommen wird. Höhere Badtemperaturen sind deshalb nicht empfehlenswert, weil sonst die Zersetzung des Bades unter Abgabe von Blausäure durch die Kohlensäure der Luft zu rasch erfolgt.

Besonders bei höheren Stromdichten ist eine Rührung des Bades notwendig, die meist durch Bewegen der zu versilbernden Gegenstände, die an beweglichen oder drehbaren Stromzuführungen hängen, bewerkstelligt wird. Die Badflüssigkeit wird außerdem mit Hilfe einer kleinen Pumpe dauernd durch eine Filtrationseinrichtung getrieben.

In solchen Bädern mit gut bewegten Kathoden kann die Stromdichte bis auf 1,2 A/dm² gesteigert werden, und es können Gegenstände schon in $\frac{1}{4}$ Stunde genügend versilbert werden.

¹ Masen, F.: Chem.-Ztg 11, 640 (1921).

Beim Versilbern unedler Metalle oder Legierungen, wie Eisen, Messing, Bronzen, kann beim Eintauchen in silberreiche Bäder durch die starke Reduktionswirkung solcher Metalle momentan eine Ausfällung (Zementation) von Silber in fein verteiltem, schlechthaftendem Zustande eintreten. Deshalb werden solche Metalle zuerst einige Sekunden in einem sehr silberarmen Vorbereitungsbad, das etwas Kupfer und viel freies Zyanid enthält, behandelt, dann in einem silberarmen und zyanikalireichen Bade versilbert und erst dann in einem normalen Bad stark überzogen. Großer Zyanidgehalt des Silberbades verschiebt nämlich das Silberpotential zu bedeutend unedleren Werten (S. 26), so daß die reduzierende Wirkung der eingetauchten unedlen Metalle dadurch geringer wird.

Kupferhaltige Legierungen kann man auch vorher durch Eintauchen in Quecksilberchloridlösung amalgamieren (verquicken), dann zuerst im silberarmen und später im normalen Bad versilbern.

Als Anoden verwendet man Feinsilberplatten, die über 1 mm stark sind. Diese werden in Leinwandsäckchen eingeschlossen, um zu verhindern, daß feste Teilchen in das Bad gelangen, die auf dem Silberniederschlag festwachsen und die Güte und Polierfähigkeit des Überzugs beeinträchtigen würden.

Eintauchversilberung. Die gut gereinigte Kupfer- oder Messingoberfläche überzieht sich beim Eintauchen mit einer hauchdünnen Silberschicht. Sobald der Gegenstand mit Silber gedeckt ist, hört die Wechselwirkung auf. So werden Schuhösen, Fingerhüte, Nadeln, Stifte, Ringe u. a. m. versilbert.

Ein solches Bad hat folgende Zusammensetzung:

Wasser	1 l
Feinsilber als Chlorsilber	5 g
Zyankalium 100%	20 g
Temperatur	30—40°

Legierungen. Die gemeinsame Abscheidung von Silber und Kupfer gelingt aus den Zyanidlösungen¹. Doch herrscht in den kathodischen Abscheidungen dieser beiden Metalle, ebenso wie bei der Abscheidung aus Sulfaten und Nitraten selbst bei enormem Vorherrschen von Kupfer bei mäßigen Stromdichten vorwiegend Silber vor, jedenfalls weil in allen diesen Lösungen die Stromdichtepotentialkurve des Silbers bei edleren Potentialen liegt und steiler verläuft als es für die Kupferabscheidung der Fall ist.

Gold.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Die elektrolytische Abscheidung von Gold gelingt wegen seines sehr positiven Normalpotentials ohne erheblichen Energieaufwand, aus dem Bromür und Jodür sogar unter Energiegewinn, wie dies aus den negativen Bildungswärmen dieser Salze zu entnehmen ist. Deshalb zerfällt z. B. das Aurojodid schon bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig.

Das Gold vermag zwei Ionenarten, das einwertige Auroion und das dreiwertige Auriion zu bilden. Das Auroion ist nur in sehr kleinen

¹ Field: Elektrochem. Z. 17, 61 (1910).

Konzentrationen beständig und setzt sich rasch unter Abscheidung von metallischem Gold in das Auriion um.

Die kathodische Stromspannungskurve der Zersetzung von AuCl_3 ¹ weist drei Knickpunkte auf. Der erste Knickpunkt bei etwa 1,0 Volt entspricht wahrscheinlich der Ionenumladung



der zweite Knickpunkt der Entladung der so gebildeten Auroionen und der dritte endlich der Entladung der Auriionen.

Dagegen weist eine Lösung von $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ² nur einen Knickpunkt in der Stromspannungskurve auf. Daraus geht hervor, daß in dieser Lösung praktisch nur Auroionen vorhanden sind. Der Zersetzungspunkt liegt hier wegen der geringen Goldionenkonzentration bedeutend weiter auf der negativen Seite, und zwar bei 0,2 Volt.

Es ist nicht ganz leicht, festhaftende und zusammenhängende Goldniederschläge zu erhalten, da das Gold, eben wegen seiner großen Neigung, den Ionenzustand zu verlassen, sehr rasch und deshalb fein verteilt ausgefällt wird. Aus Aurichloridlösungen erhält man z. B. besonders bei niedriger Temperatur an der Kathode ein lockeres Pulver.

Das Gold wird aber, wie E. Wohlwill anlässlich der wissenschaftlichen und technischen Durcharbeitung des Prozesses der Goldraffination gezeigt hat, um so dichter und fester niedergeschlagen, je höher der Goldgehalt des Elektrolyten und die Temperatur bei gegebener Stromdichte sind. Je höher letztere ist, um so mehr müssen Konzentration und Temperatur gesteigert werden, um einen festen Kathoden-niederschlag zu erzielen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß ein Gehalt von 30 g Gold im Liter bei 0,1 A/cm² (1000 A/m²) und etwa 70° für Erzielung eines guten Kathodenniederschlages ausreichend ist.

Viel leichter als aus salzsaurer Lösung läßt sich das Gold als zusammenhängender und festhaftender Niederschlag aus Lösungen seiner Komplexsalze niederschlagen. Es werden daher solche Lösungen in der Galvanostegie verwendet.

So erhält man z. B. aus einer Lösung, welche 3% Gold und 1% Zyankali enthält, bei einer Stromdichte von 1 mA/cm² brauchbare Goldüberzüge³.

Gold läßt sich elektroanalytisch aus zyankalischen Lösungen⁴, aus Lösungen in Schwefelnatrium⁵ und Lösungen in Ammoniumsulfocyanat⁶ fällen.

Die elektroanalytische Trennung gelingt wegen des positiven Potentials des Goldes von den meisten Metallen sehr leicht.

Auch die schnellelektrolytische Bestimmung und Trennung des Goldes aus verschiedenen Lösungen ist möglich⁷.

¹ Coehn, A., u. C. L. Jacobsen: Z. anorg. u. allg. Chem. **55**, 321 (1907).

² Coehn, A., u. O. L. Jacobsen: Z. anorg. u. allg. Chem. **55**, 321 (1907).

³ Frary, F. C.: Trans. Amer. Electr. Soc. **23**, 25 (1913).

⁴ Classen, A.: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 136. Berlin 1927.

⁵ Smith u. Wallace: Ber. **25**, 779 (1892).

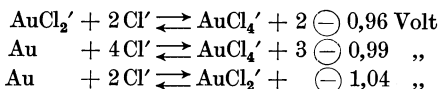
⁶ Perkin, F. M., u. W. C. Prebble: Elektrochem. u. Metallurgie **3**, 490 (1904).

⁷ Medway, H. E.: Amer. J. Sci. (4) **18**, 56 (1904). — Z. anorg. u. allg. Chem. **42**, 114 (1904). — Exner: J. amer. chem. Soc. **25**, 896 (1903). — Withrow: Dissertation. Philadelphia 1905. — Smith, E. F., u. Kollock: J. amer. chem. Soc. **27**, 1527 (1905).

Anodisches Verhalten.

Bei der anodischen Lösung zeigt Gold ein ganz ähnliches Verhalten wie das Kupfer und Silber. In salzsaurer Lösung sendet es neben Auri auch Auroionen in Lösung. Nachdem nur eine ganz beschränkte Menge Aurochlorid im Gleichgewichte mit Aurichlorid, bzw. Goldchlorwasserstoffsäure beständig ist, wird diese sehr bald überschritten und es stellt sich das Gleichgewicht $3 \text{Au}' \rightleftharpoons \text{Au}''' + 2\text{Au}$ wieder her, indem sich¹ der Überschuß von Aurosatz, der in Lösung gegangen ist, mehr oder weniger nahe der Anode in Form von Goldkristallen abscheidet, d. h. es geht Gold in den Anodenschlamm über.

Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen², daß die Gleichgewichtspotentiale der Ionenbildung und Umladung im Falle des Goldes bei 60° folgendermaßen liegen:



Die Werte sind, wie man sieht, nur wenig verschieden, so daß infolge der ziemlich starken chemischen Polarisierung dieser Vorgänge bei der anodischen Lösung neben Auriionen immer auch größere Mengen von Auroionen gebildet werden, als dem Gleichgewicht entspricht.

Wohlwill hat ferner gefunden, daß dieses für den Raffinationsprozeß wichtige Gleichgewicht sich mit steigender Temperatur und wachsendem Salzsäuregehalt des Elektrolyten nach links verschiebt, die Konzentration des Aurosatzes unter diesen Bedingungen also zunimmt.

Das Verhalten der Goldanoden in Goldchloridlösung verdient jedoch auch deshalb besonderes Interesse, weil Wohlwill beobachtet hat, daß eine Goldanode sich in neutralen Lösungen von Goldchlorid bei der anodischen Polarisierung nicht, wie man erwarten sollte, löst, sondern passiv wird und sich wie eine unangreifbare Anode verhält, an der sich Chlor gasförmig entwickelt. Sie löst sich erst auf, wenn sich in der Goldlösung außer dem im Komplex gebundenen Chlor auch genügend freie Chlorionen befinden, dem Elektrolyten also Salzsäure oder ein anderes Chlorid zugesetzt wird. Hieraus ergibt sich, wie Wohlwill hervorhebt, die überraschende Tatsache, daß Zusatz von Chlorionen zu einem chlorentwickelnden Elektrolyten die Chlorabscheidung verhindert.

Für die Grenzstromdichte der Au-Auflösung fand E. Wohlwill in 7%iger HCl 0,1 A/cm² bei gewöhnlicher Temperatur, während A. J. Allmand und V. S. Puri in 7,3%iger HCl 0,21 A/cm² fanden. Verdoppelung der Säurekonzentration bewirkt reichlich Verdoppelung der Grenzstromdichte, ebenso hat eine Temperatursteigerung von 18 auf 60° annähernd die gleiche Wirkung.

Zur Aufklärung der Ursache des plötzlichen Aufhörens der anodischen Auflösung haben schon A. Coehn und Jacobsen die Zersetzungskurve von AuCl-Lösung an Goldanoden aufgenommen.

Der Versuch lieferte ein Bild, das durchaus dem Auftreten chemischer Passivierung (S. 98) entspricht. Schon von +1,2 Volt an steigt die Kurve stark an, bis sie bei +1,38 Volt ein Maximum der Stromstärke erreicht und dann plötzlich steil abfällt, um von nun an mit geringer Stromstärke bis zum Eintritt der Chlorentwicklung bei +1,73 Volt als Reststromkurve zu verlaufen.

¹ Wohlwill, E.: Z. Elektrochem. **4**, 381 (1898); **9**, 315 (1903).

² Grube u. Helfer: Z. Elektrochem. **35**, 703 (1929).

Eingehende Untersuchungen der anodischen Auflösung des Goldes in salzsauren AuCl_3 -Lösungen hat kürzlich G. Grube mit J. Helfer und G. Luz¹ angestellt.

Die in Abb. 78 wiedergegebenen Stromdichtepotentialkurven wurden an einer Feingoldanode in sehr lebhaft bewegter Lösung gewonnen. Sie bestehen aus zwei durch ein Grenzstromgebiet miteinander verbundenen Kurvenstücken (in der Abbildung ist das zwischen $\epsilon_h = 1,4$ — $1,8$ Volt verlaufende Stück der Kurve stark verkürzt gezeichnet). Auf dem ersten, zwischen $\epsilon_h = +1,1$ bis $1,3$ Volt verlaufenden geht das Gold quan-

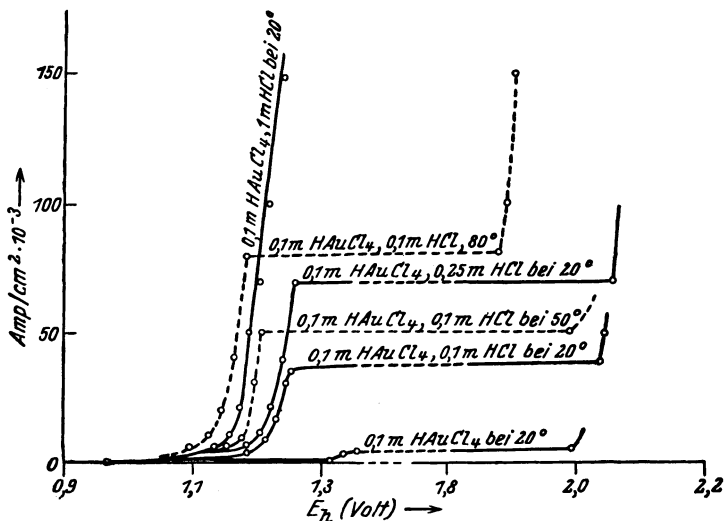


Abb. 78. Anodische Stromspannungskurven der Goldauflösung.

titativ in Lösung, während auf dem zweiten in der Nähe von $\epsilon_h = +2,0$ Volt an der passiven Anode Chlor entwickelt wird.

Die Kurven zeigen den starken Einfluß der Konzentration der Salzsäure und der Temperatur auf die Passivität des Goldes. Während in einer 0,1-molaren Lösung von Aurichlorwasserstoffsäure, die keine freie Salzsäure enthält, bei 20° die Elektrode schon bei sehr niedriger Stromdichte passiv wird, bleibt sie in einer Lösung von derselben Konzentration in normaler Salzsäure noch bei einer Stromdichte von $0,15 \text{ A/cm}^2$ aktiv.

Nicht so ausgeprägt, aber doch deutlich ist der Einfluß der Temperatur, der durch die drei in 0,1-normal salzsaure Lösung bei 20° , 50° und 80° erhaltenen Kurven veranschaulicht wird.

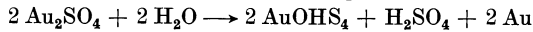
Der Vorgang der anodischen Goldlösung auf der ersten Stufe der Potentialkurve zeigt starke chemische Polarisierung, die besonders bei den niedrigeren Stromdichten hervortritt, und die durch Erhöhung der Säurekonzentration und der Temperatur etwas vermindert wird, jedoch immer so stark bleibt, so daß die anodische Auflösung des Goldes

¹ Grube, G., J. Helfer u. G. Luz: Z. Elektrochem. **35**, 703 (1929).

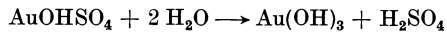
bei Potentialen verläuft, die mindestens um 0,1 Volt edler sind als das Gleichgewichtspotential des Goldes gegen die betreffende Lösung.

Die anodische Lösung des Goldes in Schwefelsäure¹ verläuft in drei Stufen.

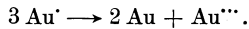
Das Gold löst sich zunächst bei einem Potential von 1,07 Volt einwertig auf. Bei größerer Konzentration der Auroionen entsteht durch Hydrolyse sekundär Auriion bzw. Aurihydroxyd nach der Gleichung:



und



oder durch Überschreitung des oben erwähnten Gleichgewichtes:



Bei höheren Stromdichten wird die Anode passiv und ihr Potential steigt bis zu 1,24 Volt und löst sich nun bei steigender Stromstärke dreiwertig. Bei weiterer Steigerung der Polarisationsspannung wird die Anode nochmals passiv, und es geht der Vorgang $\text{Au}'' \longrightarrow \text{Au}'''$ unter Ausscheidung von Goldsuperoxyd AuO_2 vor sich.

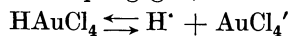
In normaler Kalilauge verhält sich das Gold bei anodischer Behandlung wie eine unangreifbare Elektrode².

Technische Goldraffination und Abscheidung.

Obwohl, wie S. 379 erwähnt, Gold sich aus zyankalischen Lösungen am schönsten und dichtesten abscheidet, kommen diese Lösungen bei der technischen Goldraffination nicht in Betracht, da die Abscheidungspotentiale der gelösten Metalle Gold, Silber und Kupfer in solchen Lösungen zu nahe beieinander liegen. Infolgedessen ist eine Trennung bei der Elektrolyse nicht möglich.

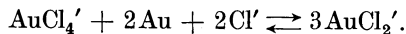
Praktisch kommen nur chlorwasserstoffsäure Lösungen in Betracht. Das Gold löst sich wie S. 380 ausgeführt wurde, anodisch nicht unter allen Bedingungen³, sondern nur bei Gegenwart von freier Salzsäure.

In der sogenannten Goldchloridlösung ist das Gold in Form der Aurichlorwasserstoffsäure HAuCl_4 zugegen, welche nach der Ionengleichung



zerfällt.

In Berührung mit metallischem Gold wird das Aurichlorwasserstoffion zum kleinen Teil zu Aurochlorwasserstoffion reduziert:



In größerer Konzentration zerfällt sie jedoch im Sinne des Pfeiles nach links freiwillig unter Abscheidung von Goldpulver.

Da die Potentiale, bei denen sich anodisch Auri und Aurochlorwasserstoffionen bilden, sehr nahe aneinander liegen (S. 380), wird bei der anodischen Goldlösung neben Auriion immer noch Auroion gebildet werden.

Die Lösung als einwertiges Ion tritt besonders bei niederen Stromdichten und höheren Temperaturen und Salzsäuregehalten in den Vordergrund, wahren bei hohen Stromdichten die Auriionenbildung überwiegt.

¹ Jirsa, F., u. Ot. Buryanek: Z. Elektrochem. **29**, 126 (1923).

² Coehn, A., u. Y. Osaka: Z. anorg. u. allg. Chem. **34**, 86 (1903).

³ Wohlwill, E.: Z. Elektrochem. **4**, 379, 402, 421 (1898).

Da letzteres in größerer Konzentration aber unbeständig ist, zerfällt es unter Goldabscheidung, wodurch dieses Metall zu etwa 10% in den Anodenschlamm übergeht.

Die kathodische Abscheidung kompakten Goldes gelingt aber andererseits aus solchen Lösungen nur bei höherer Temperatur von 50—70°.

Bei der technischen Goldraffination¹ werden Rohgoldplatten in heißer, salzsaurer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure anodisch gelöst und das Gold auf Feingoldblechkathoden in kompakter grobkristallinischer Form niedergeschlagen.

Die Rohgoldanoden enthalten in der Regel etwa 94% Gold, neben 5% Silber und 1% andere Metalle wie Blei, Platin, Palladium usw. sowie Kupfer und Zinn.

In den Anodenschlamm gehen neben Gold von den Verunreinigungen die Platinmetalle, vor allem Iridium, Rhodium und Ruthenium, ferner Silber in Form des Chlorids über, das bei geringen Gehalten frei abfällt, bei höheren von der Anode auf mechanischem Wege, neuerdings durch Überlagerung eines Wechselstroms an der Anode, von dieser entfernt wird (S. 385).

In die Lösung geht Blei als Chlorid, das durch Sulfatzusatz von Zeit zu Zeit aus dem Bade entfernt wird, und teilweise Palladium sowie Platin, welches letzteres² Anodenpotentiale von +0,25 Volt zur anodischen Lösung bedarf, also ein 0,3 Volt unedleres Potential als das Gold. Wirkt man der hierdurch verursachten Goldverarmung durch öfteres Nachtragen reiner Goldchlorwasserstoffsäure entgegen, so kann man das Platin auf 50—60 g im Liter und das edlere Palladium auf 5 g im Liter anreichern, ohne die Reinheit des kathodischen Goldniederschlages zu gefährden.

Das so an der Kathode durch elektrochemische Raffination erhaltene Feingold hat, je nach dem Silbergehalt der Anoden, einen Feingehalt von 998—1000.

Aber auch in stark salzsaurer Lösung darf die Anodenstromdichte etwa 1000—1800 A/m² nicht übersteigen, da sonst Passivierung des Goldes und Chlorentwicklung statt Auflösung der Anode eintritt.

Der Elektrolyt zur Raffination des Goldes nach Wohlwill³ enthält 3—4% Goldchlorid AuCl₃, das entspricht 2—3% Gold, ferner 2—5% Salzsäure HCl (spezifisches Gewicht 1,2) und 1—3% Kochsalz NaCl. Natriumchlorid unterstützt die Wirkung der Salzsäure bei der Auflösung der Anoden.

Die Bedingungen der Elektrolyse sind so zu wählen, daß der Prozeß möglichst in einem Tage zur Durchführung gelangt, da sonst zu hohe Zinsenverluste entstehen. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, mit möglichst hohen Stromdichten zu arbeiten. Bei sehr reinem Ausgangsmaterial lassen sich solche von 3000 A/m² erreichen; praktisch begnügt man sich im Durchschnitt mit etwa 1000 A/m².

¹ Vgl. Tuttle, K.: Elektrochem. Ind. 1, 157 (1903). — Whitehead, R. L.: Electrochem. and Metallurg. Ind. 6, 355 (1908).

² Nobis, A.: Dissertation. S. 36. Dresden 1909.

³ Wohlwill: DRP. 90276 (1878).

Die kathodische Stromdichte wird auch bei völliger Reinheit des Materials praktisch dadurch begrenzt, daß bei zu hohen Werten die Goldabscheidung locker bis pulverförmig wird. Wenn der Goldgehalt des Bades nicht zu gering ist und wenn man den Elektrolyten bewegt, indem man ihn etwa in raschem Strome an den Kathoden vorbeifließen läßt, kann die kathodische Stromdichte bis auf 3000 A/m^2 gesteigert werden.

Zu diesem Zwecke sind je 12 Bäder oder mehr treppenförmig angeordnet, der Elektrolyt wird durch eine Porzellanpumpe zu den höchst gelegenen Bädern gepumpt und fließt von Stufe zu Stufe zur Pumpe zurück.

Die Badspannung beträgt 1—1,3 Volt. Zur Abscheidung 1 kg Goldes sind 0,3 kW/h notwendig.

Die Badtemperatur beträgt $50\text{--}70^\circ$. Um diese Temperatur der Bäder zu erhalten, sind sie in Sand eingebettet, in dem Heizschlangen liegen. Da bei diesen Temperaturen starker Wasserverlust eintritt, muß dieses laufend ersetzt werden.

Die Elektrolysengefäße bestehen meist aus Porzellan oder Steinzeug. Sie sind z. B. 40 cm lang, 30 cm breit und 25 cm tief.

Die Anodenplatten werden 2 cm dick gegossen und werden etwa in 24—25 Stunden aufgelöst. In dieser Zeit läßt sich bei durchschnittlich 1000 A/m^2 die Raffination des Goldes durchführen. Da der Elektrolyt wegen der Auflösung der Fremdmetalle goldärmer wird, muß täglich Goldchloridlösung nachgetragen werden.

Diese Goldchloridlösung wird am bequemsten durch anodisches Lösen von reinem Gold in Salzsäure bei $60\text{--}70^\circ$ und einer Stromdichte von rund 1000 A/m^2 hergestellt. Um die Wiederabscheidung des gelösten Goldes an der Kathode zu verhindern, wird diese durch ein Tondiaphragma von dem Anodenraum abgetrennt, so daß sich an der Kathode nur Wasserstoff entwickeln kann.

Sobald die Verunreinigungen des Elektrolyten¹ die zulässige Grenze überschritten haben, wird der Elektrolyt abgezogen, das Gold durch Einleiten von schwefeliger Säure SO_2 als Metall ausgefällt und abfiltriert. Um das Platin im Filtrat zu gewinnen, setzt man dann Ammonchlorid NH_4Cl zu und dampft stark ein. Es scheidet sich das ziemlich schwerlösliche Ammoniumplatinchlorid $(\text{NH}_4)_2 \text{Pt Cl}_6$ aus. Der Niederschlag enthält auch das Palladium. Um es vom Platin zu trennen, zersetzt man das Salz durch Glühen, wobei die Metalle zurückbleiben, und löst das Palladium durch heiße konzentrierte Salpetersäure.

Zur Raffination blei- oder silberhaltigen Goldes, das mehr als 6% Silber und Blei enthält, müssen zur Entfernung des sich an der Anode bildenden festhaftenden Niederschlages von AgCl und PbSO_4 besondere Maßnahmen ergriffen werden.

Der Niederschlag erreicht nämlich bald eine solche Stärke, daß er dem Stromdurchgang einen hohen Widerstand entgegensetzt, so daß die Badspannung ansteigt und sich Chlor zu entwickeln beginnt.

Vor allem Blei, dessen Chlorid einen festhaftenden, dünnen Überzug auf der Anode bildet, kann schon bei ganz geringen Beimengungen die

¹ Harbison, R. W.: Dtsch. Goldschmiede-Ztg 33, 139 (1930).

effektive Stromdichte so steigern, daß Chlorentwicklung eintritt und der Prozeß gestört wird. Durch Zusatz von Schwefelsäure, die das in Lösung gehende Chlorblei in Sulfat umwandeln soll, kann diesem Übelstand nur unvollkommen abgeholfen werden, da die Umsetzung und Ausfällung des Bleies in den stark salzsauren Lösungen nur teilweise vor sich geht. Silberchlorid haftet weniger fest auf der Anode; einige Prozente Silber beeinträchtigen aus diesem Grunde den Verlauf des Prozesses kaum; in der Regel läßt sich daher ein Rohgold mit 94—95% Gold noch glatt verarbeiten. Geht der Silbergehalt über 5—6% hinaus, so stört auch das Silber durch Niederschlagsbildung.

Die primitivste Methode ist, den Niederschlag etwa alle $\frac{3}{4}$ Stunden abzukratzen, was aber nur dann wirksam ist, wenn die Stromdichte auf 750 A/m^2 gehalten wird und der Silbergehalt nicht 10% übersteigt.

In der Genfer Raffinerie werden zur Scheidung von silberreichem Gold Bäder mit mechanischen Schabern, ähnlich wie bei der Silberraffination verwendet. Diese Schaber werden bei der Abwärtsbewegung an die Anoden gedrückt, während sie bei der Rückbewegung die Anode nicht berühren. Außerdem werden dort auch Bäder von Lacroix (S. 373) wie bei der Silberraffination verwendet.

Nur sind diese Zellen für die Goldscheidung kleiner, besitzen nur zwei Diaphragmazellen, in denen die Anoden paarweise an silbernen Haken hängen und sind aus Porzellan gefertigt. Der Elektrolyt strömt in diesen Zellen rascher, so daß er sich in 5—10 Minuten erneuert. Im Sammelgefäß wird der Elektrolyt durch Dampfschlangen erwärmt. Dort werden auch die nötigen Zugaben an Goldchlorid und Salzsäure gemacht. Der Wasserverlust wird durch die goldhaltigen Waschwässer ersetzt, die sich in einem Gefäß befinden, das mit dem Sammelgefäß so verbunden ist, daß sich das richtige Niveau des Bades selbsttätig aufrechterhält.

Um auch Anoden mit höherem Silbergehalt verarbeiten zu können, hat E. Wohlwill¹ ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem eine Auflockerung des Niederschlages durch über den Elektrolysestrom gelegerten, unsymmetrischen Wechselstrom erreicht wird, derart, daß in den Stromkreis der Elektrolyse eine Gleichstrom- und Wechselstromdynamo üblicher Periodenzahl von 50 Wechseln je Sekunde hintereinandergeschaltet wird.

Die Anker beider Maschinen müssen für die Gesamtstromstärke $J = \sqrt{J_w^2 + J_g^2}$ gewickelt sein. Man arbeitet mit einer Wechselstromstärke J_w , welche die Gleichstromstärke J_g um etwa 10% übersteigt. Es entsteht auf diese Weise ein Wechselstrom, der um den Gleichstrom als Mittelwert oszilliert, dessen Maximalwert also etwa $2,1 J_g$ dessen Minimalwert etwa $0,1 J_g$ ist. Die Kontrolle der auftretenden Gesamtstromstärke erfolgt vermittels zweier hintereinander geschalteter Ampere-meter, von denen das eine, ein Hitzdrahtinstrument, den Gesamtstrom J , das andere, ein polarisiertes Instrument, nur den Gleichstrom J_g anzeigt. Ebenso wird die Spannung durch zwei parallele Voltmeter gemessen, von denen das eine, ein Hitzdrahtinstrument, die Gesamtspannung E_s , das andere die Gleichstromspannung E_g mißt. Die Wechselstromgrößen ergeben sich dann aus

$$J_w = \sqrt{J^2 - J_g^2} \text{ u. } E_w = \sqrt{E_s^2 - E_g^2}.$$

¹ Wohlwill, E.: DRP. 207555 (1908). — Z. Elektrochem. 16, 25 (1910).

Die Stärke des Wechselstroms im Verhältnis zur Stärke des Gleichstroms muß um so größer sein, je höher der Silbergehalt der Anoden ist. Durch diese Wechselstromüberlagerung nimmt der Chlorsilberniederschlag eine besonders lockere Beschaffenheit an und wird durch die vereinzelt sich entwickelnden Sauerstoffblasen von der Anodenfläche abgestoßen. Die Überlagerung mit Wechselstrom bringt auch den Vorteil, daß weniger Auroionen in Lösung gehen und daher auch in den Anodenschlamm erheblich weniger Gold (nur etwa 1%) übergeht, so daß die Ausbeute bedeutend besser wird.

Auch das Eintreten der Passivität der Rohgoldanode wird durch den überlagerten Wechselstrom zu bedeutend höheren Stromdichten hinausgeschoben, und zwar um so weiter, je niedriger dessen Frequenz ist¹.

Die Stromdichte kann so hoch gewählt werden, daß schwache Sauerstoffentwicklung an der Anode auftritt, welche ebenfalls die Ablösung des Chlorsilberniederschlages begünstigt.

Wegen der Kostbarkeit des Materials werden bei der Goldraffination sorgfältig alle Verluste vermieden. Rückstände werden gesammelt, die Böden der Bäderräume sind möglichst glatt und fugenlos, so daß alle Abfälle restlos gesammelt und verwertet werden können.

Für beide Verfahren liegt die Grenze ihrer Anwendbarkeit bei einem gewissen Gehalt der Anoden an löslichen Verunreinigungen, vor allem an Kupfer, Münzgold beispielsweise mit einem Gehalt von 10% Kupfer läßt sich zwar noch verarbeiten; entsprechend dem Äquivalentverhältnis $\left(\frac{31,8}{65,6}\right)$ müssen jedoch für jede Gewichtseinheit Kupfer in der Anode dem Elektrolyten mehr als 2 Gewichtseinheiten Gold zugeführt werden, da sonst Verarmung an Gold eintritt. Für 1 kg Feingold müssen also mehr als 200 g Gold dem Elektrolyten zugefügt werden. Wenn auch theoretisch Rohgold mit beliebigen Mengen löslicher Verunreinigungen elektrolytisch verarbeitet werden kann, so verliert doch der Prozeß an Einfachheit, im Elektrolyten reichern sich die löslichen Verunreinigungen derart an, daß er schon nach einer Tagesarbeit erneuert werden muß. Damit geht vor allem der Vorteil des Verfahrens verloren, der in der Anreicherung wertvoller Begleitmetalle im Elektrolyten besteht.

Auch aus extrem verdünnten, zyankalischen Goldlösungen kann, wie die Firma Siemens & Halske festgestellt hat, Gold wirtschaftlich gewonnen werden. Aus hochverdünnten Kaliumgoldzyanidlösungen mit z. B. 8—10 g Gold in 1 cbm kann der Goldgehalt in sehr wirksamer Weise mit Hilfe des Stromes niedergeschlagen werden, und die genannte Firma begründete darauf ein Verfahren zur Goldgewinnung aus verdünnten Zyanidlaugen, wie sie bei der Extraktion von sehr goldarmen Erzen oder von Rückständen des Amalgamationsverfahrens, denen durch Quecksilber ihr geringer Rohgoldgehalt von etwa 8 g Gold auf 1000 kg nicht mehr entzogen werden kann, mittels Kalziumzyanid gewonnen werden.

Bei diesem Verfahren, das 1893 in den Golddistrikten von Transvaal

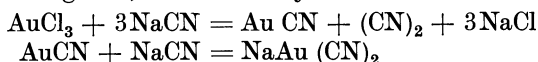
¹ Allmand u. Puri: Trans. Faraday Soc. 21, 1 (1925).

eingeführt wurde, arbeitete man mit nur sehr kleiner Stromdichte, $3,10^{-5}$ bis $5,10^{-5}$ A/cm² ($0,3$ — $0,5$ A/m²) und einem Elektrolyten mit etwa 0,05% KCN, Eisenanoden in Säcken und darüber geschichteten Bleispänen als Anoden.

Nach den Untersuchungen von B. Neumann¹ wird das Gold aus einer 10 g Au in 1 t enthaltenden 0,05% igen KCN-Lösung bei einer Stromdichte von 0,25 A/m² mit 7,6% Stromausbeute, bei einer Stromdichte von 0,5 A/m² mit 3,8% Stromausbeute und bei einer solchen von 2,4 A/m² mit 0,4% Stromausbeute abgeschieden, während bei einem Gehalt von 3 g Au in 1 t und bei 0,25 A/m² die Stromausbeute 3,1% beträgt. Man muß also mit sehr niederen Stromdichten arbeiten.

Vergolden.

Wie (S. 379) erwähnt, liefern zyankalische Goldbäder die schönsten und gleichmäßigsten Niederschläge. Man verwendet Chlorgold (richtig Chlorgoldwasserstoffsäure) mit 48% Au ($H Au Cl_4 4H_2O$), es wird in Kaliumzyanid gelöst, wobei Goldzyanid entsteht.



Man fällt auch das Chlorgold in wässriger Lösung mit NH₃ als „Knallgold“, wäscht den Niederschlag und löst ihn in Natriumzyanidlösung.

Der Goldgehalt zu verwendender Lösungen beträgt maximal 3,4 g im Liter. Ist der Goldgehalt des Bades nicht groß, und will man trotzdem mit größeren Stromdichten arbeiten, so muß das Bad erwärmt werden. Heiße Bäder enthalten nur 1 g im Liter. Wegen des hohen Preises dieses Metalles verwendet man naturgemäß möglichst goldarme Bäder. Mehr Gold enthält ein amerikanisches Bad:

Gold (Knallgold)	4,2 g/l
KCN	15,0 g/l,

in diesem Bad arbeitet man bei 60—80° mit einer Stromdichte bis zu 1 A/dm². In Deutschland verwendet man auch für dickere Vergoldung nur eine Stromdichte von 0,1 A/dm², höher geht man nicht, um die Wasserstoffentladung und die damit Hand in Hand gehende pulverige Abscheidung hintanzuhalten.

Die theoretische Ausbeute beträgt 73,3 g Gold je A/h. Praktisch wird sie um so schlechter, je höher die Stromdichte steigt:

bei 0,05 A/dm ² Stromausbeute	96%
0,1 „ „	75%
0,2 „ „	65—70%

Zur Vergoldung von emaillierten Metallwaren verwendet man Blutlaugensalzbäder, weil Emaille in zyankalischen Bädern leicht abspringt:

Wasser	1 l
gelbes Blutlaugensalz	15 g
Na ₂ CO ₃ Rek.	15 g
Chlorgold	2,65 g

Die Badspannung beträgt 2,1 Volt, die Stromdichte 0,1 A/dm² bei 50° C, die Stromausbeute ist 95%. Die Verwendung von Goldanoden

¹ Neumann, B.: Z. Elektrochem. 12, 569 (1906).

ist hier zwecklos, weil sie sich in dem Bad nicht lösen. Man nimmt Platin- oder Kohleanoden. Dieses Bad liefert einen dunkelgelben Niederschlag.

Das folgende Bad wird nur dann verwendet, wenn es sich um große Objekte handelt, oder wenn diese keine Wärme vertragen.

Wasser	1 l
KCN 100%	15 g
Feingold als Knallgold	3,5 g

Die Badspannung beträgt 1,3 Volt, die Stromdichte 0,07 A/dm², die Badtemperatur 15—20° C (Ausbeute 90%).

Bei längerer Vergoldung wird der Niederschlag matt und muß nachträglich durch Polieren geglättet werden.

Von eigentlicher Betriebskontrolle ist wohl kaum die Rede, man verwendet die Bäder solange sie funktionieren, nimmt sie dann zur Vorvergoldung, schließlich gewinnt man durch Abscheidung das restliche Gold und schüttet das Bad weg.

Messing, Kupfer, Bronze, Neusilber und alle anderen Legierungen des Kupfers kann man direkt vergolden. Bei guter Übung auch Eisen, Stahl, Nickel, meistens verkupfert oder vermessingt man diese Metalle vorher.

Als Anoden werden im allgemeinen Goldbleche, die an einen Platindraht angeschweißt sind, verwendet, deren Fläche ein Drittel der Ware beträgt. Sie lösen sich gleichmäßig, entsprechend dem Stromdurchgang, aber nur, wenn das Bad wenig Zyanid enthält. Bei Kohleanoden gelten ungefähr die gleichen Stromdaten, aber die Fläche muß schon so groß sein als die der Ware. Der Goldton wird in diesem Fall etwas dunkler. Wird ein hellgoldner Ton gewünscht, so ist die Fläche der Kohleanode ein Drittel, die Badspannung 2 Volt zu nehmen.

Für ganz leichte Vergoldung billiger Ware dient folgendes Bad:

Wasser	1 l
Phosphorsaures Natrium	30 g
KCN 100%	0,6 g
Chlorgold	0,9 g

Bei Verwendung von Goldanoden ist die Badspannung 2,6 Volt, die Stromdichte 0,1 A/dm² bei 50° C, die Ausbeute beträgt 70%.

Bei Kohleanoden ist die Fläche ein Drittel der Ware, Spannung 3,5 Volt.

Für solide Warmvergoldung aller Metalle zur Erzielung eines feurigen brillanten Goldtones wird folgendes Bad verwendet:

Wasser	1 l
KCN 100%	1 g
Chlorgold	1,5 g

Die Badspannung beträgt hier 1,2 Volt, die Stromdichte 0,05 A/dm², die Badtemperatur 50° C (Stromausbeute 85%).

Zink.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

In der Gruppe der Metalle Zink, Kadmium, Quecksilber ist das Zink das unedelste Metall. Trotzdem ist dessen Abscheidung aus wässriger

Lösung noch anstandslos möglich, obgleich die Abscheidungsspannung bei bedeutend negativeren Werten liegt als die Wasserstoffabscheidung. Die Zinkabscheidung gelingt ohne allzu große Stromverluste infolge der Überspannung des Wasserstoffes an Zinkelektroden (S. 72), da insbesondere bei höherer Stromdichte die Wasserstoffabscheidung so erschwert wird, daß z. B. sogar aus einer Lösung, die in bezug auf Schwefelsäure und Zinksulfat 1-normal ist, bei einer Stromdichte von $0,01 \text{ A/cm}^2$ das Zink noch mit einer mehr als 90% igen Stromausbeute auf Zinkkathoden abgeschieden werden kann. Natürlich kann die Wasserstoffentwicklung durch Anwendung sehr schwach saurer Lösungen noch zurückgedrängt werden, wobei aber mit Hydroxydbildung und damit einer Verunreinigung des Metalles zu rechnen ist.

Das Normalpotential des Zinks ist um 0,76 Volt negativer als das der reversiblen Wasserstoffentwicklung, die Überspannung, deren die Wasserstoffentwicklung an einer Zinkkathode bedarf, beträgt aber schon bei relativ kleinen Stromdichten $-0,7$ Volt.

Als kathodische Abscheidungsspannung gab M. Le Blanc¹ für eine 1-normale Lösung von Zinksulfat auf ϵ_h umgerechnet $-0,786$ Volt an.

Die Stromdichtepotentialkurve der Zinkabscheidung aus 1-normaler Zinksulfatlösung verläuft² bei Zimmertemperatur ziemlich gekrümmt, die chemische Polarisierung beträgt bei einer Belastung von 8 mA/cm^2 75 Millivolt. Es kann zwar der Verlauf der Kurve durch Anwendung höherer Temperatur steiler gestaltet werden, da aber die Temperaturerhöhung gleichzeitig der die Zinkabscheidung begünstigenden Hemmung der Wasserstoffentladung entgegenwirkt, wird der Vorteil der Temperaturerhöhung wieder in Frage gestellt.

Tatsächlich wird jedoch die Stromausbeute der Zinkabscheidung aus schwefelsauren Lösungen mit erhöhter Temperatur besser³.

Die Stromdichtepotentialkurve der Zinkabscheidung aus zyankalischer Lösung verläuft⁴ bei Zimmertemperatur noch bedeutend stärker gekrümmt. In Zinkatlösung steigt sie dagegen⁵ steil an.

Am Platin tritt eine unverkennbare Erniedrigung des Abscheidungspotentials des Zinks um etwa 0,02 Volt ein. Es ist dies eine Folge der leichten Legierbarkeit des Zinks mit Platin.

Bei rationeller Zinkabscheidung muß also dafür gesorgt werden, daß einerseits der Elektrolyt möglichst viel Zinkionen enthält, und andererseits möglichst arm an Wasserstoffionen ist, damit die Wasserstoffabscheidung möglichst erst bei hohen Potentialen erfolgt. Deshalb müßte man möglichst neutrale Lösungen benutzen. Alkalische Lösungen, welche das Zink in Form von Zinkat enthalten, bringen keinen Vorteil, weil die Konzentration der Zinkionen darin etwa im gleichen Verhältnis herabgesetzt ist, wie die der Wasserstoffionen.

¹ Blanc, M. Le: Z. physik. Chem. **12**, 345 (1893).

² Coffetti, G., u. F. Foerster: Ber. **38**, 2935 (1905).

³ Marshall, A. L.: Trans. Faraday Soc. **21**, 297—318 (1925). — Siehe auch Foerster, F.: Z. Elektrochem. **13**, 561 (1907).

⁴ Blanc, M. Le, u. K. Schick: Z. physik. Chem. **86**, 213 (1903). — Spitzer, F., Z. Elektrochem. **11**, 361 (1905). — Foerster, F.: Z. Elektrochem. **13**, 561 (1907).

⁵ Coehn, A.: Z. physik. Chem. **38**, 612 (1901).

Sehr störend bei der Abscheidung aus neutralen Lösungen ist die Neigung des Zinkniederschlags, von einigen Stellen der Kathode ausgehend, sich in feinstverteilter, schwammförmiger Art als lockere, dunkelgraue Masse auszuscheiden. Ist dieser Zustand einmal eingetreten, so gelingt an solchen Kathoden die dichte Abscheidung des Zinks nicht mehr, es entsteht nur mehr der voluminöse Zinkschwamm und erfüllt bald den Raum zwischen Kathode und Anode.

Die Schwammbildung ist vermutlich auf die Mitabscheidung kleiner Mengen von Zinkoxyd bzw. basischer Zinksalze zurückzuführen, die auf die Kristallisation des Zinks störend einwirken¹. Sie kann vermieden werden, wenn man dafür Sorge trägt, daß die die Kathode bespülende Lösung stets einen geringen Säuregehalt aufweist. Je mehr Wasserstoff an der Kathode entwickelt wird, desto größer ist die Gefahr, daß die Kathodenumgebung alkalisch wird. Außerdem wirkt die Mitabscheidung anderer Metalle, wie des Bleies und Quecksilbers, erniedrigend auf die Überspannung des Wasserstoffes am Zink und erleichtert somit die Wasserstoffentwicklung und damit auch das Überwiegen der OH'-Ionen an der Kathode. Um die Schwammbildung zu verhüten, sollen deshalb Metalle, die edler als das Zink sind, der Lösung ferngehalten werden. Ferner soll² die Lösung an Zinksalz nicht ärmer als 1-normal sein.

Nun wird aber durch die Zersetzung des Zinksalzes mit unlöslichen Anoden Säure frei, und man müßte im Verlauf der Elektrolyse dauernd darauf achten, daß die Säurekonzentration nicht zu hoch wird. Das erreicht man am bequemsten durch Zugabe eines Salzes einer schwachen Säure, dessen Anionen die Wasserstoffionen unter Bildung undissoziierter Säure verbrauchen.

Andererseits wird aber auch Zinkschwamm absichtlich auf elektrochemischem Wege erzeugt, zu dem Zwecke, um seine für Reduktionen günstigen Eigenschaften zu verwerten³.

Die Abscheidungsform sowie die Struktur des Zinkniederschlags kann⁴ durch Kolloidzusätze, wie Gelatine, Gummi und dergleichen, zum Elektrolyten wesentlich beeinflusst werden, welche Tatsache möglicherweise auch mit der Beeinflussung der Wasserstoffüberspannung durch solche Zusätze (S. 391) zusammenhängt.

Eine ähnliche Wirkung eines Zusatzes von Aluminiumsalzen ist auf die Bildung von kolloidalem Aluminiumhydroxyd zurückzuführen⁵ (siehe S. 314).

Bei Benutzung von Sulfat- oder Chloridlösung ist die Neigung des Kathodenzinks zur Bildung ästeliger Auswüchse bei Abscheidung

¹ Foerster u. Günther: Z. Elektrochem. **5**, 20 (1898); **6**, 301 (1899).

² Kiliani, M.: Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1891, 251. — Nahnsen, G.: Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1891, 393. — Mylius u. Fromm: Z. anorg. u. allg. Chem. **9**, 164 (1895). — Z. Elektrochem. **5**, 20 (1898); **6**, 301 (1899).

³ Chemische Fabrik Griesheim Elektron: DRP. 276984 (1913).

⁴ Marc, R.: Z. Elektrochem. **19**, 431 (1913). — Isgarischew, N. A., u. P. S. Titow: J. russ. phys. chem. Ges. (russ.) **49**, 573 (1917). — Isgarischew, N.: Kolloidchem. Beih. **14**, 25 (1921). — Rabald, E.: Z. Elektrochem. **32**, 289 (1926). — Isgarischew, N., u. P. Titow: Z. Elektrochem. **33**, 211 (1927).

⁵ Fröhlich, P. K.: Trans. Amer. Electr. Soc. **49** (1926).

größerer Zinkmengen leicht störend; man kann sie nach A. Beyer vermeiden, wenn man eine Lösung von Zinksilikofluorid (1/1-normal an Salz, $\frac{1}{10}$ -normal an freier Säure) als Elektrolyt verwendet und ihr 0,3 g Gelatine auf 1 l zufügt.

Zur technischen Gewinnung von Zink hat Th.P.Campbell¹ auch die Elektrolyse ammoniakalischer Zinkkarbonatlösungen empfohlen, im großen wird aber die elektrolytische Zinkgewinnung aus Zinksulfatlösungen mit unlöslichen Anoden geübt (S. 394).

Es war besonders die Zinkschwamm-
bildung, die im Laufe der Entwicklung der technischen Zinkelektrolyse mannigfache Mißerfolge zeitigte. Versuche führten zu dem Ergebnis, daß die technische Gewinnung schwammfreien Zinks an die Verwendung reiner, von fremden Schwermetallen befreiter, d. h. entsprechend vorgereinigter Zinksulfatlösungen geknüpft ist. Die Ergebnisse von Versuchen Westrips² haben vor allem den Einfluß der Verunreinigungen sowie den Einfluß wechselnder Stromdichten in Zusammenhang mit der Wasserstoffüberspannung verständlich gemacht.

Es zeigt sich, daß in einer normalen schwefelsauren Lösung die Überspannung des Wasserstoffes durch steigende Gehalte an Antimon, Eisen und Kupfer sinkt (Abb. 79), daß ferner steigende Temperaturen in gleicher Richtung wirken, während der Zusatz von Gelatine (d. h. von einem zur Kathode wandernden Kolloid) die Überspannungswerte erhöht.

Die Kurven zeigen in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Baars (S. 73), daß bei sehr niedrigen Stromdichtewerten die Überspannung stark absinkt. Bei diesen niedrigen Stromdichten wird auf der Kathode nur Zinkschwamm und erst bei Steigerung der Stromdichten kompaktes Zink abgeschieden. Von etwa 250 A/m² verlaufen die Kurven

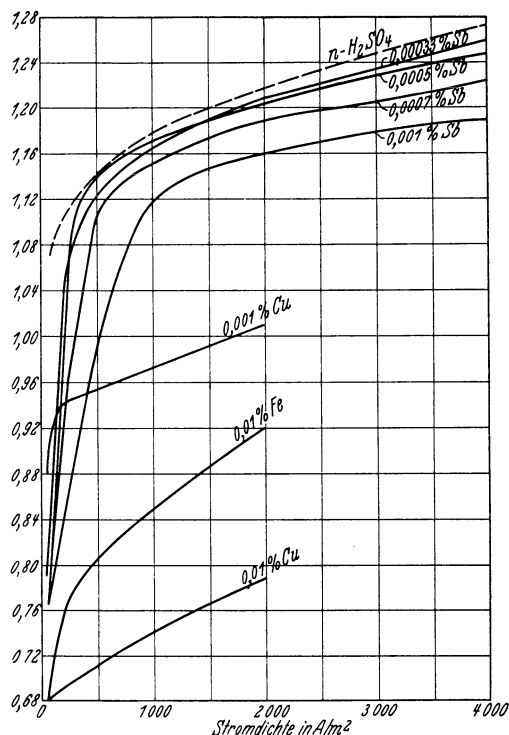


Abb. 79. Abhängigkeit der H-Überspannung an Zink von Verunreinigungen nach Westrip.

¹ Campbell, Th. P.: Trans. Amer. Electr. Soc. **46**, (1924). — Quart. Colorado School of Min. **23**, 5 (1928). — Amer. P. 1578695, 1601930 (1926).

² Westrip, G. M.: J. chem. Soc. Lond. **125**, 1112 (1924).

weniger steil und erst von etwa 1000 A/m² an steigen sie mehr oder weniger nur noch langsam.

Die elektroanalytische Zinkbestimmung kann sowohl aus alkalischer, wie aus saurer Lösung erfolgen¹.

Beilstein und Jawein² haben schon im Jahre 1879 Zink aus zyankalischer Lösung mit Erfolg niedergeschlagen. Diese Methode kommt heute weniger in Betracht, weil die Abscheidung aus zyankaliumfreier alkalischer Lösung einfacher und schneller ist³.

Ebenso gelingt⁴ die Abscheidung aus ammoniakalischer Lösung sowie aus nitrathaltiger Lösung⁵.

Die elektroanalytische Abscheidung aus saurer Lösung⁶ gelingt quantitativ nur bei Gegenwart schwacher Säuren oder deren Salzen.

Sehr günstig ist die Anwendung einer Ammoniumazetat- und Zitronensäure enthaltenden Zinksulfatlösung⁷.

Auch oxalsaure oder weinsaure⁸ Lösung, sowie auch ameisensäure Lösung⁹, wird zur Abscheidung empfohlen¹⁰.

Vor der Zinkbestimmung muß man die Platinkathoden mit einem Niederschlag aus Silber oder Kupfer überziehen oder Kathoden aus diesen Metallen verwenden, da sich das Zink sonst mit dem Platin legiert (vgl. S. 389), und nach dem Auflösen des Zinks in Säure einen dunklen Überzug von Platinschwarz hinterläßt.

Die elektrolytische Trennung des Zinks kann von Silber¹¹, Kupfer¹² und von Kadmium¹³ durchgeführt werden.

¹ Nissenson: Die Untersuchungsmethoden des Zinks. Stuttgart 1907. — Smith, E.: Quantitative Elektroanalyse. S. 111.

² Beilstein u. Jawein: J. Ind. and. Engin. Chem. **2**, 375 (1910).

³ Vortmann, G.: Mh. Chem. **14**, 536 (1893). — Amberg, R.: Ber. **36**, 2489 1903. — Spitzer, F.: Z. Elektrochem. **11**, 391 (1905). — Kemmerer, G.: J. Ind. and Engin. Chem. **2**, 375 (1910).

⁴ Ingham, L. H.: J. amer. chem. Soc. **26**, 1280 (1904).

⁵ Springer, J. W.: Z. anal. Chem. **65**, 315 (1924/25). — Breisch, K.: Z. anal. Chem. **64**, 13 (1924).

⁶ Engelenburg, A. J.: Z. anal. Chem. **62**, 276 (1923). — Belasio, R., u. E. Mellana: Ann. Chim. analyt. appl. **17**, 336 (1927).

⁷ Riché: Z. anal. Chem. **21**, 119 (1899). — Parodi u. Mascazzini: Ber. **10**, 1098 (1877). — Rüdorf: Z. angew. Chem. 1892, 197. — Spitzer, F.: Z. Elektrochem. **11**, 404 (1905). — Nissenson, H.: Die Bestimmungsmethoden des Zinks. Stuttgart 1907.

⁸ Classen u. v. Reis: Ber. **14**, 1662 (1881). — Classen: Ber. **27**, 2060 (1894).

⁹ Nicholson u. Avery: Z. Elektrochem. **3**, 150 (1896).

¹⁰ Siehe hierzu auch Miller, v., u. Kiliani: Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse. S. 195. Berlin 1927. — Spear, E. B.: J. amer. chem. Soc. **32**, 533 (1910). — Spear, E. E. Weller u. B. Dyer: J. amer. chem. Soc. **32**, 530 (1910). — Nicholson u. S. Avery: Z. Elektrochem. **3**, 150 (1896). — Chancel, M. F.: Bull. Soc. Chim. (4) **19**, 59 (1916).

¹¹ Smith, E. F., u. Spencer: siehe A. Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse. S. 196. Berlin 1927. — Wallace, D.: Z. Elektrochem. **2**, 312 (1895). — Heidenreich, M.: siehe A. Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 196. Berlin 1927. — Kollock, L. G.: J. amer. chem. Soc. **21**, 911 (1899).

¹² Heidenreich, M.: Ber. **28**, 1585 (1895). — Ashbrook, D. S.: J. amer. chem. Soc. **26**, 1287 (1904).

¹³ Denso, P.: Z. Elektrochem. **9**, 470 (1903). — Ellasberg, S.: Z. anal. Chem. **24**, 548 (1885). — Waller, A.: Z. Elektrochem. **4**, 241 (1897).

Versuche zur Abscheidung von Zink aus nichtwässerigen Lösungen, und zwar aus einer gesättigten Lösung von Zinkchlorid in Azeton hat A. E. Patten¹ angestellt. Für Zinkchlorid fand er eine Zersetzungsspannung von 1,9 Volt und erhielt einen schönen Zinkniederschlag. In Pyridin läßt sich Zink² wohl aus ZnJ_2 , nicht aber aus ZnBr_2 abscheiden, die Abscheidung gelingt auch aus Formamid³, in welchem Zinkoxyd oder Zinkchlorid aufgelöst wurden. Auch aus einer Lösung von Natriumäthyl in Zinkäthyl, welche vermutlich die elektrolytisch leitende Doppelverbindung $\text{NaC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ enthält⁴, wurde metallisches Zink erhalten, ebenso aus Lösungen von reinem Zinkdiäthyl $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Äther⁵.

Aus geschmolzenen Salzen hat schon Faraday⁶ versucht, elektrolytisch Zink niederzuschlagen. Die Abscheidung von Zink ist aber nur aus wirklich wasserfreiem Zinkchlorid⁷ möglich, da sonst Zersetzung desselben in geschmolzenem Zustand eintritt, indem Chlorwasserstoff entweicht und basische Salze zurückbleiben. Entwässert man geschmolzenes Chlorzink vorher im Salzsäurestrom oder mittels Chlorammonium, so scheidet sich das Zink in sehr reinem Zustande ab.

Die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid⁸ ergab sich zu 1,49 bis 1,50 Volt.

Bei Einkapselung der Elektroden oder Anwendung eines Zusatzes von Chlorkalium liefert die Elektrolyse von Zinkchlorid⁹ Zink mit einer Stromausbeute von 96%.

Auch aus geschmolzenem Bromzink¹⁰ wurde Zink kathodisch abgeschieden.

Lüdenorff¹¹ erhielt auch aus geschmolzenem Zinkoxyd metallisches Zink. Dieses verdampft jedoch wegen der hohen Schmelztemperatur des Oxydes und entzündet sich sofort¹².

Günstiger erfolgt aber die Zinkabscheidung aus geschmolzenen Gemischen von Natriumhydroxyd und 10% Zinkoxyd¹³.

Nach einem Patent von F. T. Snyder¹⁴ soll Zink auf elektrolytischem Wege in technischem Maßstabe direkt aus sulfidischen Erzen folgendermaßen gewonnen werden: Das Sulfid wird mit Kohle und schlackenbildenden Bestandteilen, über deren Natur keine näheren Angaben gemacht werden, in einem elektrischen Ofen unter Luftabschluß erhitzt. Der Strom geht durch die elektrolytisch leitende Schlacke, die hauptsächlich aus Zinksulfid besteht. An der Anode entsteht mit der Kohle Schwefelkohlenstoff, an der Kathode Zinkdampf, die getrennt aus dem Ofen hinausgeleitet und gewonnen werden können. Inwieweit eine wirkliche Elektrolyse stattfindet, wie es die Patentschrift behauptet, läßt sich aus den relativ dürftigen Angaben nicht ersehen.

¹ Patten, A. E.: J. physic. Chem. 8, 484 (1905).

² Müller, R., u. E. Planiscig: Mh. Chem. 44, 219 (1923).

³ Röhrer: Z. Elektrochem. 16, 419 (1910).

⁴ Hein, F.: Z. Elektrochem. 28, 469 (1922).

⁵ Rodebush, H., u. J. Peterson: J. amer. chem. Soc. 51, 638.

⁶ Faraday: Ostw. Klass. Nr 86, S. 44.

⁷ Lorenz, R.: Z. anorg. u. allg. Chem. 10, 78 (1895). — Z. Elektrochem. 2, 318 (1895).

⁸ Lorenz, R.: Z. anorg. u. allg. Chem. 12, 272 (1896).

⁹ Grünauer: Z. anorg. u. allg. Chem. 39, 389 (1904). — Schultze, H. S.: Z. anorg. u. allg. Chem. 20, 323 (1899). — Lorenz: Z. anorg. u. allg. Chem. 23, 255 (1900). — Siehe auch Threlfall, R.: J. Soc. Chem. Ind. 48, 210 (1929).

¹⁰ Czepinsky: Z. anorg. u. allg. Chem. 19, 208 (1899).

¹¹ Lüdenorff: Poggendorffs Annalen 19, 77 (1830).

¹² Tichanowitsch: Chem. Zbl. 6, 613 (1861).

¹³ Rolla, L., u. R. Salani: Gazz. chim. ital. 52, 286 (1922).

¹⁴ Snyder, F. T.: DRP. 194631 (1908); Engl. Pat. 13254.

Anodisches Verhalten.

Das Zink geht in verdünnteren Säuren bei nicht zu großem Stromdurchgang glatt in Lösung, wovon bei der Raffination Gebrauch gemacht wurde.

Bei höheren Stromdichten und in geeigneten Lösungen neigt es zur Deckschichtenpassivierung unter Sauerstoffentwicklung. Wegen der Feinporigkeit der entstehenden Hydroxydhäute wird der Stromdurchgang sehr bald gesperrt.

Wird bei der anodischen Polarisierung einer Zink- (oder Kadmium-) Elektrode die Stromdichte zuerst so weit erhöht, daß die Anode unter Bildung eines Oberflächenfilms in den passiven Zustand übergeht und dann die Stromdichte wieder erniedrigt, so treten, wie aus den Versuchen von E. S. Hedges¹ hervorgeht, in bestimmten Elektrolyten und in einem gewissen Bereich der Stromdichte periodische Schwankungen des Potentials und der Stromstärke auf.

Zink zeigt in Kalilauge, K_2CO_3 und $Na_2HPO_4 + NH_3$ -Lösung deutliche Ventilwirkung² (S. 97).

Auch in 0,1% iger H_2SO_4 tritt Ventilwirkung fast immer, bei 1% iger und 10% iger H_2SO_4 stets, und zwar stärker bei kleiner Anode als bei kleiner Kathode ein.

Technische Zinkgewinnung aus Erzlaugen.

Allgemeines.

Die im Hüttenbetrieb übliche Methode der Zinkgewinnung durch Reduktion im Muffelofen krankt an verschiedenen Mängeln, so daß schon seit langem immer wieder versucht worden ist, eine brauchbare elektrolytische Gewinnungsmethode ausfindig zu machen, um das Zink kathodisch aus Erzlaugen niederzuschlagen.

Trotz anfänglich schlechter Aussichten ist die elektrolytische Zinkraffination jetzt ein wirtschaftlich brauchbares Verfahren geworden.

Schon vor mehr als 50 Jahren haben C. Luckow und L. Letrange³ dieses Problem zu lösen versucht, auch Siemens & Halske arbeitet seit etwa 40 Jahren unablässig daran, ein Verfahren zur Zinkgewinnung ausfindig zu machen.

Vor allem wurde versucht, die durch sulfatierende Röstung der Zinkblende und Auflösung des gewonnenen Gemenges von Zinksulfat und Oxyd in verdünnter Schwefelsäure hergestellte Erzlauge elektrolytisch zu zersetzen. Dabei traten mehrere Schwierigkeiten auf. So neigt das Zink bei der Ausfällung aus Sulfatlösungen zu einer schwammigen Ausscheidung, wenn Spuren von edleren Metallen in der Lauge vorhanden sind (S. 391). Die Bildung des Zinkschwammes wird noch begünstigt durch zu geringe Zinkionenkonzentration und mangelnden Säuregehalt der Lösung (S. 390).

¹ Hedges, E. S.: J. amer. chem. Soc. **1926**, 1533, 2580.

² Günther-Schulze: Ann. Physik. (4) **26**, 372 (1908). — Z. Elektrochem. **14**, 333 (1908). — Holtz, W.: Z. physik. Chem. **6**, 483 (1905). — Barbarovsky, H.: Z. Elektrochem. **11**, 474 (1905). — Kistiakowsky, W.: Z. Elektrochem. **14**, 113 (1908). — Maresca, S.: N. Cim. **12**, 155 (1906).

³ Luckow, C.: DRP. 14256 (1880). — Letrange, L.: DRP. 21775 (1881).

Eine weitere Schwierigkeit, die zunächst unüberwindlich schien, bildete auch die Wahl eines brauchbaren Anodenmaterials.

Um 1890 versuchte Höpfner¹ diese Schwierigkeit dadurch zu umgehen, daß er statt Sulfat Chloridlaugen verwendete, welche mit Kohleanoden elektrolysiert werden können. In Sulfatlaugen sind Kohleanoden deshalb nicht verwendbar, weil der anodisch entwickelte Sauerstoff dieselben zu rasch zerstört.

Höpfner verwendete die Zinkchloridlösung, welche er durch Auslaugen von chlorierend gerösteten Zinkerzen gewonnen hatte, als Elektrolyten. Die Verunreinigungen von Eisen, Mangan und Nickel wurden vorher durch Zusatz von feingepulvertem Marmor ausgefällt, Blei, Kupfer, Kadmium und Thallium wurden durch Fällung mit Zinkstaub entfernt.

In den Bädern waren als Kathoden rotierende Zinkscheiben und darunter Anoden aus Retortenkohle horizontal angeordnet, Kathoden- und Anodenraum wurden durch ein Diaphragma getrennt, das aus schwach nitriertem Nesseltuch bestand. Durch Zusatz von Salzsäure wurde das Bad immer schwach sauer erhalten. Nach dem Höpfner-Verfahren wurden zwei Anlagen gebaut, und zwar eine in Fürfurth an der Lahn in Deutschland, und eine bei Brunner, Mond & Comp. in Norwich, Chestershire (England).

Wegen der vielfachen Schwierigkeiten, vor allem der ungenügenden Haltbarkeit der Diaphragmen, der unbequemen Kathodenkonstruktion und der mit der Zeit eintretenden Zerstörung der Kohleanoden wurde die erstere Versuchsanlage, die mit 30 Bädern arbeitete, schon 1895 stillgelegt. Die englische Anlage, die zunächst von 400 PS auf 1200 PS vergrößert wurde und täglich 5—6 t Elektrolytzink geliefert haben soll, erfuhr einige Jahre nach dem Weltkrieg (1924) dasselbe Schicksal.

Um 1900 wurde von Siemens & Halske das Problem der elektrolytischen Zinkgewinnung aus Sulfatlaugen von neuem in Angriff genommen.

Vor allem machte die Anodenfrage Schwierigkeiten. Kohleanoden sind deshalb nicht verwendbar, weil der bei der Sulfatelektrolyse abgeschiedene Sauerstoff Kohle in kurzer Zeit zerstört. Auch Platin in Form eines feinen Platindrahtnetzes wird merklich angegriffen. Man verwendete deshalb zunächst stabförmige Bleisuperoxydanoden², welche so hergestellt wurden, daß auf einem rotierenden Kohlerohr Bleisuperoxyd PbO_2 aus Bleinitratlösung elektrolytisch abgeschieden und die Kohle nachher herausgebohrt wurde. Zur Vermittlung des Kontaktes wurden diese Stäbe am oberen Ende mit Blei umschmolzen und durch Bleischienen zu kammartigen Anoden vereinigt.

Der 1905 von Siemens & Halske in Lipine (Oberschlesien) eingerichtete Versuchsbetrieb lieferte Elektrolytzink von 99,95—99,98% Zink, es enthielt nur 0,04% Blei, 0,03% Mangan und war eisenfrei.

Obwohl die Bleisuperoxydelektroden in elektrochemischer Hinsicht den Anforderungen entsprachen, ergaben sich wegen der ungleichmäßigen

¹ Höpfner: DRP. 62946, 86543, 91513 und 101177.

² Ferchland, P.: DRP. 140317 (1903), 206329, 207257 (1909).

Übergangswiderstände an den Kontakten und wegen der großen Brüchigkeit dieser Elektroden Schwierigkeiten.

Aus diesem Grunde ließ Siemens & Halske die Versuche mit Bleianoden später gänzlich fallen, und ging dazu über, Platten aus Mangansuperoxyd zu verwenden. Diese wurden nach einem Verfahren von Huth durch Erhitzen von Mangannitrat in flachen Kästen in Plattenform hergestellt (S. 146). Diese Anoden erweisen sich als chemisch hinreichend widerstandsfähig, nur verursachte auch hier die Kontaktgebung Schwierigkeiten.

Mit diesen Platten aus Mangandioxyd verläuft die Elektrolyse bei einer Spannung von etwa 3,4 Volt und mit 80% Stromausbeute, so daß für 1 kg Zink 3,4 kW/h notwendig sind.

So gelang es schon damals Siemens & Halske vor allem durch die Arbeiten V. Engelhardts und M. Huths ein Verfahren auszubilden, dessen Ausführung im großen keine technischen Hindernisse mehr entgegenstanden. Es war jedoch die Nachfrage nach einem so reinen Zink zu gering, der etwas höhere Preis des gewonnenen, sehr reinen Zinks gegenüber dem Handelszink verzögerte den Ausbau im großen Maßstabe. Auch wurden die Bemühungen, die Zinksulfatelektrolyse in den technischen Betrieb überzuführen, in Europa durch den Krieg zunächst zunichte gemacht.

Unterdes nahmen die Amerikaner die Lösung des Problems energisch in Angriff. Seit 1910 bemühte sich bei der General Electric Co. in Bully Hill (Kalifornien) C.A. Hansen und unabhängig davon die Consolidated Mining and Smelting Co. in Trail (Britisch-Kolumbien), letztere zunächst ohne Erfolg um die Ausarbeitung einer brauchbaren Zinkelektrolyse zur Verarbeitung komplexer Zinkerze.

1915 baute auch die Anaconda Copper Mining Co. eine größere Versuchsanlage (Great Falls Montana), die täglich 100 t Metall liefern konnte. Einige Jahre darauf wurde sie auf eine Leistung von 150 t erweitert.

Das Anacondaverfahren.

In Amerika versuchte man es wieder mit Bleianoden und hatte damit Erfolg. Die Ursache lag darin, daß man es dort zustande brachte, die Röstung, die Laugerei und die Laugenreinigung derart durchzuführen, daß die Lösung fortlaufend einen hohen Reinheitsgrad bewahrte. Es war schon früher bekannt, daß es für die Zinkelektrolyse unerläßlich ist, die Lösung viel weitgehender zu reinigen, als dies sonst bei einem elektrolytischen Prozeß notwendig ist. Es wurde aber übersehen, daß gewisse minimale Verunreinigungen, die man entweder nicht bemerkte oder nicht beachtete, die Elektrolyse schon sehr empfindlich stören können. Insbesondere Metalle, die edler als Zink sind, wie etwa ein sehr geringer Kupfergehalt, können den Zinkniederschlag schwammig und unbrauchbar machen. Dies hängt damit zusammen, daß die Zinkabscheidung bei genügend hoher Überspannung des Wasserstoffes mit guter Ausbeute durchzuführen ist. Wird die Wasserstoffüberspannung am Zink durch Mitabscheidung von Spuren fremder Metalle herab-

gesetzt, so sinkt die Ausbeute, der Niederschlag wird dunkelgrau und locker, statt Metall scheidet sich reichlich Wasserstoff ab.

Die praktische Herstellung von Lösungen genügenden Reinheitsgrades konnte erst gelingen, als die Aufbereitungsmethode vor allem ärmerer Erze auf nassem Wege einen hohen Grad der Vollkommenheit erreicht hatte. Dies wurde vor allem durch die Einführung des sogenannten Pachucatanks und durch die Ausbildung der Flotationsmethoden möglich.

Herstellung des Elektrolyten durch Erzlaugung.

Das wichtigste Zinkerz ist die Zinkblende (Zinksulfid), außerdem ist zu nennen Galmei (Zinkkarbonat). Als Ausgangsprodukt dienen zur Herstellung von Zinklaugen auch hüttenmännische Zwischenprodukte, vor allem sogenannte Wälzoxide.

Um das Zink aus den Erzen mit Schwefelsäure laugen zu können, muß es als Oxyd vorliegen. Es müssen deshalb sulfidische Erze zunächst geröstet werden. Hierbei wird das Zinksulfid teilweise in Oxyd, teilweise in Sulfat verwandelt. Die Sulfatbildung ist erwünscht, weil dadurch beim Auslaugen an Säure gespart wird.

Der Röstprozeß muß jeder Erzsorte besonders angepaßt sein und erfordert große Übung. Bei Erzen, die mehr als 5% Eisen enthalten, darf die Rösttemperatur nicht über 625° steigen, weil sonst schwerlösliches Zinkferrit entsteht, das sich in verdünnter Schwefelsäure schlecht auflöst. Um Säure beim Auslaugen zu sparen, wird sulfatierend geröstet.

Beim Rösten der Erze wird das Eisen in unlösliche Ferriverbindungen übergeführt. Enthält das Erz weniger als 5% Eisen, so kann man bei höherer Temperatur etwa bis 750° rösten.

Das Laugen wird in zwei Stufen durchgeführt. Und zwar wird im Gegenstrom zuerst neutral und dann sauer gelaugt. Das Auslaugen erfolgt in dem sogenannten Pachuca-Tank.

Der Pachuca-Tank, der zuerst in Pachuca (Mexiko) zum Auslaugen goldhaltiger Schlämme mit Zyanidlösung verwendet wurde, besteht aus einem zylindrischen Gefäß von mindestens 13,5 m Höhe, 4,5 m Durchmesser (Abb. 80). Im unteren konischen Teil wird Druckluft eingeblasen, welche in dem weiten Rohr darüber ein Gemenge von Schlamm und Luftbläschen emporwirbelt. Der Schlamm läuft am oberen Ende des Rohres über und wird unten nachgesogen, wodurch ein gründliches Durchrühren und Durchlüften mit mäßigem Kraftaufwand erreicht wird.

Wie schon erwähnt hängt das Gelingen der Zinkelektrolyse sehr von der Reinheit des Elektrolyten ab und eine ständige analytische Kontrolle der Lauge ist von großer Wichtigkeit¹. Alle Metalle, die edler sind als Zink, wirken schädlich, allerdings in verschiedenem Maße.

Verhältnismäßig harmlos ist noch das in den Ausgangsprodukten immer enthaltene Eisen, 20—30 mg Eisen im Liter sind noch ohne

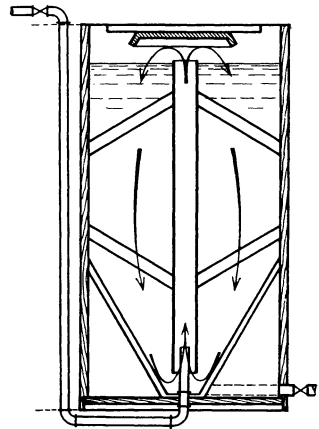


Abb. 80. Pachuca-Tank.

¹ Kröner: Metall und Erz 28, 304 (1931).

schädlichen Einfluß. Ist das Eisen in größeren Mengen vorhanden, so wird es zugleich mit dem Zink abgeschieden und verunreinigt das Elektrolytzink. Seine unangenehmere Wirkung besteht aber in der Verschlechterung der Stromausbeute, indem Ferriverbindungen an der Kathode zu Ferroverbindungen reduziert werden, um dann an der Anode wieder oxydiert zu werden, was natürlich einen Verlust an Stromarbeit bedeutet. Durch ein Diaphragma oder durch eine die Anode eng umschließende Hülle aus dickem Baumwollgewebe läßt sich dieser Nachteil zwar beseitigen. Da es aber nicht schwierig ist, das Eisen weitgehend aus der Lauge zu entfernen, macht man davon keinen Gebrauch.

Wesentlich ungünstiger als Eisen wirkt Kupfer. 5—10 mg Kupfer im Liter können geduldet werden, aber bei 20 mg bilden sich schon nadelige Auswüchse, und noch größere Mengen rufen die Bildung von dunkelfarbigem und schwammigem Zink hervor, das sich von der Kathode abwischen läßt. Das abgeschiedene Kupfer bildet mit dem Kathodenzink Lokalelemente, die bewirken, daß die Kathoden zernagt werden und die Stromausbeute beträchtlich zurückgeht.

Wegen der geringeren Überspannung des Wasserstoffes am Kupfer tritt auch lebhafte Wasserstoffentwicklung ein (S. 72).

Noch schädlicher als Kupfer wirkt Arsen und Antimon¹. Es genügen schon etwas über 0,0001% oder 1 mg Arsen im Liter, um in dem Zinkniederschlag schwarz umrandete Löcher zu erzeugen und dessen Oberfläche unregelmäßig zu machen und auch die Stromausbeute erheblich zu vermindern.

Antimon wirkt in ähnlichen Konzentrationen wie Arsen, macht die Kathoden streifig und drückt vor allem die Stromausbeute um etwa ein Drittel herab. Das gewonnene Elektrolytzink ist außerdem wenig korrosionsbeständig. 1 mg im Liter Arsen oder Antimon sind nicht schädlich, wenn keine anderen Verunreinigungen vorliegen. Andernfalls ist es aber zweckmäßig, die beiden Elemente möglichst vollständig zu entfernen, um so mehr, als die letzten Spuren bei der Fällung des Kupfers durch Zinkstaub leicht mit niedergeschlagen werden können. Ist gleichzeitig Mangan vorhanden, so rufen schon ganz kleine Spuren der beiden Elemente Korrosion der Zinkplatten hervor.

Auch Kobalt und Nickel ist, was man zunächst wenig beachtet hatte, gefährlich, weil die Wirkung erst nach einiger Zeit der Elektrolyse eintritt. Bereits 2 mg Kobalt im Liter verursachen eine grobkörnige Zinkabscheidung, die doppelte Menge macht den Zinkniederschlag grobfaserig und wenig widerstandsfähig gegen jederlei Angriff. Es erscheinen schwarze Flecken auf den Platten, die sich allmählich zu scharf begrenzten Löchern vertiefen und selbst in die Aluminiumkathode eindringen.

Blei, das ja durch die Bleianoden immer vorhanden ist², schadet nur bei Gegenwart anderer Verunreinigungen.

Mangan schadet bis zu einer Menge von 350 mg im Liter nicht, wenn keine anderen Verunreinigungen zugegen sind (Arsen, Antimon).

¹ Scholl: Chem. Met. Engg. **26**, 595 (1922). — Siehe auch Ellsworth, J. T.: Trans. Amer. Electr. Soc. **42**, 63 (1922).

² Siehe Hannay, W. H., u. F. E. Lee: Austr. P. 18933 (1930).

Es wird zum Teil als Mangansuperoxyd anodisch niedergeschlagen, zum anderen Teile verbleibt es als Permanganat in den Endlösungen.

Ein Mangangehalt der Lösung scheint sogar vorteilhaft¹ zu sein, denn er überzieht einerseits die Anoden mit einer Mangansuperoxydschicht, welche die Haltbarkeit derselben erhöht, andererseits ist auch das in der Lösung verbleibende Permanganat bei der folgenden Laugung nützlich, weil es zweiwertiges Eisen oxydiert. Zum gleichen Zwecke wird auch das aus den Elektrolysiergefäßen gesammelte Mangansuperoxyd verwendet.

Bei der Zinkelektrolyse nach dem Taintonverfahren (S. 405) traten zeitweilig plötzliche starke Ausbeuteverluste auf, obwohl die üblichen schädlichen Verunreinigungen des Elektrolyten, wie Silber, Antimon, Arsen, Nickel, Kobalt sorgfältig entfernt waren. Vergleichende Versuche² durch Zusatz von ganz geringen Mengen seltener Elemente wiesen auf Germanium als schädlichen Faktor hin. Dieses entzog sich einer laufenden analytischen Kontrolle, da selbst die schwerst lösliche Verbindung, das Sulfid, nur in sehr starken Säuren (2-normal) gefällt wird. Schon ein Gehalt von 1 mg Ge/l setzt die Stromausbeute durch Wiederauflösung des Zinkniederschlag stark herab und bei 2 mg Ge/l entsteht überhaupt kein Zinkniederschlag mehr, da die H_2 -Überspannung zu niedrig ist. Das Ge kann aus der Lösung durch Adsorption an gefälltem Fe^{+++} -Hydroxyd entfernt werden. Um sicher zu gehen, daß der Elektrolyt Ge-frei ist, werden bei Verwendung von Joplankonzentraten in der Laugestation mindestens 10 g Fe/l gelöst und später mit ZnO wieder gefällt.

Von den unedleren Metallen hat das Kadmium, dessen Potential dem des Zinks sehr nahe liegt, in kleineren Mengen keinen nachteiligen Einfluß auf das Aussehen des Zinks und die Stromausbeute. Immerhin verunreinigt es aber das Elektrolytzink, das dadurch spröde wird. Sind über 500 mg im Liter vorhanden, so werden die Kathoden rau und mißfarbig. Mehr als 10—20 mg im Liter sind daher zu vermeiden.

Ein Gehalt von Aluminium im Elektrolyten übt keinen nachteiligen, sondern eher einen günstigen Einfluß aus. Eine Anreicherung in der Lauge findet nicht statt, weil das Aluminium gleichzeitig mit dem Eisen infolge Hydrolyse ausfällt. Das hierbei gebildete kolloidale Aluminiumhydroxyd wirkt glättend auf den Zinkniederschlag (S. 314).

Von Anionen schadet schon ein Chlorgehalt von 50 mg im Liter, weil er die Bleisuperoxydanoden rasch zum Zerfallen bringt. Chlorion kann durch Verwendung von Leitungswasser in den Elektrolyten gelangen und muß von Zeit zu Zeit mit Silbersulfat oder durch Behandlung der Lauge in besonderen Elektrolysezellen mit Silberanoden ausgefällt werden³.

Endlich stört vor allem auch die Kieselsäure, denn sie geht bei der Laugung des Röstgutes mit saurer Endlösung in kolloidaler Form in Lösung, wird nach einiger Zeit in gelatinöser Form abgeschieden

¹ Ralston, D. C.: Engin. Mining World 1, 663 (1930).

² Tainton, U. C., u. E. T. Clayton: Trans. Amer. Electr. Soc. 57 (1930).

³ Siemens & Halske AG.: DRP. 452088 (1927).

und erschwert die Filtration der Lösungen oft außerordentlich, da die ganze Masse unter Umständen zu einer Gallerte erstarrt.

Die Verunreinigungen werden durch eine Reihe rein chemischer Fällungsverfahren entfernt.

Als wichtigste Reinigungsmittel dienen Zinkoxyd und metallisches Zink. Für ersteres wird einfach überschüssiges Röstgut verwendet, das Zink kommt meistens als Zinkstaub zur Anwendung.

Die Fällung mit Zinkoxyd dient vor allem zur Entfernung des Eisens. Praktisch verfährt man derart, daß man das Eisen zunächst in der durch überschüssiges Röstgut neutralisierten Lauge durch ein Oxydationsmittel wie Mangansuperoxyd in die Ferristufe überführt und dann dieses durch Zusatz von Röstgut und etwas Kalkstein als Hydroxyd fällt. Der Niederschlag reißt den Arsen- und Antimongehalt der Lauge praktisch vollständig mit nieder. Diese Fällung wird durchgeführt, noch bevor man die Lauge von dem Laugenrückstand trennt.

Auch die Kieselsäure, eine der störendsten Verunreinigungen, fällt dabei in gelatinöser Form aus. Bei Gegenwart größerer Mengen wird hierdurch das Filtrieren und Auswaschen des Filterkuchens außerordentlich erschwert oder sogar unmöglich gemacht.

Zur Verbesserung der Filtrierfähigkeit der Kieselsäure wurden eine Reihe von Vorschlägen gemacht. Im allgemeinen ergibt sich daraus, daß eine gröbere, leichter filtrierbare Abscheidung einerseits durch erhöhte Temperatur, andererseits durch höhere Säurekonzentration beim Laugen (Taintonverfahren S. 405) erreicht wird. Auch ein Zusatz von 0,5 kg Flußspat je Tonne Erz erleichtert das Filtrieren.

Die zweite Gruppe von Verunreinigungen, die durchwegs edlere Metalle als Zink umfaßt, nämlich Kupfer, Kadmiun, Kobalt und Spuren von Blei und Thallium, werden durch Zinkstaub in metallischer Form gefällt. Das Kobalt kann auch nach Oxydation mit starken Oxydationsmitteln, wie ozonisierter Luft, ähnlich wie das Eisen gefällt werden. Dasselbe gilt für Nickel.

Praktisch geht das Laugen und die Reinigung folgendermaßen vor sich:

Das zerkleinerte und geröstete Erz wird in zwei Stufen gelaugt, und zwar zuerst „neutral“ und dann sauer. Es gelangt in eine Reihe von 13 hintereinandergeschalteten Pachucatanks, in denen die in ihrem Säuregehalt teilweise abgestumpfte Lösung, die von einer zweiten Stufe des Reinigungsverfahrens stammt, mit überschüssigem Röstgut behandelt wird. In den sechsten Tank wird Kalksteinpulver zum Neutralisieren der letzten Säureteile und zum Zwecke der Eisenfällung gegeben, nachdem das Eisen vorher mit Hilfe von Mangandioxyd oxydiert wurde.

Der gesamte Überlauf des letzten Bottichs geht zu einem Dorrklassierer, und dann gelangt das darin ausgeschiedene grobe Gut zu einem zweiten gleichen Apparat, der im Kreislauf mit einer Kugelmühle arbeitet. Der hierbei entstehende Erzschlammbrei wird zum weiteren Herauslösen des darin noch vorhandenen Zinks mit dem sauren, von der Elektrolyse kommenden Elektrolyten in einer zweiten Reihe von

Pachucatanke derart gemischt, daß sich eine noch etwas saure Lösung ergibt. Dann geht der ganze Schlamm zu einem Schlamm eindicker. Der Überlauf des letzteren wird in einem weiteren Pachucatanke mit Altzink oder Eisenschrott behandelt. Hierbei fällt Kupfer aus und reißt einen Teil Arsen und Antimon mit nieder. Die schwach saure Überlaufung dieses Bottichs geht zum ersten der eingangs erwähnten Reihe von Pachucabottichen zurück, in denen sie, wie schon oben angedeutet wurde, mit frischem Röstgut neutralisiert wird. Der Schlamm des zuletzt erwähnten Eindickers gelangt in ein kontinuierlich arbeitendes Olivenfilter. Der Filterkuchen wird wieder aufgeschlämmt, dann einer Flotationsmaschine und schließlich einem zweiten Filter zugeführt. Auf diese Weise wird ihm noch das restliche Zink entzogen. Der zweite Filterkuchen gelangt zur Schmelzhütte. Die neutrale Zinklösung vom ersten Eindicker wird zur weiteren Reinigung in einer zweiten Pachucareihe mit Zinkstaub behandelt, um das Kadmium zu entfernen. Je nach der vorhandenen Kadmiummenge muß ein mehr oder minder großer Teil der Kathodenerzeugung auf Zinkstaub verblasen werden, indem man das geschmolzene Zink mit Preßluft zerstäubt. Die neutrale Lösung geht dann im Laufe der weiteren Behandlung durch eine Reihe von Klärbehältern, Eindickern und Filterpressen und schließlich zur Elektrolyse.

Die neutrale gereinigte Lauge enthält etwa 70—100 g Zink im Liter. Sie wird mit der Endlauge der Elektrolyse, die etwa 30 g Zink und 10 g Schwefelsäure im Liter enthält, in einem solchen Verhältnis gemischt, daß auf etwa 5 Teile neutraler Lauge 2 Teile Endlauge kommen, so daß ein Elektrolyt mit 80 g Zink und 30 g Schwefelsäure im Liter entsteht.

Da das Zink aus solchen sauren Lösungen grobkristallinisch ausfallen würde, setzt man dem Elektrolyten etwa 500 g Leim für jede Tonne auszubringendes Zink zu. Das Zink wird dem Bad bis auf 2—2,5% entzogen, gleichzeitig werden anodisch 6—10% Schwefelsäure gebildet. Diese sauren Endlösungen werden zur Auslaugung frischen Röstgutes verwendet.

Bäder.

Als Badbottiche dienen entweder Betonbottiche mit Asphaltaußkleidung, auch Betonbottiche mit säurefester Auskachelung oder in letzter Zeit wieder Holzleisten mit Bleiauskleidung. Die Bädereisten sind wie bei der Kupferelektrolyse je nach Zahl und Größe 2—3 m lang, 0,75—1 m breit und 1,20—1,40 m tief. Jedes Bad enthält 28 Anoden und 27 Kathoden.

Die Bäder werden gewöhnlich wie z. B. in Great Falls kaskadenförmig aufgestellt (Abb. 81). Der neutrale oder schwach saure Elektrolyt tritt in das oberste Bad jeder Kaskade mit etwa 7—8% Zinkgehalt ein und verläßt das unterste Bad mit etwa 2% Zinkgehalt und der entsprechenden, an den Anoden regenerierten Säuremenge. In 3 m langen Kästen soll die Durchflußgeschwindigkeit etwa 600 l in der Stunde betragen.

Man kann die Bäder auch alle in gleicher Höhe aufstellen und jedem Bade die Lauge aus einem Hochbehälter durch eine gemeinsame Zuflußrinne gesondert zuführen. Eine gemeinsame Abflußrinne sammelt dann die Lauge wieder in einem Tiefbehälter.

Die Badtemperatur wird durch Kühlschlangen auf 35—45° gehalten.

Einrichtung und Betrieb der Zinkelektrolyse haben viel Ähnlichkeit mit der Kupferelektrolyse nach dem Multiplensystem (S. 347). Da jedoch bei der Zinkgewinnung unlösliche Anoden zur Anwendung kommen,

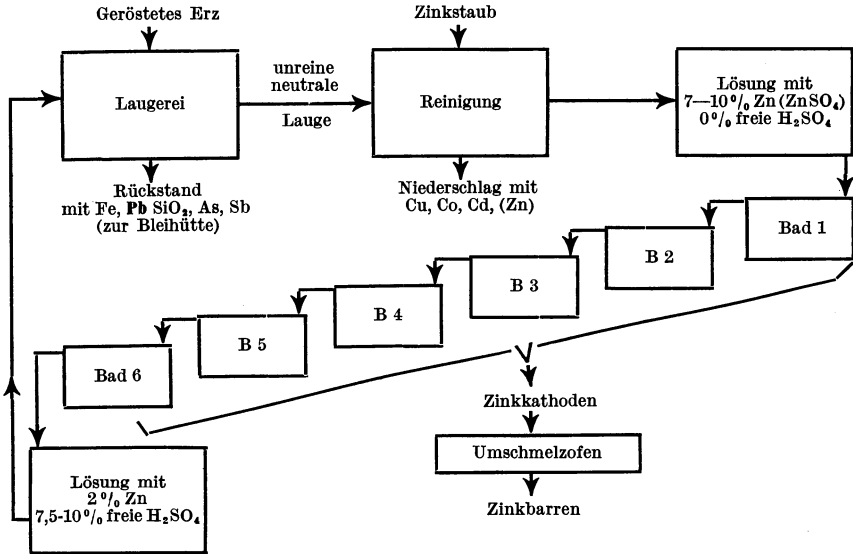


Abb. 81. Schema des Anaconda-Verfahrens der Zinkelektrolyse.

ist die Badspannung hier wesentlich höher. Infolgedessen ist auch die Gefahr der Kurzschlüsse bedeutend größer, und es ist bei der Verwendung der mit Blei ausgekleideten Holzkästen zu beachten, daß die Bleiwände als Mittelleiter einen Teil des Stromes aufnehmen, der dann für die Zinkabscheidung verlorengeht.

Anoden und Kathoden.

Als Anodenmaterial wird heute ausschließlich reines Weichblei verwendet. Die Platten sind etwa 6—8 cm dick.

Wenn sie durch Gießen hergestellt sind, enthalten sie ein Gerüst aus Kupferstangen, damit ihre Haltbarkeit und Leitfähigkeit erhöht wird. Bestehen sie aus Walzblei, so werden sie oben von einem kupfernen Stabe gehalten, der vollständig mit dem Bleiblech umwickelt und verlötet ist und nur an einem Ende, dort, wo er auf der Stromschiene aufliegt, frei bleibt. Dies ist notwendig, damit die Laugennebel an seiner Oberfläche keine Tropfen von Kupfersulfat bilden, die den Elektrolyt beim Herabtropfen verunreinigen würden.

Die Anoden überziehen sich während des Stromdurchganges mit einer Schicht von Bleisuperoxyd und, wenn Mangan in der Lösung ist, auch mit Mangansuperoxyd. Beide Oxyde schützen das Blei einigermaßen vor weiterem Angriff durch den Sauerstoff.

Diese Anoden werden beim Arbeiten mit chlorhaltigen Elektrolyten unter Bleisuperoxydbildung mehr oder weniger rasch zerstört. So ist es beispielsweise schon unmöglich, bei einem Chlorgehalt von etwa 1 g je Liter Elektrolyt mit Bleianoden zu arbeiten. Sie blättern hierbei vielfach auf, bis schließlich die ganze Anode zerfällt.

Auch in chlorfreien Lösungen haftet die Superoxydschicht nicht sehr fest, sondern blättert ab, fällt als Anodenschlamm zu Boden und gelangt auch teilweise in das Kathodenzink. Die Bleianoden bleiben daher nur etwa 6 Monate in Gebrauch und müssen dann gereinigt werden. Wesentlich länger halten sie, wenn sie vor ihrem Gebrauche bei niedriger Stromdichte von 20—50 A/m² in verdünnter Schwefelsäure vorformiert werden¹. Als besonders haltbar erwiesen sich Anoden aus Elektrolytblei², da sie im Gegensatz zu gewalztem oder gegossenem Blei ein Gefüge haben, in welchem die Kristalle senkrecht zur Oberfläche stehen. Infolgedessen blättert das Bleisuperoxyd von solchen Anoden weniger leicht ab. Das gebildete Bleisuperoxyd kann bei der Laugenreinigung als Oxydationsmittel verwertet werden.

Als Kathoden verwendet man gewalzte Aluminiumbleche von 2 bis 5 mm Dicke, die in ihren Abmessungen etwa um einige Zentimeter breiter und höher gehalten sind als die Anoden.

Das geschieht deshalb, um die Stromlinien an den Rändern der Kathoden nicht zu sehr zu verdichten, wodurch der Zinkniederschlag dort Wülste und Knospen bilden würde.

Die Kathodenbleche sind an einem Querträger aus Aluminium mit kupferplattierten Enden angeschweißt, der auf den Badwandungen aufliegt, an einem Ende mit der negativen Stromschiene in Kontakt steht und durch Klammern fest aufgepreßt wird.

Der Abstand zwischen Kathode und Anode beträgt 45 mm, der Abstand der Elektroden vom Boden etwa 30 cm, so daß sich auf diesem genügend Anodenschlamm ablagern kann.

Aluminiumbleche eignen sich als Kathoden am besten, weil sich die Zinküberzüge von ihnen sehr gut abheben lassen und weil sie von der Lauge nicht angegriffen werden. Zinkunterlagen an die man zunächst dachte, sind dagegen wenig widerstandsfähig, krümmen sich bald und lassen die Überzüge sehr schlecht ablösen.

Elektrolytische Zinkniederschläge haben Neigung, sich nach einiger Zeit ohne äußeres Zutun von selbst zu krümmen, wobei die konkave Seite gewöhnlich die ursprünglich dem Mutterblech anliegende Fläche ist.

Die Ursache dieser mechanischen Spannungen liegt in der Mitabscheidung des Wasserstoffes, von dem bis zu 0,1% vom Zink aufgenommen, bald aber wieder abgegeben werden. Wenn daher die Oberfläche der Aluminiumbleche sehr glatt ist, lösen sich die Überzüge durch leichte Erschütterungen im Bade oft von selbst ab, und es entstehen dann Kurzschlüsse. Deshalb ist es vorteilhaft, wenn die

¹ Hock, H., u. K. Klawitter: Metall u. Erz **22**, 377 (1925).

² Engelhardt: DRP. 364588. — Z. Elektrochem. **30**, 157 (1924).

Bleche etwas rauh sind. Nach längerem Gebrauch tritt dies allmählich von selbst ein. Wenn dann bei alten Kathoden das Ablösen schließlich zu schwierig wird, müssen sie poliert werden, oder man kann mit einem mit Benzol getränkten Lappen etwas reinen Graphit auf die Bleche verreiben.

Stromdichte und Badspannung.

Die kathodische Stromdichte beträgt 150—350 A/m². Sie muß möglichst hoch gewählt werden, da gegen Ende der Elektrolyse die Säurekonzentration bis auf über 100 g/l freie H₂SO₄ steigt.

Die Zersetzungsspannung von Zinksulfatlösung mit Bleisuperoxydanoden beträgt etwa 2,68 Volt.

Die Badspannung ist wegen der Verwendung unlöslicher Anoden und wegen der hohen Zersetzungsspannung des Zinksulfats hoch und beträgt bei den angegebenen Stromdichten praktisch etwa 3,6—3,8 Volt. Die Überwachung des Betriebes erstreckt sich in erster Linie auf die Beobachtung der Spannung der einzelnen Bäder. Ist die Spannung zu hoch, so sind die Kontakte an den Stromschienen nicht in Ordnung. Ist sie zu niedrig, so sind Kurzschlüsse im Bade vorhanden.

In letzterem Falle werden auch die betreffenden Elektrodenräger heiß und die Sauerstoffentwicklung läßt nach.

Die Bäder sind in Gruppen zu sechs treppenartig angeordnet und werden vom Elektrolyten so durchflossen, daß er aus dem untersten Bad schwefelsäurereich und zinkarm austritt. Durch fortwährende Kontrollanalysen wird der Schwefelsäuregehalt des austretenden Elektrolyten kontrolliert.

Man darf die Elektrolyse nicht zu lange fortsetzen, da sonst der Zinkniederschlag dann bald durch starke Knospenbildung zu uneben wird und sich außerdem infolge innerer Spannungen wölbt und von der Kathode abhebt.

Durch die vergrößerte Oberfläche wird die Stromdichte bedeutend herabgesetzt, so daß die Überspannung fällt und neben verminderter Abscheidung von Zink stärkere Wasserstoffentwicklung eintritt. Mit zunehmender Dicke der Kathoden nimmt daher die Stromausbeute beständig ab.

Stromausbeute und Sammlung des Kathodenzinks.

Durch 1 A/h werden theoretisch 1,2194 g Zink ausgeschieden.

Die Stromausbeute beträgt im Anfang gegen 90%, fällt aber bald. Während früher das Abziehen der Zinkplatten nach 48stündiger Arbeit bei einer Stromausbeute von 75% erfolgte, entfernt man heute die Zinküberzüge schon nach 24 Stunden und erzielt dadurch eine Stromausbeute von über 80%. Der Energiebedarf ist dann etwa 4 kW/h für 1 kg Elektrolytzink. Zur Sammlung des gewonnenen Elektrolytzinks werden die Kathoden herausgehoben. Um den Strom nicht zu unterbrechen, zieht man nicht sämtliche Kathoden eines Bades auf einmal heraus, sondern jeweils nur den dritten Teil. Erst nach Ersatz durch frisch vorbereitete Aluminiumbleche entfernt man dann das zweite Drittel usw.

Der Zinkniederschlag läßt sich meist ohne Mühe von der Aluminiumkathode ablösen. Die Aluminiumbleche werden nach dem Abheben des Zinkniederschlages mit heißem Wasser oder verdünnter Säure abgewaschen und mit Drahtbürsten gereinigt. Die Bleianoden, welche sich mit einer braunen Schicht von Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd überziehen, werden alle 4—6 Wochen gereinigt. Alle 6 Monate werden die Bäder außer Betrieb gesetzt, um den sich am Boden sammelnden Anodenschlamm, der hauptsächlich aus Mangansuperoxyd besteht, zu entfernen.

Das Kathodenzink wird zur weiteren Verwendung umgeschmolzen. Zinkniederschläge aus reinen Bädern ergeben hierbei nur einen Abbrand von 3%. Das gebildete Oxyd geht in die Laugerei zurück.

Verfahren von Tainton.

Von dem Gedanken ausgehend, das beim Rösten komplexer Erze gebildete Zinkferrit, das beim Laugen mit nur 10% iger Schwefelsäure ungenützt zurückbleibt, durch Verwendung stärkerer Säure in Lösung zu bringen, haben Tainton und seine Mitarbeiter Pring, Leyson u. a.¹ ein Verfahren ausgebildet, das mit bedeutend höheren Säuregraden, größerer Zinkkonzentration und höherer Stromdichte arbeitet.

Während Versuche von P. Röntgen² und H. Högel², einen Mindestenergiebedarf bei mittleren Gehalten an Säure von etwa 130—200 g im Liter ergaben, legte Tainton dar, daß vom Standpunkt des praktischen Betriebes von allen möglichen Säure- und Stromdichtewerten ein Säuregehalt von 250—300 g/l bei der Laugung mit einer Stromdichte von 1000—1100 A/m² zu verbinden sei.

Neben dem Vorteil der vollkommenen Aufschließung der Zinkerze ergibt sich, daß z. B. bei Verdreifachung des Säuregehaltes eine entsprechend größere Menge Zink je Volumeneinheit Lauge gelöst werden kann, so daß bei einer bestimmten Zinkerzeugung der Anlage nur ein geringeres Volumen Lösung zu reinigen und zu bewegen ist.

Weitere Vorteile erhöhter Azidität und Stromdichte liegen in der unter diesen Bedingungen weniger leicht auftretenden Zinkschwamm- bildung.

Diese ist, wie schon erwähnt, vorwiegend bedingt durch edlere Verunreinigungen, die sich an der Kathode abscheiden, und die Überspannung des Wasserstoffs erniedrigen (S. 74). Da, wie S. 391 gezeigt wurde, die Überspannung des Wasserstoffes bei zunehmender Stromdichte zuerst stark ansteigt, ist es verständlich, daß bei höheren Stromdichten die Störungen durch etwa noch vorhandene Verunreinigungen nicht so sehr in den Vordergrund treten werden als bei kleineren. Nach neueren Untersuchungen³ kann die Stromdichte sogar bis 6000 A/m² gesteigert werden. Die Badtemperatur beträgt dabei 60 bis 80°. Dadurch kann

¹ Tainton, U. C. u. F. L. Leyson: Trans. Americ. Inst. of Mining and Met. Eng. 70, 486, 1924.

² Röntgen, P., u. H. Högel, Metall u. Erz 25, 291, 319, (1928). — Högel: Diss. Aachen 1928.

³ Röntgen, P.: Metall u. Erz 26, 617 (1929).

die Anzahl der Kathoden stark heruntergedrückt werden und die Abscheidung des Zinkniederschlages von üblicher Dicke ist schon nach 2 Stunden beendet.

Die erste große Probeanlage, die nach dem Verfahren von Tainton¹ arbeitete, wurde im Jahre 1920 acht Monate lang in der bei San Franzisko gelegenen kalifornischen Stadt Martinez betrieben. Sie diente zur Verarbeitung von täglich 13,5 t Erzkonzentraten und arbeitete mit Bädern von je 1800 A Strombelastung.

Schon diese Anlage trug in ihrem Aufbau und Betrieb die Hauptkennzeichen der späteren Taintonschen Großanlagen. Insbesondere wurde auf das kontinuierliche Arbeiten, das das übliche Verfahren, z. B. in der Anacondaanlage, kennzeichnet, verzichtet und Lauge und Erz gemeinsam in einzelnen, in sich getrennten Posten verarbeitet. Dies ermöglichte den Verzicht auf die in anderen Anlagen üblichen Pachuca-Rührwerke, Klassierer sowie Eindicker, und zwar sowohl bei der Laugung als auch bei der Reinigung der Lauge mittels Zinkstaub.

Zum

Laugen

wird beim Taintonschen Verfahren eine Säure mit etwa 300—315 g Schwefelsäure im Liter verwendet. Da eine so starke Säure Zinkferrit vollständig löst, braucht man nicht bemüht zu sein, dessen Auftreten zu verhindern, sondern kann bei wesentlich höherer Temperatur rösten. Dies ist ein weiterer bedeutender Vorteil, denn der Prozeß verläßt dadurch schneller, und der Brennstoffbedarf ist geringer.

In Martinez gelangte das Röstgut vom Ofen aus zunächst in einen Magnetscheider, um in ein magnetisches, ferritreiches und ein unmagnetisches, ferritarmes bzw. oxydisches Gut geschieden zu werden. Es wird nun so gelaugt, daß man der stark sauren Lösung zunächst das ferritreiche, d. h. schwieriger aufzuschließende Gut zusetzt, dem man dann beim Neutralisieren das oxydreiche, leichter aufschließbare Gut folgen läßt.

Auf Grund der guten Ergebnisse wurde 1926 von der Bunker Hill & Sullivan Mining & Concentrating Co. zusammen mit der Hecla Mining Co. mit dem Bau einer großen Taintonanlage in Kolleg (Idaho) begonnen, die 1928 in Betrieb genommen und 1929 fertiggestellt wurde.

Zur Verarbeitung gelangen dort vorwiegend Flotationskonzentrate komplexer Erze des Coeur d'Alene-Bezirktes etwa folgender Durchschnittszusammensetzung:

Zink	47,80%,	Kadmium	0,14%,
Blei	3,52%,	Kobalt	Spuren,
Eisen	10,00%,	Schwefel	30,86%,
Kupfer	0,14%,	Kieselsäure	3,18%.

Nach dem Rösten und Scheiden des Röstgutes in einen ferritreichen und oxydischen Anteil wird dieses gelaugt.

Die Laugerei umfaßt drei Rührwerke, von denen jedes etwa 90 t Lauge einschließlich Laugereirückstand faßt. In die Rührwerke wird zunächst der saure, von der Elektrolyse kommende Elektrolyt eingelassen, der neben etwa 300—290 g freier Säure noch etwa 30 g Zink im

¹ Tainton: DRP. 322689, 356166, 466279 (1927).

Liter enthält und der zunächst durch eingebaute Bleischlangen mit Dampf auf 60° erhitzt wird. Er gelangt zuerst mit ferritischem und später mit oxydischem Gut in Berührung.

Zugleich erfolgt ein Zusatz von Manganerz zum Oxydieren des Eisens in der Lösung. Um die Filtrierbarkeit der Lösung von kolloidalen, teils Kieselsäure, teils Eisenhydroxyd enthaltenden Laugerrückständen zu erleichtern, gibt man nach Tainton zu geeigneter Zeit einen Flußspatzusatz. Nach der Durchführung der Rhodanprobe auf Eisenfreiheit und Feststellung der geeigneten Konsistenz des Filtrerrückstandes fließt der Rührwerksinhalt über einen besonderen Beschickungsbehälter hinweg in eines der Burtdruckfilter, die sich an die Laugerei in der nächst tieferen Etage anschließen.

Es handelt sich hierbei um rotierende trommelförmige, waagrecht liegende Filterapparate, die aus einem metallischen, außen mit Wärmeschutz umkleideten Mantel bestehen. Die Innenauskleidung besteht aus säurefestem Holz, in welchem Nuten für die Abführung der Lösung liegen, während ein Filtertuch auf der ganzen Holzaukleidung ruht. Jedes der Filter hat einen lichten Durchmesser von etwa 1,5 m und ist rund 12,2 m lang.

Das Filter wird mit Lauge samt Laugereirückstand beschickt und in Drehung versetzt. Unter dem Einfluß des im Innern erzeugten Druckes filtriert die Lösung durch das Filtertuch.

Ist in den Filtern die neutrale Lösung vom Laugereirückstand getrennt und letzterer noch mit Wasser ausgewaschen worden, so wird dieser mit Wasser wieder aufgeschlämmt und während der Drehung des Filters an dem dem Einlaß entgegengesetzten Ende ausgetragen.

Die abfiltrierte neutrale Lösung aus den Druckfiltern wird in einer Reihe weiterer Rührwerke mittels Zinkstaub von Kadmium und Kobalt u. a. und in Filterpressen vom festen Niederschlag getrennt. Die Filterpressen liefern einen Kuchen, der neben dem im Überschuß vorhandenen Zinkstaub etwa 4% Kadmium, 0,15% Kobalt und 0,8% Kupfer enthält und können auf Elektrolytkadmium verarbeitet werden (S. 426).

Zur Elektrolyse dienen 300 Bäder für je 8000 A Stromstärke. Die Badgefäße bestehen aus Holz mit Bleiauskleidung und sind in gleicher Höhe, und zwar in vier Reihen zu je 75 angeordnet. Hiervon sind zwei Reihen bzw. 150 Bäder zu einem gemeinsamen elektrischen Stromkreis verbunden und an einen Motorgenerator angeschlossen, der eine Höchstspannung von 500 Volt besitzt.

Die Lauge fließt in geschlossenem Kreislauf durch die Bäder, jedoch wird ein Teil abgezweigt und fließt mit einem Gehalt von 30% freier Säure und 3% Zink zur Laugerei zurück, von wo er nach Anreicherung auf 22% Zink als neutrale Lösung zur Elektrolyse zurückkehrt und mit der übrigen Lauge vereinigt wird (Abb. 82).

Dem Elektrolyten werden für jede Tonne ausgebrachten Zinks 1,5 kg Leim oder auch je 1 kg Gummiarabikum und Kieselsäure zugesetzt.

Vor ihrem Wiedereintritt in die Bäder wird die Lauge in fünf etwa 12 m langen ausgebleiten Kästen mit Hilfe eingelegter, wasserdurchflossener Bleischlangen auf 45° gekühlt. Von dort aus gelangt die Lauge zunächst in Rinnen, die oberhalb der Bäderreihen laufen, und wird von hier aus jedem Bade durch ein Hartgummirohr zugeführt, so daß die Laugen-

anteile immer nur ein Bad durchfließen. Sie tritt im Mittelpunkt des Bades ein, verteilt sich dann nach beiden Enden, wo sie durch zwei nach unten gehende Rohre nach einem Sammelkasten gelangt. Ein weiterer Auslaß befreit die Bäder von dem am Boden angesammelten anodisch gebildeten Mangandioxyd, das durch die Rinne nach einem Sammelbehälter fließt.

Die frische Lauge, die von der Laugerei kommt, hat einen gewissen Gipsgehalt, der sich auf den Bleikühlschlangen niederschlagen kann

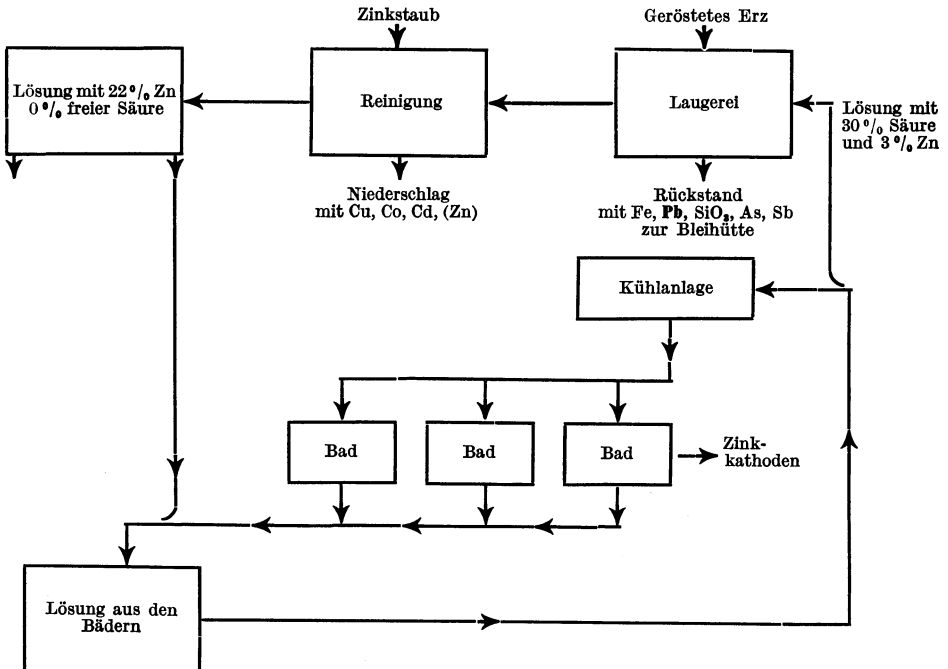


Abb. 82. Schema des Tainton-Verfahrens.

und die Kühlung hemmt. Tainton hat deshalb die Kühlkästen als Elektrolyseure ausgebildet. Er macht die Schlangen in der bekannten Multiplenschaltung zu Kathoden, wobei er in die Zwischenräume Bleigitter als Anoden hängt. Die Bäder sind einem elektrischen Stromkreis der Anlage eingeordnet, und je ein Bad wird täglich etwa 6 Stunden lang dem Strom ausgesetzt. Man erhält bei der verhältnismäßig niedrigen Stromdichte einen mehr oder weniger lockeren Zinkniederschlag auf den Kathodenschlangen, der sich im sauren Elektrolyten teilweise löst, wobei die Gipsschicht abgelöst wird.

Unter jeder Bäderreihe befindet sich ein langer Sumpf, damit die Lauge sofort abgelassen werden kann, wenn der Strom unterbrochen ist. Jede Zelle enthält 11 Anoden und 10 Kathoden.

Die Anoden¹ bestehen aus zwei parallelen, gelochten Blechen.

¹ Tainton: E. P. 280103 (1927).

Sie sind aus einer Bleilegierung gegossen, welche aus 99% Blei und 1% Silber besteht und wesentlich widerstandsfähiger ist als reines Blei. Infolgedessen enthält der Anodenschlamm nur Spuren von Blei, so daß er ein verkaufsfähiges Manganoxyd darstellt, das in einem besonderen Eindicker, den die Lauge nach dem Verlassen der Bäder durchströmt, abgeschieden wird. Jede Anode besteht aus zwei Platten. Durch diese Aufteilung der Anoden, die in einem Abstand von 25 mm in den Bädern hängen, wird der Abstand zwischen Kathoden- und Anodenfläche auf ein Mindestmaß verringert.

Damit sich der anodisch entwickelte Sauerstoff nicht in Nebeln verteilt, sondern sich in großen Blasen sammelt, sind die oberen Ränder der Löcher nach außen gebogen.

Die Kathoden, von denen jedes Bad 10 enthält, bestehen aus einer in einem Stücke gegossenen Aluminium-Siliziumlegierung. Um den richtigen Abstand zwischen Anoden und Kathoden zu gewährleisten, was bei den hohen Stromdichten sehr wichtig ist, werden die Kathoden in Holzrahmen geschoben, die mit den Bäderwandungen fest verbunden sind. Dadurch wird gleichzeitig die Bildung von Knospen an den Kathodenrändern und das Zusammenwachsen der beiderseitigen Überzüge verhindert. Ein Ohr der Kathoden wird in ausgesparte Schlitze der negativen Stromschiene eingeklemmt.

Kathoden aus Zink haben sich nicht bewährt, weil sie sich bald krümmen und Kurzschluß verursachen.

Die Aluminiumkathoden werden alle 10 Stunden aus den Bädern ausgehoben, und zwar immer nur eine aus jedem Bade und von ihren Niederschlägen in üblicher Weise durch Abziehen befreit. Dann wird das Zink in einem Flammofen oder besser in einem elektrischen Ofen eingeschmolzen und zu Zinkbarren vergossen.

Die Analyse dieses Zinkes ergab z. B.: Zink 99,99%, Kupfer 0,0019%, Eisen 0,0085%, Bleispuren, Kadmiumspuren.

Bei einer Stromdichte von 1070 A/m^2 beträgt die Badspannung etwa 3,5 Volt. Was den Energieverbrauch betrifft, hat Tainton durch die Zweiteilung der Anoden die Abstände der Elektrodenflächen weitgehend verringert, so daß trotz der hohen Stromdichte die Klemmenspannung höchstens nur 3,5 Volt beträgt, wodurch der Gesamtenergieverbrauch, etwa 4,2 kW/h für 1 kg Zink beträgt, ein Wert, der auch bei dem älteren Verfahren erzielt wurde.

Bei seinem Versuchsbetrieb gelang es Tainton sogar, erheblich unter diesen Verbrauch, und zwar auf etwa 3,2 kWh/kg Zink zu kommen.

Um die Belästigung der Arbeiten durch Laugenebel, die von dem anodisch entwickelten Sauerstoff in die Luft mitgerissen werden, zu vermeiden, verwendet man meist organische Zusätze, die auf den Bädern einen zwar beständigen, aber sich nicht allzu hoch aufblähenden Schaum erzeugen. Hierdurch wird bei normalem Betrieb selbst ein stundenlanger Aufenthalt im Bäderhaus ohne Gasmasken möglich.

Zinkraffination.

Die elektrolytische Raffination des gewöhnlichen Handelszinks gelingt in schwach sauer gehaltener Sulfat- oder Chloridlösung mit 0,015—0,018 A/cm² und 0,9 bis 1 Volt und führt zu völlig arsenfreiem Zink, welches 99,95% an reinem Metall, im übrigen wesentlich Blei enthält. Geht man von sehr weit gereinigtem Zink aus, so gelingt, wie F. Mylius und O. Fromm zeigten, auf elektrolytischem Wege die Herstellung fast absolut reinen Zinks.

Da die elektrolytische Zinkerzeugung aus Erzlaugen zu sehr reinem Zink führt, hat die elektrolytische Raffination naturgemäß keine größere Bedeutung gewinnen können.

Als Ausgangsmaterial käme heute nur Altzink und Hartzink von der Feuerverzinkung in Betracht; früher auch edelmetallhaltiger Zinkschaum von der Werkbleientsilberung.

Ersteres enthält als Verunreinigungen neben 0,5% Eisen etwas Kadmium und Blei, bei Hartzink kann der Eisengehalt bis zu 10% steigen.

Bei der anodischen Lösung dieses Materiales geht das Zink und das Eisen, letzteres als Ferrosalz, in Lösung, während Kadmium und Blei bei nicht zu hoher Stromdichte in den Anodenschlamm übergehen. Der saure Elektrolyt wirkt jedoch lösend, so daß schließlich doch das Kadmium und Spuren von Blei gelöst werden. Um dies zu verhindern, verwenden Aldrich und Bryan Anoden, die von einem Sack umhüllt sind, so daß der Anodenschlamm dauernd in Berührung mit der Anode bleibt. Dadurch wird im wesentlichen erreicht, daß die saure Lösung nicht mit dem Anodenschlamm in Berührung kommt und diesen auflöst.

Das Zink wird kathodisch in reiner Form abgeschieden, ohne daß das Eisen mit ausfällt. Zu großer Eisengehalt kann allerdings Störungen bei der Zinkfällung verursachen.

Die Raffination des Altzinks oder gar des Hüttenzinks hätte nur dann Aussicht auf wirtschaftliche Durchführung, wenn zwischen den Kosten des Rohmaterials und denen des Reinzinks eine bedeutendere Preisspannung bestünde, als es gegenwärtig der Fall ist. Aus diesem Grunde hat die Zinkraffination keine praktische Bedeutung, und es würden die im Laufe der letzten 20 Jahre da und dort errichteten kleinen Raffinationsbetriebe durchwegs wieder aufgelassen.

Verzinken.

Das Verzinken wird zum Schutze des Eisens in sehr großem Umfange durchgeführt, wobei es nicht auf schönes Aussehen, sondern nur auf billigen Rostschutz ankommt.

Zink ist unedler als Eisen und wird daher in Berührung mit Eisen anodisch gelöst. Es schützt daher nicht nur das Eisen, solange dieses von ihm bedeckt wird, sondern solange es in gewissem Umkreis überhaupt noch vorhanden ist. Das Zink sitzt auch sehr fest auf dem Eisen, so daß man Bleche und Drähte biegen und falzen kann, ohne daß das Zink abblättert.

Die elektrolytische Verzinkung hat der Feuerverzinkung gegenüber den Vorteil der großen Zinkersparnis und der kurzen Zeit, die zur elektrolytischen Verzinkung nötig ist.

Früher wurden hauptsächlich alkalische Bäder verwendet. Später ist man dann zu sauren Bädern übergegangen, weil die Ausbeuten in diesen besser sind als in den alkalischen Bädern. Die alkalischen Elektrolyte sind allerdings weniger empfindlich gegen Verunreinigungen als saure, nehmen auch unter Strom, freilich auf dessen Kosten, die letzten Spuren von Fett und Schmiere fort, die häufig selbst durch die vorausgehende, mechanische Behandlung nicht fortzubringen sind und

streuen gut. Trotz dieser Vorteile werden die alkalischen Zinkbäder in der Praxis heute verhältnismäßig wenig angewendet.

Für flache Gegenstände verwendet man schwach saure Bäder, z. B.:

Wasser	1 l
Zinksulfat	150 g
Ammoniumsulfat	50 g
Borsäure	10 g

Die Stromdichte beträgt 0,3 A bis 1,0 A/dm², die Badspannung 1,0 Volt bis 2,5 Volt, die Temperatur 15—20° (Stromausbeute gegen 100%).

Für die Abscheidung starker Niederschläge in kurzer Zeit empfiehlt Pa weck ein konzentriertes Bad, welches auch Arbeiten bei hoher Stromdichte gestattet:

Metallisches Zink	100 g
Schwefelsäure	1 g
Borsäure	20 g
Wasser	1 l

Die Stromdichte kann hier 10—50 A/dm² sein, die Temperatur 30—40°. Die Verzinkung ist in 1¹/₂ Minuten beendet.

Für stark profilierte Gegenstände eignet sich nach P f a n h a u s e r folgendes alkalische Bad:

Wasser	1 l
Zyanzinkkalium	45 g
Zyankalium	15 g
Kochsalz	20 g
Ätznatron	20 g
Zyanquecksilberkalium	2 g

Bei Zimmertemperatur wird eine Spannung von 2—3 Volt angelegt. Für Massenartikel in Körben oder Sieben wird 5—7 Volt genommen. Wenn die Verzinkung fleckig wird, oder nur Gasblasen aufsteigen ohne daß Zink abgeschieden wird, dann setzt man je Liter 5g Zyankali und 1g Zyanquecksilberkalium zu.

Will man glänzende Zinkniederschläge haben, so setzt man Magnesium und Aluminiumsalze zu, z. B.:

Wasser	1 l
Zinksulfat	130 g
Schwefelsaures Magnalium	5—10 g
(Magnalium mit 15% Mg)	
Dextrose (Traubenzucker)	3 g

Die Stromdichte beträgt 1 A/dm², die Badspannung 4 Volt.

Man kann auch Zink mit anderen Metallen zusammen abscheiden, z. B. Kupfer-Zink, Zink-Zinn.

Man verwendet nur reine Zinkanoden aus gewalztem Material und hängt sie an Zinkstreifen ins Bad. Bei Nichtgebrauch hängt man die Anoden aus dem Bad. Die Form der Anoden wird so gewählt, daß die Ausdehnungen nach den drei Richtungen ungefähr gleich groß sind, wie die des Gegenstandes.

Die Dicke des Niederschlages liegt zwischen 0,08 und 0,09 mm. Für besondere Beanspruchung in Industriegegenden usw. wird man die Schichtdicke etwas vergrößern.

Beim Zink macht sich die geringe Streuung der Stromlinien besonders

bemerkbar, so daß Teile, die von den Anoden weiter entfernt sind, viel schwächer oder nicht verzinkt werden. Man kann sich durch Profilanoden oder durch größere Entfernung der Gegenstände von den Anoden helfen.

Die elektrolytische Verzinkung erfordert peinlichste Reinigung der Gegenstände durch Beizen in Schwefelsäure oder Salzsäure 1:10 oder 1:5 und nachheriges Waschen mit Wasser und Bürsten. Wenn die Verzinkung nicht angreift, dann taucht man die vorgeheizten Gegenstände in konzentrierte Salpetersäure und spült wieder gut nach. Dann vollzieht sich die Verzinkung klaglos.

Behufs gemeinsamer Abscheidung von Kupfer und Zink muß man im Hinblick auf den großen Unterschied der Eigenpotentiale beider Metalle durch geeignete Zusätze von Komplexbildnern, z. B. Zyankalium, die Stromdichtepotentialkurven der beiden reinen Metalle nähern. Da Kupfer und Zink eine Verbindung Cu_2Zn_3 liefern, die sowohl überschüssiges Kupfer als überschüssiges Zink in festem Zustande zu lösen vermag, andererseits sowohl Kupfer als Zink imstande ist, die Verbindung im festen Zustande zu lösen, ist die Möglichkeit gegeben, daß Kupfer die Abscheidung des Zinks erleichtert, depolarisiert. Sowohl für die galvanische Erzeugung von Messing, Kupfer-Zinklegierungen gelben Tones, in denen das Zink überwiegt, als von Tombak, Kupfer-Zinklegierungen mit braunrotem Farbton, in denen das Kupfer überwiegt, und die beide im Prinzip aus der gleichen Art kupferreicher Mischkristalle, jedoch mit verschiedenem Zinkgehalt bestehen, hat die galvanische Technik schon seit langem empirisch geeignete Bäder aufgefunden. Alle diese Bäder bestehen im Prinzip aus Lösungen von Zyanokupfer und Zyanzink in Zyanalkalium, in denen das Verhältnis Kupfer-Zink im Bad wechselt.

Das Verhältnis 1 Cu:1 Zn soll zur Messingabscheidung am geeignetsten sein und für den Betrieb die geringsten Störungen verursachen. Die von der Technik vorgeschriebenen Bäder sind so zusammengesetzt, daß Kupfer stets noch mehr oder minder edler ist als Zink gegen dieselbe Lösung. Hieraus resultiert unter Berücksichtigung des Verlaufes der Stromdichtepotentialkurven, wie auch die Erfahrung es lehrt, daß bei geringeren Stromdichten röttere, kupferreichere Niederschläge, bei größerer Stromdichte dagegen gelbe, zinkreichere Niederschläge erhalten werden.

Eine Erhöhung des Überschusses von Zyanalkalium bewirkt ein starkes Herabsinken der Stromausbeute, weil dadurch das Kathodenpotential auf so unedle Werte getrieben wird, daß Wasserstoffmitabscheidung eintritt.

Durch Erhöhung des Zinkgehaltes des Elektrolyten auf Kosten des Kupfergehaltes kann eine mäßige Erhöhung des Zinkgehaltes des Niederschlages erreicht werden; auch die Stromausbeute scheint günstig beeinflußt zu werden. Durch Erhöhung des Kupfergehaltes in den Messingbädern tritt eine Anreicherung von Kupfer im Niederschlag ein, und man erhält Tombak.

Eigenschaften und Verwendung.

Das Elektrolytzink (Atomgewicht 65,37; Dichte 7,1) enthält 99,99% Zink und nur wenig Blei und Eisen. Dagegen enthält gutes Hüttenzink über 1% Blei und 0,01% Eisen. Während das Hüttenzink bedeutend spröder ist und beim kalten Auswalzen Risse bekommt, kann Elektrolytzink ohne weiteres stark kalt gewalzt werden.

Schon das ungeschmolzene Material, welches im Jahre 1908 in einer Versuchsanlage zu Lipine von der Siemens & Halske AG. hergestellt worden war, ließ gegenüber dem Hüttenzink eine größere Weichheit erkennen, auf Grund deren man die Ersparnis an Walzkosten auf etwa 10% schätzte.

Auch die Säurebeständigkeit des Elektrolytzinks ist eine bedeutend größere. Es ist ziemlich widerstandsfähig gegen verdünnte Schwefelsäure, die das reinste derartige Zink erst nach Verlauf von Tagen völlig löst. Hierdurch ist eine einwandfreie und einfache Prüfungsmöglichkeit auf Reinheit gegeben. Auch an der Luft behält das Elektrolytzink sein blankes Aussehen. Als galvanischer Niederschlag schützt es vermöge seiner unedleren Natur die meisten Unterlagsmetalle, vor allem Eisen gegen Angriff (S. 115). Das Potential einer amalgamierten Zinkelektrode in 1-normaler $ZnCl_2$ -Lösung beträgt bei 18° $\epsilon_h = -0,81$ Volt.

Wirtschaftliches.

Die Hauptzinkerzproduzenten sind die Vereinigten Staaten von Amerika, Deutschland mit Polen (Oberschlesien), Italien und Neusüdwales.

Die technische Entwicklung der Zinksulfatelektrolyse zum Großbetrieb setzte ein, als nach entsprechenden Vorarbeiten im Jahre 1915 die Anaconda Copper Mining Co. in Anaconda, sowie die Consolidated Mining and Smelting Co. zu Trail in Britisch-Columbien größere Versuchsanlagen bauten, um komplexe Zinkerze, die sich auf thermischem Wege durch das Muffelverfahren kaum behandeln lassen, zu verarbeiten.

Im Jahre 1917 wandte sich die Electrolytic Zinc Co. of Australasia dem gleichen Verfahren, und zwar zur Verarbeitung der Erze von Brocken Hill in Neusüdwales, zu. Man erbaute wiederum eine Versuchsanlage, und zwar für etwa 9 t Tagesleistung in Hobart in Tasmanien und schloß im Jahre 1921 die Betriebseröffnung einer größeren Anlage zu Disdon in Tasmanien an. Diese Anlage konnte in 12 Monaten, die mit dem Juniende 1923 schlossen, bereits auf eine Tageserzeugung von durchschnittlich 80 t Zinkkathoden zurückblicken und ihre Leistung nach vollem Ausbau im Jahre 1923 auf 130 t Zink je Tag erweitern. Eine japanische Anlage, die monatlich 50 t Zink erzeugt, sei ebenfalls erwähnt.

In Europa wandte man sich der Zinksulfatelektrolyse nach 1914 zuerst wohl in Italien zu. Nach Vorstudien schritt man ihm Jahre 1918 zur Errichtung einer Anlage zu Dalmazzo di Tenda in Oberitalien mit einer Leistung von 2000 kg, die zunächst zur Gewinnung von Feinzink während der letzten Kriegszeit, später aber hauptsächlich als Versuchsanlage für die Verarbeitung italienischer Zinkerze diente. Später entstand auf Sardinien eine Anlage für 5 t Tagesleistung. Auch in Südfrankreich wurde im Anschluß an den Ausbau von Wasserkraften eine wenn auch nur 3 t-Anlage zu Viviez bei Aveyron im Jahre 1924 errichtet. Nach dem Kriege griff man die Frage der elektrolytischen Zinkgewinnung auch an verschiedenen anderen Stellen Europas wieder auf. So entstanden beispielsweise auch in Deutschland einige meist kleinere oder mittlere Probeanlagen. Die größte europäische Anlage ist in Bleyscharlein (Giesches Erben) in Polen mit einer Tageserzeugung von 50 t.

In Abb. 83 ist die Steigerung der Elektrolytzinkgewinnung im Vergleich zur Gesamtzinkerzeugung und den Zinkpreisen graphisch dargestellt. Die Linie des Elektrolytzinks tritt erst im Jahre 1915 auf, d. h. nachdem in Trail und Anaconda die bereits erwähnten Arbeiten einsetzten. Man sieht den Anstieg nach Eröffnung der amerikanischen Betriebsanlagen und insbesondere den Anstieg nach 1921, d. h. nach

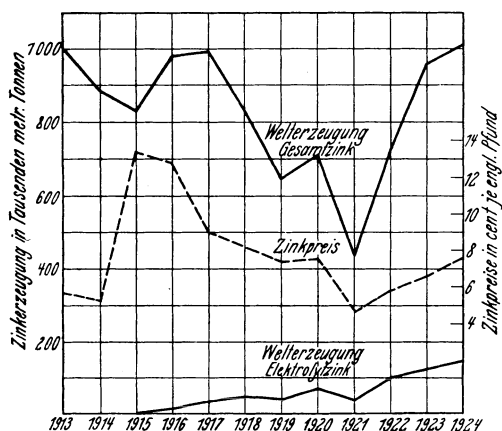


Abb. 83.

der Betriebseröffnung der australischen Anlage und der Einführung verschiedener Verbesserungen in den amerikanischen Anlagen. Es ist ferner zu bemerken, daß der Beginn der Elektrolytzinkerzeugung erst in der Zeit des durch den Krieg bedingten hohen Zinkpreises fällt.

In Europa wurden im Jahre 1920 etwa 700 000 t Zink erzeugt. An Elektrolytzink waren davon:

Frankreich	15 100 t
Italien	5 475 t
Polnisch-Oberschlesien	675 t
	<hr/>
	21 250 t

Die europäische Elektrolytzinkerzeugung war 1928 also etwa nur 3% der Gesamt-Zinkerzeugung. Kanada und Australien erzeugen dagegen ausschließlich elektrolytisches Zink.

Im Jahre 1924 waren 14%, 1925 15,5%, 1926 17,4%, 1928 rund 28% und 1930 23% der Welterzeugung an Zink elektrolytisch.

Die Absatzmöglichkeiten an Elektrolytzink je Tag in Tonnen sind:

Amerika	707 t
Australien	150 t
Afrika	32 t
Europa	212 t
	<hr/>
	1101 t

was jährlich rund 403 000 t entspricht.

Im Jahre 1929 war die Weltproduktion etwa 335 000 t. Die Anlagen waren also zu 80% ausgewertet. An der Weltproduktion waren beteiligt Amerika mit rund 64%, Australien mit rund 13,6% und Afrika mit rund 2,9%, Europa mit rund 19,5%.

Gegenwärtig wird rund eine drittel Million Tonnen Elektrolytzink jährlich hergestellt (Gesamterzeugung an Zink rund 1 Million Tonnen).

Die Hauptbesitzverhältnisse an Zink vereinigen sich an einigen Stellen: Amerika: Smelting and Refining Co. (Guppention) Anaconda (Harriman) und American Metal Co. Harriman hat auch auf das ober-schlesische Zink Einfluß gewonnen und beherrscht etwa ein Fünftel der Weltproduktion. Deutschland: Die Bergwerksgesellschaft Giesches

Erben sowie die A.G. für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen.

Zink verbraucht zur Herstellung je Tonne etwa 4500—4700 kW/h einschließlich aller Umformungsverluste und Nebenbetriebe. Hieraus und aus dem Preis von etwa 360 RM. folgt, daß man das Elektrolytzink nur mit sehr billigem Strom herstellen kann. In Amerika kostet die Kilowattstunde 0,4 Cent an Wasserkraft. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit baut man heute nur noch große Anlagen. Eine Anlage für 35 t Zink kostet etwa 6 Mill. RM. mit Laugerei, Laugenreinigung, Elektrolyse, Gebäude. Aus dieser Größenordnung sieht man, daß man mindestens 30 t je Tag erzeugen muß, um rentabel zu arbeiten.

Literatur über Zinkabscheidung.

I. Buchliteratur.

Günther, E.: Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege. Monographien über angewandte Elektrochemie. Bd 16. Hrsg. von V. Engelhardt. Halle: W. Knapp 1906.

Wheeler, H. L.: Bibliographie on the roasting, leaching and smelting and the electrometallurgy of Zinc. School of Mines and Metallurgy, University of Missouri, Rolla (Mo.), Februar 1918.

Hofmann, H. O.: Metallurgy of Zinc and Cadmium. New York: Mc Graw Hill Book Co. 1922.

Ralston, O. C., u. G. Eger: Zinkelektrolyse und naßmetallurgische Zinkverfahren. Monographien über angewandte Elektrochemie. Bd 47. Hrsg. von V. Engelhardt. Halle: W. Knapp 1928.

Engelhardt: Handbuch der technischen Elektrochemie. Bd. 1, Eger Elektrolytzink.

Billiter, J.: Elektrochem. Verfahren der Großindustrie. I. S. 222. Halle: W. Knapp 1909.

II. Zeitschriftenliteratur.

Caspari, W. A.: Z. physik. Chem. **30**, 93—97 (1899).

Coehn, A., u. Y. Osaka: Z. anorg. u. allg. Chem. **34**, 86—102 (1903).

Sadlon: Dissertation. Berlin 1903.

Biltz, W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, III, 3138—3150 (1904).

Hofmann: Bl. Min. Eng. **1908**, 145.

Friedrich: Metallurgie **6**, 175 (1909).

Stöger, W.: Österr. Z. Berg- u. Hüttenwes. **1** (1909).

Engelhardt, V., u. M. Huth: Metallurgie **7**, 1 (1910).

Engelhardt, V.: Metall u. Erz **10**, 69—71 (1913).

Richards, J. W.: Trans. Amer. Electr. Soc. **25**, 281 (1914).

Hamilton, E. H.: Trans. Amer. Electr. Soc. **32**, 317—319 (1917).

Hamilton, Murray u. McIntosh: Trans. Can. Min. Inst. **20**, 174 (1917).

Hansen, C. A.: Trans. Amer. Inst. of Min. Met. Eng. **60**, 206 (1918).

Arsdale, G. D., u. C. G. Mayer: Trans. Amer. Electr. Soc. **33**, 109—129 (1919).

Hansen, C. A.: Trans. Amer. Inst. of Min. Met. Eng. **1919**, 1247—1281.

Chapman, L. W.: Chem. Met. Engg. **22**, 537—540 (1920).

Chapman, L. W.: Chem. Met. Engg. **23**, 227—231 (1920).

Bordeaux, A.: La Houille Blanche **20**, 223—230 1921.

Hansen, C. A.: Trans. Min. Eng. **1919**, 1247—1281; **1921**, 85—128.

- Laist, F., F. F. Frick, J. O. Elton u. R. B. Caples: *Trans. Amer. Inst. of Min. Met. Eng.* **64**, 699—763 (1921).
- Paweck, H.: *Z. Elektrochem.* **27**, 16—21 (1921).
- Paweck, H.: *Eng.*, London **84**, 289—290, 300 (1922).
- Cambi, L.: *Elettrot.*, Mailand **9**, 198—199 (1922). — *Giorn. Chim. ind. appl.* **4**, 133—147 (1922).
- French, Th.: *Engin. Mining J.* **113**, 286—288 (1922).
- Scholl, G. D.: *Chem. Met. Engg.* **26**, 295—602 (1922).
- Betterton, J. O.: *Trans. Amer. Inst. of Min. Met. Eng.* **69**, 159—175 (1923).
- Ellsworth, J. T.: *Trans. Amer. Electr. Soc.* **42**, 63—78 (1923).
- Hansging, F.: *Z. Elektrochem.* **29**, 118 (1923).
- Palmaer, W., u. A. Weynarth: *Z. Elektrochem.* **29**, 557—570 (1923).
- Schwartz, W. v.: *Z. Elektrochem.* **29**, 198 (1923).
- Tainton, U. C.: *Trans. Amer. Electr. Soc.* **41**, 381—410 (1923).
- Young, G. J.: *Engin. Mining J.* **116**, 139—149 (1923).
- Blaylock, S. G.: *Trans. Amer. Inst. of Min. Met. Eng.* **70**, 490 (1924).
- Engelhardt, V.: *Z. Elektrochem.* **30**, 157—164 (1924).
- Field, S., u. E. Harris: *Trans. Amer. Electr. Soc.* **44**, 467—492 (1924).
- Hansen, C. A.: *Trans. Amer. Inst. of Min. Met. Eng.* **70**, 525—527 (1924).
- Hansen, C. A.: *Trans. Amer. Electr. Soc.* **44**, 485 (1924).
- Lockyer, R. N.: *J. Amer. Inst. el. Eng.* **42**, 531—544 (1924).
- Tainton, U. C., u. F. Leyson: *Trans. Amer. Inst. of Min. Met. Eng.* **70**, 486—522 (1924).
- Tait, G. T.: *Engin. Mining J.* **117**, 255 (1924).
- Westrip, G. M.: *J. chem. Soc. Lond.* **125**, I, 1112—1121 (1924).
- Hock, H., u. K. Klawitter: *Metall u. Erz* **22**, 377 (1925).
- Parsons, A. B.: *Engin. Mining J.* **119**, 55—61 (1925).
- Ralston, O. C.: *Trans. Amer. Electr. Soc.* **47**, 193—199 (1925).
- Tidskr. Kemi og Bergv.* **1925**, 11—42, 61—87, 125—145.
- Harris, William E.: *Elektrolytisches Zink. Ind. chemist chem. Manufacturer* **3**, 27 (1926).
- Eger, G.: *Metall u. Erz* **23**, 317—325 (1926).
- Pomilio, U.: *Giorn. Chim. ind. appl.* **1926**, 507—514.
- Simay: *Engin. Mining J.* **121**, 4—7 (1926).
- Zentner, Artur A.: *Die Praxis der elektrolytischen Zinkfabrik. Engin. Mining J., San Francisco* **124**, 925 (1927).
- Caspari, F.: *Metall u. Erz* **24**, 377—386 (1927).
- Cyr, H. M.: *Trans. Amer. Electr. Soc.* **52**, 352 (1927).
- Hansen, C. A.: *Chem. Met. Engg.* **27**, 100 (1927).
- Johannsen, F.: *Metall u. Erz* **24**, 249—251, 338, 425—433 (1927).
- Paweck, H., u. H. Wenzl: *Z. angew. Chem.* **1927**, 1105—1111.
- Schneider, W. H.: *World Power* **7**, 34—37 (1927).
- Campbell, T. B.: *Quart. Colorado School of Min.* **23**, 5—38 (1928).
- Fosdick, E. R.: *J. Amer. Inst. el. Eng.* **47**, 808—811 (1928). — *Electr. World* **93**, 131—138 (1929).
- Högel, H.: *Dissertation. Aachen* 1928.
- Röntgen, P., u. H. Högel: *Metall u. Erz* **25**, 291—298, 319—327 (1928).
- Schwartz, C. E., u. F. C. Krauskopf: *Trans. Amer. Inst. of Min. Met. Eng.* **76**, 465—493 (1928).
- Tainton, U. C.: *Engin. Mining J.* **126**, 856—860 (1928).
- Titoff, S. A.: *Metall u. Erz* **25**, 355—356 (1928).
- Barth, O.: *Metall u. Erz* **26**, 561, 573 (1929).
- Caspari, F. in: *V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde* **2**, 439—477 (1929).
- Eger, G.: *Metall u. Erz* **26**, 373—383 (1929).
- Eger, G.: *Siemens-Z.* **9**, 469—476 (1929).
- Hanley, H. R., C. Y. Clayton u. D. Walsh: *Vortrag vor der Versammlung des Amer. Inst. of Min. Met. Eng. New York, Febr. 1929.*
- Hoffmann: *Metall u. Erz* **26**, 4—12 (1929).

- Jaskujewitsch, S. M.: Metall u. Erz **26**, 94—95 (1929).
 Klein, F.: Dissertation. Aachen 1929.
 Klein, F.: Metall u. Erz **22**, 559 (1929).
 Röntgen, P.: Metall u. Erz **26**, 617—624 (1929).
 Sartori, F.: La Metallurgia Italiana **21**, 15—18, 104—107 (1929); **22**, 185—197 (1929).
 Tainton, U. C., G. Taylor u. H. P. Ehrlinger: Vortrag vor der Versammlung des Amer. Inst. of Min. Met. Eng. New York, Febr. 1929.
 Wiggin, A. E., u. R. B. Caples: Engin. Mining J. **128**, 319—324 (1929).
 Wright, Ch. H.: Can. Chem. Met. **13**, 56—58 (1929).
 Harris, F. W.: Vortrag vor der 57. Hauptversammlung der Amerik. Elektroch. Ges. zu St. Louis. Mai 1930.
 Karo, Y., u. T. Takei: Vortrag vor der 57. Hauptversammlung der Amerik. Elektroch. Ges. zu St. Louis. Mai 1930.
 Oirbeck, J. van: Die Fabrikation von elektrolytischem Zink. J. Fourl élect. **39** 169 (1930). — Monit. prod. chim. **12**, Nr 140, 7—8, 15/11 (1930). — Sanson Revue de Métallurgie des Zinks nach den letzten Veröffentlichungen. I. L'Ind. Chim. **17**, 154 (1930).
 Tainton, U. C., u. D. Bosqui: Vortrag vor der 57. Hauptversammlung der Amerik. Elektroch. Ges. zu St. Louis. Mai 1930.
 Tainton, U. C., u. E. T. Clayton: Vortrag vor der 57. Hauptversammlung der Amerik. Elektroch. Ges. zu St. Louis. Mai 1930.
 Zentner, A.: Mining Met. **10**, 326—331 (1929). — Metall u. Erz **27**, 162 bis 163 (1930).

III. Patentliteratur.

1. Deutsche Patente.

- Nr. 14256. C. Luckow. 1880.
 Nr. 21775. L. Létrange. 1881.
 Nr. 24682. R. P. Herrmann. 1883.
 Nr. 26091. R. P. Herrmann. 1883. (Zusatz zu DRP. 24682.)
 Nr. 28465. Berg- und Hüttenverwaltung der Stadt Königshütte. 1884.
 Nr. 29900. M. Kiliani. 1884.
 Nr. 32864. M. Kiliani. 1884. (Zusatz zu DRP. Nr. 29900.)
 Nr. 33107. R. P. Herrmann. 1884. (Zusatz zu DRP. Nr. 24682.)
 Nr. 33589. Königl. Hüttenamt in Friedrichshütte 1885.
 Nr. 38193. G. Leuchs. 1886.
 Nr. 42243. Siemens & Halske AG. 1886 und Nr. 48859 Siemens & Halske AG. 1889.
 Nr. 49682. Ch. A. Burghardt. 1889.
 Nr. 56700. G. Nahnsen. 1890.
 Nr. 57761. Th. Lange und W. Kosmann. 1890.
 Nr. 64252. G. Nahnsen. 1891.
 Nr. 65478. C. Hoepfner. 1890.
 Nr. 66185. G. Pertsch. 1892.
 Nr. 66592. Siemens & Halske AG. 1892.
 Nr. 67303. G. E. Cassel und F. A. Kjellin. 1892.
 Nr. 68748. C. Hoepfner. 1890.
 Nr. 70394. G. Nahnsen. 1892. (Zusatz zu DRP. Nr. 64252.)
 Nr. 71155. G. Nahnsen. 1891.
 Nr. 75556. A. Höflich. 1893.
 Nr. 77127. G. Nahnsen. 1893.
 Nr. 77907. F. M. Lyte. 1894.
 Nr. 79237. A. Coehn. 1893.
 Nr. 80032. P. C. Choate. 1894.
 Nr. 81640. O. Lindemann. 1894.
 Nr. 82125. R. Lorenz. 1894.
 Nr. 84834. E. Dumoulin. 1895.
 Nr. 88202. Siemens & Halske AG. 1896.
 Nr. 88681. E. Steffahny. 1894.
- Müller, Elektrometallurgie.

- Nr. 89980. C. Hoepfner. 1894.
 Nr. 90032. E. Steffahny. 1894.
 Nr. 91513. C. Hoepfner. 1893.
 Nr. 91707. C. Luckow. 1894.
 Nr. 92023. Siemens & Halske AG. 1896.
 Nr. 92244. W. S. Rawson. 1896.
 Nr. 101177. C. Hoepfner. 1895.
 Nr. 104110. W. Hentschel und P. W. Hofmann. 1898.
 Nr. 106045. C. Hoepfner. 1898.
 Nr. 117050. G. Eschellmann. 1897.
 Nr. 117067. G. Eschellmann. 1898.
 Nr. 118291. J. Nothmann. 1898.
 Nr. 118676. Société de Piles Electriques. 1899.
 Nr. 119986. G. B. Cruickshank, H. R. St. Coleman und P. Cruickshank. 1900.
 Nr. 124622. G. Eschellmann. 1897.
 Nr. 126396. A. Hoepfner. 1895.
 Nr. 140317. P. Ferchland. 1902.
 Nr. 144282. St. Laszczynski. 1902.
 Nr. 151988. Siemens & Halske AG. 1902.
 Nr. 155065. L. Hoepfner. 1902.
 Nr. 162785. Siemens & Halske AG. 1903.
 Nr. 182736. C. J. Tossizza. 1905.
 Nr. 184516. Decker Manufacturing Company. 1905.
 Nr. 194631. F. T. Snyder. 1906.
 Nr. 195033. Siemens & Halske AG. 1906.
 Nr. 206329. P. Ferchland. 1905.
 Nr. 207257. P. Ferchland. 1905. (Zusatz zu DRP. Nr. 206329.)
 Nr. 213004. Siemens & Halske AG. 1908.
 Nr. 218226. P. C. C. Isherwood. 1907.
 Nr. 221130. Siemens & Halske AG. 1908.
 Nr. 233252. Siemens & Halske AG. 1909.
 Nr. 235234. Siemens & Halske AG. 1910. (Zusatz zu DRP. Nr. 221130.)
 Nr. 236002. Siemens & Halske AG. 1908.
 Nr. 238890. P. C. C. Isherwood. 1910.
 Nr. 264071. K. Namekawa, J. Miyazawa, S. Emura und K. Miyabara. 1911.
 Nr. 277359. H. K. Borchgrevink. 1913.
 Nr. 278038. H. K. Borchgrevink und R. Molstad. 1913.
 Nr. 279192. Siemens & Halske AG. 1913. (Zusatz zu DRP. Nr. 221130.)
 Nr. 280525. J. P. A. Larson und G. K. L. Helme. 1912.
 Nr. 282225. Siemens & Halske AG. 1914. (Zusatz zu DRP. Nr. 221130.)
 Nr. 285652. N. V. Hybinette. 1912.
 Nr. 303802. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1917.
 Nr. 310846. E. Langguth. 1915.
 Nr. 322689. U. C. Tainton und J. N. Pring. 1912.
 Nr. 325154. H. Bardt. 1919.
 Nr. 326594. G. C. Isherwood. 1913.
 Nr. 336456. A. G. French. 1912.
 Nr. 336841. Electrolytic Zinc Company of Australasia Ltd. 1920.
 Nr. 349914. The Metals Extraction Corporation Ltd. 1921.
 Nr. 352735. E. Langguth. 1920.
 Nr. 356166. U. C. Tainton. 1915.
 Nr. 356401. Electrolytic Zinc Company of Australasia Ltd. 1920.
 Nr. 361258. Metals Extraction Corporation Ltd. 1921.
 Nr. 364588. Siemens & Halske AG. 1921.
 Nr. 366486. E. Günther. 1919.
 Nr. 367382. The Consolidated Mining and Smelting Company of Canada Ltd.
 1921.
 Nr. 373989. F. Hansgirk. 1921.
 Nr. 377307. Sociedad Metalurgica Chilena „Cuprum“. 1921.
 Nr. 381203. Sociedad Metalurgica Chilena „Cuprum“. 1921.

- Nr. 389034. Sociedad Metalurgica Chilena „Cuprum“. 1921. (Zusatz zu DR.P. Nr. 377307.)
 Nr. 398699. F. Hansgirg. 1920.
 Nr. 399845. Sociedad Metalurgica Chilena „Cuprum“. 1923. (Zusatz zu DR.P. Nr. 377307.)
 Nr. 401328. Electrolytic Zinc Company of Australasia Ltd. 1920.
 Nr. 403715. Electrolytic Zinc Company of Australasia Ltd. 1920.
 Nr. 405980. F. Hansgirg. 1922. (Zusatz zu DR.P. Nr. 373989.)
 Nr. 408059. Siemens & Halske AG. 1922.
 Nr. 411123. F. Hansgirg. 1920. (Zusatz zu DR.P. Nr. 398699.)
 Nr. 412134. Sociedad Metalurgica Chilena „Cuprum“. 1923.
 Nr. 427102. Siemens & Halske AG. 1926.
 Nr. 450229. Sociedad Metalurgica Chilena „Cuprum“. 1928.
 Nr. 451128. Gelsenkirchener Bergwerks AG., Dr. Heinrich Hock und Dr. Fr. Klawitter. 1928.
 Nr. 452088. Siemens & Halske AG. 1927.
 Nr. 457046. Sociedad Metalurgica Chilena „Cuprum“. 1923.
 Nr. 457081. Friedr. Krupp AG., Grusonwerke. 1925.
 Nr. 464029. H. Pützer und Gewerkschaft Sachtleben. 1926.
 Nr. 466279. U. C. Tainton. 1927.
 Nr. 484021. Siemens & Halske AG. 1927.
 Nr. 484198. Metallgesellschaft AG. 1927.
 Nr. 484394. Siemens & Halske AG. 1927.
 Nr. 488964. Siemens & Halske AG. 1927.

2. Patente der Vereinigten Staaten von Nordamerika.

In dieser Übersicht sind die amerikanischen Patente, die den bereits erwähnten deutschen Schutzrechten entsprechen, bis auf einige Ausnahmen nicht mit aufgenommen worden. Im übrigen beschränken sich die amerikanischen Patente auf die Zeit seit der Entwicklung der Zinkelektrolyse zum Großbetrieb in Amerika.

- Nr. 1059233. U. C. Tainton und J. N. Pring. 1913.
 Nr. 1129904. G. Rigg. 1916.
 Nr. 1210017. U. C. Tainton. 1916.
 Nr. 1241966. H. R. Hanley. 1917.
 Nr. 1241967. H. R. Hanley. 1917.
 Nr. 1247179. U. C. Tainton und J. N. Pring. 1917.
 Nr. 1255434. F. Laist und J. O. Elton. 1918.
 Nr. 1255436. F. Laist und J. O. Elton. 1918.
 Nr. 1255439. F. Laist und J. O. Elton. 1918.
 Nr. 1263852. R. B. Caples und F. F. Frick. 1918.
 Nr. 1276208. J. H. Gillis. 1918.
 Nr. 1281031. F. Laist. 1918.
 Nr. 1281032. F. Laist. 1918.
 Nr. 1283077. G. H. Clevenger. 1918.
 Nr. 1283078. G. H. Clevenger. 1918.
 Nr. 1299414. Ch. H. Aldrich & J. K. Bryan. 1919.
 Nr. 1320805. R. H. Stewart, S. G. Blaylock, R. Vaughan und J. K. Batchelder. 1919.
 Nr. 1322071. R. H. Stevens. 1919.
 Nr. 1322104. H. W. Gepp, D. Avery, R. H. Stevens, W. C. Snow und W. M. Whitecotton. 1919.
 Nr. 1331334. S. Field. 1920.
 Nr. 1336386. H. L. Sulman und S. Field. 1920.
 Nr. 1337058. S. Field. 1920.
 Nr. 1347200. D. Avery und R. T. Williams. 1920.
 Nr. 1360524. H. R. Hanley. 1920.
 Nr. 1362166. F. Laist und J. O. Elton. 1920.
 Nr. 1363052. F. Petersson. 1920.
 Nr. 1382494. S. Field. 1921.

- Nr. 1395811. H. W. Gepp. 1921.
 Nr. 1399020. F. E. Lee, A. L. McCallum und S. G. Blaylock. 1921.
 Nr. 1403065. D. Avery und R. H. Stevens. 1922.
 Nr. 1409727. E. Kardos. 1922.
 Nr. 1415796. M. C. Christensen. 1922.
 Nr. 1426703. D. Avery, R. H. Stevens und R. T. D. Williams. 1922.
 Nr. 1427826. Ch. R. Kurzell und J. R. Marston. 1922.
 Nr. 1429131. S. Field. 1922.
 Nr. 1434088. N. C. Christensen. 1922.
 Nr. 1434693. J. G. Gillies und P. Mcpherson Gillies. 1922.
 Nr. 1435703. J. Th. Ellsworth. 1922.
 Nr. 1435891. N. C. Christensen. 1922.
 Nr. 1467516. U. C. Tainton. 1923.
 Nr. 1477478. J. O. Elton und R. B. Caples. 1923.
 Nr. 1491498. U. C. Tainton. 1924.
 Nr. 1496004. F. Laist und J. O. Elton. 1924.
 Nr. 1511785. U. C. Tainton. 1924.
 Nr. 1555567. H. W. Gepp, H. Hey, G. Rigg, R. H. Stevens, R. T. D. Williams. 1925.
 Nr. 1573233. R. B. Eldridge. 1926.
 Nr. 1578695. P. Campbell. 1926.
 Nr. 1601938. P. Campbell. 1926.
 Nr. 1634100. H. W. Gepp, H. Hey, G. Rigg, R. H. Stevens und R. T. D. Williams. 1927.

Kadmium.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Die elektrolytische Abscheidung des Kadmiums erfolgt wegen seines edleren Normalpotentials aus wässrigen Lösungen leichter als die des Zinks. Immerhin gehört auch das Kadmium zu den Metallen, die der Lage ihres Potentials nach sich eigentlich nicht aus saurer Lösung vor dem Wasserstoff abscheiden lassen sollten. In neutraler Lösung liegt das Potential des Wasserstoffes dagegen etwa an derselben Stelle wie das Normalpotential des Kadmiums. Daß sich das Kadmium auch aus sauren Lösungen elektrolytisch fällen läßt, liegt ebenfalls an der sehr hohen Überspannung des Wasserstoffes an diesem Metall.

Unter ähnlichen Bedingungen, wie sie die Zinkabscheidung fordert, liefert die Elektrolyse einer 1-normalen CdSO_4 -Lösung, die an Schwefelsäure $\frac{1}{10}$ -normal ist, einen dichten kristallinischen, nahezu silberweißen Niederschlag von Kadmium.

Wie das Zink neigt auch das Kadmium zu verästelter Abscheidung und es kann, allerdings nicht so leicht wie beim Zink, in neutralen Lösungen zur Schwammbildung kommen¹.

In sehr viel glatterer und dichterem Gestalt als aus Sulfatlösungen kann man das Kadmium aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung abscheiden. Hierzu gibt man einer Lösung von 10% Kieselfluorwasserstoffsäure durch Zugabe von Kadmiumsulfat einen Gehalt von 30 g Kadmium im Liter, fügt ihr 0,02% Gelatine hinzu und elektrolysiert mit 0,01 A/cm²*. Bei der Abscheidung aus kieselfluorwasserstoffsäuren

¹ Holtz: Physik. Z. **6**, 480 (1905). — Kohlschütter u. Godd: Z. Elektrochem. **33**, 280 (1927).

* Senn, H.: Z. Elektrochem. **11**, 236 (1905).

Bädern bei Temperaturen unter Null¹ tritt eine Wasserstoffaufnahme durch das Kadmium ein. Der Niederschlag wird hochglänzend, hart und spröde und springt von der Unterlage ab.

Auch die Abscheidung aus einer H₂SO₄-haltigen CdSO₄-Lösung wird durch die Hinzufügung von Gelatine dicht und gleichmäßig².

Foerster und Klemm³ haben Versuche mit Zusätzen von roher Kresolsulfonsäure zu sauren oder ammoniakalischen Kadmiumbädern gemacht, wobei aus der rohen Kresolsulfonsäure die harzigen Kondensationsprodukte vorher durch Auskochen mit Filterkohle entfernt worden waren. Der Erfolg war eine Einebnung der sonst nadelförmig herauswachsenden Kristalle zu einem gleichmäßigen, dichten, brauchbaren Niederschlag. Diese Wirkung wird auf Nebenbestandteile des erwähnten Zusatzes, und zwar auf unverändertes m-Kresol zurückgeführt.

Als kathodischen Zersetzungspunkt für 1-normale Kadmiumsulfatlösung gab M. LeBlanc⁴, umgerechnet auf die Wasserstoffnormalelektrode, — 0,456 Volt, für 1-normal-Kadmiumchloridlösung — 0,436 Volt an.

Was die Abscheidung des Kadmiums aus komplexen Salzen anlangt, so wurde die kathodische Zersetzungskurve einer mit Zyankalium im Überschuß versetzte Lösung von Kadmiumsulfat⁵ zu $\epsilon_n = -1,136$ Volt bestimmt⁶.

Bei der Kadmiumabscheidung ist eine Erniedrigung des Zersetzungspunktes an Platinkathoden nicht bemerkbar — entsprechend der Tatsache, daß Kadmium mit Platin sich nicht wie Zink legiert.

Mit dem galvanischen Niederschlagen des Kadmiums befassen sich zahlreiche Arbeiten. Heidenreich⁷ z. B. verwendet sowohl Azetat als Sulfat in der Lösung der betreffenden Säuren, fand jedoch das Resultat nur bei der schwefelsauren Lösung befriedigend. Freudenberg⁸ und Denso⁹ arbeiteten ebenso wie Heidenreich in schwefelsaurer Lösung mit unlöslichen Anoden.

Die Abscheidung des Kadmiums zwecks seiner elektroanalytischen Bestimmung kann aus schwefelsaurer Lösung¹⁰, aus zyanalkalischer Lösung¹¹, aus Oxalatlösung¹² und aus Perchloratlösung¹³ erfolgen.

Unter anderen wurde auch Azetatlösung und Phosphatlösung und

¹ Planner u. Schlötter: Z. Metallkunde **22**, 42 (1930).

² Milliau, E.: Bull. Soc. chim. Belg. **32**, 143 (1923); **34**, 143 (1925).

³ Foerster u. Klemm: Z. Elektrochem. **35** (1929).

⁴ Blanc, M. Le: Z. physik. Chem. **12**, 332 (1893). — Siehe auch Coffetti, G., u. F. Foerster: Ber. **38**, 2934 (1905).

⁵ Coehn, A.: Z. physik. Chem. **38**, 612 (1901).

⁶ Näher untersucht hat die Abscheidungsverhältnisse des Kadmiums aus zyanalkalischen Lösungen auch A. Brunner: Dissertation, S. 51ff. Zürich 1907.

⁷ Heidenreich: Z. Elektrochem. **3**, 151.

⁸ Freudenberg: Z. Physik **22**, 122.

⁹ Denso: Z. Elektrochem. **9**, 468.

¹⁰ Denso, P.: Z. physik. Chem. **12**, 110 (1893). — Hollard: Bl. Soc. chim. **29**, 217 (1903). — Büttgenbach, E.: Z. anal. Chem. **65**, 452 (1925/26).

¹¹ Beistein u. Jawein: Ber. **12**, 759 (1879). — Rimbach, E.: Z. anal. Chem. **37**, 284 (1898).

¹² Classen, A., u. Reis: Ber. **14**, 1628 (1881). — Siehe auch Classen, A.: Ber. **17**, 2060 (1884).

¹³ Hindriksen, W. S.: J. chem. Soc. Lond. **34**, 389 (1912).

als Zusätze zum Bade Essigsäure, Harnstoff, Formaldehyd und Azetaldehyd¹ verwendet.

Nach dem heutigen Stande der elektroanalytischen Praxis ist die Fällung des Kadmiums aus der Lösung des komplexen Zyanids die immer noch am meisten bevorzugte².

Was die elektrolytische Abscheidung des Kadmiums aus nichtwässrigen Lösungen betrifft, so läßt sich Kadmium aus methylalkoholischen Lösungen³ abscheiden. Ebenso läßt sich das Kadmium aus Lösungen in Azeton elektrolytisch fällen⁴. Dagegen gelingt die elektrolytische Fällung aus Lösungen in Pyridin bei niederen Stromdichten bis zu $1-2 \cdot 10^{-10}$ A/cm² nicht⁵.

Die elektrolytische Abscheidung des Kadmiums aus geschmolzenen Halogeniden gelingt nur unvollständig⁶.

Wegen der großen Löslichkeit des Kadmiums in der Schmelze, sowie wegen der raschen Wiedervereinigung mit den Anodenprodukten mußten die Elektrodenräume getrennt und die Auflösung des Metalles durch Zusatz eines Alkalihalogenids zur Kadmiumhalogenidschmelze vermindert werden.

Die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Kadmiumchlorids⁷ beträgt 1,225 Volt bei 563° und die des Kadmiumbromids zu 0,91 Volt bei 591° und die des Kadmiumjodids zu 0,68 Volt bei 468°.

L. Rolla und R. Salani⁸ schieden Kadmium aus geschmolzenen Gemischen von Natriumhydroxyd und 5% Kadmiumoxyd ab und bestimmten mit Hilfe der Nernst-Glaser'schen Methode (S. 58) die kathodische Abscheidungsspannung bei 480° zu $-0,84$ bis $-0,89$ Volt⁹.

Anodisches Verhalten.

Bei der anodischen Behandlung verhält sich das Kadmium ähnlich wie das Zink.

Während das Metall in verdünnten Säuren, sowie auch in alkalischer Lösung bei kleineren Stromdichten glatt in Lösung geht, können sich bei höheren Stromdichten Oxydhäute ausbilden, die den Stromdurchgang mehr oder minder stören, mitunter auch zu periodischen Schwankungen der Spannung und Stromstärke führen können. Immerhin ist

¹ Wallace, D. L., u. Edgar F. Smith: *Elektrochem. Z.* **4**, 259 (1898); **5**, 167 (1898). — Balchowsky: *Z. Elektrochem.* **7**, 272 (1900).

² Über Trennung des Kadmiums von Kupfer siehe Smith, E. F., u. D. L. Wallace: *J. amer. chem. Soc.* **19**, 870 (1897). — Ashbrook, D. S.: *J. amer. chem. Soc.* **26**, 1285 (1904). — Denso, P.: *Z. Elektrochem.* **9**, 469 (1903). Über die Trennung des Kadmiums von Quecksilber siehe Kollock, L. G.: *J. amer. chem. Soc.* **21**, 919 (1899). Die schnellelektrolytische Bestimmung bzw. Trennung des Kadmiums in verschiedenen Lösungen siehe Medway: *Amer. J. Sci.* (4) **18**, 56 (1904). — *Z. anorg. u. allg. Chem.* **42**, 114 (1904). — Fischer, A., u. Boddaert: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **47**, 1, 13, 20 (1905). — Exner: *J. amer. chem. Soc.* **25**, 896 (1903). — Davison: *Dissertation*. Philadelphia 1906. — Sand, H. J. S.: *J. chem. Soc. Lond.* **91**, 373 (1907). — Smith u. Kollock: *J. amer. chem. Soc.* **27**, 1527 (1905).

³ Isgarischew: *Untersuchungen auf dem Gebiete der Elektrodenprozesse*. Moskau 1914.

⁴ Patten, H. E.: *J. physic. Chem.* **8**, 483 (1904).

⁵ Müller, R.: *Elektrochemie nichtwässriger Lösungen*. Stuttgart 1922.

⁶ Lorenz, R.: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **10**, 78 (1895). — Lorenz, R., u. Weber: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **21**, 305 (1899).

⁷ Garrard, C. C.: *Z. Elektrochem.* **6**, 214 (1899).

⁸ Rolla, L., u. R. Salani: *Gazz. chim. ital.* **52**, 286 (1922).

⁹ Über die Abscheidung aus Schmelzen siehe auch Rostosky, L., u. E. Lander: *DRP.* 504888 (1930).

die Neigung des Kadmiams zu diesen Erscheinungen geringer als die des Zinks. In zyankalischen Lösungen erfolgt die anodische Auflösung sehr leicht und glatt, ja es werden infolge chemischer Einwirkung des Zyanids im Verein mit Sauerstoff größere Mengen Kadmium gelöst als dem Faradayschen Gesetz entspricht. Nur bei zu geringem Gehalt an freiem Zyanid in der Lösung treten Störungen ein, indem die sogenannte „Faule“ der Anoden eintritt, die sich darin äußert, daß dieselben nicht mehr blank bleiben, sondern grau werden und abbröckeln.

Technische Gewinnung und Reinigung.

Bis vor kurzem konnte man nicht gut von einer technischen Kadmiumelektrolyse sprechen.

Man hat zwar schon vor längerer Zeit auf elektrolytischem Wege das zur Herstellung von Normalelementen (S. 41) dienende, ganz reine Kadmium hergestellt, indem man sehr reine, schon 99,5% Kadmium enthaltende Anoden verwendet und kathodisch ein Metall erhält, welches kaum noch 0,001% metallische Verunreinigungen enthält¹.

Man elektrolysiert zu diesem Zwecke unter lebhafter Bewegung eine etwa 1,0-normale, durch freie Säure etwa 0,1-normale Kadmiumsulfatlösung bei 0,005 bis 0,02 A/cm².

Brand² verwendete noch unreinere Anoden, die nur 88,7% Kadmium neben 8,55% Zink und 1,45% Blei enthielten. Als Elektrolyt verwendete er Kadmiumsulfat mit 100 g Kadmium und 50 g freier Schwefelsäure im Liter. Bei einer Stromdichte von 140 A/m² konnte trotz beträchtlicher Anreicherung von Zink im Elektrolyten noch praktisch zinkfreies Kadmium abgeschieden werden. Der Bleigehalt der Anoden geht allerdings teilweise in die Kathode über. Naturgemäß waren die so erzeugten Metallmengen verschwindend.

Der erste Versuch zur technischen Gewinnung des Kadmiams auf elektrolytischem Wege dürfte von der Chemischen Fabrik Marienhütte³ durchgeführt worden sein. Sie versuchte ihre Zinklaugen für die Lithoponefabrikation dadurch von Kadmium zu befreien, daß sie die Lauge in einem Bottich mit Bleiauskleidung, die als Kathode diente, und einem eingehängten Zinkstab als Anode mit niedriger Spannung von etwa 0,2 Volt elektrolysierte, wobei sich das Kadmium an der Kathode abschied, während eine äquivalente Menge von Zink in Lösung ging.

Da in jüngster Zeit das Kadmium in wachsender Menge für galvanische Überzüge verwendet wird, ist die Erzeugung dieses Metalles erst jetzt in technischem Maßstabe begonnen worden. Größere selbständige Lagerstätten von Kadmiumerzen sind nicht bekannt, vielmehr tritt das Kadmium meist in Begleitung von Zink auf. Die wichtigsten Ausgangsmaterialien sind daher die Abfälle der Zinkaufbereitung. Als solche kommt Flugstaub von der Verarbeitung zinkhaltiger Bleierze im Schachtofen, gewisse Anteile von Zinkstaub aus dem Muffelverfahren, Rückstände der Lithoponegewinnung und vor allem die S. 407 erwähnten Fällungen, die bei der Reinigung der Laugen der Zinkelektrolyse mittels Zinkstaub anfallen, in Betracht.

¹ Mylius, F., u. R. Funk: Z. anorg. u. allg. Chem. **13**, 157 (1896).

² Siehe Mathers, F. C., u. H. M. Marbley: Trans. Amer. Electr. Soc. **25**, 297, 319 (1914).

³ Chemische Fabrik Marienhütte: DRP. 199493 (1907).

Nach Jäckel und Gelbsattel¹ laugt man kadmiumhaltigen Zinkstaub mit verdünnter Schwefelsäure so, daß die Hauptmenge des Zinks in Lösung geht und der vorwiegend kadmiumhaltige Rückstand in Form eines leichten Schwammes an die Oberfläche der Flüssigkeit tritt. Der abgehobene und gewaschene Rückstand wird auf 400—500° erhitzt und dann mit H₂SO₄ in Gegenwart von Oxydationsmitteln, insbesondere Oxyden des Stickstoffs (nitrosere Säure), behandelt.

Aus Kadmiumsalzlösungen hat man früher zur Abscheidung des Kadmioms auch ein Element aus Zink und Eisen eingehängt und verarbeitet das sich abscheidende Kadmium auf trockenem Wege weiter.

Bei der Kadmiumelektrolyse muß der Elektrolyt frei von Fremdkörpern sein, da diese ungünstig wirken, indem sie die Bildung von Schwamm, Auswüchsen usw. an der Kathode bewirken, dadurch auf eine Lösung des Kathodenniederschlags hinwirken und das Kathodenkadmium verunreinigen.

Die Gegenwart von Zink in dem Elektrolyten bis zu 20% vom Gewichte des vorhandenen Kadmioms beeinflußt weder die physikalische Beschaffenheit des Niederschlages, noch wirkt sie durch einen Übergang des Zinks in das Kathodenkadmium ungünstig. Versuche der Elektrolyse einer Kadmiumsulfatlösung mit 80 g Kadmium und 16 g Zink in 1 l bis auf 25 g Kadmium in 1 l ohne Änderung des Zinkgehaltes im Elektrolyten ergaben ein Kathodenkadmium mit ungefähr 0,1% Zink.

Aus dem Elektrolyten müssen unbedingt die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe so wie Nickel und Kobalt entfernt sein. Die Anwesenheit von 0,3 g Thallium in 1 l Elektrolyten ist sehr schädlich, da sie die Bildung eines dunkelgefärbten, schwammigen, nicht zusammenhängenden Niederschlages bei einer Stromausbeute von nur 40—50% bewirkt, während in thalliumfreier Lösung die Stromausbeute 85% beträgt.

In Amerika wurden von Stevenson in Midvale in Utah und von Hanley in Kennet in Kalifornien die ersten technischen Kadmiumelektrolysen im Jahre 1916 errichtet. In der Anlage in Midvale (Utah) gelangt ein sehr arsenreicher Flugstaub mit 47—48% Arsen und etwa 42% Kadmium zur Verarbeitung. Das Arsen wird zunächst zur Behandlung des Staubes mit Schwefelsäure von 60° Bé bis auf einen Rest von 7% abgeraucht, der verbleibende Brei in einem Flammofen solange mäßig erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Die Masse wurde dann mit der sauren Endlauge der Kadmiumbäder gelaugt; die Lösung mit Ätzkalk neutralisiert und Arsen und Eisen unter Lufrührung gefällt. Spuren von Kupfer wurden mit Schwefelnatrium entfernt. Die filtrierte Lösung gelangt mit etwa 80 g Kadmium und 10—20 g freier Säure je Liter zur Elektrolyse. Die etwas über 1 m langen, sowie 76 cm breiten und tiefen Bäder hatten je 5 Kathoden aus Aluminiumblech im Ausmaß von 84 × 61 cm. Die Anoden bestanden aus Platten einer korrosionsfesten Eisenlegierung im Ausmaß von 76 × 56 cm. Bleianoden eigneten sich nicht, da die Lösung chlorhaltig war. Die Strom-

¹ Jäckel, Gelbsattel: Berg- u. Hüttenm. Ztg 21, 307 (1862).

dichte wird auf 54—86 A/m² gehalten, die Badspannung beträgt dann im Mittel 3 Volt. Die Badtemperatur darf nicht über 20° steigen, da sonst die Wiederauflösung des abgeschiedenen Kadmiams zu Verlusten führt. Die Stromausbeute betrug rund 75%. Der Kathodenniederschlag neigte zur Bildung von Knospen, die von Zeit zu Zeit abgeschlagen und täglich einmal aus dem Bade herausgezogen werden müssen.

Die Anlage in Kennet, nach deren Grundsätzen auch die später entstandenen Anlagen arbeiten, verarbeitet¹ einen Flugstaub, der neben 0,55% Kadmium, 6,6% Arsen, 19% Zink und im übrigen Selen, Tellur, Kobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Wismut und Blei enthielt. Nach Lösen dieses Staubes in verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Kalksteinpulver zu dieser Lösung zwecks Ausfällung von Eisen, Arsen und eines Teiles des Kupfers wird aus der abfiltrierten Lösung das restliche Kupfer gemeinsam mit dem Kadmium ausgefällt. Der feuchte Niederschlag wird dann mit 25% iger Schwefelsäure bei 60° ausgelaugt, wobei das Kadmium und Reste des Zinkstaubes in Lösung gehen. Nach Neutralisieren der Lösung mit Kalksteinpulver und Kalkhydrat wird das Kadmium aus der abfiltrierten Lösung durch Einhängen von Elektrolytzinkplatten ausgefällt, und der ausgeschiedene Kadmiumschlamm von den Platten abgekratzt. Dieser Schwamm wird dann bei 50—60° in verdünnter Schwefelsäure bzw. in den aus den Kadmiumbädern abfließenden, sauren Elektrolyten gelöst. Nach Ausfällung der noch vorhandenen kleinen Eisenmengen mit Kalkhydrat unter Luftrührung gelangt die 90—100 g Kadmium im Liter enthaltende Lösung zur Elektrolyse. Sie wird nach schwachem Ansäuern jedem Bade gesondert zugeführt.

Als Bäder dienen halbkreisförmige hölzerne Gefäße mit Bleiauskleidung.

Die Anoden bestehen aus Blei und haben die Form von Halbkreissegmenten, die bis auf die Stromzuführungsglaschen vollständig in das Bad eintauchen. Zwischen je zwei Anoden befindet sich eine Kathode, bestehend aus einer etwa 5 mm dicken Aluminiumscheibe von 1,20 cm Durchmesser. Die Kathodenscheiben sind auf einer gemeinsamen Welle aufgezogen, durch welche sie in langsame Umdrehungen (1½ je Minute) versetzt wird. Die Stromzuführung zur Kathodenwelle erfolgt mittels einer Kupferscheibe und Schleifbürsten. Die Kathodenscheiben tauchen etwa 47 cm tief in den Elektrolyten ein. Jedes Bad faßt etwa 600 l Lösung und enthält 9 Kathoden. Die Stromdichte wird auf 163 A/m² gehalten. Die Stromausbeute beträgt etwa 85%. Die Badspannung ist anfangs höher und sinkt im Laufe der Metallabscheidung, sie beträgt im Mittel 4 Volt.

Zur Erzeugung von 1 kg Kadmium sind 2,25 kW/h notwendig.

Der Kadmiumniederschlag wird im Bade durch einen Schaber fortlaufend abgehoben.

Die Kadmiumabscheidung wird bis zur Erschöpfung des Elektrolyten fortgeführt und wenn dieser stark sauer geworden ist, wieder zur Auflösung

¹ Hanley: Met. Chem. Eng. 1920, 1257.

von Kadmium verwendet. Der Kadmiumniederschlag wird zunächst unter einer Decke von Schweröl umgeschmolzen und zu Barren vergossen. Die Barren werden dann unter einer Decke von Soda nochmals umgeschmolzen und in die handelsübliche Stäbchenform gebracht. Die kadmiumhaltigen Abgänge der beiden Schmelzen gehen zur Laugerei zurück.

Einen großen Aufschwung nahm die Kadmiumelektrolyse infolge der wachsenden Bedeutung der Zinkelektrolyse in Australien und Amerika. Im Jahre 1923 begann die Electrolytic Zinc Co of Australasia in Risdon, im Jahre 1925 die Anaconda Copper Mining Co und im Jahre 1928 die Consolidated Mining and Smelting Co. in Trail (Brit.-Kolumbien) die Rückstände und Niederschläge der Laugenreinigung der Zinkelektrolyse auf Kadmium zu verarbeiten.

Auch die neue Taintonanlage in East St. Louis hat die Kadmiumelektrolyse aufgenommen, wo rechteckige, senkrecht angeordnete Kathoden verwendet werden.

Als Ausgangsprodukt dienen die Niederschläge, welche beim Fällen der Laugen mit Zinkstaub entstehen und etwa 4—6% Kadmium enthalten.

Die Verarbeitung dieses zinkreichen Schlammes erfolgt ähnlich wie die des Flugstaubes (S. 424). Durch Laugen mit Schwefelsäure wird Zink und Kadmium gelöst, das Kadmium aus dieser Lösung mit Zinkstaub gefällt und das so gewonnene, schlammförmige Kadmium nochmals in Säure, bzw. im erschöpften sauren Elektrolyten gelöst und der Elektrolyse zugeführt.

Nach Patenten der Electrolytic Zinc of Australasia¹ kann Zink auch dadurch von Kadmium getrennt werden, daß man die Lösung bei 60° mit Zinkoxyd oder Hydroxyd durchrührt und dann abkühlen läßt, wobei sich basisches $ZnSO_4$ abscheidet.

Die solcherart gewonnenen und 100 g Kadmium im Liter enthaltenden Lösungen werden in modernen Anlagen mit 200 A/m² unter Verwendung von Drehkathoden aus Aluminium und unter Zusatz von 1 kg Leim auf 1 t Kadmium elektrolysiert. Das abgeschiedene Kadmium wird unter Natrium- oder Kaliumhydroxyd eingeschmolzen.

Überziehen mit Kadmium (Verkadmieren).

Mit der Steigerung der Kadmiumerzeugung konnte die leichte Möglichkeit zur Erzielung äußerst dichter galvanischer Schutzüberzüge aus Kadmium weitgehende praktische Verwendung finden.

Kadmiumüberzüge haben eine mindestens ebenso große Haftfestigkeit wie Zinküberzüge². Das Kadmium durchdringt³ leicht die Oberfläche des Grundmetalles und bildet mit ihm eine Oberflächenlegierung in dünner Schichte. Praktisch bleibt z. B. der Rostschutz durch Kad-

¹ Electrolytic Zinc of Australasia: E. P. 141688 (1919). — Chem. Met. Engg. **23**, 350 (1920). — Met. **18**, 159 (1921). — Siehe auch Avery: Amer. P. 1426703 (1920). — C. **1923** II, 138. — Hanley: Chem. Met. Engg. **23**, 1257 (1920).

² Cournot, J., u. J. Bary: C. r. **185**, 773 (1927).

³ Wernick: Ind. Chem. **1927**. 345. 385. 433.

mium beim Eisen bestehen, wenn der ursprüngliche Kadmiumbelag vollständig verschwunden und in die Eisenoberfläche hineindiffundiert ist.

Kadmiumbezüge sind schwerer angreifbar als Zinküberzüge und erliegen bei gleicher Dicke dem Angriff der atmosphärischen Luft dreimal langsamer als Zink. Es hat nur den Nachteil, daß es eine eventuelle oberflächliche Politur rasch verliert. Wie S. 420 erwähnt, fällt Kadmium aus den Lösungen seiner einfachen Salze leicht in verästelter Form, zum Teil sogar schwammig aus, weshalb in der Technik zur Herstellung elektrolytischer Kadmiumniederschläge solche Lösungen wenig, niemals aber ohne besondere Zusätze verwendet werden, die die Ausbildung verästelter Niederschläge möglichst verhindern sollen.

Bäder, die nur einfach Kadmiumsalze wie Chlorid oder Sulfat enthalten, müssen sauer sein, und zwar kann der Gehalt an Säure sehr hoch steigen, ohne daß man zu fürchten braucht, eine zu starke Wasserstoffentwicklung zu bekommen. Unbedingt nötig ist aber bei allen sauren Bädern ein Zusatz von Kolloiden oder kapillaraktiven Stoffen wie Gelatine, Agar-Agar, Leim, Phenol usw.

Während diese Bäder selbst bei Anwendung solcher Zusätze zu einer grob kristallinen Ausscheidung neigen, liefern zyankalische Bäder schöne gleichmäßige Überzüge.

Das erste Patent, das sich mit der galvanischen Herstellung von Kadmiumüberzügen befaßt, wurde Russel und Woolrich¹ im Jahre 1849 in England erteilt und verwendet bereits als Elektrolyt eine Auflösung von Kadmiumkarbonat in Zyankaliumlösungen mit geringem Überschuß des Zyansalzes². Später benutzt Fischer³ als erster eine beträchtlich größere Menge Zyankalium, als zur Bildung des Doppelsalzes $K_2Cd(CN)_4$ nötig ist, und zwar etwa 35% mehr. Außerdem arbeitete er mit kadmiumreicheren Bädern und erzielte dabei bedeutend günstigere Ergebnisse.

Nach seiner Vorschrift besteht das Bad aus: Wasser 1000 g, Kadmiumzyanid 28,7 g, Kaliumzyanid 37,0 g. Als Arbeitsbedingungen für das Bad werden eine Badspannung von 4 Volt und eine Stromdichte von 2 A/dm² bei einer Temperatur von 40° C angegeben.

Dieser ziemlich große Überschuß an Zyansalz wird auch bei den modernen Bädern z. T. noch angewandt, z. T. setzt man jedoch nur noch etwa 10% Zyansalz im Überschuß zu.

Als Anoden werden gegossene Platten aus reinem Kadmium verwendet. Wenn das Bad zu viel freies Ätznatron enthält, bedecken sie sich bei der Elektrolyse mit einer schlechtleitenden Hydroxydhaut. Diese Störung kann durch Erwärmen oder Zusatz von Natriumbikarbonat behoben werden.

Zur Herstellung des Zyanidbades löst man statt Kadmiumkarbonat

¹ Russel u. Woolrich: Dingers polytechn. J. **116**, 217 (1850).

² Siehe auch die Arbeiten von Beilstein u. Jawein: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 759. — Miller u. Page: Z. anorg. u. allg. Chem. **28**, 232. — Brunner: Dissertation. Dresden 1907.

³ Fischer: Chem.-Ztg **28**, 1209 (1904).

frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Kadmiumhydroxyd oder -oxyd in Natrium- oder Kaliumzyanidlösung. Es empfiehlt sich, dem Bade etwas freies Ätzkali zuzusetzen und den Metallgehalt nicht allzu hoch zu nehmen¹. Der Metallgehalt kann von 5—30 g im Liter schwanken, jedoch ist zur Erzielung feinkristallinischer Niederschläge ein Gehalt von 30 g im Liter vorzuziehen. An freiem Zyankali sollen sich im Bade 6—60 g im Liter befinden, freies Zyanid ist, auf den Kadmiumgehalt des Bades berechnet, bis zu 1,125% ohne merklichen Einfluß auf die Stromausbeute.

Auch verfeinert ein hoher Gehalt an freiem Zyanid sowie Alkali das Korn und gibt dem Niederschlage eine weißere Farbe.

Bei hohem Zyanidgehalt tritt eine übermäßig starke Lösung der meist benutzten Kadmiumanoden auf, so daß sich das Metall im Bad anreichert, der freie Zyanidgehalt aber abnimmt. S. Wernick² empfiehlt daher, 75% der Kadmiumanoden durch unlösliche Stahlanoden zu ersetzen.

Der Gehalt der in den Vereinigten Staaten in Anwendung befindlichen Kadmiumbäder schwankt in folgenden Grenzen³: Natriumkadmiumzyanid als $\text{NaCd}(\text{CN})_3$ angenommen, (nicht wie gewöhnlich $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$) 43—86 g im Liter, freies Natriumzyanid 40—80 g im Liter, Natriumhydroxyd 20—40 g im Liter und Natriumsulfat 35—71 g im Liter. Hierzu kommt noch ein sehr kleiner Zusatz von Nickel und einem organischen Stoff als Glanzzusatz.

Als typische Badzusammensetzungen werden folgende angegeben: 45 g Kadmiumoxyd, 120 g Natriumzyanid, 30 g Natriumsulfat, 1 g Nickelsulfat und 12 g Gulac (getrocknete Sulfitablauge) im Liter. Dies ist das meist verwendete Bad, für besonders glänzende Niederschläge wird folgendes Bad empfohlen:

45 g Kadmiumoxyd, 120 g Natriumzyanid, 30 g Natriumsulfat, 1,6 g Nickelsulfat und 12 g Türkischrotöl im Liter.

Ansteigen des Metallgehaltes innerhalb der oben angegebenen Grenzen gibt höhere Stromausbeute, bessere Leitfähigkeit und Streukraft, größere Stabilität des Bades, läßt größere Stromdichten zu und liefert glattere und glänzendere Niederschläge. Steigender Gehalt an freiem Natriumzyanid erhöht gleichfalls den Glanz und die Glätte des Niederschlages, erniedrigt aber die Stromausbeute etwas, was allerdings meist durch den Gehalt an Natriumhydroxyd kompensiert wird. Bei Abnahme des freien Zyanidgehaltes steigt die Polarisation der Anode und hierdurch die erforderliche Badspannung.

Der Gehalt an Natriumhydroxyd steigert bis zu 40 g im Liter die Stromausbeute, die Leitfähigkeit, den Glanz und die Duktilität des Niederschlages besonders bei geringem freien Zyanidgehalt, aber auch die anodische Polarisation.

¹ Pfanhauser: Die elektrolytischen Metallniederschläge. 7. Aufl. S. 643. 1928.

² Wernick, S.: Chem. Age, London **20**, 505 (1929).

³ Westbrook, L. R. (Grasselli Chemical Co. Cleveland, Ohio): Trans. Amer. Electr. Soc. **55**. — Chem. Met. Engg. **36**, 339. — Loven, O. H.: Met. Ind., New York **27**, 224.

Wie bei allen Zyanidbädern bildet sich an der Luft natürlich Alkali-karbonat. Dieses scheint, auch wenn es sich in größeren Mengen im Bade ansammelt, keinen Einfluß auf die Arbeitsweise des Bades zu haben, vorausgesetzt, daß der Zyanidgehalt des Bades nicht zu sehr sinkt. Nickelsulfat erhöht den Glanz des Niederschlages schon bei 0,001%, auch verbessert er die Polierfähigkeit und erhöht die Härte. Es wird ein Zusatz von 0,05—0,4 g im Liter empfohlen¹.

Andere Metallzusätze, z. B. Kupfer, Kobalt, wirken schwächer als Nickel. Silber, Blei, Zinn, Antimon und Arsen sind schädlich, sie verursachen dunkle, rauhe oder schwammige Niederschläge bereits bei einem Gehalt von 0,05 g im Liter (Arsen schon bei 0,005 g). Deshalb sind auch ausgebleite Wannen nicht zu verwenden.

Organische Zusätze, wie die getrocknete Sulfitablauge oder das Türkischrotöl beeinflussen außer der Struktur des Niederschlages die Streukraft des Bades günstig, erhöhen aber auch die Abscheidungs-spannung. Am besten haben sich die obengenannten Zusätze bewährt, obwohl noch viele andere verwendbar sind.

Solche Kolloidkörper werden immer nur in sehr geringer Menge (etwa 0,1%) zugegeben und sind erst nach monatelangem Betrieb der Bäder zu erneuern².

Ein kürzlich empfohlenes Bad enthält Kadmium-Kaliumzyanid (7,5%), Natronlauge (0,5%), Dextrin 2—3%. Bei 22 cm Elektroden-abstand wird eine Stromdichte von 1—1,5 A/dm² und eine Spannung von 2 Volt gewöhnlich empfohlen.

Es wären endlich noch die im Handel befindlichen, fertigen, zum Teil patentierten Kadmiumbäder einzelner Firmen in Deutschland und Amerika zu erwähnen. Von den ersteren sind besonders bekannt geworden das Bad der Langbein-Pfanhauser-Werke in Leipzig-Sellerhausen, Kadmium-Trisalyt Schering der Schering-Kahlbaum AG., Berlin, von den letzteren das der Udylyte Prozess Co. in Kokomo, Ind., Vereinigte Staaten, und das Cadalyte-Verfahren der Grasselli Chemical Co., Cleveland, Ohio. Die gute Wirkung dieser Bäder ist weniger in der prinzipiellen Zusammensetzung als in den meist nicht bekanntgewordenen Zusätzen begründet.

Eine Bewegung des Elektrolyten ist im allgemeinen nicht notwendig, in besonderen Fällen kann man sie durch Rühren³ oder Einblasen von Luft⁴ vornehmen.

Die Abscheidung des Kadmiums aus den jetzt in der Technik angewendeten zyanalischen Bädern erfolgt bei Badtemperaturen von 30 bis 40° und bei Stromdichten von 50—100 A/m² nahezu quantitativ. Die so erhaltenen Kadmiumniederschläge sind, was Korngröße und Aussehen anlangt, auch ohne Zusatz von Kolloiden zu dem Bade befriedigend und für die Praxis brauchbar. Nach Versuchen von Planner und Schlötter⁵ wird der Niederschlag bei höheren Temperaturen grobkristallinisch. Bezüglich der Leitfähigkeit des Bades ist zu bemerken,

¹ Siehe auch Grasselli Chemical Company: Amer. P. 1681509 (1926); DRP. 474211 (1925).

² Feldman: Chem.-Ztg 52, 293.

³ Grasselli Chemical Company: Amer. P. 1564414 vom 6. Oktober.

⁴ Udylyte Prozess Company: Amer. P. 1536858 vom 2. März.

⁵ Planner u. Schlötter: Z. Metallkunde 22, 43.

daß diese mit steigendem Gehalt an freiem Zyanid deutlich zunimmt. Dementsprechend nimmt auch die Streufähigkeit zu.

Die Vor- und Nachbehandlung der Ware ist ebenso wichtig wie die Zusammensetzung der Bäder¹. Als günstig wird eine anodische Vorbehandlung der Waren im Bade empfohlen.

Die Nachbehandlung soll umfassen: Spülen in fließendem kaltem Wasser, in einer 5%igen Lösung von Essigsäure zur Entfernung der letzten Zyanidspuren, schließlich in 45° C warmem Wasser. Kochendes Wasser ist zu vermeiden.

Der Kadmiumniederschlag kann auf das Grundmetall meist unmittelbar aufgetragen werden. Beim Überziehen von Gegenständen aus reinem Kupfer soll eine sehr dünne Zwischenschicht von Zinn günstig sein². Notwendig ist sie aber nicht. Kupferlegierungen lassen sich gut mit Kadmium unmittelbar überziehen. Für Metalle, auf die ein direkter Überzug von Silber nicht aufgebracht werden kann, verwendet man ebenfalls eine Zwischenschicht von Kadmium³. Kadmiumüberzüge können auch auf Aluminium- und Leichtmetallegierungen mit guter Haftfähigkeit hergestellt werden. Um auf reinem Aluminium einen Kadmiumüberzug niederschlagen zu können, muß zuvor ein ganz dünner Kupferbelag auf dem Aluminium erzeugt werden, z. B. durch Eintauchen in ein heißes Zyan kupferbad. Man benutzt dann am besten⁴ ein ammoniakalisches Kadmiumbad mit 2,5% freiem Ammoniak und 0,3% Peptongehalt. Bei Zimmertemperatur können daraus mit 0,5—0,75 A/dm² starke Kadmiumüberzüge von einer Schichtdicke von 25 μ auch auf Aluminium erhalten werden. Wegen seines stechenden Ammoniakgeruches konnte sich das Bad jedoch nicht einführen. Man arbeitet daher mit einem Bade⁵ bestehend aus 11 g Kadmiumkarbonat, 35 g Kadmiumzyanid, 5 g Natriumphosphat, 7,5 g Ferrozyankalium und 2,5 g Gelatine im Liter, das auf Aluminium sowie Duralumin gut haftende Kadmiumbeläge liefert, die sich im Meerwasser sehr gut bewährt haben.

Ganz besonders seewasserbeständig wird aber das Aluminium, wenn es nach dem Überziehen mit Kadmium noch verchromt wird (S. 489). Für das gute Haften des Niederschlages auf Aluminium ist eine sorgfältige Vorbereitung desselben unumgänglich (S. 320).

Nach Angaben von J. Dornauf⁶ legiert sich das Kadmium mit der Aluminiumunterlage. Die Potentialunterschiede zwischen beiden Metallen sind sehr gering.

Auch Magnesiumlegierungen lassen sich durch Kadmium gut schützen. Aluminiumlegierungen, die einen geringen Prozentsatz Kupfer enthalten, lassen sich in den gewöhnlichen zyanhaltigen Kadmiumbädern mit einem gut haftenden Kadmiumniederschlag unmittelbar überziehen.

Die Kadmiumbäder besitzen eine sehr große Streukraft, so daß man auch profilierte Gegenstände in ihnen leicht überziehen kann.

¹ Loven, O. N.: Met. Ind. New York 27, 224.

² General Electric Company: Amer. P. 1537731 vom 11. Mai.

³ Jameswelsby: Metal Ind., London 32, 645.

⁴ Desch u. Vellan: Trans. Faraday Soc. 21, 17 (1925).

⁵ Cournot, J.: Rev. de Métallurgie, Paris 1929, 374.

⁶ Dornauf, J.: Korrosion u. Metallschutz 4, 97 (1928).

Überziehen mit Kadmiumlegierungen.

Die günstigen Eigenschaften der Kadmiumniederschläge finden sich auch in den Legierungen dieses Metalles wieder. So laufen Silber-Kadmiumlegierungen mit 65—75% Silber und 25—35% Kadmium an der Luft überhaupt nicht an. Diese Eigenschaft sowie die leichte Abscheidbarkeit solcher Legierungen aus zyankalischer Lösung führten zu dem Gedanken, Eßbestecke mit einer Silber-Kadmiumlegierung statt mit reinem Silber zu überziehen. Diese Art der Versilberung „Arkaversilberung“ wird heute noch in England angewandt¹. Sie hat auch Vorteile für die Nachbehandlung der Waren, da die härtere Silber-Kadmiumlegierung sich leichter polieren läßt als das weiche Feinsilber. Wenn der Gehalt der Legierung an Kadmium 7—8% nicht überschreitet, ist ihre Farbe von der reinen Silbers nicht zu unterscheiden. Es ist aber nicht einfach, sie in konstanter Zusammensetzung abzuscheiden, und man kann ihre Schichtdicke durch den Augenschein nicht so leicht, wie z. B. bei elektrolytisch niedergeschlagenem Messing abschätzen². Man arbeitet in einem Bade³, das neben Zyansilberkalium Kadmiumzyanid in Zyankalium aufgelöst enthält, mit Spannungen nicht unter 0,75 Volt. Je höher die Spannung, desto höher ist der Gehalt an Kadmium, desto härter die Legierung⁴.

Nach Schmied⁵ erhält man aus Lösungen von Kadmiumzyanid und Kupferzyanid bzw. Zinkzyanid im Verhältnis 1:1, denen etwa soviel Kaliumzyanid zugesetzt ist, als zur Lösung der Metallsalze nötig ist, mit einer Stromdichte von 0,5 A und unter Anwendung von Kupfer- bzw. Zinkanoden Legierungen beider Metalle, und zwar solche von 60% Kupfer und 40% Kadmium bzw. 20% Zink und 80% Kadmium.

Die Näherung der Stromdichtepotentialkurven in Lösungen der Doppelzyanide ist nach dem S. 77 Gesagten verständlich. Wenn die Kupfer-Kadmiumlegierungen relativ mehr von unedlem Metall (40% Cd) enthalten als die Zink-Kadmiumlegierungen (20%), so wird dies verständlich, wenn man bedenkt, daß im ersten Falle eine depolarisierende Wirkung des Kupfers für die Kadmiumabscheidung denkbar ist, da Kupfer mit Kadmium zwei Verbindungen: Cu_2Cd und Cu_3Cd liefert, während eine solche depolarisierende Wirkung des Kadmiams auf die Zinkabscheidung unmöglich ist. Denn Zink und Kadmium liefern weder Verbindungen, noch feste Lösungen. Die Bedingungen der Abscheidung von CuCd -Legierungen aus gemischten Zyanidlösungen hat in neuester Zeit N. Jefremow⁶ untersucht. Der Elektrolyt darf keinen Überschuß an KCN enthalten, da sich sonst nur Kadmium abscheidet.

Vielfach wurde auch mit Rücksicht auf das schönere Aussehen eine

¹ Lond. Metall. Comp.: DRP. 62555.

² Wernick: Ind. Chem. 1927, 345, 385, 433.

³ Langbein-Pfanhauser: Die elektrolytischen Metallniederschläge. 7. Aufl. S. 642. 1929.

⁴ Siehe hierzu Aten, A. H. W., u. M. F. van Putten: Rec. Trav. chim. Pays-Bas et Belg. (Amsterd.) 44, 861 (1925).

⁵ Schmied: DRP. Nr 80740.

⁶ Jefremow, N.: Ann. Inst. polytechn. Oural (russ.) 6, 111 (1927).

Legierung von Kadmium und Zink an Stelle der reinen Verzinkung zur Abscheidung vorgeschlagen¹. Aus Zyan doppelsalzlösungen von Kadmium und Zink bzw. Kupfer, die die beiden Metalle in gleichen Gewichtsmengen enthalten, lassen sich silberweiße und schön glänzende Überzüge der Legierungen gewinnen². Mit Zink kann Kadmium gemeinsam ebenfalls aus einer Zink-Kadmium-Ammonsulfatlösung unter Zusatz von Pepton abgeschieden werden.

Eigenschaften und Verwendung.

Das Kadmium (Atomgewicht 112,4, Dichte 8,64) hatte noch vor wenigen Jahren nur beschränkte Anwendungsmöglichkeiten. Heute wird es als Zusatz zu Münzsilber, als Bestandteil von Amalgamen für Zahnfüllungen, von leicht schmelzbaren Legierungen, von Lagermetallen und einer in der Uhrenindustrie verwendeten Platin-Eisenlegierung mit äußerst geringen Ausdehnungskoeffizienten, als Metallsulfid zur Herstellung von Farben, in Lösung als Zusatz zu Spinnbädern für Viskosekunstseide u. a. m. verwendet.

Zur Verwendung des Kadmioms in der Galvanotechnik reizte ursprünglich in erster Linie seine silberweiße Farbe und die Luftbeständigkeit seiner Oberfläche. In letzter Zeit wurde vielfach auf verschiedene Vorteile dieses Metalles hingewiesen, so z. B. hohe rostschützende Wirkung große Haftfähigkeit auf dem Grundmetall, Verwendbarkeit als Ersatz für Nickel dort, wo Wasser mit den Überzügen in Berührung kommt, keine Verfärbung in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre u. a. m.

Da das Kadmium ziemlich unedel ist, schützt es ähnlich wie Zink, edlere Metalle sobald Lokalelementbildung eintritt. Außerdem neigt es zur Ausbildung dünner, schützender Oxydschichten, die wiederum die Zerstörung des Kadmiumüberzuges verzögern. Das Potential einer Kadmiumelektrode in 1-normaler CdCO_4 -Lösung beträgt bei 18° etwa $\epsilon_h = -0,47$ Volt.

Das Kadmium ist als Überzugsmetall dem Zink mindestens gleichwertig³, es ist der Zinkplattierung beim Eisen aber insofern überlegen, als eine Schichtdicke von 5 μ Kadmium schon ebenso schützt wie ein Zinkbelag von 12—13 μ Stärke, während ein Überzug von Nickel wenigstens eine Stärke von 25 μ haben muß.

Eine gute Rostschutzaufgabe von Kadmium verlangt 43 g auf 1 m², von Zink 125 g und mehr.

Diese Angaben gelten aber nur für einigermaßen glatte Oberflächen. Zum Schutze von porösen Metallen oder von Gußmaterial wird die erforderliche Schichtdicke des Kadmiumüberzuges entsprechend höher zu wählen sein, so daß das Kadmium die Poren des Grundmetalles auszufüllen und zu überbrücken vermag.

¹ Lond. Metallurg. Comp.: DRP. 62555. Siehe auch L. E. Stout u. J. Kowarsky: Metal Ind. (New York) **29**, 297 (1931).

² Stübling: Z. V. d. I. **61**, 541.

³ Rawdon, K. S.: Trans. Amer. Electr. Soc. **49**, 21 (1926).

Ferner wird Kadmium von Säuren in geringerem Grade angegriffen als Zink, auch Alkalien üben auf Kadmium im Gegensatz zum Zink praktisch überhaupt keine Wirkung aus.

Vergleichende Untersuchungen ergaben, daß Nickelüberzüge auf Eisen schon nach zwei Stunden rosten, Kadmiumüberzüge dagegen nach 1860 Stunden, also nach 77 Tagen, noch nicht. Die beste Verzinkung rostet nach 650 Stunden. Der Kadmiumüberzug ist also wenigstens dreimal besser als ein Zinküberzug. Auch beim Eintauchen in 3% ige Kochsalzlösung sind Kadmiumüberzüge nach 5 Monaten nahezu unverändert¹.

Dabei ist ein Kadmiumüberzug nicht teurer als eine gute Vernicklung². Die Kosten betragen rund 1 RM. je Quadratmeter geschützte Fläche³.

Eine Nachbehandlung ist bei den elektrolytischen Kadmiumüberzügen meist nicht erforderlich. Nur bei Überzügen auf Eisen kann man eine Wärmebehandlung (Tempern) bei etwa 180—200° C während einiger Stunden vornehmen⁴. Die dabei entstehende schwarze Oxydhaut verschwindet beim Polieren⁵ oder durch Eintauchen in Zyansalzlösung oder verdünnte Schwefelsäure⁶. Das Tempern beschleunigt die Legierungsbildung zwischen Eisen und Kadmium, wodurch der Überzug wesentlich härter wird. Die Kadmiumüberzüge lassen sich mit weich arbeitenden Poliermitteln polieren, durch Kratzen mit Metalldrahtbürsten kann man ihnen das Aussehen von satiniertem Silber geben und sie auch mit dem Sandstrahlgebläse mattieren.

Ferner ist das Kadmium als Unterlage für nachher aufzubringendes Nickel sehr geeignet, und es sollen kombinierte Nickel-Kadmiumüberzüge solchen aus Nickel-Kupfer und Nickel-Zink bedeutend überlegen sein. Um die mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit der Kadmiumbeläge zu erhöhen, können sie auch verchromt werden, wodurch sie besonders Seewasser gut widerstehen⁷.

Schließlich ist auch das hohe elektrochemische Äquivalentgewicht von Kadmium — durch 1 A/h werden 2,09 g Kadmium gegenüber 1,22 g Zink und 1,09 g Nickel abgeschieden — und das hierdurch ermöglichte schnellere Arbeiten bei der galvanischen Abscheidung ein bedeutender wirtschaftlicher Vorteil.

Das Kadmiummetall wird als Schutzüberzug bei Automobilteilen, Flugzeugen, elektrischen und photographischen Apparaten, Klavierdrähten, Stahlfedern, Schneidwerkzeugen, Haushaltsgegenständen, Maschinen und allen Metallteilen angewandt, die einer stärker korrodierenden Wirkung ohne allzu starke mechanische Beanspruchung ausgesetzt sind.

So werden in den Fordwerken in Detroit zur Zeit gewisse Teile der

¹ R. Mitt. Reichsverb. Automobilind. S. 258.

² Anderson: Metallbörse 17, 2806. — Feldman: Chem.-Ztg 52, 293.

³ Met. Ind. New York 21, 578.

⁴ Udy u. Nicholson: Amer. P. 1383174 vom 13. Juni. — Udy u. Nicholson: Amer. P. 1383174 vom 23. Juni. — Udy u. Nicholson: Amer. P. 1383176 vom 23. Oktober. — Udylyte Process Company DRP. 379365 vom 18. März. Prior. Am. 9. April 1921. — Udylyteverfahren. Met. Ind. New York 21, 578.

⁵ Udy u. Nicholson: Amer. P. 1383174 vom 13. Juni; Amer. P. 1383175 vom 23. Oktober; Amer. P. 1383175 vom 23. Oktober.

⁶ Udylyte Process Company E. P. 178422 vom 11. März. Prior. Amer. P. 9. April 1921.

⁷ Feldman: Chem.-Ztg 52, 292.

Fahrgestelle der Kraftwagen mit Kadmium überzogen. Von den selbständigen Abteilungen der amerikanischen Ministerien werden Kadmiumüberzüge für Metallteile, die der Korrosion ausgesetzt sind, vorgeschrieben. In diesem Zusammenhange sei auch erwähnt, daß das von Lindbergh auf seinem Ozeanflug verwendete Flugzeug in seinen der Korrosion ausgesetzten Teilen mit Kadmium überzogen war.

Ein nicht zu unterschätzender technischer Vorteil der notwendigen geringen Schichtdicke des Kadmiams ist bei der Verwendung in der Feinmechanik überall da gegeben, wo die Toleranzen von Schrauben und Teilen von Präzisionsinstrumenten nur geringe Abweichungen von den gegebenen Abmessungen gestatten. Der dünnere Kadmiumüberzug hat auch eine bessere Haftfähigkeit gegen mechanische Angriffe durch Stöße, Erschütterungen usw., wie sie gerade beim Automobil in erster Linie in Frage kommen. Eine wertvolle Schutzwirkung wird erzielt, wenn dünne Kadmiumüberzüge zwischen zwei Konstruktionselementen, bestehend aus Aluminium und Kupfer oder Eisen gelegt werden, wodurch eine Lokalelementbildung verhindert wird.

Wirtschaftliches.

Während 1914 die gesamte Kadmiumerzeugung etwa 80 t, 1922 nur 90 t betrug, ist sie 1929 auf etwa 1400 t gestiegen, wovon rund 75% auf elektrolytischem Wege im Anschluß an die Zinkelektrolyse erzeugt wurden¹.

Infolgedessen fiel der Preis für 1 kg Kadmium, das im Jahre 1922 noch 12,50 RM. kostete, im Jahre 1927 auf 4,50 RM. Diese große Produktionssteigerung hat zwei Gründe: zunächst wird das Kadmium heute viel billiger und mit weit geringeren Verlusten gewonnen, seitdem man immer mehr dazu übergeht, das sehr unvollkommene und unwirtschaftliche Verfahren der Zinkverhüttung durch Destillation, bei welchem zwei Drittel bis drei Viertel des im Erze enthaltenden Kadmiams verloren gehen (wenn man nicht überhaupt auf die Gewinnung dieses Metalles verzichtet), zu verlassen und dieses durch die elektrolytische Gewinnung zu ersetzen. Der zweite Grund für diese Produktionssteigerung ist der, daß der Bedarf an Kadmium in letzter Zeit zum Zwecke des elektrolytischen Überziehens mit Kadmium sehr gestiegen ist.

Der Hauptproduzent an Kadmiummetall ist die Anacondagruppe in Amerika mit einer Erzeugung von 487 t im Jahre 1927 und 850 t im Jahre 1928, die Risdonanlage der Electrolytic Zinc Company in Australien liefert 160—180 t im Jahr, die Consolidated Mining and Smelting Company of Canada erzeugt in Trail-British-Columbia neuerdings rund 150 t² und in Deutschland werden von Giesche-Oberschlesien etwa 60 t Kadmium jährlich auf den Markt gebracht³.

Literatur.

Hofmann, H. O.: Metallurgy of Zinc and Cadmium. Inc. New York: Mc Graw-Hill Book Co. 1922. — Bugdan, N. F.: Cadmium, its Metallurgy, Properties and

¹ Schraub: Chem. Ind. 52, 1300, 1330 (1929).

² Moore: Metal Ind., London 33, 593, 611 (1928).

³ Handelsbericht Chem.-Ztg 52, 17 (1928).

Uses. Ltd. London: Charles Griffin & Co. 1924. — Boerling, N.: Mining J. (London), 4. Februar 1928. — Wernick, S.: Metal Ind., London **34**, 245—248, 8/3. — Chemical Age, London **20**. — Monthly Metallurg. Sect. **17**—**18**, 2/3. — Cournot, Jean, u. Jean Bary: C. r. Acad. Sci. Paris **185**, 773 (1927). — Gebauer, Karl: Korrosion u. Metallschutz **4**, 201—204. Kurein, Herbert: Chem.-Ztg **54**, 333 (1930). — Siemens, A.: Z. Elektrochem. **2**, 101. — Planner u. Schlötter: Z. Metallkunde **22**, H. 2 (1930). — Siemens-Z. **9**, 761 (1929) (Werkstätten-Sonderh.) — Eger: Galvanische und elektrometallurgische Verfahren. (Überzüge mit Chrom und Kadmium. Wanderbad und Fließbadbetrieb.) — Isgaryschew, N. A.: Vergleichsstudium der Schutzwirkung von Kadmium-, Zink- und anderen galvanischen Überzügen. (Lab. d. angew. Elektrochemie am Inst. f. Nichteisenmetalle.) Korrosion u. Metallschutz **6**, 156—161 (1930). — Kurrein: Kadmium als galvanischer Überzug. Chem.-Ztg **54**, 333 (1930). — Pfanhauser, W.: Neue Methoden in der Galvanotechnik. Metallwirtschaft **9**, 506—508 (1930). — Planner, B.: Kadmium als Rostschutz. Z. Elektrochem. **37**, 33—49 (1931).

Quecksilber.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Das Quecksilber weist die Eigenart auf, daß es in seinen Salzen verschiedener Wertigkeitsstufen als Merkuro- bzw. Merkurion vorkommt, wobei aber beide Ionen zweiwertig sind. Das Merkuroion ist also nicht einfach als Hg^+ , wie z. B. das Kupriion als Cu^+ , sondern als Hg_2^{2+} zugegen. Zwischen dem Quecksilber, dem Merkurion und dem Merkurion stellt sich bei gewöhnlicher Temperatur ein Gleichgewicht ein, in welchem sich die Mengen $Hg_2^{2+}:Hg^{2+}$ ungefähr wie 120:1 verhalten¹.

Das Merkuroion besitzt nach Wilmore eine Zersetzungsspannung von 0,75 Volt. Aus dem erwähnten Gleichgewichtsverhältnis zwischen Merkurio- und Merkurion ergibt sich, daß eine 1-normale Merkurionlösung im Gleichgewicht ungefähr 0,008-normal an Merkurionen sein muß, um mit metallischem Quecksilber im Gleichgewicht zu stehen, bei welchen Bedingungen natürlich beide Abspannungsscheidungen zusammenfallen.

Die Abscheidungsspannung der Merkurionen aus einer 1-normalen Merkurionlösung berechnet sich demnach mit Hilfe der Nernstschen Formel um

$$\frac{RT}{2} \ln 0,008 = 0,066 \text{ Volt}$$

höher, also etwa zu 0,81 Volt. Die Abscheidungsspannung des Merkurions liegt also bei edleren Werten als die des Merkuroions, worauf auch das chemische Verhalten der Merkurisalze hinweist.

Für die Elektrolyse folgt daraus, daß das Merkurion sich leichter abscheidet als das Merkuroion, an der Kathode also immer eine verhältnismäßig hohe Merkurionkonzentration entstehen wird.

Aus saurer Merkurionitratlösung läßt sich Quecksilber² sehr rein abscheiden, was gelegentlich zur präparativen Gewinnung reinen Quecksilbers verwendet wird.

Elektroanalytisch wird Quecksilber meistens aus salpetersaurer³ aus schwefelsaurer⁴ oder aus zyankalischer Lösung⁵ abgeschieden. In salpetersaurer Lösung stört die Anwesenheit größerer Chloridmengen.

Außerdem wurde auch die Abscheidung aus natriumsulfidhaltiger

¹ Abel, E.: Z. anorg. u. allg. Chem. **26**, 376 (1901).

² Jäger: Z. Instrumentenkte **12**, 354 (1892). — Wied. Ann. **48**, 209 (1893).

³ Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 172. Berlin 1927. — Borelli: Z. Elektrochem. **12**, 889 (1906).

⁴ Smith, E. F.: Quant. Elektroanalyse, S. 89.

⁵ Fischer, A.: Chem.-Ztg **31**, 25 (1907). — Böttger, W.: Z. Elektrochem. **26**, 445 (1920).

Lösung¹, ferner aus ammoniakalischer Lösung² und aus Ammoniumoxalatlösung³ empfohlen⁴.

Man findet bei der Analyse des Quecksilbers fast stets einen schwachen Abgang, der aber sehr klein gemacht werden kann, wenn man von vornherein eine Hg-Kathode verwendet und die nötigen Vorsichtsmaßnahmen beim Auswaschen trifft⁵.

Die Trennung des Quecksilbers von Kupfer⁶ gelingt ohne Schwierigkeit.

Aus nichtwässerigen Lösungen erfolgt die Abscheidung des Quecksilbers wegen der sehr geringen Leitfähigkeit fast aller nichtwässriger Quecksilbersalzlösungen meist nicht befriedigend.

Abgeschieden wurde das Quecksilber aus Lösungen von HgJ_2 und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in flüssigem Ammoniak⁷ und aus Lösungen in Äthylalkohol⁸.

Die Abscheidung des Quecksilbers aus seinen geschmolzenen Halogeniden⁹ gelingt gleichfalls wegen der außerordentlich geringen Leitfähigkeit dieser Salze nicht oder nur spurenweise. Nur aus Schmelzen von AlBr_3 mit HgBr_2 konnte Quecksilber abgeschieden werden¹⁰.

Anodisches Verhalten.

Bei der anodischen Lösung werden Merkurionen und Merкуроionen in solchen Verhältnissen gebildet, daß sie gegen die Quecksilberelektrode dasselbe Potential besitzen.

Dieses Verhältnis entspricht, wie schon oben erwähnt, 1:120.

Im Gleichgewicht werden also immer 120 Molekeln Merkurosals auf 1 Molekel Merkursalz sich bilden, d. h. 99,6% der Hg-Anode einwertig gelöst werden.

Die Auflösung von Quecksilber in HNO_3 ¹¹ erfolgt praktisch vollkommen ungehemmt.

Die Quecksilberionen besitzen in der Merkurstufe eine sehr starke, in der Merкуроstufe aber eine nur geringe Neigung zur Komplexbildung mit den entsprechenden Alkalisalzen.

Während in einer $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung eine Quecksilberanode sich zu

¹ Smith, E. F.: Quant. Elektroanalyse S. 89.

² Sand, H. J.: J. chem. Soc. Lond. **91**, 388 (1907).

³ Fischer: Chem.-Ztg **31**, 25 (1907).

⁴ Über die schnellanalytische Bestimmung siehe Exner: J. amer. chem. Soc. **25**, 896 (1903). — Fischer, A., u. Boddaert: Z. Elektrochem. **10**, 945 (1904). — Smith, R. O.: Dissertation. Philadelphia 1905. — Fischer, A.: Chem.-Ztg **31**, 25 (1907). — Smith, E. F., u. Kollock: J. amer. chem. Soc. **27**, 1527 (1905).

⁵ Treadwell: Quantitative Analyse, S. 143. — Böttger, W.: Z. Elektrochem. **26**, 445 (1920). — Alders, H., u. A. Stähler: Ber. **42**, 2686 (1909). — Borelli: Revista Tecnica **5**, 363 (1905). — Glaser: Z. Elektrochem. **9**, 11 (1903). — Bindschedler, E.: Z. Elektrochem. **8**, 329 (1902).

⁶ Sand, H. J. S.: The rapid electrolytical deposition and separation of metals. Trans. chem. Soc. **91**, 380 (1907). — Göcke, E.: Dissertation. Bonn 1900.

⁷ Cady: J. phys. Chem. **1**, 707 (1897).

⁸ Buff, W.: Liebigs Ann. **110**, 267 (1859).

⁹ Faraday: Poggendorffs Annalen **33**, 481 (1834). — Hittorff: Poggendorffs Annalen **106**, 571 (1859). — Buff, W.: Liebigs Ann. **110**, 267 (1859). — Bleekrode: Wied. Ann. **3**, 161 (1878). — Hanyre, W.: Jber. Fortschr. Chem. **1888**, 388.

¹⁰ Plotnikow, W., u. Isbekow: Z. anorg. u. allg. Chem. **71**, 343 (1911).

¹¹ Blanc, M. Le: Abh. d. Bunsenges. **3** (Halle 1910).

99,6% als Merkuroion löst, geht sie in Kaliumjodidlösung von Hg_2J_2^1 glatt in Form von Mercuriionen in Lösung. Von diesem Verhalten der Jodkalium-Jodquecksilberlösung wird im Stiazähler (S. 56) Gebrauch gemacht.

Technische Gewinnung.

Zur elektrolytischen Gewinnung des Quecksilbers aus Erzlaugen wurden mehrere Vorschläge gemacht. Nach Patenten von A. v. Siemens, sowie von Engelhart und Nette² sollen Quecksilbererze, in denen es meist als Sulfid auftritt, durch Erdalkalisulphydratlösungen gelaugt und die Lösung dann in Diaphragmenzellen elektrolysiert werden. Neben Quecksilber entsteht an der Kathode auch Schwefelwasserstoff, während an der Anode sich anodisch Erdalkalisulfid bildet, welches wieder auf Sulphydrat verarbeitet wird.

Durch Zementation wird das Quecksilber auf der Buffalo Mine Cobalt Ontario (Kanada) gewonnen³. Dort werden silberreiche Erze durch einen kombinierten Amalgamationszyanlaugengeproß aufbereitet, wobei ein erheblicher Quecksilberverbrauch dadurch eintritt, daß sich aus Schwefelsilber und Quecksilber, Quecksilbersulfid bildet, so daß in den ausgelaugten Amalgamationsrückständen bis zu 3% Quecksilber als Sulfid suspendiert bleibt. Das nach der Zyanidlaugung sich auf Filtern sammelnde Quecksilbersulfid wird in einer Natriumsulfid-ätznatronlauge gelöst. Diese Lauge enthält dann bis zu 30 g Quecksilber im Liter. Die Zementation des Quecksilbers wird mit Abfallaluminium von Aluminiumgießereien in Rührwerken durchgeführt. Das Quecksilber wird endlich aus den Niederschlägen durch Destillieren gewonnen. Der Verbrauch an Aluminiumabfällen ist 250 kg auf 1000 kg gewonnenes Quecksilber. Es wurde auch versucht⁴, dieses Verfahren auf Quecksilbererze anzuwenden, doch konnte es sich nicht in die Praxis einführen.

Gallium, Indium und Thallium.

Gallium.

Die elektrolytische Abscheidung des Galliums gelingt nach dem Entdecker des Metalles, Lecoq de Boisbaudran, trotz seines ziemlich unedlen Charakters aus wässriger Lösung.

Zur Elektrolyse⁵ verwendet man eine alkalische Lösung von Galliumsalzen, in welchen das Gallium analog dem Aluminium oder Zink als komplexes Ion vor-

¹ Abegg, R., u. M. S. Sherill: Z. Elektrochem. **9**, 549 (1903). — Abegg, R.: Z. Elektrochem. **12**, 457 (1906).

² Siemens, A. v.: E. P. 7123 (1896). — Engelhart u. Nettel: It. P. 65790 (1903).

³ Thornhill, B.: Trans. Amer. Inst. of Min. Eng. Bull. **104**, 1653 (1915).

⁴ Bradley, W.: Bull. **78**, 282.

⁵ Lecoq de Boisbaudran u. Jungfleisch: C. r. **86**, 475 (1878). — Schucht: Berg- u. Hüttenm. Ztg **39**, 121 (1880). — Chem. News **41**, 280 (1880). — Ehrlich: Chem.-Ztg **9**, 78 (1885). — Kunert: Chem.-Ztg **9**, 1826 (1885). — Uhler, H. S., J. P. R. Browning: Amer. J. Sci. (4) **42**, 389 (1916). — Fogg, H. C., u. C. James: u. amer. chem. Soc. **41**, 947 (1919). — Richards, Th. W. u. S. Boyer: J. amer. chem. Soc. **41**, 133 (1918).

handen ist. In diesem Verhalten nähert sich das Gallium mehr dem Zink als dem Aluminium, da letzteres, wie (S. 243) gezeigt wurde, sich aus wässrigen Lösungen nicht abscheiden läßt.

Das Gallium läßt sich auch aus seiner schwach angesäuerten Sulfatlösung¹ sowie aus ammoniakalischer, stark ammoniumsalzhaltiger Lösung² niederschlagen, doch gelingt dies entschieden schwieriger als unter denselben Umständen beim Zink, obwohl das Potential des Galliums in 1-normaler $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung bei $-0,58$ Volt, also bei einem edleren Wert als das Zink liegt³.

Gallium kann auch durch Elektrolyse von geschmolzenem GaCl_2 und GaCl_3 ⁴ gewonnen werden.

Indium.

Dieses Metall läßt sich aus seinen Salzlösungen wie dem Chlorid, Nitrat usw.⁵ elektrolytisch als dichter, glänzender Niederschlag ausfällen. Hierbei zeigt sich die Platinoberfläche nach der Entfernung des Indiums in ähnlicher Weise angegriffen wie durch einen elektrolytischen Zinkniederschlag (S. 389).

Der Angriff bleibt jedoch aus⁶, wenn in der Lösung Ameisensäure zugegen ist.

Auch aus verdünnter Sulfatlösung⁷ scheidet sich Indium als bläulichweißes Metall ab. In Gegenwart organischer Stoffe, wie Pyridin, Hydroxylamin oder Ameisensäure, schlägt es sich besonders glänzend und kompakt nieder.

In saurer Lösung läßt sich das Indium vom Gallium trennen, indem man durch richtige Abstufung der H^+ -Konzentration und der Stromdichte die alleinige Abscheidung des auch noch bei höherem Säuregehalt ausfallenden edleren Indiums erreicht.⁸

Thallium.

Schon W. Crookes⁹, der Entdecker dieses Elementes, hat Thallium kathodisch niedergeschlagen¹⁰. Es schied sich in Nadeln ab, gleichzeitig aber bedeckte sich die Anode mit Oxyd. Dieses entsteht durch Hydrolyse des an der Anode gebildeten Thallsulfates. Um dies zu verhindern, muß die Elektrolyse in schwachsaurer Lösung ausgeführt werden. Am besten eignen sich Lösungen von Thallosulfat.

Das bei der Elektrolyse entstehende Thallsulfat reduziert man durch Erwärmen mit Wasserstoffsperoxyd.

Das Thallium scheidet sich ähnlich wie das Blei, mit dem es einige Ähnlichkeiten hat, in Form von glänzenden Nadeln aus, welche leicht zur Anode hinüberwachsen. Dies läßt sich durch Rühren des Elektrolyten verhindern¹¹.

Die Benutzung von kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung führt im Gegensatz zu Blei bei Thallium nicht zur Abscheidung in dichter Form.

Glatte zusammenhängende Niederschläge von Thallium erhält man aus Perchloratbädern, bei denen Pepton als anodischer Depolarisator, Kresol als Zusatzstoff und Stromdichten von $0,5$ — $1,8$ A/dm² benutzt wurden¹².

¹ Dennis, L. M., u. J. A. Bridgeman: J. amer. chem. Soc. **40**, 1531 (1918).

² Reichel, E.: Z. Analyt. Chem. 1932.

³ Richards, Theodore W., u. Sylvester Boyer: J. amer. chem. Soc. **43**, 274 (1921).

⁴ Hampe, W.: Jber. Fortschr. Chem. **1**, 388 (1888).

⁵ Thiel, A.: Ber. **37**, 175 (1904).

⁶ Dennis, L. M., u. W. C. Geer: Ber. **37**, 961 (1904).

⁷ Schlucht: Berg- u. Hüttenm. Ztg **39**, 121 (1880).

⁸ Richards, Th. W., u. S. Boyer: J. amer. chem. Soc. **41**, 133 (1919).

⁹ Crookes, W.: Chem. News **1861/63**. — J. chem. Soc. Lond. (2) **2**, 112 (1864).

¹⁰ Siehe auch Lamy, A.: C. r. **54**, 1255 (1862). — Böttger, R.: J. prakt. Chem. **90**, 27 (1863). — Walker: J. prakt. Chem. **91**, 385 (1864); **104**, 178 (1868). — Wöhler: Liebigs Ann. **146**, 375 (1868). — Flemming: Wagners Jber. f. chem. Technol. **14**, 292 (1868).

¹¹ Foerster, F.: Z. anorg. u. allg. Chem. **15**, 71 (1897). — Zerbes, G.: Z. Elektrochem. **18**, 619 (1912). — Metal Ind., London **32**, 570 (1928).

¹² Brown, O. W., u. Amata Mc Glynn: Trans. Amer. Electr. Soc. **53**, (1928).

Die Abscheidung von Thallium kann nahezu quantitativ aus seinen Lösungen durch Elektrolyse durchgeführt werden, was für die beträchtliche Überspannung zeugt, welche der Wasserstoff an dem ziemlich unedlen Thallium besitzt, so daß reichliche Mengen dieses Gases erst auftreten, wenn der Thalliumgehalt der Lösung fast erschöpft ist.

Auch aus ganz extrem verdünnten Lösungen von Thalliumsalzen läßt sich das Metall noch niederschlagen, wie dies an Lösungen radioaktiver Thalliumisotopen gezeigt wurde¹.

W. Hampe² hat geschmolzenes Thallochlorid elektrolytisch zerlegt, doch leitet dieses Salz schlecht. Thallchlorid zersetzt sich dagegen beim Schmelzen.

Im Gegensatz zum Indium und Blei oxydiert das Thallium an der Luft sehr rasch und kann deshalb zur elektroanalytischen Bestimmung nicht direkt gewogen werden.

G. Neumann³ hat daher eine indirekte Bestimmung als Metall angegeben, die darauf beruht, in ammoniumoxalalthaltiger Lösung das Metall unter Luftabschluß elektrolytisch zu fällen und das Volumen des Wasserstoffes zu messen, das beim Auflösen des Thalliums in Salzsäure entwickelt wird.

Eine praktische Bedeutung kommt allen drei Metallen dieser Gruppe nicht zu.

Anodisches Verhalten.

Über das anodische Verhalten dieser Metalle ist wenig bekannt. In 0,1-normaler Natronlauge geht Thallium⁴ bis zu Stromdichten von 350 mA/cm² einwertig in Lösung, und zwar bei einem Potential von etwa -0,75 Volt gegen die 0,1 Normal-elektrode. Ist die Konzentration der Natronlauge höher (1-normal), so beobachtet man bei höheren Stromdichten die Bildung höherer Oxyde.

In Schwefelsäure als Elektrolyt wurden ähnliche Verhältnisse beobachtet.

Zinn.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Das Zinn scheidet sich aus seinen einfachen Salzlösungen wie Stannochlorid meist locker und schwammig aus. Stannisalzlösungen können nur in saurer Lösung verwendet werden, da sie sich sonst hydrolytisch zersetzen.

Aus alkalischer Lösung wird Zinn meistens krystallin, und je nach den äußeren Umständen bald als lockerer, feinnadeliger, dunkelgrauer Filz, bald als grobkristallinischer, dichter silberweißer Überzug oder in einer zwischen diesen beiden Grenzen liegenden Übergangsform abgeschieden. Der Niederschlag wird um so dichter und fester, je höhere Temperatur und je niedere Stromdichte man anwendet, und je mehr durch hinreichende Zinnkonzentration die Wasserstoffentwicklung unterdrückt ist.

Das aus saurer Lösung niedergeschlagene Zinn hat dagegen die Neigung, zur Anode hinüberzuwachsen⁵.

In sehr reinem, dichten und festhaftendem Zustande⁶. läßt sich das

¹ Lerch, F. v., u. E. v. Wartburg: Ber. Wien. Akad. 118, 1577 (1909).

² Hampe, W.: Jber. Fortschr. Chem. 1, 388 (1888).

³ Neumann, G.: Ber. 21, 356 (1888).

⁴ Müller, W. J.: Z. Elektrochem. 15, 697 (1909).

⁵ Kern, E. F.: Trans. Amer. Electr. Soc. 23, 193 (1913).

⁶ Neumann, B.: DRP. 198289 (1905). — Z. Elektrochem. 26, 256 (1921). — Siehe auch Steiner, O.: Österr. Chem.-Ztg 10, 207 (1907). — Mennicke: Die

Zinn leicht aus Lösungen gewisser Komplexsalze abscheiden, und zwar z. B. aus einer 10—20%igen Na_2S und etwas Schwefel enthaltenden Lösung mit 1% Zinn bei 90° und einer Stromdichte von 0,010 bis 0,005 A/cm².

Das nadelige Auswachsen des Zinns¹ wird auch durch einen Elektrolyten vollkommen vermieden, der 0,25 Mol. SnSO_4 , 0,15 Mol. H_2SO_4 und 0,16 Mol. m-Kresolsulfosäure im Liter enthält². Die Kresolsulfosäure kann durch äquivalente Mengen Phenol-, β -Naphthol-, Naphthalin- oder a-Naphtylaminsulfosäure ersetzt werden. Die günstige Beeinflussung der kathodischen Abscheidung des Zinns durch Kresolsulfosäure ermöglicht auch die Gewinnung von Zinn in völlig ebener Form aus SnCl_2 -Lösungen.

Die kathodische Zersetzungskurve der Zinnabscheidung in einfachen Zinnsalzlösungen ist sehr stark verzögert³. Ebenso verläuft auch der Reduktionsvorgang der Stanniionen zu Stannoionen $\text{Sn}^{++} + 2 \ominus = \text{Sn}^{\cdot}$ stark verzögert.

Durch Temperatursteigerung werden diese Verzögerungen besonders des letzten Vorganges so stark vermindert, daß bei 50 und 75° das Abscheidungspotential des Zinns bei den verwendeten Stromdichten nicht mehr erreicht wird, so daß in diesen Fällen nur eine Reduktion der Stanniionen stattfindet. Auch die Abscheidung des Zinns aus seinen Sulfosalzen unterliegt viel geringeren, aber merklichen Hemmungen⁴. Diese werden in erster Linie durch Verwendung hoher Temperaturen und geringer Stromdichte vermindert, so daß unter diesen Bedingungen die Zinnabscheidung am günstigsten gelingt.

In einer alkalischen Lösung, die Stannat und Stannit gleichzeitig enthält, sollte nach der Lage der Gleichgewichtspotentiale $\epsilon_{\text{Sn}} \rightarrow \text{Sn}^{\cdot}$ und $\epsilon_{\text{Sn}^{\cdot}} \rightarrow \text{Sn}^{\cdot\cdot}$ (siehe S. 48) an der Kathode zunächst die Reduktion der Stanni- zur Stannoverbindung, und dann erst die Zinnabscheidung erfolgen. In Wirklichkeit tritt gerade das Umgekehrte ein. Es verschwindet vielmehr aus der alkalischen Stanno-Stannilösung, die von der Anode bei der Elektrolyse fortwährend Stannat geliefert bekommt, zunächst alle Stannoverbindungen unter Abscheidung von Zinn, und alsdann wird das Metall, scheinbar unmittelbar, unter Auftreten merklicher Stannitmengen, weiter aus dem Stannat vom Strome abgeschieden.

Diese Beobachtung ist von Bedeutung für die technisch geübte Entzinnung von Weißblechabfällen, bei der in alkalischer Lösung anodisch Zinn gelöst und auf den als Kathode wirkenden eisernen Zellgefäßen niedergeschlagen wird (S. 451).

Metallurgie des Zinns. Halle 1910. — Siehe auch Wolf: Dissertation. Dresden 1908. — Z. Elektrochem. **15**, 235 (1909). — Treadwell, W. D., u. E. Beckh: Z. Elektrochem. **21**, 374 (1915).

¹ Foerster, F.: Z. Elektrochem. **32**, 525 (1926); siehe auch Foerster, F. und H. Deckert: Z. Elektrochem. **36**, H. 2.

² Siehe auch Kern u. Capillon: Trans. Amer. Electr. Soc. **45**, 409 (1924). — Mathers: Trans. Amer. Electr. Soc. **45**, 449 (1924).

³ Foerster, F., u. J. Yamasaki: Z. Elektrochem. **17**, 361 (1911).

⁴ Wolf, J.: Dissertation. Dresden 1908. — Z. Elektrochem. **15**, 236 (1909). — Siehe auch Treadwell, W. D., u. E. Beckh: Z. Elektrochem. **21**, 378 (1915).

Die Stromdichtepotentialkurven bei der kathodischen Abscheidung des Zinns aus kieselfluorwasserstoffsauren Zinnbädern sowie den Einfluß der üblichen Zusätze und der Depolarisation durch Luftsauerstoff auf den Verlauf dieser Kurve hat kürzlich F. Halla¹ untersucht. Die Reduktion des vierwertigen Zinns verläuft bei Zimmertemperatur sehr stark verzögert und macht bald der Abscheidung des Zinns Platz.

Für die elektroanalytische Bestimmung des Zinns kommen vornehmlich zwei Methoden² in Betracht: die Abscheidung aus der Lösung des komplexen Ammoniumzinnoxalates und aus der Lösung des Ammoniumsulfostannates³.

Was die Abscheidung aus nichtwässrigen Lösungen anlangt, so wurde gefunden⁴, daß sich das Zinn aus der Lösung seines Chlorürs in Formamid sehr gut abscheiden läßt.

Die Gewinnung von Zinn durch Elektrolyse von geschmolzenem Zinnchlorür, Zinnjodür und borsauerm Zinnoxid hat bereits M. Faraday⁵ durchgeführt. Dessen Angaben bestätigte A. Helfenstein⁶ und hat durch Trennung der Elektrodenräume eine Steigerung der Ausbeute bis zu 98% erreicht. Geschmolzenes Zinntetrachlorid leitet den elektrischen Strom nicht und kann daher zur Elektrolyse nicht Anwendung finden.

Anodisches Verhalten.

Bei der anodischen Lösung des Zinns sendet es zunächst die niederwertigen Sn^{II}-Ionen in Lösung, bis durch Anreicherung dieser Ionenart das Anodenpotential zu so positiven Werten steigt, daß auch die vierwertigen Ionen entstehen können.

¹ Halla, F.: Z. Elektrochem. **30**, 124 (1924).

² Classen u. v. Reis: Ber. **14**, 1622 (1881). — Classen: Ber. **17**, 2467 (1884); **18**, 1104 (1885). — Bongartz u. Classen: Ber. **21**, 2900 (1888). — Classen: Ber. **27**, 2060 (1894).

³ Mit der Bestimmung aus der ersten Lösung haben sich auch Henz, F.: Z. anorg. u. allg. Chem. **37**, 39 (1903), Heidenreich, M. (siehe Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, S. 212. Berlin 1927) und Eckert, E.: Metall u. Erz **21**, 202 (1924), mit der Bestimmung des Zinns aus letzterer Lösung auch Fischer, A.: Z. anorg. u. allg. Chem. **42**, 382 (1904), Fischer, F. u. F. Toussaint (siehe Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 215. Berlin 1927) befaßt.

Über die Trennungsmöglichkeiten des Zinns vom Kupfer siehe Busse: Z. anal. Chem. **17**, 53 (1878). — Fischer, A.: Z. Elektrochem. **15**, 591 (1909). — Sand, H. J. S.: J. chem. Soc. Lond. **91**, 373 (1907). — Z. Elektrochem. **13**, 326 (1907). — Schoch, E. P., u. P. J. Brown: Chem.-Ztg **36**, 1278 (1912). — J. amer. chem. Soc. **38**, 1660—1681 (1913). — Chem. C. **11**, 1073 (1916). — Mac Kay, Le Roy W.: J. amer. chem. Soc. **36**, 375 (1914). — Lukas, J., u. A. Jélek: Chemiské Listy **18**, 205 (1924). — Chem. C. **96**, 843 (1925). — Gemmel, W.: J. Soc. Chem. Ind. **32**, 581 (1913). — Schürmann u. H. Arnold: Mitt. Mat. prüfungsamt Berl.-Dahlem **27**, 470 (1909). — Chem.-Ztg **32**, 886 (1908). — Foerster, F., u. A. Aanensen: Z. Elektrochem. **27**, 10 (1919). — Die vom Kadmium von Engelenburg, A. (siehe A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 127 u. 220. Berlin 1927). — Schoch u. Brown: J. amer. chem. Soc. **38**, 1660 (1916).

Die schnellelektrolytische Bestimmung bzw. Trennung des Zinns in verschiedenen Lösungen haben Medway: Amer. J. Sci. (4) **18**, 56, 180 (1904); Z. anorg. u. allg. Chem. **42**, 114 (1904); Exner: J. amer. chem. Soc. **25**, 896 (1903); Fischer, A., u. Boddaert: Z. Elektrochem. **10**, 945 (1904); Witmer: J. amer. chem. Soc. **29**, 473 (1907); Smith u. Kollock: J. amer. chem. Soc. **27**, 1527 (1905) behandelt.

⁴ Röhrler, H.: Z. Elektrochem. **16**, 419 (1910).

⁵ Faraday, M.: Poggendorffs Annalen **33**, 306, 433, 481 (1834).

⁶ Helfenstein, A.: Z. anorg. u. allg. Chem. **23**, 255 (1900).

Im besonderen bei Zinn geht der Übergang der Bildung von Stannosalz in Stannisalz infolge des geringen Abstandes der Gleichgewichtspotentiale $\epsilon_{\text{Sn}} \rightarrow \text{Sn}^{..}$ und $\epsilon_{\text{Sn}^{..}} \rightarrow \epsilon_{\text{Sn}^{....}}$ leicht vonstatten.

Bei der Auflösung in komplexbildenden Elektrolyten, etwa in alkalischer Lösung, ist jedoch die Lösung in Stanniform zu erwarten, da auch beim Zinn die Neigung der höherwertigen Ionen zur Komplexbildung eine höhere ist und die Potentiale der niederwertigen Ionen in alkalischer Lösung weit negativer sind als in saurer Lösung. Dadurch kann in alkalischer Lösung das Potential $\epsilon_{\text{Sn}^{..}} \rightarrow \epsilon_{\text{Sn}^{....}}$ dem Potential $\epsilon_{\text{Sn}} \rightarrow \epsilon_{\text{Sn}^{..}}$ immer näher kommen.

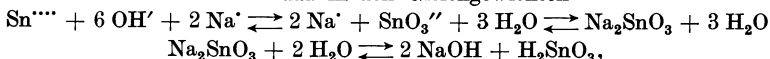
Wird dann ersteres negativ^{er} als letzteres, müßte die alkalische Lösung der niedrigeren Wertigkeitsstufe von selbst Metall abscheiden und das Metall gegenüber einer solchen Lösung sich mit seiner höheren Wertigkeit anodisch auflösen.

Wenn auch eine freiwillige Metallabscheidung für alkalische Zinnoxydullösungen bekannt ist, hat sich doch ergeben, daß tatsächlich das Zinn zunächst zweiwertig in Lösung geht¹.

Das Potential des Zinns beträgt z. B. gegen eine Lösung von 0,44 Grammatomen Sn^{II} als Stannit und 3-normale NaOH im Liter $\epsilon_h = 0,906$ Volt bei 18° .

Eine an Stannosalz gleich konzentrierte und zugleich 0,029 Grammatome Sn^{IV} als Stannat und 3-normale NaOH im Liter enthaltende Lösung zeigt an Platin im Anfangszustande ein Potential von $\epsilon_h = -0,875$ Volt, das also weniger negativ ist als das der stannatfreien Lösung. Demnach vermag sie auch kein Zinn abzuscheiden, was aber nach wochenlangem Stehen unter Luftabschluß eintritt, indem dann gleichzeitig das Potential um so viel negativer wird, daß der Wert in der stannatfreien Lösung erreicht wird. Besonders rasch erfolgt die Zinnabscheidung in der Wärme. Auf Grund der sich abspielenden Reaktion $2 \text{Sn}^{..} \rightarrow \text{Sn} + \text{Sn}^{....}$ verschwindet der größte Teil der Stannoionen, und sowohl das Potential $\epsilon_{\text{Sn}} \rightarrow \text{Sn}^{..}$ als das Potential $\epsilon_{\text{Sn}^{..}} \rightarrow \text{Sn}^{....}$ steigt auf etwa $-0,94$ Volt.

Da sich außer Zinn aus der Lösung nichts abgeschieden hat, so geschieht dies wahrscheinlich in der Weise² daß in den Gleichgewichten



wie sie in den alkalischen Stanni- (Stannat-) Lösungen herrschen, die Zinnsäure in immer schwerer lösliche kolloidale Formen übergeht und damit die Gleichgewichte immer mehr zuungunsten von $\text{Sn}^{....}$ verschieben. Dieser zeiterfordernde Vorgang macht auch allmählich das Potential $\epsilon_{\text{Sn}^{..}} \rightarrow \text{Sn}^{....}$ negativer (unedler) als $\epsilon_{\text{Sn}} \rightarrow \text{Sn}^{..}$, so daß freiwillige Zinnabscheidung eintritt.

Bei der anodischen Polarisation von Zinn in Natronlauge werden zunächst die zweiwertigen Ionen leichter entsendet als die vierwertigen, sehr bald verursachen aber Passivitätserscheinungen durch Deckschichtenbildung eine Erhöhung des Anodenpotentials, so daß es nun vierwertig in Lösung gehen kann oder die Auflösung der Zinnanode durch einen anderen, ein höheres Anodenpotential erfordernden Vorgang abgelöst wird.

Es ist bekannt³, daß das Zinn unter Umständen passiv werden kann.

¹ Goldschmidt, H., u. M. Eckardt: Z. physik. Chem. **56**, 389 (1906). — Foerster, F., u. M. Dolch: Z. Elektrochem. **16**, 599 (1910).

² Foerster, F.: Elektrochemie wässriger Lösungen. 3. Aufl. S. 414. Leipzig: Barth 1922.

³ Goldschmidt, H., u. M. Eckardt: Z. physik. Chem. **56**, 389 (1906).

Wird konzentrierte (2-normale) Natronlauge mit einem Zinnstab als Anode elektrolysiert, so beobachtet man anfänglich, daß Zinn zweiwertig in Lösung geht. Steigert man aber die Stromstärke stufenweise, so tritt schließlich ein Punkt ein, wo plötzlich Sauerstoffentwicklung erfolgt, während sich der Zinnstab dunkel färbt und die Klemmenspannung beträchtlich ansteigt. Geht man mit der Stromstärke zurück, so bleibt das Zinn nach wie vor passiv. Erst wenn man den Strom umkehrt, das Zinn also eine Zeitlang als Kathode benutzt, bis es wieder blank geworden ist, wird es wieder aktiv. Auch durch energisches Abreiben mit Sand kann eine passiv gewordene Zinnstange wieder aktiv gemacht werden.

An einer reinen Zinnanode, welche primär Stannoionen in Lösung sendet, scheidet sich nämlich im Verlaufe der Elektrolyse infolge seiner Schwerlöslichkeit Stannoxyd ab, und zwar um so eher, je geringer die Konzentration an Alkali, und je höher die Stromdichte ist¹.

Auch wenn die so entstehende Deckschicht dünn und großporig ist, genügt sie, um infolge des geringen Unterschiedes der Gleichgewichtspotentiale $\varepsilon_{\text{Sn}} \rightarrow \text{Sn}^{\cdot}$ und $\varepsilon_{\text{Sn}^{\cdot}} \rightarrow \text{Sn}^{\cdot\cdot}$ den Wert des letzteren, des Überganges von Stanno- und Stannisalze zu erreichen.

Es wäre nun zu erwarten, daß infolge der großen Löslichkeit von Stannioxyd in Natronlauge sich die Deckschicht wieder lösen müßte. Tatsächlich bleibt aber diese bestehen, weil sich aus dem primär gebildeten Oxydul eine in Alkalilauge ebenfalls schwerlösliche, bleibende Deckschicht von Zinnoxyduloxyd zu bilden scheint.

Wie Foerster und Dolch² feststellten, liefert mit edleren Metallen verunreinigtes Zinn, auch in stärkerer Natronlauge, weit früher Stannionen als reines Zinn, und zwar deshalb, weil der aus den edleren Metallen bestehende Anodenschlamm eine Deckschicht bildet, wieder zu einer, wenn auch geringen, doch wegen der Nähe der Gleichgewichtspotentiale $\varepsilon_{\text{Sn}} \rightarrow \text{Sn}^{\cdot}$ und $\varepsilon_{\text{Sn}^{\cdot}} \rightarrow \text{Sn}^{\cdot\cdot}$ dazu ausreichenden Potentialsteigerung führt.

Mechanisches Abkratzen der Anode genügt in diesem Falle zur genügenden Niedrighaltung des Potentials und zu einer dadurch bedingten glatten anodischen Stannosalzbildung. Diese Verhältnisse spielen für die Technik der elektrolytischen Entzinnung von Weißblech-abfällen eine wichtige Rolle³ (S. 451).

In ähnlicher Weise wie in NaOH geht Zinn in Natriumsulfidlösung schließlich vierwertig in Lösung⁴, weil das zunächst entstehende Stannosulfid in der Natriumsulfidlösung schwer löslich ist und sehr bald als schwarze Deckschicht die Anode umkleidet. Die durch diese Deckschicht bewirkte Potentialsteigerung kann dann Zinn im Zustande der Vierwertigkeit als das in Alkalisulfid lösliche Stannisulfid in Lösung gehen lassen. Das Potential einer Zinnelektrode in 1-normalen SnCl_2 -Lösung beträgt bei 18° $\varepsilon_h = -0,19$ Volt.

¹ Foerster, F., u. M. Dolch: Z. Elektrochem. **16**, 599 (1910).

² Foerster, F., u. M. Dolch: Z. Elektrochem. **16**, 599 (1910).

³ Siehe hierzu Mennicke, H.: Z. Elektrochem. **8**, 315, 357, 381 (1902). — Kern, E. F.: Trans. Amer. Electr. Soc. **23**, 193 (1913).

⁴ Wolf, J.: Z. Elektrochem. **16**, 599 (1910).

Technische Gewinnung.

Abscheidung von Zinn aus Erzlaugen.

Zur direkten Laugung von Zinnerzen wurde Behandlung mit FeCl_3 - oder ZnCl_2 -Lösung in Gegenwart eines Reduktionsmittels (Eisen-Zink) vorgeschlagen, aus der erhaltenen SnCl_2 -Lösung kann dann Zinn elektrolytisch niedergeschlagen werden. Nach einem anderen Verfahren behandelt man in der Hitze mit einem Schwefelungsmittel und laugt das erzeugte Zinnsulfid aus.

Trotz vielfacher Versuche ist es aber nicht befriedigend gelungen direkt aus den Erzen Laugen zu gewinnen und diese dann elektrolytisch aufzuarbeiten¹. Nach Fink und Mantell gelingt jedoch die Herstellung von Zinnlaugen auf dem Umwege über die Reduktion von Zinnerzen oder deren Konzentraten durch Gase wie Wasserstoff und Kohlenoxyd und Laugung des Reduktionsproduktes mit sauren Lösungen. Als eine zur Elektrolyse geeignete Lösung geben die Genannten eine solche von 15% Schwefelsäure und 5% Chlornatrium an. Die so gewonnenen Zinnlösungen werden mit Messingkathoden und Kohleanoden solange elektrolysiert, bis der Zinngehalt der Laugen auf 10 g je Liter gefallen ist. Diese Endlaugen dienen dann zum neuerlichen Laugen des verzinneten Erzes. Die Stromausbeute beträgt 95—98%. Es ist zu hoffen, daß sich dieses Verfahren zur Verarbeitung armer Zinnerze bewähren wird.

Bei den Hüttenwerken A. Meyer, Berlin-Tempelhof, wurde, basierend auf Versuche von Siemens & Halske, 1927 ein Anlage in Betrieb genommen, die Laugen verarbeitete, die bei der Aufbereitung von zinnhaltigen Bleilegierungen auf reines Blei nach dem Harriesverfahren gewonnen wurden. Bei diesem Verfahren werden Verunreinigungen des Bleies mit Hilfe von Ätznatron in einem von Harries konstruierten Apparat in bleifreie Alkaliverbindungen wie Natriumstannat übergeführt. Die Natriumstannatlösung bildet einen zur Zinnabscheidung geeigneten Elektrolyten (S. 440). Die Anlage enthielt 120 Bäder, die in 6 Kaskaden zu je 20 Bädern angeordnet waren. Die Badgefäße bestanden aus geschweißten Eisenkästen von etwa 1,50 m Länge, ebensolcher Tiefe und 1 m Breite. Außen waren sie mit Isoliermaterial verkleidet und mit Holz verschalt. Jedes Bad enthielt 8 Anoden aus 6 mm dickem Eisenblech, sowie 9 Eisenblechkathoden von 4 mm Dicke. Jedes Bad war mit 2000 A belastet, die durchschnittliche Badspannung betrug 2,5 Volt. Bei einer Stromausbeute von 70% war der Energieverbrauch etwa 3,2 kW/h je Kilogramm Zinn. Die Kathoden mit dem Niederschlag, der mindestens $\frac{1}{2}$ cm dick und kompakt war, wurde nach dem Waschen in ein flüssiges Zinnbad getaucht, wo er von der Eisenkathode abgeschmolzen wurde. Bei sorgfältigem Betrieb hatte das Zinn einen Reinheitsgrad von 99,95%. Diese Anlage wurde wegen der Schwierigkeiten in der Beschaffung geeigneter Rohstoffe wieder stillgelegt.

¹ Siehe Fink, C. G., u. C. L. Mantell: Engin. Mining J. **124**, 686, 967, 1052 (1927); **125**, 201, 362, 325, 452 (1928). — Trans. Amer. Electr. Soc. **51**, 413, 429.

Technische Zinnraffination.

Raffination in sauren Lösungen.

In kleinem Maßstab ist schon vor Jahrzehnten Rohzinn sowohl in salzsaurer als in schwefelsaurer Stannolösung elektrolytisch raffiniert worden¹. Von Blei, das fast immer in Begleitung des Zinns vorkommt, ist das Zinn nur vorteilhaft in Sulfatlösungen zu trennen, in denen das Blei ein schwer lösliches Salz bildet. Allerdings konnte in diesen Lösungen nur ein ziemlich reines Rohzinn mit mindestens 95% Zinn raffiniert werden, da insbesondere bei Verwendung von Sulfatlösungen sonst sehr bald störende Deckschichten von Bleisuperoxyd auf der Anode auftreten.

Eine weitere Schwierigkeit bildet die Tatsache, daß das Zinn aus solchen zweiwertigen Lösungen nur in Form loser Kristalle gewonnen werden kann². Dem steht als Vorteil das große elektrochemische Äquivalent des zweiwertigen Zinns, ferner die verhältnismäßige Einfachheit der Durchführung der Elektrolyse gegenüber.

Einigermaßen brauchbar hat sich von den Sulfatbädern nur das von C. G. Fink³ erwiesen, das folgende Zusammensetzung hat:

Natriumsulfat, krist.	233 g
Schwefelsäure	150 g
Zinn	35 g
Aloin	2 g

Dieses Bad bietet den Vorteil, daß sich auch stark bleihaltige Anoden raffinieren lassen. Man arbeitet mit Stromdichten von 108 A/m² und einer Spannung von 0,2 Volt.

Eine Reihe von Patenten beziehen sich auf die Verwendung saurer Bäder mit Zinnsalzen organischer Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, sowie auf Zinnphosphat und -borat⁴, doch dürften solche Lösungen nur für die galvanische Verzinnung von Bedeutung sein. Nachdem bei der Bleiabscheidung kiesel-fluorwasserstoffsaurer Bäder günstige Ergebnisse zeigten, war es naheliegend, solche auch für die Zinnabscheidung zu versuchen. Bei der vergleichenden Untersuchung verschiedener saurer Elektrolyte fand Kern⁵ mit kiesel-fluorwasserstoffsaurer Elektrolyten die besten Ergebnisse. Allerdings zeigte es sich, daß zur Erzeugung dichter festhaftender Niederschläge ein Kolloidzusatz notwendig ist, als welcher Leim, Aloin oder Pepton in Betracht kommen.

Während des Krieges ging man vor allem in Amerika dazu

¹ Chloridbäder verwendeten z. B.: Schnabel-Louis: Metallurgie 2, 549 (1907). — Quintaine, E. P. 5496 (1900). — Ferth: DRP. 205051 (1907). — Michaud u. Dekasson: F. P. 16388 (1912), 435936 (1912); Amer. P. 1124315.

² Schlötter: Amer. P. 1426678; E. P. 148334 (1920); Norrie Cam. P. 211475. — Michaud u. Dekasson: E. P. 20557 (1912).

³ Fink, C. G.: Amer. P. 1466126.

⁴ Mathers u. Cookram: Med. Ing. 14, 252 (1916). — Pasztor: L'Et. Electrochem. 16, 281; DRP. 276181 (1912). — Battle: Amer. P. 1202149. — Marino: E. P. 11011 (1915). — Delahaye: F. P. 484148 (1917).

⁵ Kern: Trans. Amer. Electr. Soc. 33, 155 (1918).

über, solche Bäder in der Praxis zu verwenden¹. Bei der American Smelting and Refining Co in Perth Amboy wurde 1915 zunächst mit einem Elektrolyt gearbeitet, der 20% Kieselflußsäure und 60 g/l Zinn enthielt.

Um das Blei auszuschleiden, wurde fortlaufend Schwefelsäure zugesetzt, so daß der Elektrolyt dauernd 0,1% davon enthielt. Als Kolloidzusatz wurde Leim verwendet. 1917 ging man zu einem wesentlich schwefelsauerem Elektrolyten über, der 8% H_2SO_4 , 5% H_2SiF_6 , 3% Zinn sowie Leim und Kresol enthielt. Später ersetzte man die Kieselflußsäure durch Kresol-Phenolsulfonsäure in einer Menge von 4%².

An Stelle der Kieselfluorwasserstoffsäure wurde deshalb teilweise Sulfonsäure verwendet, um die Bildung basischer Zinnsalze zu verhindern, die an der Anode bei der alleinigen Verwendung von Schwefelsäure auftritt und diese mit einer passivierenden Deckschicht überzieht. Die organischen Zusätze, aus einer Mischung von Leim und Kresolsäure bestehend, wurden täglich in Form einer Emulsion zugesetzt. In Perth Amboy waren 340 Bäder, bestehend aus Holz, mit Blei ausgekleidet in Verwendung. Sie waren kaskadenförmig aufgestellt und wurden von den Elektrolyten je Bad mit 10 l/min durchflossen. Die gegossenen Anodenbleche von etwa 32 mm Dicke enthielten 90—99% Zinn, ferner vor allem Wismut und Blei, sowie kleinere Mengen von Antimon, Kupfer und Arsen. Die Kathodenbleche erzeugte man durch Aufgießen geschmolzenen Zinns über einem geneigten Eisentisch von der Größe und Gestalt des gewünschten Bleches. Jedes Bad enthält 26 Anoden und 27 Kathoden. Die Stromdichte betrug 86—108 A/m², die Badspannung unter normalen Verhältnissen 0,3—0,35 Volt.

Es wurde bei einer Temperatur von etwa 35° gearbeitet, die sich durch die Stromwärme von selbst einstellte. Die Stromausbeute war etwa 85%. Der Verbrauch an Kolloid je Tonne Zinn war etwa 0,5 kg Leim und 4 kg Kresol. Die Kathoden werden ungefähr nach siebentägiger Elektrolysendauer herausgehoben, gewaschen und umgeschmolzen.

Wenn an der Kathode wieder infolge der dort herrschenden höheren Stromdichte sich Kristalle bildeten, so konnte das durch Zusatz von 0,3% Ameisensäure beseitigt werden.

Die Anoden blieben dreimal so lang als die Kathoden in den Bädern und wurden herausgenommen, sobald sie bis auf etwa 25% des Anfangsgewichtes verbraucht waren. Die Reste gingen zurück in die Anodengießerei.

Die Verunreinigungen des Zinns gingen, da es sich um lauter edlere Metalle handelt, fast restlos in den Anodenschlamm. Nur das Blei wurde erst sekundär durch den Schwefelsäuregehalt des Bades als Bleisulfat ausgefällt. Der Anodenschlamm blieb auf den Zinnanoden haften,

¹ Hollis: Amer. P. 916155. — Mennicke: Amer. P. 779091, 779092. — Mathers: Amer. P. 1397222. — Amer. Smelting and Refining Co.: F. P. 479569 (1916). — Schulte: Amer. P. 1423686. — Whitehead: Amer. P. 1157830. — Elec. Rf. West. Electr. 68, 507 (1916). — Voil: Engin. Mining J. 101, 927 (1916). Alexander, H. H.: Amer. P. 1487136. — White, A. E.: E. P. 183507 (1921). — Kimura, Z.: Jap. P. 42643 (1922).

² Siehe Stack, J. R.: Amer. P. 1487124.

so daß diese bis zum Ende der Elektrolyse ihre Form nahezu beibehielten, während innen nur mehr eine ganz dünne Metallseele vorhanden war deren Widerstand zum Schluß rasch anstieg. Der Anodenschlamm enthielt durchschnittlich 20% Blei, 20% Wismut, 5% Kupfer, 5% Antimon, 3% Arsen und 30% Zinn. Durch zu dichte Deckschichten bedingte anodische Spannungssteigerungen wurden durch einen geringen Zusatz von Chlorid verringert. Das Kathodenzinn war durchschnittlich 99,98% ig.

Später wurde noch ein anderer Elektrolyt benutzt, bestehend aus: 13,7% H_2SO_4 , 21,2% Glaubersalz, 15 g/l Kolloidzusatz, 0,2% Aloin. Die vielfachen Änderungen¹ in der Zusammensetzung des Elektrolyten lassen darauf schließen, daß keiner im Großbetrieb ganz befriedigend arbeitete. Heute ist das Verfahren wegen Unwirtschaftlichkeit wieder aufgegeben worden.

Außer kieselfluorwasserstoffsäuren Lösungen geben auch borfluorwasserstoffsäure Elektrolyte gute Ergebnisse. In den Vereinigten Staaten und in Kanada wird gegenwärtig aus allerlei Abfalllegierungen unter Verwendung von borfluorwasserstoffsäuren oder kieselfluorwasserstoffsäuren Bädern eine Zinn-Bleilegierung gewonnen, die als Lot verwendet wird².

Auch die Trennung von Silber, Wismut, Kupfer, Blei, Eisen, Platin und Arsen gelingt praktisch vollständig, sofern ihre Menge keine zu große ist, Blei z. B. 60% nicht übersteigt.

Ein besonders während des Krieges aktuelles Beispiel hierfür bietet die elektrolytische Aufarbeitung von Glockenmetall, das im wesentlichen aus etwa 80% Kupfer und 20% Zinn besteht. Wird dieses in schwefelsaurer Lösung zur Anode gemacht, so geht das Kupfer in Lösung, während das Zinn als basisches Sulfat vorwiegend in den Anodenschlamm übergeht.

Während des Krieges entstand unter anderen in Neu-Erlaa bei Wien eine Anlage der Siemens-Schuckert-Werke und der Siemens & Halske AG., welche die Aufgabe hatte, solche Glockenbronzen auf Zinn zu verarbeiten.

Um die anodisch gebildete kolloidale Zinnsäure vollständiger in den Anodenschlamm überzuführen, wurden dem normalen Elektrolyten der Kupferraffinationsbäder (S. 340) Kolloidzusätze, wie z. B. Tannin³ welche zur Anode wandern, zugefügt. Der Anodenschlamm wurde dann durch reduzierendes Schmelzen in Zinn übergeführt, das neben etwas Kupfer und Silber vor allem noch Blei und Antimon enthielt und nun der elektrolytischen Raffination unterworfen werden konnte.

Die Zinnbäder bestanden aus Holz mit Bleiauskleidung, je fünf waren zu einer Kaskade vereinigt. Die Stromdichte betrug 60 A/m². Als Elektrolyt diente eine saure Lösung von Zinnsulfat mit einem Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure, sowie Kolloidzusätzen wie Süßholz-extrakt. Er enthielt durchschnittlich 90 g Schwefelsäure und 30 g Zinn

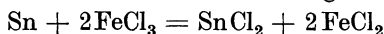
¹ Siehe auch Neurath, J.: DRP. 463335. — Stender, W., u. A. Iwanow: Z. anorg. u. allg. Chem. **169**, 399.

² Siehe hierzu Vogel, F.: Metallbörse **18**, 145 (1928).

³ Siemens & Halske AG.: DRP. 319384 (1917).

sowie 20 g Kieselfluorwasserstoffsäure und 0,25 g Süßholzextrakt im Liter. Der Zinngehalt der Anoden betrug anfänglich rund 72%, doch stellten sich hierbei Störungen infolge der Bildung dichter stromsperrender Deckschichten, die erst durch Verwendung eines höheren anodischen Zinngehaltes von etwa 81% behoben werden konnten. Auch dann mußten die Anoden nach 12—18 Stunden abgebürstet werden, da sonst die Badspannung zu sehr anstieg. Die Anlage wurde mit Kriegsende stillgelegt.

Während des Krieges wurden in Deutschland auch zinnhaltige Legierungen mit viel Blei, sowie Antimon und Kupfer u. a. im Auftrage der Kriegsmetall AG. elektrolytisch raffiniert. Hierzu wurde die granuliert Legierung mit einer schwach salzsauren Eisenchloridlösung ausgelaugt, wobei das Zinn nach der Gleichung



sowie auch teilweise die anderen Metalle aufgelöst werden. Dann wurde das Kupfer mittels Eisen zementiert (S. 337). Es gelangte so eine Lösung mit 50 g Zinnchlorür, 140 g Eisenchlorür, 0,1 g Antimon, 1,5 g Blei, 0,08 g Kupfer zur Elektrolyse. Hierbei wurden lösliche Gußeisanoden verwendet, so daß sich bei der Elektrolyse an der Anode eine den kathodisch abgeschiedenen Zinn äquivalente Menge Eisen löste. Die entzinnete Lauge wurde dann in Steinzeugtürmen mit gasförmigem Chlor regeneriert, indem Eisenchlorür wieder zu Chlorid oxydiert wurde. Die scheibenförmigen Kathoden waren aus Eisen, und hatten einen Durchmesser von etwa 1,1 m und 5—6 mm Stärke. Sie saßen in einer Anzahl von 8 Stück je Bad auf einer rotierenden äußeren Welle. Die Kathodenscheiben tauchten etwa 40 cm in den Elektrolyten ein. Die Umdrehungsgeschwindigkeit war sehr langsam, etwa 20 Min. je Umdrehung.

Das Zinn schied sich auf den Kathodenscheiben als filzige Kristallmasse ab und wurde durch eine anliegende Walze zusammengepreßt. Das Zinn wurde schließlich auf einer Drehbank durch einen Schaber von den Kathoden abgekratzt. Die Stromdichte betrug etwa 250 A/m². Die Badspannung 1,25 Volt. Bei stärker bleihaltigen Legierungen war es notwendig mit geringeren Stromdichten von 120—180 A/m² zu arbeiten, wobei die Klemmenspannung nur etwa 0,74 Volt betrug. Die Stromausbeute hielt sich bei 80%, der Energieverbrauch je Tonne Zinn war etwa 480 kW/h. Nach Versuchen der Siemens & Halske AG. lassen sich auch andere zinnhaltige Laugen, z. B. Beizlaugen von Färbereien auf ähnliche Art entzinnen. Bei allen diesen Verfahren wird das Zinn in mehr oder weniger loser Form gewonnen, wodurch beim Einschmelzen Abbrandverluste entstehen.

Raffination in alkalischen Lösungen.

Außer sauren Lösungen werden in der Praxis auch alkalische, im besonderen Sulfosalzlösungen verwendet, verloren aber in letzter Zeit an Bedeutung.

So haben Mathers und Bell ein Bad mit 60 g kristallisiertem Stannochlorid, 60 g Natriumhydroxyd und 1 g eines Zusatzes auf 1 l angewendet. Doch arbeitete dieses Bad nicht befriedigend.

Beneker verwendete als Elektrolyt eine Lösung von 125 g Natriumhydroxyd, 50 g Stannochlorid und 75 g Natriumthiosulfat im Liter. Das Bad arbeitet bei 80° C und einer Stromdichte von 1 A/dm² befriedigend. Doch scheint es wie die meisten alkalischen Bäder einen schwammigen und nichthaftenden Niederschlag zu liefern.

Bei der Elektrolyse von Alkalistannaten soll zwecks Gewinnung des Zinns in dichter, nicht schwammiger Form die Menge des im Elektrolyten vorhandenen Gesamtalkalis weniger als 5% betragen; bei einem Gehalt des Elektrolyten von mehr als 7% Zinn sollen Alkali- und Zinnmengen im Verhältnis 1:5 stehen¹.

Die Schwierigkeit, welche bei der elektrolytischen Raffination unreinen Zinns (mit weniger als 80% Zinn) dadurch entsteht, daß die Verunreinigungen einen dichten, die weitere Auflösung hindernden Überzug auf den Anoden bilden, vermeidet ein Verfahren der Berzelius-Metallhüttengesellschaft dadurch, daß das Anodenmaterial in Gestalt sehr dünner Platten, Späne und dergleichen verwendet wird.

Die gewöhnlichen alkalischen Bäder werden für die Zinnraffination nicht mehr verwendet und stehen nur noch bei der elektrolytischen Entzinnung und der galvanischen Verzinnung in Gebrauch.

Bei dem Verfahren von Neumann² dient als Elektrolyt Natriumsulfid, in welchem das Anodenzinn Natriumsulfostannat bildet. In einem solchen Elektrolyten z. B. läßt sich auch antimonhaltiges Zinn, sofern es nicht zuviel dieser Verunreinigungen enthält, technisch gut raffinieren. Man erhält so Zinnlösungen, aus denen sich das Zinn in kompakter Form mit guter Stromausbeute gewinnen läßt, weil die hohe Überspannung des Wasserstoffs an den Zinnkathoden seine gleichzeitige Abscheidung erschwert bzw. verhindert.

Eine der ersten technischen Raffinerien wurde mehrere Jahre in Bootle (England) mit Alkalisulfidbädern³ betrieben. Der Elektrolyt enthielt 10% Natriumsulfid und gelösten Schwefel. Bei niederen Stromdichten und einer Badspannung unterhalb 0,2 Volt wurden glatte Zinnniederschläge erhalten. Bei höheren Badspannungen setzt leicht Wasserstoffentwicklung ein und der Niederschlag wird schwammig. Die Erfahrung hat gelehrt, daß man dieser Störung am wirksamsten entgegenarbeitet, wenn man in heißer Lösung, mindestens bei 60°, am besten bei 80°, arbeitet. Bei dieser Temperatur wird das Zinn nahezu mit theoretischer Stromausbeute abgeschieden, während diese unter 60% auf Beträge zwischen 20 und 10% herabsinkt. Aber auch bei erhöhter Temperatur tritt erhebliche Wasserstoffentwicklung auf, wenn der Zinngehalt des Elektrolyten von vornherein wegen zu kleiner Natriumsulfid-Konzentration zu niedrig ist, oder wenn bei zu hoher wesentlich über 1 A/m² liegender Stromdichte an der Kathode, deren Umgebung zu stark an Zinn verarmt. Man kann die Elektrolyse in Betrieb nehmen, ohne daß am Anfang bereits Zinn im Elektrolyten gelöst ist. Sobald

¹ Siemens & Halske: F. P. 675240 (1929).

² Neumann: DRP. 198289 (1905). — Z. Elektrochem. **26**, 256 (1921).

³ Steiner: Elektrochem. Med. Ing. **5**, 309 (1907). — Österr. Chem.-Ztg **10**, 207 (1907). — Siehe auch Fischer: Z. anorg. u. allg. Chem. **42**, 63 (1904).

durch die Elektrolyse kleine Mengen von Zinn in Lösung gegangen sind, geht die Abscheidung störungsfrei vor sich. Im Laufe der Arbeit stellt sich von selbst eine Art von Gleichgewichtszustand bei einem Zinngehalt von etwa 8—10 g im Liter ein. Als Bäder werden eiserne Wannen benutzt, an deren Boden eine eiserne Dampfheizschlange zur Erwärmung der Lauge angebracht ist.

Die Bäder werden nach dem Multiplensystem (S. 347) geschaltet. Zur Vermeidung der Verdampfung des heißen Elektrolyten ist dieser mit Paraffinöl überschichtet und, um den Anodenschlamm nicht aufzurühren, wieder ohne Bewegung gelassen. Als Anoden werden gegossene Rohzinnplatten mit 93% Zinn benutzt. Die Kathoden bestehen aus sorgfältigst verzinnem Eisenblech. Absolut dichte Verzinnung ist wesentliche Voraussetzung für eine gute Zinnabscheidung, da freiliegendes Eisen sofortige Wasserstoffentwicklung und Ausbeuteverluste hervorruft.

An der Anode geht das Zinn in mäßig konzentrierter Na_2S -Lösung, wie schon S. 442 erwähnt, praktisch vierwertig in Lösung. Nur, wenn der Elektrolyt auch NaOH enthält, z. B. 5% NaOH und 10% Na_2S , bleibt ein kleiner Teil des ursprünglich zweiwertig aus der Anode austretenden Zinns in der Lösung und gelangt mit dieser Wertigkeit zur kathodischen Abscheidung. Die Fremdmetalle gehen als Sulfide in den Schlamm über, der auf der Anode haftet. Sie entziehen also dem Elektrolyten Schwefelionen und machen einen zeitweisen Ersatz des verbrauchten Sulfids notwendig. Nur das Antimon, dessen Abscheidungspotential dem des Zinns naheliegt, geht bei einem Gehalt über 5% merklich in das Kathodenzinn über. Man könnte durch Verminderung der Stromdichte auf wirtschaftlich unzulässige Werte allerdings das Antimon vom Zinn fernhalten, doch ist es besser den Antimongehalt im Anodenmetall tunlichst herabzusetzen, bzw. das zunächst erhaltene, noch antimonhaltige Zinn erforderlichenfalls noch einmal zu raffinieren.

Die Badspannung beträgt anfänglich nur etwa 0,1 Volt, mit zunehmender Schlammbedeckung der Anoden steigt die Spannung allmählich auf 0,18 Volt. Über 0,2 Volt steigt sie nur dann, wenn aus irgendeinem Grunde an der Kathode Wasserstoff auftritt.

Bei zu starker Schlammbedeckung kann Antimon mit gelöst werden. Dieses wird dann sogleich kathodisch niedergeschlagen und hat sofortige Wasserstoffentwicklung zur Folge. Die Stromausbeute beträgt etwa 95%.

Da das Zinn praktisch vierwertig gelöst wird (S. 442), beträgt das elektrochemische Äquivalent daher 1,11 g je A/h. Bei einer durchschnittlichen Spannung von 0,15 Volt je Bad und einer Stromausbeute von 95% beträgt also der theoretische Kraftverbrauch 145 kW/h je Tonne Zinn. In der Praxis liegt er bei 180—190 kW/h.

Der Kraftverbrauch ist also auch bei vierwertigen Zinnlösungen nicht groß. Etwa 25% des Anodengewichtes müssen als Reste wieder eingeschmolzen werden. Dabei ist die Bildung gewisser Mengen Krätzen nicht zu vermeiden. Etwa $2\frac{1}{2}\%$ des Zinninhaltes der Anode gehen in den Anodenschlamm über, der bei etwa 80% igen Anoden etwa 10% Zinn enthält, außerdem den gesamten Blei- und Antimongehalt der Anoden. Der Anodenschlamm ist schwefelhaltig, röstet aber beim Liegen

an der Luft von selbst ab. Das Kathodenzinn ist 99,9% ig. Die Elektrolyse des Zinns aus seiner Sulfosalzlösung ist heute wohl das einzige noch in Anwendung stehende Verfahren. Jährlich dürften gegenwärtig 10 bis 20 000 t Elektrolytzinn erzeugt werden.

Elektrolytische Weißblechentzinnung.

Ein besonderer Fall der elektrolytischen Zinnraffination ist die Entzinnung von Weißblechabfällen und Wiedergewinnung des reinen Metalles an der Kathode. Keith¹ ließ sich bereits 1876 die elektrolytische Entzinnung von Weißblechabfällen in Alkalilösung schützen.

Claus und Sutton erhielten (1895) ein englisches Patent auf ein Verfahren zur Raffination von Weißblechabfällen oder Zinnlegierungen ebenfalls in Alkalisulfidlösungen. Die Genannten benutzten beispielsweise eine Lösung von 1 Teil Natriumsulfostannat und 2 Teilen Wasser (spezifisches Gewicht 1,07), in der sie bei 90° und einer Stromdichte von etwa 110 A/m² arbeiteten.

Das später von der Firma Goldschmidt weiter ausgebildete Verfahren besteht darin, daß die Weißblechabfälle in weitmaschigen Körben, die aus eisernen Bändern hergestellt sind, als Anoden in Natronlauge eingehängt werden. Diese befinden sich in eisernen, als Kathoden dienenden Behältern. Bei Stromdurchgang löst sich an der Anode das Zinn auf und wird an der Kathode wieder niedergeschlagen, während das Eisen passiv wird und auch nach völliger Entzinnung anodisch unlöslich zurückbleibt.

Zinn löst sich, wie S. 441 ausgeführt, in Natronlauge größtenteils zweiwertig auf, wird aber leicht zu vierwertigem Ion weiter oxydiert. Man benutzt Lösungen mit 9—10% Natronlauge, welche zugleich etwa 2% Zinn als Stannat enthalten. Die Badtemperatur hält man zweckmäßig auf etwa 70°, da eine wesentlich höhere Temperatur in den offenen Zellen zu starke Verdampfung ergeben würde. Um die Oxydation der Stannoionen zu Stanniionen an der Anode tunlichst zu vermeiden, muß der Elektrolyt bewegt werden, damit die Stannoionen rasch zur Kathode gelangen. Der Elektrolyt durchströmt die Bäder, sammelt sich in einem Bottich und wird durch eine Pumpe wieder in den Kreislauf zurückgebracht.

Der Gehalt an Stannit im Elektrolyten steigt anfangs regelmäßig, später langsamer an, um schließlich über eine gewisse Zeit annähernd konstant zu bleiben und dann wieder stetig auf den Betrag Null herabzusinken. Das Zinn löst sich normalerweise anfangs an der Anode vorwiegend zweiwertig, und da diese Stufe, bei der kathodischen Entladung wegen des niederen Abscheidungspotentials bevorzugt wird, bleibt ihre Konzentration bald stationär. Wenn Verarmung an Stannoionen eintritt, ist dies ein Zeichen dafür, daß an der Anode die Nachlieferung dieser Ionen nachläßt. Dies tritt ein, wenn die Hauptmenge des Zinns gelöst ist und nur mehr das unmittelbar dem Eisen aufliegende, mit diesem zum Teil legierte Zinn zur Lösung gelangt. Dieses bedarf dazu

¹ Keith: Amer. P. 176 658 (1876).

eines etwas gesteigerten Anodenpotentials, welches die Entstehung von Stanniionen bedingt. Gleichzeitig beobachtet man, daß die Klemmenspannung, die vorher langsam und gleichmäßig zugenommen hatte, etwas schneller zu steigen beginnt. Gelangen schließlich die letzten Anteile des Zinns zur Lösung, so tritt unter schnellem Anstieg des Anodenpotentials bzw. der Badspannung Sauerstoffentwicklung ein. Erst in diesem Stadium werden die letzten Anteile Zinn gelöst, die Stromausbeute wird dabei aber naturgemäß sehr schlecht.

Je geringer die Elektrolytbewegung und je niedriger die Temperatur ist, bei um so unvollständiger Entzinnung tritt die erhöhte Badspannung ein. Um die großen Schwankungen, welche die Badspannung zeigt, behufs gleichförmiger Beanspruchung der Gleichstrommaschinen auszugleichen, ist es notwendig, eine Reihe von Bädern so hintereinander zu schalten, daß in ihr immer zur gleichen Zeit Bäder bzw. Bädergruppen in allen Stadien der Entzinnung sich befinden, so daß also eine gleichbleibende mittlere Spannung für den ganzen Verlauf einer Elektrolyse geliefert werden muß.

In jeden der Anodenkörbe bringt man 10—20 kg Weißblechschnitzel. Jeder Korb wird ringsum von Kathodenflächen umgeben und füllt den Raum zwischen diesen zu etwa drei Fünftel aus. Bei dieser Elektrodenentfernung und der oben erwähnten Beschaffenheit und Bewegung der Laugen geht die Entzinnung in 5—7 Stunden und mit 1,5 Volt mittlerer Badspannung vor sich, und zwar mit einer Stromausbeute an gelöstem und wieder abgeschiedenem (zweiwertigem) Zinn von etwa 50%. (Diese Stromausbeute wäre die theoretische, wenn man annehmen würde, daß das Zinn sich vierwertig anodisch löst und unmittelbar aus diesem Zustande wieder abgeschieden wird. Die oben angeführten Tatsachen lehren aber, daß solche Auffassung nicht berechtigt wäre.) Die im Vergleich mit den vorerwähnten Versuchen, bei denen aber der Anodenkorb nur zwei Fünftel des Badvolumens einnahm, immerhin beträchtliche Versuchsdauer lehrt, daß die Technik wohl mit kathodischen Stromdichten unter $0,01 \text{ A/cm}^2$ arbeitet. Trotzdem tritt, wie die Werte der Badspannung und Stromausbeute zeigen, im Großbetrieb die anodische Entstehung von Sn^{++} bzw. die Sauerstoffentwicklung in einer früheren Stufe der Entzinnung ein, und muß hier länger mit erhöhter Spannung und schlechter Stromausbeute gearbeitet werden als beim Laboratoriumsversuch. Man begnügt sich mit einer Entzinnung bis auf 0,1—0,2% Sn in den Schnitzeln, da ein so zinnarmes Eisen für das Miteinschmelzen im Siemens-Martinofen unbedenklich ist.

Da während des Betriebes die Natronlauge unter dem Einfluß der Luftkohensäure mit der Zeit in Soda übergeht und sie dadurch ihre Leitfähigkeit und ihr Lösungsvermögen für Zinn vermindert, bedarf der Elektrolyt daher der zeitweiligen Auffrischung. Dies geschieht am zweckmäßigsten so, daß in den Sammelgefäßen, aus denen er in die Bäder läuft, in bestimmten Zeitabschnitten ein gewisser Teil der Lösung durch frische Natronlauge ersetzt wird. Aus der entfernten unreinen Lösung wird durch Sättigen mit Kohlendioxyd die Zinnsäure als gut verwendbares Nebenprodukt (z. B. in der Keramik) abgeschieden, während das Filtrat durch Kalk wieder kaustifiziert wird und in den Betrieb zurückkehrt.

Das kathodisch aus 10% iger alkalischer Lösung abgeschiedene Zinn

ist stets locker und kristallinisch, hat aber nicht wie das aus saurer Lösung niedergeschlagene die Neigung, schnell nadelförmig nach der Anode hinüberzuwachsen, sondern überzieht die Kathode gleichmäßig, je nach den äußeren Umständen bald als lockerer, feinnadliger, dunkelgrauer Filz, bald als grobkristallinischer, dichter, silberweißer Überzug oder als eine zwischen diesen beiden Grenzen liegende Übergangsform.

Ohne von selbst abzufallen, kann es leicht von der Kathode abgelöst werden. Er wird nach voraufgegangener Pressung durch Eintränken in flüssiges Zinn eingeschmolzen. Als Verunreinigungen enthält das so gewonnene Rohzinn vor allem aus den Lötstellen der Abfälle stammendes Blei, welches als Plumbit in den Elektrolyten gelangt, sowie etwas Eisen, das aus dem auf den Boden der Zelle fallenden Anodenschlamm in den Niederschlag gelangt.

Während früher nur Abfälle der Konservendosenerzeugung, also ein sehr reines Material, benutzt wurden, ging man später dazu über auch alte Blechabfälle, vor allem alte Konservendosen zu verarbeiten, die naturgemäß stark verunreinigt sind.

Die Dosen werden zunächst zusammengepreßt und mit Hilfe von Stachelwalzen mit vielen Löchern versehen. Dann werden sie durch Sodalösung entfettet, gewaschen und das Lot sowie organische Überreste durch Erhitzen in einem Ofen bei niedriger Temperatur entfernt.

Die Firma Th. Goldschmidt in Essen, welche in der Durchbildung und Organisierung dieser Entzinnung vom Anfang an führend gewesen ist, hat im Jahre 1908 50 000 t Weißblechabfälle entzinnt, während 8 bis 10 andere deutsche Firmen zusammen die Hälfte dieses Betrages verarbeiteten. Durch dieses Verfahren wurden insgesamt 1500 t Zinn gewonnen¹.

Alkalische Elektrolyte zur Entzinnung fanden auch später in den Anlagen der Elektrochemischen Fabrik Kempen a. Rh. sowie bei der Firma H. W. von der Linde in Krefeld sowie in einigen anderen kleinen Werken Verwendung.

Die Siemens & Halske AG. verwendete beim Entzinnen als Elektrolyt Schwefelsäure, deren Anwendung sich vorher Gutensohn² schützen ließ. Der Elektrolyt enthielt Schwefelsäure oder Sulfate, etwas Zinn und Eisen. Die Bäder bestanden aus Holz und waren mit Gummipplatten ausgekleidet. Sie waren etwa 1½ m lang, 0,70 m breit und 1 m tief. Die Weißblechabfälle befanden sich in Holzkörben. Der Kontakt wurde durch eingelegte schmale Weißblechstreifen hergestellt, die aus dem Korb hervorragten. Die Kathodenplatten bestanden aus verzinnem Kupfer, in jedem Bad waren zwei Kathodenplatten und dazwischen ein Anodenkorb angeordnet. Die Kathodenplatten ruhten in Nuten an den Seiten der Bäder in einem Abstand von etwa 12 cm von den Anodenkörben. Die Stromausbeute betrug kaum 50%, da ein großer Teil des elektrischen Stromes durch Wasserstoffentwicklung verloren ging. Das Eisen reichert sich in dem Bade in etwa 7 Wochen soweit an, daß der Elektrolyt erneuert werden muß. Die Badspannung betrug etwa

¹ Goldschmidt, K.: Z. angew. Chem. 22, 1 (1909).

² Gutensohn: DRP. 12883.

1,9 Volt. Andere saure Elektrolyte haben wegen der starken Eisenauflösung kaum technische Verwendung gefunden¹. Die Entzinnung der Weißblechabfälle geschah anfangs ganz allgemein auf elektrolytischem Wege². Ein Nachteil des geschilderten Entzinnungsverfahrens ist es, daß immer nur verhältnismäßig kleine Mengen Blechabfälle in die Zellen gebracht werden können, was naturgemäß besonders bei großen Betrieben störend ist. Dazu kommt, daß die den entzinnnten Schnitzeln anhängende Zinnlösung nicht in einfacher wirtschaftlicher Weise zu gewinnen ist und zu recht beträchtlichen Zinnverlusten Anlaß gibt. Diese Gründe sind es gewesen, welche die Firma Goldschmidt veranlaßt haben, von der elektrolytischen Weißblechentzinnung ab und zur Entzinnung mittels Chlor überzugehen, da diese sich in viel größeren Apparaten ausführen läßt und geringere Zinnverluste bedingt.

Verzinnen.

Die Verzinnung ist wegen des Glanzes und der hellen Farbe der Überzüge sehr verbreitet, besonders aber, weil von allen Metallisierungsverfahren für Behälter, die in der Nahrungs- und Genußmittelindustrie verwendet werden, die Verzinnung wegen der Ungiftigkeit den Vorschriften entspricht.

Zinn ist ein edleres Metall als Eisen, und darum übt es nur als Überzug bei völliger Dichte und Unverletztheit eine rostschützende Wirkung aus, weil bei Undichtigkeiten in der Schutzschicht sich bei der Gegenwart eines Elektrolyten ein galvanisches Element, mit Zinn als Kathode und Eisen als Lösungselektrode, bildet. (S. 110.)

Da Zinn nur auf reinen metallischen Flächen haftet, so muß bei der Verzinnung besonders darauf geachtet werden, daß keine Verunreinigungen, Schlackeneinschlüsse, Poren, Roststellen in dem zu schützenden Metall vorhanden sind.

Die galvanische Verzinnung hat den Vorteil, daß sie eine ziemlich bedeutende Zeitersparnis gegenüber der Feuerverzinnung bedeutet. Doch bietet die galvanische Verzinnung verschiedene Schwierigkeiten, die z. T. darin bestehen, daß sich z. B. das Zinn nur schwer in der geeigneten ebenen Form abscheidet.

Wie das Zink läßt sich auch das Zinn aus sauren und aus alkalischen Bädern abscheiden. Die alkalischen arbeiten besser in die Tiefe, haben aber schlechtere Stromausbeute und neigen zur Schwammbildung. Durch Berechnung der Strommenge kann man die Dicke der Überzüge bemessen (Vorteil gegenüber Feuerverzinnung).

Saures Zinnbad.

Wasser	11	Schwefelsäure	70 g
Stannosulfat	30 g	Leim	15—20 g

¹ Siehe hierzu Leaver u. Hosack: E. P. 13168 (1916). — Eklund: E. P. 138622 (1920). — Calmels, X.: F. P. 448044.

² Mennicke, H.: Z. Elektrochem. 8, 315, 357, 381, insbesondere 387—390 (1902); vgl. auch ebenda 8, 33. — Kern, E. F.: Trans. Amer. Electr. Soc. 23, 193 (1913).

Die Badspannung ist 0,5 Volt bei einer Stromdichte 1—2 A/dm², Temperatur = 40°. Es wird gut gerührt, damit die Niederschläge nicht dunkel werden. Das Kolloid verhindert einen grobkristallinen Niederschlag. Unter 0,5 A wird der Niederschlag ungleichmäßig und netzartig.

Die sauren Zinnbäder enthalten stets auch vierwertiges Zinn, welches durch den Strom zunächst zu zweiwertigem reduziert werden muß, bevor man die Abscheidung mit der richtigen Stromausbeute erhält, diese ist dann 90%. Ein Säurebad, das sich für alle Niederschlagszwecke als zufriedenstellend erwiesen hat, wurde von F. C. Mathers¹ empfohlen, es gestattet auch dickere Zinnniederschläge bei fortwährendem Niederschlagen zu erzeugen. Die Zusammensetzung ist: 5% Stannooxalat, 6% Ammoniumoxalat, 1,5% Oxalsäure und 0,25% Pepton. Das Stannooxalat kann durch Fällung von Stannochlorid („Zinnsalz“) mit Oxalsäure hergestellt werden. Gearbeitet wird mit einer Stromdichte 0,4 A/dm², obgleich sehr viel mehr Strom verwendet werden kann. Die Badspannung ist durchschnittlich 0,5 Volt bei 50 mm Elektrodenabstand bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Verarmung des Bades an Zinn wird durch einen dunklen Niederschlag angezeigt, und es muß dann Stannooxalat hinzugefügt werden. Wenn sich die Anoden mit einem unlöslichen Material bedecken, müssen sie rein gebürstet und der Lösung Ammoniumoxalat zugesetzt werden. Endlich muß, wenn der Niederschlag Kristalle zeigt, Pepton hinzugefügt werden.

Die alkalischen Bäder haben den Nachteil der Mitabscheidung von Wasserstoff und der schlechteren Stromausbeute, weil das Zinn aus seiner Stanniverbindung (vierwertig) abgeschieden wird. Die Stromausbeute ist 60%, die Verzinnung fällt leicht schwammig aus.

Eine von Elsner empfohlene Lösung besteht aus 0,25 kg kaustischer Soda, 0,5 kg Stannochlorid („Zinnsalz“, wie es im Handel genannt wird) und rund 5 l Wasser. Auf 5 l Wasser können ungefähr 30 g Kaliumzyanid hinzugefügt werden, aber für viele Zwecke ist dieser Zusatz unnötig. Zuerst soll das Ätznatron aufgelöst und dann das Zinnsalz (allmählich) zu der heißen Natronlösung hinzugegeben werden, und danach gut und andauernd während des Zusetzens umgerührt werden. Wenn Zyanid benutzt werden soll, muß die Lösung vorher abkühlen.

Die Abscheidung wird bei einer Temperatur von 65,5° C oder höher, bei einer Spannung von 3—4 Volt (bei einem Elektrodenabstand von 22,5—25,0 cm) und möglichst hoher Stromdichte durchgeführt. Die Anoden sollen nur aus gutem gegossenem Zinn bestehen. Die Bewegung des Elektrolyten wirkt günstig².

Wenn die Stromdichte zu hoch ist, wird der Niederschlag pulverig und bekommt eine schmutzige Farbe. Dies tritt besonders an den Ecken und Kanten der Werkstücke auf.

Wenn ein dickerer Niederschlag verlangt wird, so müssen die Werkstücke hin und wieder aus dem Bad entfernt, gespült, mit einer harten Bürste gereinigt, wieder gespült und wieder in das Bad zurückgesetzt werden.

¹ Mathers, F. C.: Trans. Amer. Electr. Soc. **29**, 411 (1916).

² Brass World **14**, 51 (1918).

Die brauchbarsten Niederschläge werden mit phenolsulfosauren Bädern gewonnen¹. Diese Bäder scheiden das Zinn gleichmäßig und dicht in beliebiger Stärke ab, arbeiten bei hohen Stromdichten und geben eine nahezu quantitative Stromausbeute.

Neuerdings hat sich im Großbetrieb² folgendes Bad gut bewährt: 780 g Natriumstannat, 57 g wasserhaltiges Zinnoxid, 3,5 g pulverige weiße Stärke und 454 l Wasser. Kaliumresinate sind ein hervorragendes kolloidales Hilfsmittel für diese Bäder. Badtemperatur 70—80°, Badspannung 4—6 Volt.

Reines Zinn läßt sich schwer polieren. Durch nachheriges Schmelzen des elektrolytisch aufgetragenen Zinns erreicht man Hochglanz. Man setzt die Gegenstände einer Temperatur von 230° aus, nachdem man sie in Lötwasser getaucht hat.

Als Anoden verwendet man gegossene Feinzinnplatten aus Bankazinn, frei von Blei, weil besonders in sauren Bädern sonst der Metallgehalt des Bades zurückgeht.

Eine Schwierigkeit beim Verzinnen liegt darin, daß sich die Anoden oft schlecht auflösen (siehe S. 442).

Überziehen mit Zinnlegierungen.

Die Verwendung der gemischten Lösungen der Pyrophosphate von Kupfer und Zinn zur Bronzeabscheidung nach einer älteren Vorschrift von Langbein³ scheint nach W. Treadwell und E. Beckh⁴ auf Grund ihrer Potentialmessungen zur Bronzeabscheidung nicht sehr geeignet. Beide Metalle sind in Pyrophosphatlösungen sehr unedel, und zwar das Zinn in solchem Maße, daß es nur mit hohen Stromdichten gefällt werden kann.

Die günstigsten Ergebnisse wurden von Treadwell und Beckh mit alkalischen Zyanid-Sulfidbädern zum Zwecke der Erzeugung goldähnlicher Bronzen erhalten. Bei Elektrolyse einer gemischten Lösung gleicher Teile von 0,5 Mol. $\text{CuSO}_4 \cdot 8\text{KCN} \cdot 5\text{KOH}$ und 0,5 Mol. $\text{SnCl}_4 \cdot \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, mit Zusatz von KOH, bis zum Klarwerden mit einer Stromdichte $D_h 100 = 1,25$ bei 40° durch 1 Stunde mit einem Platinzylinder als Kathode und einem durchlöcherten Zylinder aus Platinfolie als Anode erhielten Treadwell und Beckh bei ruhender Kathode mit einer Stromausbeute von 27,5% 0,2614 g glatte, hellbraune, mikroskopisch als homogen erkannte Bronze, bei einer Tourenzahl von 700 in der Minute 0,3082 g eine schöne glatte, etwas roststichige Bronze mit 84,72% Kupfer und 14,28% Zinn, entsprechend einer Stromausbeute von 48%. Bei Elektrolyse einer Lösung aus einem Teil obiger CuSO_4 - und 5 Teilen obiger Zinnlösung wurde mit rotierender Kathode, mit einer Tourenzahl von etwa 800 eine glänzende, homogene, rotgoldene Bronze erhalten.

Durch Zusatz von geeigneten Nickelsalzen ist auch eine gleichzeitige Abscheidung von Nickel mit Kupfer und Zinn durchführbar.

¹ Schlötter: DRP. 299792. — Korrosion u. Metallschutz **3**, 30.

² Proctor, H.: Metal Ind., New York **24**, 502—503 (1926).

³ Langbeins Handbuch der galvanischen Metallniederschläge. S. 308. Leipzig 1906.

⁴ Treadwell, W., u. E. Beckh: Z. Elektrochem. **21**, 374 (1915).

Ein geeignetes Bad, um Metallwaren mit einer Nickel-Kupfer-Zinnlegierung (Nickelbronze) zu überziehen, stellt man nach Langbein¹ dar, wenn man die phosphorsauren Metalloxyde dieser drei Metalle in pyrophosphorsauren Natron löst. Je nach der gewünschten Farbe des Niederschlages läßt man die Verhältnisse der drei Lösungen im Bade wechseln.

Zur Herstellung galvanischer Bronzeüberzüge kann man als Badflüssigkeit eine Lösung von Zinnchlorid und Kupfersulfat oder Kupferchlorid benutzen, die Zyankalium und Natronlauge enthält. Statt des Zyankaliums kann auch die nichtgiftige Weinsäure oder Seignettesalz in stark alkalischer Lösung Anwendung finden. Durch Änderung der Mengenverhältnisse von Zinnchlorid und Kupfersalz gelingt es, Bronzen mit verschiedenen Sn- und Cu-Gehalten herzustellen. Die Badspannung soll 1,5—2 Volt, die Stromdichte etwa 0,3 A betragen. Als Anoden können abwechselnd Cu- und Sn-Anoden verwendet werden. Ein anderer Verfasser sieht Bäder vor, die neben den alkali- und zyankalihaligen Cu- und Sn-Lösungen Alkalisulfit oder Alkalioxalat enthalten².

Literatur.

Mennicke, H.: Die Metallurgie des Zinnes unter spezieller Berücksichtigung der Elektrometallurgie. Monographien über angewandte Elektrochemie. Hrsg. von Prof. Dr. Engelhardt. Bd 39. Halle a. S.: W. Knapp 1910. — Metallhüttenbetriebe. Hrsg. von W. Borchers. Bd 4: Zinn, Antimon. Halle a. S.: W. Knapp 1924. — Isgarischew, N. A., u. A. N. Grigorowitsch: Elektrolytische Zinnraffination. Nichteisenmetalle (russ.: Zwejetynye Metally) 1930, 214—230. — Hinchley, J. W.: Metallwiedergewinnung aus Abfallmaterialien. Chem. Age, London 23, Nr 597. Dyestuffs monthly Suppl. 31—32, 6/12 (1930). — Snelling, Allentown, V. St. A.: Zinnengewinnung. Amer. P. 1766463 (1930). — Michel, Fritz, Pforzheim: Gewinnung von Zinn. DRP. 500644. — Vulkan Detinning Co., Sewaren, V. St. A.: Verfahren zur elektrolytischen Verzinnung. DRP. 492790 (1927).

Blei.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Aus Lösungen seiner gewöhnlichen Salze scheidet sich das Blei schwammig oder in Nadeln und Blättern aus, die rasch zur Anode hinüberwachsen³, gleichzeitig entsteht an der Anode Bleisuperoxyd. Der Niederschlag aus einer Lösung mit 5% Bleichlorid und 30% NaCl haftet nicht fest⁴.

Eine gesättigte Lösung mit 6% Bleichlorid und 30% KCl, die auch mit HCl sauer gehalten werden kann, liefert bei einer Stromdichte von 0,2 A/dm² schwarzes Schwammblei unter Mitabscheidung von Wasserstoff. Bessere Abscheidungen erfolgen mit PbCl₂ als Bodenkörper, geringer Stromdichte und starker Rührung der durch ein Diaphragma abgetrennten Kathodenflüssigkeit.

¹ Langbein: Handbuch der galvanischen Metallniederschläge, S. 269. Leipzig 1926.

² Guillet, Léon, u. Albert Roux: Metall 1929, 35—36.

³ Wöhler: Liebigs Ann., Erg.-Bd 2, 135 (1862).

⁴ Mathers, F. C.: Trans. Amer. Electr. Soc. 23, 153 (1913).

Nur unter ganz besonderen Bedingungen, wie Anwendung einer geringen Stromdichte, gelingt es, aus der Lösung des Azetats, Chlorids und Nitrats Blei in dichter Form abzuscheiden¹. Eine gute Abscheidung des Metalls erhält man auch bei der Elektrolyse von Bleichloridlösung, welche mit Zucker gesättigt ist².

Die Abscheidung des Bleies aus saurer Bleinitratlösung ist, ohne daß sich merklich Wasserstoff entwickelt, möglich, wenn die Säurekonzentration nicht zu hoch ist, da eine beträchtliche Überspannung zur Wasserstoffentwicklung nötig ist.

Trotzdem werden auch bei sehr niedriger Spannung Wasserstoffionen entladen, wie aus der anfangs schnelleren, später verlangsamten Abnahme der Säurekonzentration hervorgeht. In diesem Falle zeigt der Kathodenniederschlag keine Spur von Oxyd, sondern ist vollkommen gleichmäßig und glänzend. Aus schwach alkalischen Lösungen kann man feste, dicke Niederschläge bekommen, aus stark alkalischen aber wieder nicht, da in ihnen die Konzentration der Bleiionen so erniedrigt ist, daß der Wasserstoff sich mit auszuscheiden beginnt, was hier wie auch bei anderen Metallen zur Schwammbildung führt.

Will man Blei in größeren Mengen etwa bei der Bleiraffination S. 462 in kompakter Form zur Abscheidung bringen, so elektrolysiert³ man eine Lösung des Bleies in Kieselfluorwasserstoffsäure, welche etwa 0,3 Mol. PbSiF_6 und 0,8 Mol. H_2SiF_6 enthält. Das Gleichgewichtspotential von Blei gegen eine 1-normale PbSiF_6 -Lösung beträgt $-0,194$ Volt.

Das Bleisilikofluorid $\text{PbSiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist ein leichtlösliches Salz, der Elektrolyt ist mit Hilfe von Quarz und Flußsäure sehr billig herstellbar, und das Blei scheidet sich aus ihm an der Kathode in schön dichter, glatter Form in beliebig dicken Schichten ab, nur an den Rändern zeigt es Neigung, knospig bis nadelig anzuwachsen, doch kann auch dies durch einen kleinen Gelatinezusatz zum Elektrolyten gänzlich vermieden werden.

Auch andere Kolloide sind wirksam, jedoch in verschiedenem Maße. Die

Kolloid	Minimalgehalt in Gramm im Liter, der noch eine gute Abscheidung bewirkt
Agar-Agar	0,3
Gelatine	0,6
Dextrin	1,0
Tragant	1,2
Kasein	1,2

zur Erzielung eines glatten Niederschlages bei einer Stromdichte von $0,05 \text{ A/cm}^2$ erforderlichen Mengen sind nach Angaben von H. Freunlich und J. Fischer in nebenstehender Tabelle wiedergegeben:

Auch aus Borfluorwasserstoffsaurer oder überchlorsaurer Lösung⁴

¹ Glaser, L.: Z. Elektrochem. 7, 365, 381 (1900).

² Saxon, R.: Chem. News 132, 102 (1925).

³ Leuchs, G.: DRP. 38193 (1896). — Betts, A. G.: Z. Elektrochem. 9, 23 390 (1903). — DRP. 198288 (1902). — Bleiraffination durch Elektrolyse. Halle 1910. — Elektrochem. Ind. 1, 407 (1903). — Vgl. auch Senn, H.: Z. Elektrochem. 11, 229 (1905).

⁴ Siemens & Halske: DRP. 223668. — Mathers: Amer. P. 713278. — Freunlich, H., u. J. Fischer: Z. Elektrochem. 18, 885 (1912). — Siehe auch Fröhlich, P. K., George L. Clark u. Robert H. Abron: Trans. Amer. Electr. Soc. 48, 30 (1925).

läßt sich Blei in kompakter Form niederschlagen. Man benutzt zweckmäßigerweise eine etwa 0,24-molare und an HClO_4 0,5-molare Lösung.

Endlich eignen sich auch $\text{Pb}(\text{CN})_2$ -Lösungen bei 60—70° unter Zusatz von $\text{KNaH}_4\text{C}_4\text{O}_6$, welche durch Einhängen von festem $\text{Pb}(\text{CN})^1$ konzentriert erhalten werden zur Abscheidung vom Blei in glatter Form¹.

Wie oben bemerkt, hat das Blei besonders aus neutraler Lösung die Neigung, schwammig auszufallen, was möglicherweise auf die Bildung von Bleioxyden bzw. von basischen Salzen zurückgeführt werden kann. Dafür spricht die Tatsache, daß die Schwammbildung durch reduzierende Zusätze wie ClO' -Ionen, Pyrogallol oder Hydrochinon verhindert wird.

Zu Reduktionszwecken und für Bleisammler werden andererseits² absichtlich Bleikathoden mit schwammiger Oberfläche erzeugt.

Die Abscheidung von Blei, wenn als Elektrolyt eine saure Bleinitratlösung³ dient, erfolgt ungehemmt, die Zersetzungsspannung einer 0,5-molaren Lösung von Bleinitrat⁴, beträgt 1,52 Volt. Auch die Stromdichtepotentialkurve der Bleiabscheidung aus bleikieselfluorwasserstoffsaurer Lösung⁵ verläuft nahezu ungehemmt. Der kathodische Zersetzungspunkt liegt in diesem Falle bei etwa —0,14 Volt.

Elektroanalytisch wird das Blei meist anodisch als Superoxyd bestimmt, doch liegen auch einige erwähnenswerte Versuche über die kathodischen Bestimmungen vor. So wurde durch Zusatz von Gallussäure⁶ erreicht, daß durch anodische Depolarisation die PbO_2 -Abscheidung unterbunden und dadurch dichtes Blei an der Kathode quantitativ niedergeschlagen wurde.

Den gleichen Zweck als Depolarisator erfüllt auch Hydroxylaminchlorhydrat⁷.

Auch aus nichtwässerigen Lösungen wurde Blei abgeschieden, und zwar aus Lösungen von Bleisalzen in Azeton, Anilin, Benzonitril, Pyridin und Chinolin⁸ und besonders schön aus Formamid⁹.

Aus geschmolzenen Elektrolyten hat das Blei zuerst wiederum M. Faraday¹⁰ abgeschieden, indem er Bleichlorid, Bleisulfat, Bleiphosphat und Bleiborat sowie Bleioxyd der Schmelzflußelektrolyse unterwarf.

Von allen diesen Verbindungen ist das Verhalten des Chlorbleies am ausführlichsten untersucht worden. Bei Verwendung eingekapselter Elektroden oder von Mischungen des Bleihalogenids mit Alkalihalogeniden läßt sich das Blei mit nahezu theoretischer Ausbeute abscheiden¹¹.

Als ungefähren Wert der Zersetzungsspannung des Bleichlorids gaben R. Lorenz und V. Czepinski¹² für 600° 1,17 Volt an.

¹ Haas jr., J.: Metal Ind., London **17**, 12 (1919).

² Tafel, J.: Ber. **33**, 2215 (1900). — Tafel, J., u. K. Neumann: Z. physik. Chem. **50**, 717 (1905). — Vgl. auch Breding u. Haber: Ber. **31**, 274 (1899). — Sackt: Z. anorg. u. allg. Chem. **34**, 286 (1903).

³ Blanc, M. Le: Abh. Bunsenges. **3** (1910).

⁴ Blanc, M. Le: Z. physik. Chem. **8**, 299 (1891).

⁵ Mair, L.: (Vgl. Foerster, Elektrolyse wässriger Lösungen. 3. Auflage, S. 355 1922).

⁶ Gartenmeister, R.: Chem.-Ztg **37**, 1281 (1912).

⁷ Schoch u. Brown: J. amer. chem. Soc. **38**, 1660 (1916). — Lassieur, A.: C. r. **179**, 632 (1924).

⁸ Kahlenberg, L.: J. physik. Chem. **4**, 349 (1900).

⁹ Röhler: Z. Elektrochem. **16**, 419 (1910).

¹⁰ Faraday, M.: Poggendorffs Annalen **33**, 306, 433, 481 (1834).

¹¹ Lorenz, R.: Elektrolyse geschmolzener Salze **1**, 158.

¹² Lorenz, R., u. V. Czepinski: Z. anorg. u. allg. Chem. **19**, 252 (1899).

Nach einem Patent von Townsend¹ gelingt die elektrolytische Bleiabscheidung aus dem Schmelzfluß in größerem Maßstab aus Schmelzen von Bleisulfid mit NaCl.

Besonders hervorzuheben ist hierbei, daß das erhaltene Metall sich nicht im Elektrolyten löst oder verteilt, so daß die Stromverluste sehr gering sind.

Anodisches Verhalten.

Blei löst sich anodisch z. B. in Nitrat oder Perchlorat unter bestimmten Bedingungen glatt und ohne erhebliche Polarisierung in zweiwertiger Form auf².

Auch in 17—20% iger Kieselfluorwasserstoffsäure löst sich das Blei bei einer Stromdichte von etwa 1 A/dm² glatt zweiwertig, ohne daß ein Niederschlag gebildet wird, während es sich in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure je nach den Versuchsbedingungen zweiwertig löst oder unter Bildung der schwerlöslichen Plumbohalogenide, sich mit der Zeit mit diesen überzieht³.

In Salzsäure geht eine Bleianode, da das Bleichlorid nicht allzu schwer löslich ist, also erst in einiger Entfernung von der Anode sich abscheiden kann, bei nicht zu großer Stromdichte glatt unter Bildung von Plumbichlorid in Lösung. Eine solche Lösung absorbiert leicht das nebenher anodisch gebildete Chlor, und es wird das Bleichlorid in die bei größerer Säurekonzentration ziemlich beständige Plumbichlorwasserstoffsäure H₂PbCl₆ übergeführt⁴.

Die Vorzüge der Verwendung von Kieselfluorwasserstoffsäure zur anodischen Lösung des Bleies hat schon 1886 G. Leuchs⁵ erkannt, doch hat ihre Verwendung zur Raffination erst durch G. Betts⁶ Bedeutung erlangt.

In einem schwefelsauren oder sulfathaltigen Elektrolyten überzieht sich die Bleianode mit einer gut haftenden, metallisch leitenden Schicht von Bleisuperoxyd, welche infolge mechanischer oder Deckschichtenpassivierung durch das zuerst gebildete, unlösliche Bleisulfat PbSO₄ bei höheren Spannungen gebildet wird.

Polarisiert man Blei anodisch in NaOH mit steigenden Stromdichten⁷, so geht es bei niederen Stromdichten glatt zweiwertig in Lösung. Bei höheren Stromdichten treten, und zwar um so später, je verdünnter die NaOH ist, auf der bis dahin blanken Anode grauschwarze Flecken auf, die schnell größer werden und aus PbO₂ bestehen.

Das Potential einer Bleielektrode in 1-normaler Pb(NO₃)₂-Lösung beträgt bei 18° $\epsilon_h = -0,168$ Volt.

¹ Townsend, C. D.: DRP. 182478.

² Elbs u. Forssell: Z. Elektrochem. 8, 760 (1902).

³ Elbs, K., u. R. Nübling: Z. Elektrochem. 9, 776 (1903).

⁴ Leuchs, G.: DRP. 38193 (1886).

⁵ Betts, G.: Z. Elektrochem. 9, 23, 390 (1903). — Elektrochem. Ind. 1, 407 (1903). — DRP. 189288 (1902). — Vgl. auch Leun: Z. Elektrochem. 11, 229 (1905).

⁶ Elbs, K.: Z. Elektrochem. 8, 512 (1901/02); 9, 776 (1902/03).

⁷ Grube, G.: Z. Elektrochem. 28, 275 (1922).

Technische Bleielektrolyse. Gewinnung aus Erzlaugen.

Die Versuche zur elektrolytischen Gewinnung von Blei aus Erzlaugen sind besonders dadurch erschwert, daß keines der wasserlöslichen Salze des Bleies genügend billig darstellbar ist.

Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden von Ralston und Mitarbeitern¹ ausgeführt. Sie bedienten sich als Lösungsmittel konzentrierter Kochsalzlösung, in welcher Bleisulfat begrenzt löslich ist, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur bis zu 10 g Blei im Liter. Wegen der großen zur Laugung notwendigen Flüssigkeitsmengen und der Schwierigkeit der Bleiabscheidung aus solchen verdünnten Lösungen ist das Verfahren von Ralston praktisch nicht ausgeführt worden.

Aussichtsreicher ist das Verfahren von U. C. Tainton, das bei der Bunker Hill und Sullivan Mining Co. Kellogg Itaho sowie bei einem peruanischen Hüttenwerk durchgeführt wird. Nach diesem Verfahren können arme, bis zu 10% Blei enthaltende Bleierze sowie Aufbereitungsabgänge, die auf anderem Wege nicht mehr verwertet werden können, aufgearbeitet werden. Das zerkleinerte Erz wird zunächst geröstet und dann mit Wasser in einem Dorrklassierapparat ausgelaut und geschlämmt, der grobe Anteil nochmals feingemahlen und dem Schlamm zugesetzt. In der Lauge sind die löslichen Salze, vor allem Eisensulfat enthalten. Der eingedickte Schlamm wird mit fast gesättigter Kochsalzlösung in mechanischen Rührwerken behandelt. Dabei geht Blei bis zu etwa 3,5 g im Liter in Lösung. Dieses gelangt nach dem Filtrieren in die Elektrolysiergefäße. Sie sind filterpressenartig gebaut und bestehen aus mehreren Kammern, in deren Innern rotierende Kathoden aus Eisenblech und feststehende Anoden aus Graphit sich befinden. Anoden- und Kathodenraum sind durch Diaphragmen voneinander getrennt. Die Kathoden sind scheibenförmig und besitzen einen Durchmesser von 56 cm.

Die Bäder bestehen aus Holz und gummiertem Eisen. Die kathodische Stromdichte beträgt 1360 A/m^2 , die Badspannung 4,5 Volt. Wegen der hohen Stromdichte scheidet sich das Blei in sehr fein verteilter Form aus und bleibt in der Lauge suspendiert. Der Elektrolyt, der durch die Zellen gepumpt wird, gelangt schließlich durch einen Dekantierapparat, in welchem der Bleischlamm gewonnen wird. Die dekantierte Lauge enthält noch etwa 0,1 g Blei im Liter und wird wiederum zum Auslaugen von Röstgut verwendet. Der Bleischlamm wird in einer hydraulischen Presse zu Kuchen gepreßt und dann meist in geschmolzenes Blei eingetränkt.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Blei aus Erzlaugen hat man in Utah Chloridlösungen, welche durch chlorierendes Rösten von Bleiglanz gewonnen wurden, versuchsweise elektrolysiert und Blei in schwammiger Form gewinnen können, das nachher umgeschmolzen werden mußte.

Von Interesse ist auch das Verfahren von Salom², das technisch in ziemlich großem Maßstab an den Niagara-Fällen ausgeführt wurde. Nach diesem Verfahren bildet gepulverter Bleiglanz, der in einer

¹ Sims, C. E., u. O. C. Ralston: Met. Chem. Eng. **15**, 410 (1916).

² Salom: Trans. Amer. Electr. Soc. **1**, 87; **2**, 65; **4**, 101.

0,5 mm dicken Schicht auf einem rotierenden Hartbleiteller von 2,25 m² wirksamer Oberfläche ausgebreitet ist, die Kathode. Die Anode besteht ebenfalls aus Hartblei, die Badflüssigkeit ist verdünnte Schwefelsäure. Bei Stromdurchgang wird der Bleiglanz unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff (neben etwas Wasserstoff), zu Blei reduziert, während an der Anode Sauerstoff gebildet wird. Die Stromdichte auf der Kathodenfläche beträgt 330 A/m². Die elektrolytische Behandlung einer solchen Beschickung dauert 90 Minuten. Die Stromausbeute beträgt etwa 80%.

Ein anderes Verfahren, das auch einige Zeit in technischer Anwendung stand, beruht auf der Löslichkeit von Bleioxyd in Natronlauge. Da in Bleierzen immer Sulfate oder Karbonate enthalten sind, kommt dieses Verfahren für die Erzlaugung nicht in Betracht, doch kann es von Wert sein, wenn Flugstaub, wie er etwa beim Verblasen von Bronzen oder ähnlichen Materialien entsteht und der Bleioxyd enthält, verarbeitet werden soll. Zu diesem Zwecke wird der Flugstaub mit einer Lösung von 150 g Natronlauge im Liter gekocht. Die filtrierte Lösung enthält bis zu 50 g Blei im Liter und wird den Bädern zugeführt. Anoden und Kathoden bestehen aus Eisenblech. Die Stromdichte beträgt 100—120 A/m², die Badspannung 1,8—2,2 Volt. Das Blei scheidet sich in loser Form auf der Kathode ab und verteilt sich teilweise in der Lauge. Die Endlösungen sind reich an Natronlauge und gehen mit 2—3 g Blei im Liter in die Laugerei zurück.

Bleiraffination.

Größere Bedeutung hat die Raffination des Werkbleies erlangt. Besonders wismuthaltiges Blei, wie es beim Abtreibeprozess oder aus dem Flugstaub der Bleihütten anfällt und sich chemisch nur schwer reinigen läßt, kann elektrolytisch raffiniert werden. Hierbei gelingt es, das wertvolle Wismut vollständig zu gewinnen.

Versuche, das meist aus Bleiglanz (PbS) durch Abrösten und Reduzieren gewonnene Werkblei elektrolytisch zu raffinieren, wurden von Keith schon 1878 unternommen. Er arbeitete mit einer essigsäuren Lösung, aus der sich das Blei in lockeren Kristallen abscheidet. Erst als Betts (S. 458) zeigte, daß sich Blei aus kieselfluorwasserstoffsaurer Bleilösung unter geeigneten Bedingungen auch in größerem Maßstabe in dichter und glatter Form abscheidet, konnte ein praktisch durchführbares Verfahren ausgearbeitet werden. Die erste Anlage, welche nach dem Bettischen Verfahren arbeitete, wurde 1902 von der Consolidated Mining and Smelting Co. Kanada in Trail (Britisch-Kolumbien) erbaut.

In kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung entsendet eine Bleianode ausschließlich zweiwertige Bleiionen (S. 460), so daß die anodische Lösung des Rohbleies ohne Schwierigkeiten gelingt, hierbei bleiben Metalle wie Antimon, Arsen, Silber, Gold, Selen und vor allem Wismut, die durchwegs edler als Blei sind, praktisch ungelöst und gehen in den Anodenschlamm. Dies gilt aber nur, solange die Stromdichte nicht höher als 10 A je Quadratmeter ist. Nur das Zinn, das dem Blei in der Spannungsreihe nahesteht, geht ziemlich vollständig mit dem Blei in Lösung und wird auch mit ihm abgeschieden. Auf Grund dieser Stellung der

beiden Metalle zueinander gelingt es sogar, legierungsartige Niederschläge von bestimmter Zusammensetzung, z. B. 50% Zinn und 50% Blei, zu erzeugen (S. 447). Für die Raffination von zinnhaltigem Werkblei kommt daher das elektrolytische Verfahren nicht in Frage.

Die unedleren Metalle, Zink, Eisen und Nickel gehen in Lösung und werden nicht abgeschieden. Da die Menge der letzteren Verunreinigungen im Werkblei außerordentlich klein ist, wird durch ihren Übertritt in den Elektrolyten ihr Bleigehalt nur sehr langsam vermindert. Es kann daher derselbe Elektrolyt sehr lange ohne Störung benutzt werden. Mit Ausnahme von Zinn kann das Anodenblei also beträchtliche Mengen von Verunreinigungen enthalten, ohne daß die Reinheit des Kathodenbleies wesentlich beeinträchtigt wird.

Der Elektrolyt.

Der Elektrolyt enthält in den meisten Fällen Bleisilikofluorid PbSiF_6 , außer diesem eignet sich auch Überchlorsäure oder Borfluorwasserstoffsäure zur Erzielung dichter und festhaftender Bleiniederschläge, doch sind diese teurer. In den größeren Betrieben wird nur erstere verwendet. Der Elektrolyt soll einen Gehalt von 60—80 g Blei im Liter als Fluorsilikat und 8—10% freie Kieselfluorwasserstoffsäure besitzen.

Im Verlauf der Elektrolyse steigt der Bleigehalt des Elektrolyten bis gegen 200 g im Liter, dann werden Teile desselben abgezogen und durch Schwefelsäure ausgefällt. Die Kieselfluorwasserstoffsäure fließt den Bädern wieder zu. Zur Herstellung der letzteren wird Flußsäure in Bleigefäßen unter Rührung mit Quarz (SiO_2) zur Reaktion gebracht, wobei mit Wasser gekühlt werden muß. Der Elektrolyt wird dann durch Aufösen von Bleioxyd oder besser Bleikarbonat in Kieselflußsäure hergestellt. Auch hierbei ist jede Erwärmung tunlichst zu vermeiden, da sonst Zersetzung des Salzes unter Ausscheidung von Kieselsäure und Bleifluorid eintritt.

Die Temperatur des Elektrolyten wird durch die Stromwärme auf etwa 34° gehalten. Eine Verunreinigung des Elektrolyten bei der Arbeit tritt, wie schon erwähnt, kaum ein, wohl aber treten unvermeidliche Verluste an Bleisilikofluorid auf. Zum Teil sind diese in einer durch Hydrolyse bedingten Zersetzung des Bleisilikofluorids innerhalb der Poren des Anodenschlammes begründet, wo infolge des sich reichlich auflösenden Bleies die Lösung basisch wird.

Bei der Bleiraffination bleibt der Anodenschlamm nämlich fest auf den Anodenresten haften und kann mit diesen aus dem Bade entfernt werden. Eine Entleerung der Bäder zum Ausbringen des Schlammes ist daher nicht erforderlich. Dabe werden jedoch immer größere Mengen von sehr bleireicher Lösung mitgeführt, so daß der Schlamm infolgedessen sorgfältigst ausgewaschen werden muß, damit die Elektrolytverluste auf ein Minimum beschränkt bleiben.

Außer Beisalz und der freien Säure müssen dem Elektrolyten stets gewisse Mengen Kolloidstoffe zugesetzt werden. Wie S. 458 erwähnt, kommt hierfür in erster Linie Gelatine in Frage, und zwar genügt

zunächst eine Menge von 0,2 g je Liter. Da die Galatine jedoch sehr rasch verbraucht wird, indem ein Teil in den Kathodenniederschlag übergeht, der andere Teil aber zerstört wird, muß dem Bad laufend Gelatine zugesetzt werden. Der Verbrauch von diesem Zusatz beträgt etwa 200—500 g je Tonne Blei, er steigt mit der Stromdichte. Die Gelatine wird im Betrieb meist durch den billigeren Leim ersetzt, der nach der Angabe einzelner Autoren sogar besser wirken soll als die reine Gelatine.

Eine gute Laugenzirkulation ist bei der Bleielektrolyse von besonderer Wichtigkeit, damit die durch die dichte anodische Schlammdecke verursachten Konzentrationsverschiebungen an der Anode nach Möglichkeit ausgeglichen werden.

Die Bäder.

Die Anlage in Trail enthält 260 treppenförmig angeordnete Bäder. Sie bestehen aus hölzernen Wannen, in neuerer Zeit aus Eisenbeton und sind mit einem Asphaltkitt ausgekleidet, der bis zu Temperaturen über 40° hart bleibt. Die Bäder sind in Kaskaden aufgestellt. Der Elektrolyt wird aus dem Vorratsraum durch kupferne Kolbenpumpen nach den höchstliegenden Bädern gefördert. Die Zuflußleitungen bestehen aus Hartgummiröhren. Die Laugenzirkulation muß ziemlich lebhaft sein, da sich sonst leicht konzentrierte Lösung am Boden der Zellen ansammelt. In jedem Bad hängen 24 Anoden und 25 Kathoden. Die Anoden aus Rohblei sind etwa 100—300 kg schwer, 30 mm stark, und hängen mit seitlichen Nasen auf den Stromschienen. Sie werden neuerdings mittels Gießmaschinen gegossen.

Auch die Kathodenbleche werden nach Miller auf einem schräg stehenden Tisch, bestehend aus einer gehobelten gußeisernen Platte mit niederen Rändern an den Längsseiten, in einer Dicke von etwa 0,8 mm gegossen. Der Elektrodenabstand beträgt etwa 60 mm. Da das Elektrolytblei weniger dicht ist als das Anodenblei, werden die Kathoden im Verlauf einer Lösungsperiode der Anode zwei- oder auch dreimal gewechselt.

Stromdichte, Badspannung.

Da in den Bleibädern die Gefahr einer Mitabscheidung eines unedleren Metalles kaum vorliegt, können ziemlich hohe Stromdichten angewendet werden.

Praktisch kommen Stromdichten von 100—200 A/cm² in Betracht. Die Badspannung beträgt bei 150 A/m² ungefähr 0,4 Volt, sie steigt während der Elektrolyse bis auf 0,7 Volt. Die Stromausbeute beträgt etwa 90%. Zur Abscheidung einer Tonne Blei sind 130 kW/h notwendig.

Arbeitsweise.

Eine Anodenbehängung arbeitet 8—9 Tage, der Restanfall ist etwa 22% des Anodengewichtes. Die Kathoden werden etwa alle 4 Tage herausgenommen und durch neue ersetzt. Der an den Anoden haftende

Schlamm wird mit Bürsten entfernt und muß, da er viel Bleisilikofluorid enthält, sorgfältig ausgewaschen und abgenutzt werden. Die übrigbleibenden Anodenreste werden dann eingeschmolzen. Das Anodenblei, das in Trail verwendet wird, ist verhältnismäßig rein, es enthält gegen 99% Blei. Das sehr reine Kathodenblei wird umgeschmolzen. Es enthält 99,92% Blei.

Als Beispiel des Erfolges einer Raffination einer Rohbleisorte sei im folgenden die Analyse vor und nach der elektrolytischen Reinigung wiedergegeben.

Die Consolidated and Smelting Co. of Canada in Trail ist heute die größte Anlage, in der Rohblei elektrolytisch raffiniert wird. Ihre Tagesproduktion beträgt 160 t Elektrolytblei. Eine weitere Anlage wurde von der United States Metal Refining Co. in Graselley, Lake County

Bestandteil	Rohblei %	Elektrolytblei %
Blei	98,1	99,996
Silber	0,61	0,0001
Antimon	0,7	0,0006
Kupfer	0,23	0,0005
Arsen	0,19	Spuren
Wismut	0,1	—
Zinn	0,03	0,0001
Eisen	0,01	0,0013
Gold	0,007	—

Indiana, errichtet. Die Anlage liefert im Tag 100 t Elektrolytblei. Das Rohblei enthält einige Zehntel Prozent Wismut. Die Anlage enthält 208 Bäder, die in 52 Gruppen zu je 4 Bädern nach dem Walker-System geschaltet sind (S. 348). Sie sind kaskadenförmig aufgestellt, derart, daß die Lauge immer je 2 Bäder hintereinander durchfließt. Die Badkästen bestehen aus Holz mit Asphaltüberzug. Die anodische Stromdichte beträgt 180 A/m², die kathodische 145 A/m². Die Badspannung ist 0,35—0,5 Volt. Auch hier wird als Elektrolyt eine Lösung mit 12% Kieselfluorwasserstoffsäure und 10 Gewichtsteilen Blei verwendet. Der Laugenumlauf beträgt etwa 15 l je Bad und Minute. Der Anodenschlamm haftet auf den Anoden und wird nach dem Herausheben mittels rotierender Bürsten von den Anodenresten entfernt.

In dem Werke Omaha Neb. der American Smelting and Refining Co. wird wismutreiches vorraffiniertes Blei elektrolytisch gereinigt. Eine kleine Bleiraffination für wismuthaltiges Blei besteht heute auch noch bei der norddeutschen Raffinerie in Hamburg. Die Elektrolyse wird dort in borflußsauren Elektrolyten mit 40—60 g freier Borfluorwasserstoffsäure im Liter durchgeführt. Es werden dort Eisenkästen, die mit Hartgummi ausgekleidet sind, als Badgefäße verwendet. Der Anodenschlamm enthält nur wenig Blei und gegen 90% Wismut. Er wird eingeschmolzen und unmittelbar zu Anodenplatten für die Wismutelektrolyse (S. 479) vergossen. Auch in England in New-Castle-on-Tine wurde eine elektrolytische Bleiraffinerie erbaut.

Nur bei Vorhandensein billiger elektrischer Energie sowie reiner Ausgangsprodukte ist die elektrolytische Bleireinigung lohnend.

Verbleien.

Die galvanische Verbleiung hat gegenüber der Feuerverbleiung den Vorzug des geringen Bleiverbrauchs; die Verbleiung kann ohne

vorherige Verkupferung oder Verzinnung, wie letztere besonders für eiserne Gegenstände notwendig ist, vorgenommen werden und ergibt einen sehr reinen Niederschlag, der gegen Säuren besonders widerstandsfähig ist.

Die Nachteile der galvanischen Verbleiung bestanden ursprünglich darin, daß das Elektrolytblei ganz besonders weich ist und sich leicht von der Unterlage abdrücken läßt.

Neuerdings scheinen in dieser Hinsicht Fortschritte erzielt worden zu sein; besonders die noch zu erwähnenden kieselfluorwasserstoffsauren und phenolsulfosauren Bäder sollen ein härteres Blei liefern, so daß sich galvanisch verbleite Bänder auf der Ziehbank ebensogut verarbeiten lassen wie feuerverbleites Material.

Blei ist zwar wie Nickel, im Gegensatz zu Zink, dem Eisen gegenüber edler und kann daher Eisen (oder Stahl) nicht wie Zink schützen. Aber die dichte Art, wie Blei niedergeschlagen werden kann, macht es zu einem guten Schutzüberzug für Eisen, es verhindert den Zutritt korrodierender Agenzien in derselben Weise wie Firnis und einige Farben. Es ist vor allem billig im Vergleich zu Kupfer oder Nickel, es ist hämmerbar und gestattet, die Gegenstände zu „bearbeiten“, nachdem sie verbleit sind, ohne daß die bei anderen Metallen vorhandene Gefahr besteht, daß der Überzug brüchig wird und gar abspringt. Blei ist Säuredämpfen und ähnlichen korrodierenden Agenzien gegenüber widerstandsfähiger als Kupfer und sogar Nickel. Aus diesem Grunde wird Blei in chemischen Fabrikanlagen und Laboratorien verwendet.

Zur galvanischen Verbleiung sind alkalische und saure Bäder in Gebrauch. Die alkalischen Bäder bestehen aus einer Auflösung von Bleiglätte in Natronlauge. Sie haben gegenüber sauren Bädern den Vorteil, daß sie besser streuen als diese, d. h. bei stark profilierten Gegenständen besser in die Tiefe arbeiten. Da sie jedoch niemals einen porenlosen und leicht einen schwammigen Niederschlag ergeben, ferner die Stromausbeute nur die Hälfte derjenigen aus sauren Bädern beträgt (das Blei scheidet sich in diesen Bädern aus der vierwertigen Form ab), so erscheint ihre Anwendung aus diesen Gründen trotzdem untunlich. Es kommt noch hinzu, daß sie im Verhältnis zu den sauren Bädern mit verhältnismäßig hoher Spannung (mindestens 3 Volt) und niedriger Stromdichte (50 A/m²) arbeiten. Eine höhere Stromdichte läßt sich erreichen, wenn der Elektrolyt erwärmt und in Bewegung gehalten wird. Durch letzteren Umstand wird auch der Schwammbildung etwas entgegengearbeitet. Infolge der hohen Spannung und niederen Stromdichte sind die alkalischen Bäder unwirtschaftlich. Die kathodische Stromausbeute beträgt nur 30—50%; die anodische Stromausbeute bleibt hinter der kathodischen noch zurück, so daß die Bäder an Blei verarmen.

Aus allen diesen Gründen haben sich die alkalischen Bäder nicht bewährt und sind daher wenig im Gebrauch.

In der Praxis wird fast ausschließlich mit sauren Bädern gearbeitet. Eine Reihe Bäder älterer Art (essigsäure, äthylschwefelsäure Bleibäder u. a.) sind, weil sie den Anforderungen nicht genügen, nicht mehr in

Anwendung. Sehr gute Ergebnisse werden mit borflußsauren Bädern nach Leuchs gewonnen. Saure Bleibäder arbeiten nur in der Kälte gut. Sie haben den Vorteil, daß sie bei niederer Spannung und höherer Stromdichte arbeiten und bessere Stromausbeuten als die alkalischen Bäder liefern, dagegen streuen sie schlecht und neigen zu grobkristallinischer Abscheidung. Sollen genügend dichte Bleiüberzüge in größeren Stärken damit erhalten werden, so muß der Niederschlag im Verlauf des Prozesses wiederholt mit einer Drahtbürste gekratzt werden.

Die Nachteile der erwähnten Bleibäder besitzt nach Betts das kieselfluorwasserstoffsäure Bleibad unter Zusatz von Leim nicht. Durch Zusatz von Kolloiden (Leim, Gelatine usw.) zum Elektrolyten wird die Abscheidungsform des Bleies günstig beeinflußt. Es wird ein der Dichte des gegossenen Bleies gleichkommender Niederschlag in beliebiger Stärke erhalten.

Ähnlich günstige Resultate sind neuerdings mit phenolsulfosauren und kieselfluorwasserstoffsäuren Bleibädern unter Zusatz kapillaraktiver Substanzen (z. B. Tannin) erzielt worden¹. Die Bäder arbeiten bei 0,5—1 Volt je nach der angewandten Stromdichte, die bis zu 10 A je Quadratdezimeter gesteigert werden kann.

Gegenwärtig stehen drei brauchbare Verbleiungsbäder zur Verfügung. Zwei von ihnen haben ihren Wert in der Praxis bereits bewiesen, das dritte ist erst kürzlich ausgearbeitet worden. Die beiden ersten Bäder sind das Perchloratbad² und das kieselfluorwasserstoffsäure Bad von Betts.

Ein von Siemens & Halske angegebenes Perchloratbad enthält:

Wasser	4,5 l
Überchlorsaures Blei	370 g
Überchlorsäure	113 g

und einen Zusatz von Nelkenöl, welches die Bildung von Verästelungen im Niederschlag verhindert. Auch Kolloide wie Leim, Agar-Agar, Pepton u. a. werden zugesetzt. Die Stromdichte soll nicht viel mehr als 1 A/dm² betragen, Badtemperatur 15—20°. Als Anoden verwendet man Bleiplatten.

Betts³ erhielt sehr gute Niederschläge aus kieselfluorwasserstoffsäuren Bleilösungen mit hohem Gehalt an freier Säure unter Zusatz von Gelatine, z. B.:

Wasser	1 l
Kieselflußsaures Blei	85 g
Kieselflußsäure	70 g
Gelatine	0,15 g

Das Bad hat einen außerordentlich kleinen spezifischen Widerstand, man kann schon mit 0,15—0,2 Volt Badspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung eine Kathodenstromdichte von 1 A/dm² erhalten.

Die Beständigkeit und Einheitlichkeit der Zusammensetzung des Bades während seiner Verwendung ist zwar nicht so gleichmäßig wie die des Perchloratbades. Die Arbeitsgrenzen sind indessen weit, was

¹ Schlötter: DRP. 299792.

² Mathers, F. C.: Trans. Amer. Electr. Soc. **17**, 261 (1910).

³ Betts: Amer. P. 679824 (1901), 713277 (1902).

immer ein Vorteil ist. Eine zu hohe Stromdichte wird an dem Niederschlag erkenntlich, indem er ein silberweißes Aussehen erhält und härter und spröder wird¹.

Als Badgefäße verwendet man ausgebleite Holzwanne mit dauerhaften Anstrichen. Kleine Quantitäten werden in Glas oder Steingut untergebracht.

Die reinen Weichbleianoden werden mittels angenieteter Kupfer- oder Nickelstreifen in die Bäder gehängt. Da die meistgebrauchten sauren Bleibäder keine nennenswerte Tiefenstreuung haben, führt man in hohle Gegenstände Innenanoden mit separater Stromzuführung ein, oder man paßt die Anoden der Form der Gegenstände an. Bei Gegenständen aus Eisen und Stahl ist es ratsam, sie in einem Zyanidbad leicht mit Kupfer zu überziehen, ehe sie in das Verbleiungsbad kommen. Auf Kupfer haftet das Blei besser.

Die elektrolytische Abscheidung von Blei-Thalliumlegierungen gelingt unter Anwendung eines Perchloratbades². Um einen 70% Blei und 30% Thallium enthaltenden Niederschlag zu erzielen, muß man eine Thalliumkonzentration von 30 g/l, gegenüber 5 g/l Blei wählen. Das Bad enthält 20–30 g/l freie Säure, die Stromdichte ist 0,54 A/dm² bei 25°. Die prozentuale Zusammensetzung des Niederschlages läßt sich durch Änderung des Verhältnisses Thallium-Blei leicht regeln. Thalliumlegierungen, Legierungen von Blei mit 20–65% Thallium gehören zu den beständigsten unter allen Legierungen.

Literatur.

Betts Bleiraffination durch Elektrolyse. Deutsch von Engelhardt. Halle a. S.: W. Knapp 1911. — Billiter: Technische Elektrochemie. Halle a. S.: W. Knapp 1923. — Breuning: Z. Metallkunde 14, 210 (1922). — Vogel, F.: Metall u. Erz 26, 88 (1929). — Isgaryschew, N. A., u. A. N. Iwanowa: Mineral. Rohstoffe und Nichteisenmetalle (russ.: Mineralnoje Ssyrje i Zwetnyje Metally) 4, 1048 (1929). — Fink, C. G., u. L. Greenspan: Die elektrolytische Wiedergewinnung des Bleies aus Bleisulfatabfall. Canadian Mining J. 51, 974–976 (1930). New York City, Columbia Univ.

Arsen.

Das erste Glied der fünfwertigen Gruppe Arsen, Antimon, Wismut, das Arsen, ist gemäß seiner schon stark metalloiden Natur elektrolytisch nur schwer auszufällen.

Bei der Arsenabscheidung schwanken die Abscheidungspotentiale ziemlich weitgehend. Sie sind zwar für eine gegebene Kathode reproduzierbar, bei Wechsel des Kathodenmaterials stellen sich jedoch ganz andere Werte ein. So scheidet sich z. B. das Arsen besonders leicht an rauhen Antimonkathoden ab (siehe S. 474), schwer dagegen auf blank polierten Kupferkathoden. Gegenwart von freier Säure begünstigt die Abscheidung.

Die Arsenabscheidung geht außerordentlich verzögert vor sich, was seine Ursache darin haben dürfte, daß in Arsenlösungen nur sehr wenige freie Kationen vorhanden sind. Bei sehr kleinen Stromdichten scheidet sich das Arsen metallisch blank, bei höheren Stromdichten pulverförmig ab.

Elementares Arsen in pulveriger Form wird aus einer konzentrierten, sauren Lösung von arseniger Säure an der Kathode neben Arsenwasserstoff abgeschieden. Sonst entsteht bei der Elektrolyse saurer oder alkalischer Lösungen von arseniger

¹ Vgl. Amer. P. Nr 713277 oder Nr 713278.

² Fink, C. G., u. C. K. Conrad jr.: Trans. Amer. Electr. Soc. 58.

Säure an der Kathode ausschließlich Arsenwasserstoff¹. Gemeinsam mit anderen Metallen scheidet es sich allerdings leichter ab und verdirbt dann die Metallniederschläge. (Siehe z. B. Kupferraffination S. 341.)

W. Plotnikow² unterwarf Arsentribromid, AsBr_3 , in Ätherlösungen der Elektrolyse und fand, daß, falls das an der Anode ausgeschiedene Brom durch Silberelektroden gebunden wird, an der Kathode metallisches Arsen, teils als silberglänzender Spiegel, teils als Arsenschwarz sich ausscheidet.

Die geschmolzenen Verbindungen des Arsens eignen sich nicht zur Elektrolyse, da sie den Strom kaum leiten³.

Die Versuche, metallisches Arsen auf elektrolytischem Wege quantitativ zu fällen, sind bisher alle gescheitert. Auch die Methode von B. Neumann⁴, nach der Arsen aus einer Lösung von arseniger Säure in rauchender Salzsäure zwar quantitativ niedergeschlagen werden kann, ist wegen der Umständlichkeit dieses Verfahrens nicht zu empfehlen⁵.

Arsenniederschläge werden zum „Oxydieren“ von Messing, Bronze oder vermessingtem Zink (besonders bei Beleuchtungskörpern) verwendet. Vielfach reibt man nachher den Arsenniederschlag wieder ab, so daß nur in den Vertiefungen die dunkelgraue Farbe bleibt. Als Bad kann man z. B. folgende Lösung verwenden:

Wasser	1 l
Arsenik As_2O_3	100 g
Natriumkarbonat Na_2CO_3	30 g
Kaliumzyanid KCN	10 g

Die Stromdichte beträgt 0,4 A/dm².

Antimon.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Reine kristallinische Niederschläge von Antimon erhält man bei der Elektrolyse von Antimonfluoridlösungen und Antimonchloridlösungen, im letzteren Falle nur aus Lösungen, die nicht mehr als 10% Antimonchlorid enthalten, und bei sehr kleiner Stromdichte.

Aus konzentrierten Lösungen von Antimontrichlorid oder besser Antimontribromid entsteht bei höheren Stromdichten an der Kathode ein stahlblanker, dichter und nichtkristalliner Überzug, der beim Ritzen oder raschen Erhitzen unter Wärmeentwicklung und unter Ausstoßen von Antimontrichlorid bzw. Bromiddämpfen explodiert und in einen kristallinen metallischen Körper übergeht.

Diese kathodische Abscheidung wurde von H. C. Gore als „explosives Antimon“ bezeichnet. Es scheint sich um eine metastabile, legierungsartig mit Antimontrihalogenid verbundene Form des Antimons zu handeln, welche bei der Explosion sowie auch langsam, wenn es sich selbst überlassen wird, in gewöhnliches Antimon übergeht.

Die Entstehung der explosiven Form des Antimons ist an bestimmte Konzentrations- und Temperaturverhältnisse gebunden⁶. Sowohl vor als auch nach

¹ Thorpe, T. E.: J. chem. Soc. Lond. **83**, 974 (1903). — Sand, H. J. S., u. J. E. Hackford: J. chem. Soc. Lond. **85**, 1018 (1904). — Trotmann, S. R.: J. Soc. Chem. Ind. **23**, 177 (1904). — Covelli, E.: Chem.-Ztg **33**, 1209 (1909). — Vgl. auch Lecoq: C. r. **150**, 700 (1910).

² Plotnikow, W.: Russ. Separatdruck. S. 13. Kijew 1917.

³ Faraday, M.: Ostw. Klass. Nr 86, S. 45. — Buff: Liebigs Ann. **110**, 267 (1859).

⁴ Neumann, B.: Chem.-Ztg **30**, 33 (1906).

⁵ Vgl. Smith, E. F.: Quantitative Elektroanalyse. S. 177.

⁶ Cohen, E., u. W. E. Ringer: Z. physik. Chem. **47**, 1 (1904). — Cohen, E., u. Th. Strengers: Z. physik. Chem. **50**, 291 (1904); **52**, 229 (1905). — Siehe auch Palmer, R. C., u. L. S. Palmer: Trans. Amer. Electr. Soc. **16**, 79 (1909). — Cohen u. Coffin: Z. physik. Chem. A **149**, 417 (1930).

der Explosion enthält der metallisch aussehende Niederschlag beträchtliche Mengen von Antimontrichlorid, welches verhältnismäßig fest gebunden sein muß, da es sich durch Lösungsmittel nicht ausziehen läßt. Wenn man bei der Explosion für eine geeignete Wärmeableitung sorgt, etwa durch Einbringen in Äther, so bleibt die gesamte Menge des Antimontrichlorides in dem Niederschlag, woraus hervorgeht, daß es nicht unmittelbar an dem merkwürdigen Umwandlungsvorgang beteiligt ist. Mit zunehmender Menge gebundenen Halogenids nimmt auch die Fähigkeit des Antimons zur Explosion ab. Präparate, die aus konzentrierten Zyanbromlösungen niedergeschlagen wurden, können durch Kratzen nur mehr schwer zur Explosion gebracht werden. Mit fallender Temperatur wird die Beständigkeit der explosiven Modifikation größer, bei -80° kann sie sogar ohne Zersetzung im Mörser gepulvert werden.

Die Abscheidung des explosiven Antimons gelang auch aus methylalkoholischen Lösungen.

Gewöhnliches Antimon in metallglänzender, dichter Form scheidet sich aus einer rasch bewegten, sauren Sulfatlösung bei 100° oder bei kleiner Stromdichte auch bei gewöhnlicher Temperatur ab. Die Elektrolyse verläuft stark verzögert, aber mit theoretischer Stromausbeute¹, sofern kein fünfwertiges Antimon in Lösung ist. Es beträgt die höchste Stromdichte, bei der aus lebhaft bewegtem Elektrolyten noch dichtes Antimon zu erhalten ist, für eine Lösung von 0,02 Grammäquivalent Antimon in 1 l 30% iger H_2SO_4 , bei 18° etwa $0,001 A/cm^2$, bei 100° aber $0,007 A/cm^2$.

An der Kathode wird das fünfwertige Antimon immer zuerst zur dreiwertigen Form reduziert, aus der sich dann erst das Metall abscheidet².

W. Borchers erhielt eine gute Antimonabscheidung auch aus einer alkalisch gemachten Lösung von Schlipfeschem Salz ($Na_3SbS_4 + 9H_2O + NaOH$) sowie aus einer solchen von Schwefelantimon in Schwefelnatrium ($Sb_2S_3 + 3Na_2S$), die beide mit 2—3% Chlornatrium versetzt und auf $10-12^{\circ}$ Bé spezifisches Gewicht gestellt waren. Er fand, daß eine annähernd quantitative Antimonfällung bei gleichzeitiger Bildung von Natriumhyposulfit, Natriumpolysulfid und Natriumsulfhydrat erzielbar war.

Zum Zwecke der elektroanalytischen Bestimmung³ kann das Antimon aus einer Lösung des sulfantimonsauren Natriums abgeschieden werden. Da die anodisch entstehenden Polysulfide als starke Depolarisatoren die quantitative Abscheidung des Antimons an der Kathode verhindern würden, setzt man dem Elektrolyten Zyankalium zu und führt dadurch die Polysulfide in Alkalisulfid und Rhodanid über.

Das Antimon läßt sich auch aus salzsaurer Lösung⁴ quantitativ und in

¹ Sprent, C.: Dissertation. Dresden 1910.

² Wolf, J.: Dissertation. Dresden 1908. — Z. Elektrochem. **15**, 235 (1909).

³ Classen, A., u. M. A. v. Reiss: Ber. **14**, 1622 (1881). — Classen, A.: Ber. **17**, 2474 (1884). — Classen, A., u. R. Ludwig: Ber. **18**, 1104 (1885). — Siehe auch Ost, H., u. W. Klaproth: Z. angew. Chem. 1900, 827. — Nissenson, H.: Z. Elektrochem. **9**, 760 (1903). — Henz, F.: Z. anorg. u. allg. Chem. **37**, 1 (1903). — Fischer, A.: Z. anorg. u. allg. Chem. **42**, 363 (1904). — Wolf, L.: Dissertation. Dresden 1908. — Inanendra Chandra Gosh u. A. N. Kappana: J. phys. Chem. **28**, 149 (1923).

⁴ Schoch u. Brown: J. amer. chem. Soc. **27**, 1527 (1905). — Engelenburg, A.: Z. anal. Chem. **62**, 257 (1926).

brauchbarer Beschaffenheit niederschlagen, wenn man als Depolarisator Hydroxylaminchlorhydrat zusetzt¹.

Über Abscheidungsmöglichkeiten aus nichtwässrigen Lösungen ist nicht viel bekannt. Nach L. Kahlenberg² gelingt die Abscheidung aus Lösungen von Antimontrichlorid in Methylalkohol³, ferner scheidet sich das Antimon auch aus einer Lösung von geschmolzenem Antimonbromid in Aluminiumbromid ab⁴.

Versuche von M. Faraday⁵ und anderen Autoren, das Antimon aus seinen geschmolzenen Salzen abzuscheiden, führte wegen der minimalen Leitfähigkeit der Schmelzen zu keinem Ergebnis.

Nur aus geschmolzenem Schwefelantimon Sb_2S_3 scheint sich Antimon abzuscheiden, welches, wenn nicht für Luftabschluß gesorgt wird, verbrennt⁶.

Anodisches Verhalten.

Das Antimon geht in schwefelsaurer Lösung zunächst glatt dreiwertig in Lösung, bis bei weiter gesteigerter Stromdichte die Anoden sich mit Sulfat umkleiden und nun entweder neben den niederwertigen Ionen auch höherwertige aussenden, sich also mit einer gemischten Wertigkeit lösen, oder sich schließlich bis zur Sauerstoffentwicklung polarisieren.

Antimon geht außer in Schwefelsäure- auch in Natriumchlorid- oder in Salzsäurelösungen bei anodischer Polarisierung zunächst praktisch dreiwertig in Lösung⁷. Das Potential einer Antimonelektrode in saurer 0,1-normaler $SbCl_3$ -Lösung beträgt etwa $\varepsilon_h = +0,15$ Volt.

Auch in Kalilauge löst es sich anodisch⁸, und zwar ausschließlich dreiwertig, und man kann so konzentrierte Lösungen von $KSbO_2$ gewinnen.

Passivität tritt erst bei hohen Stromdichten ein, indem sich die Elektrode mit einer weißen sperrfähigen, nichtleitenden Oxydschicht bedeckt.

¹ Siehe auch Schleicher, A., u. L. Toussaint: Chem.-Ztg 49, 645 (1925).

Was die elektroanalytische Trennung des Antimons von anderen Metallen anlangt, so haben H. Freudenberg (Z. physik. Chem. 12, 109 [1893]) und A. Fischer (Ber. 36, 3345 [1903]) die Trennung des Antimons von Silber, E. F. Smith und D. L. Wallace (Z. anorg. u. allg. Chem. 4, 273 [1893]); vgl. auch Schmucker: (Z. anorg. u. allg. Chem. 5, 1991 [1894]) sowie F. Foerster und D. Aanensen: (Z. Elektrochem. 27, 10 [1921]) die Trennung von Kupfer, A. Classen (Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 253. Berlin 1927) die Trennung von Quecksilber und Kadmium, H. Nissenson und B. Neumann (Chem.-Ztg 19, 1142 (1895), Lassieur (C. r. 179, 632 (1924) die Trennung von Blei, A. Classen (Ber. 17, 2245 [1884]; 18, 1110 [1885]; 28, 2060 [1895]), F. Foerster (Elektrochemie wässriger Lösungen, 4. Aufl., S. 480. Leipzig: Barth 1923) und A. Fischer (Z. anorg. u. allg. Chem. 42, 363 [1907]; siehe auch A. Fischer: Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 231) die Trennung von Zinn, und A. Classen und Ludwig (Ber. 19, 323 [1886]) die Trennung von Antimon bearbeitet.

² Kahlenberg, L.: J. physik. Chem. 4, 349 (1900).

³ Siehe auch Cohen, A., Collins u. Sprenger: Z. physik. Chem. 50, 303 (1904).

⁴ Isbekow u. Plotnikow: Z. anorg. u. allg. Chem. 71, 343 (1911).

⁵ Faraday, M.: Poggendorffs Annalen 33, 306, 433, 481 (1834).

⁶ Trichanowitsch: Chem. C. 66, 613 (1861).

⁷ Sprent, C.: Dissertation. Dresden 1910.

⁸ Goebel, R.: Dissertation. Dresden 1912. — Grube, G., u. F. Schweighardt: Z. Elektrochem. 29, 257 (1923).

Obwohl eine KSbO_2 -Lösung ein so starkes Reduktionsmittel ist, daß sie den Luftsauerstoff lebhaft adsorbiert, erfolgt ihre elektrolytische Oxydation zu Antimonat an einer glatten Platinelektrode nicht reversibel, sondern ist starken Hemmungen unterworfen, so daß es zu Sauerstoffentwicklung kommen kann. Es zeigte sich, daß die langsam eintretende Antimonatbildung nicht durch direkte Oxydation, sondern durch die Wirkung des elektrolytisch entwickelten gasförmigen, molekularen Sauerstoffs bewirkt wird.

Technische Gewinnung aus Erzlaugen.

Die Antimonerze enthalten meist Antimonsulfid Sb_2S_3 . Zur Laugung wendet Koepf¹ eine saure Lösung von Ferrichlorid an, welches unter Reduktion zu Ferrochlorid das Antimon als Antimontrichlorid auflöst. An der Kathode wird nur dann dichtes Antimon abgeschieden, wenn die Stromdichte nicht mehr als 40 A/m^2 beträgt. Für den salzsauren Elektrolyten kommen als Bäder nur gemauerte Gefäße in Betracht.

Zur Verarbeitung antimonoxydhaltiger Produkte, etwa Flugstaub usw., kann das Verfahren von Betts verwendet werden. Aus solchen Materialien läßt sich das Antimon leicht und mit guter Ausbeute durch flußsäurehaltige Elektrolyte (näheres S. 474) herauslösen. Aus der Lauge wird es dann bei der Elektrolyse mit unlöslichen Bleianoden als dichter Niederschlag gewonnen. Als Kathoden dienen Kupfer- oder Eisenbleche. Wegen der Ansammlung von Verunreinigungen, ferner wegen der Antimonverluste durch Bildung der fünfwertigen Verbindungen und der schwierigen Aufarbeitung der Restlaugen hat das Bettsche Verfahren auch in dieser Form keine technische Anwendung gefunden.

Borchers² verwendete zum Laugen alkalische Lösungsmittel, vor allem Sulfidlösung. Die alkalischen Antimonlösungen sollten dann mit Eisenkathoden und Bleianoden elektrolysiert werden. Hierbei wird das Antimon kathodisch in befriedigender Form abgeschieden, während anodisch Sauerstoff entwickelt wird. Die Badgefäße können aus Eisen bestehen. Das Verfahren ist deshalb unwirtschaftlich, weil der erschöpfte Elektrolyt nicht regeneriert werden kann.

Auch Siemens & Halske³ (Engelhardt und Nettel) haben schon früher in größerem Maßstab die Darstellung des Antimons durch Elektrolyse von Sulfantimonatlösungen betrieben, indem sie es aus einer Lösung von Schwefelantimon in Kalziumsulfhydrat in etwa 4 mm starken Platten kathodisch abschieden. Das erzeugte Elektrolytantimon enthielt 0,288% Schwefel, 0,008% Eisen, 0,014% Natrium, 99,69% Antimon und Blei und Kupfer in Spuren; nach dem Umschmelzen fanden sich in dem Produkte nur mehr 0,013% Verunreinigungen. Als Ausgangsmaterial wurde ein Grauspießglanz mit 55% Antimon (reines Sb_2S_3 enthält 71,8% Antimon) benutzt, der selbst bei grober Mahlung sich leicht mit Kalziumsulfhydrat auslaugen ließ. Der chemische Vorgang der Auslaugung wird im wesentlichen durch die Gleichung $3\text{Ca}(\text{SH})_2 + \text{Sb}_2\text{S}_3 = \text{Sb}_2\text{S}_6\text{Ca}_3 + 3\text{SH}_2$ dargestellt.

¹ Koepf: DRP. 66547.

² Borchers: Elektrometallurgie, S. 484.

³ Siemens & Halske: DRP. 67673. — Siemens, A. v.: E. P. 7123 (1896). — Engelhardt und Nettel: U. S. A. Pat. 568 834 (1896), Z. Elektrochem. 3, 344 (1896/97). — Siehe auch V. Engelhardt: Z. Elektrochem. 37, 813 (1931); N. A. Isgarischew und S. A. Pletenew: Z. Elektrochem. 37, 363 (1931).

Die Elektrolyse erfolgte bei 0,6 A je Quadratdezimeter bei getrenntem Kathoden- und Anodenraum, und ergab eine Stromausbeute von 80%. Gelegentlich wurden auch 90% erreicht. Anodisch wird Sulphydrat teilweise zu Sulfid oxydiert, die Regeneration der Sulphydratlauge erfolgte rein chemisch außerhalb des Bades.

Nach einem anderen Verfahren von Betts kann der aus den Bleibädern ausgebrachte Anodenschlamm elektrolytisch zu Antimon verarbeitet werden. Der feuchte Schlamm wurde in Trail nach dem Waschen auf der Nutsche möglichst entwässert, mit etwas Natronlauge neutralisiert und in großen Eisenwannen mit siedender Schwefelnatriumlösung gelaugt. Der größte Teil des Antimons und etwas Arsen löst sich dabei als Sulfosalz. Die etwa 3,5% Antimon enthaltende Lauge gelangte in eine Reihe treppenförmig aufgestellter Bäder. Als Anoden wurden Bleiplatten, als Kathoden Stahlblech verwendet. Bei einer Stromdichte von 150 A je Quadratmeter und einer Badspannung von 1,5 Volt schied sich bei einer Temperatur von 60° Antimon in dichter Form ab. Sobald der Niederschlag 3 mm stark war, wurden die Kathoden herausgehoben und das Antimon abgeschlagen. Die aus dem untersten Bade austretende Lauge enthielt noch etwa 1% Antimon und wurde wieder zum Auslaugen des Schlammes benutzt. Da die Stromausbeute nur 45% betrug, der Elektrolyt sich bald zersetzte und immer wieder teureres Schwefelnatrium zugesetzt werden mußte, da endlich die Anoden alle 10 Tage erneuert werden mußten, arbeitete die Anlage unwirtschaftlich und mußte wieder aufgelassen werden.

Antimonraffination.

Seit Einführung des Harriesverfahrens zur Bleiraffination steht antimonhaltiges Ausgangsmaterial in größerer Menge zur Verfügung, aus welchem ohne Schwierigkeiten durch Reduktion Antimon gewonnen werden kann. Dieses enthält jedoch noch Verunreinigungen wie Blei, Zinn, Eisen usw., die seine Verwertung beeinträchtigen. Dieses Rohantimon kann jedoch auf elektrolytischem Wege gereinigt werden. Auch der Anodenschlamm, welcher bei der elektrolytischen Bleiraffination anfällt, wird auf Rohantimon verarbeitet. Aus diesem wird das Antimon mit etwas Arsen und kleinen Mengen Blei in der Hitze verflüchtigt und als Metallrauch gewonnen, der unter Verdampfung des Arsens zu Metall reduziert und zu Anodenplatten vergossen wird. Diese enthalten noch etwas Arsen und Blei sowie kleine Mengen von Kupfer, Wismut und Silber.

Aus Erzen gewonnenes Antimon wird derzeit nicht elektrolytisch raffiniert, doch hat das elektrolytische Verfahren Aussicht auf baldige Anwendung, da der Goldgehalt der Antimonerze sich auf schmelzmetallurgischen Wege nicht vom Antimon abtrennen läßt.

Die Wahl eines geeigneten Elektrolyten macht beim Antimon ähnlich wie beim Zinn Schwierigkeiten. Von den einfachen Antimonsalzen ist das Antimontrichlorid $SbCl_3$ bei Gegenwart eines Überschusses freier Salzsäure oder Natriumchlorid löslich. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich sofort durch Hydrolyse basisches Salz aus. Trotz

dieser Nachteile versuchte Betts bei der Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada diesen Elektrolyten für die Antimonraffination zu verwenden, da der kathodische Niederschlag in gut zusammenhängender und kompakter Form abgeschieden wird. Es zeigte sich jedoch, daß dieses Antimon stark trichloridhaltig ist und die Neigung zu plötzlicher Zersetzung und Erhitzung bis zur Explosion zeigt (S. 469). Da diese Selbsterhitzung erst nach längerer Lagerung durch Stoß oder dergleichen erfolgen kann, birgt solches explosives Antimon naturgemäß Gefahren in sich. Man hat deshalb die Verwendung von Chloridlösungen bei der Raffination wieder fallen gelassen.

Weit günstigere Eigenschaften zeigt das Antimontrifluorid SbF_3 , welches in Wasser sehr leicht löslich ist und beim Verdünnen keine basischen Salze ausscheidet. Nachteilig ist nur sein hoher Preis, trotzdem wurde es praktisch zur Antimonelektrolyse verwendet. Ein Liter Wasser löst mehr als 800 g dieses Salzes. Wegen des hohen Preises ist es nicht zweckmäßig, reine Fluoridlösungen zu verwenden. Man kann vielmehr einen Teil der Flußsäure durch Schwefelsäure ersetzen. Bei der Raffination bleiben dann nur jene Metalle als Fluoride in Lösung, die keine schwerlöslichen Sulfate bilden, also Antimon und Zinn. Das Blei bildet ein schwer lösliches Sulfat und geht in den Anodenschlamm.

Nach diesem Verfahren (H. Roscher) arbeitet die Norddeutsche Raffinerie in Hamburg. Infolge des hohen Gehaltes an gutleitender Schwefelsäure ist die Badspannung ziemlich niedrig. Der Elektrolyt ist nicht zu teuer, da der Flußsäuregehalt kein allzu großer ist, auch wirkt er nicht so schädlich wie reine Flußsäurelösungen.

Nach einem Patent der Norddeutschen Affinerie, Hamburg¹ kann die Schwefelsäure bei dieser Methode der Raffination ganz oder zum Teil durch Alkalibisulfate und die Flußsäure durch ein Gemisch von Alkalifluorid und Schwefelsäure ersetzt werden.

Das Antimon scheidet sich aus solchen Fluoridsulfatlösungen in Form hellgrauer, schön metallisch kristallinischer Platten ab, die ziemlich spröde sind und sich leicht von der Kupferkathode ablösen lassen. Bei Gegenwart von Kolloiden werden die Antimonniederschläge glatt und spiegelblank. Gleichzeitig wird das Metall dabei so spröde, daß es von selbst von der Unterlage abspringt.

Bezüglich der Abscheidungsspannungen des Antimons und der Verunreinigungen ist zu bemerken, daß das Antimon unedler ist als Kupfer, Arsen und Wismut, aber edler als Zinn und Blei. Demnach sollten erstere in den Anodenschlamm übergehen, letztere in Lösung bleiben, doch hat sich gezeigt, daß die Verhältnisse nicht so einfach liegen.

Zinn stört bei der Antimonraffination auch in größeren Mengen nicht. Es löst sich anodisch glatt auf und kann sich im Elektrolyten bis zu sehr hohen Konzentrationen ansammeln ohne die Antimonabscheidung zu beeinflussen. Dagegen wirkt die Anwesenheit von Arsen sehr störend. Dieses Metall geht nicht vollständig in den Anodenschlamm, sondern löst sich zum Teil und wird gleichzeitig mit dem Antimon abgeschieden, ja Antimonkathoden begünstigen geradezu die Abscheidung des Arsens

¹ Norddeutsche Affinerie, Hamburg: E. P. 294143 (1928).

(S. 468). Arsenhaltiges Rohantimon läßt sich deshalb in Fluoridsulfatelektrolyten nicht raffinieren. Da die anodische Lösung des Antimons in Fluoridsulfatlösungen ziemlich starken Hemmungen unterliegt, die Elektrode also bedeutend positivere Potentiale annimmt, als dem Lösungspotential des Antimons entspricht, wirkt diese Anode ziemlich stark oxydierend. Eine Folge davon ist, daß ein Teil des dreiwertigen Antimons zu fünfwertigem oxydiert wird. In der fünfwertigen Form zeigt das Antimon keinerlei Neigung mehr Ionen zu bilden, das Antimonpentafluorid bleibt vollkommen undissoziiert und es kann deshalb dieser Anteil von Antimon weder elektrolytisch abgeschieden noch aus den Restlaugen etwa durch Zementation mit Eisen gewonnen werden. Erst nach Abrauchen der Flußsäure ist es möglich, durch Reduktion der fünfwertigen Verbindungen das Antimon wieder in brauchbare Form überzuführen. Blei stört auch in Mengen von mehreren Prozenten nicht, da es restlos als Sulfat in den Anodenschlamm übergeht.

Zur Herstellung des Elektrolyten verwendet man gepulvertes Rohantimonmetall und kocht dieses in gußeisernen Kesseln mit konzentrierter Schwefelsäure bis die Entwicklung von Schwefeldioxyd beendet ist. Es sind auf 100 kg Antimon etwa 250 kg Schwefelsäure von 60° Bé notwendig. Dabei entsteht eine breiige Masse, die noch viel freie Schwefelsäure enthält. Zu dieser wird Flußsäure hinzugefügt, die die basischen Antimonverbindungen sofort in Lösung bringt. Es wird nur ein geringer Überschuß der zur Lösung notwendigen Menge zugesetzt. Die so gewonnene Lauge, die etwa 200 g Antimon im Liter enthält, wird mit Wasser verdünnt, geklärt und zur Elektrolyse verwendet. Falls zu wenig Schwefelsäure enthalten ist, wird noch freie Schwefelsäure zugesetzt. Die Elektrolyse wird in verbleiten Holzgefäßen durchgeführt. Die Anodenplatten werden aus Rohantimon gegossen, als Kathoden dienen meist Kupferplatten. Unbrauchbar gewordene Laugen werden vom Anodenschlamm getrennt, durch Verdampfen der Flußsäure vollständig ausgetrieben und wieder gewonnen. Der Rückstand, der neben Schwefelsäure die gesamten Restmetalle als Sulfate enthält, wird ebenfalls verwertet.

Die Elektrolyse wird bei gewöhnlicher Temperatur und mit etwa 100 A/m² durchgeführt. Selbst starke Abkühlung beeinträchtigt die Elektrolyse nicht. Die Badspannung beträgt bei einem Anodenabstand von 140 mm etwa 0,4 Volt. Das Verfahren eignete sich auch zur Verarbeitung sehr unreinen Rohantimons. Die Anodenplatten haben eine Dicke von 45 mm und ein Gewicht von 100 kg.

Der blei- und edelmetallhaltige Anodenschlamm kann ohne weiteres zusammen mit Bleierzen verhüttet werden.

Das Kathodenantimon wird eingeschmolzen und zu Blöcken vergossen. Ist es arsenhaltig, so wird es beim Einschmelzen davon durch Zugabe von Ätznatron und Salpeter befreit.

Nach längerem Betrieb muß der Elektrolyt wegen Anreicherung der Fremdmetalle ausgewechselt werden. Er wird zunächst durch Elektrolyse mit unlöslichen Hartbleianoden von seinem Antimongehalt so weit

als möglich befreit. 8—10 g Antimon im Liter bleiben in fünfwertiger Form zurück.

Dann wird die Lauge eingedampft, wenn nötig unter Zugabe von Schwefelsäure, bis der Siedepunkt auf 170° gestiegen ist. Die entweichenden Flußsäuredämpfe werden in einem Bleikühler verdichtet und als 10—20% ige Flußsäure wiedergewonnen, welche zur Antimonelektrolyse zurückgeht. Der breiartige Rückstand wird nach der Abkühlung mit Kochsalzlösung versetzt und gelöst. Aus der etwa 40—60 g Zinn im Liter enthaltenden Lauge kann das Zinn durch Zementation gewonnen werden. Oder es kann das Zinn auch durch Elektrolyse mit löslichen Eisenanoden ausgeschieden werden.

Die elektrolytische Antimonraffination wird in großem Maßstabe derzeit nur von der Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Trail B. C. ausgeführt.

Überziehen mit Antimon.

Stahlgraue Niederschläge von Antimon werden gewöhnlich nur zum Tönen von Versilberungen benutzt. Man kann z. B. folgendes Bad verwenden:

Wasser	1 l
Natriumsulfantimoniat $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	50 g
(Schlipfesches Salz)	
Natriumkarbonat Na_2CO_3	10 g

Als Anode wird eine Kohleplatte benutzt. Man kann auch einfach durch Tauchen in kochende Antimonlösung den grauen Hauch auf Silber, Kupfer oder Messing erzielen.

Literatur.

Metallbörse 20, 537 (1930). — Vogel: Die Antimongewinnung durch Elektrolysen. — Engelhardt: Handbuch der technischen Elektrochemie Bd 2 (1931).

Wismut.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Die Abscheidung des Wismuts bietet Schwierigkeiten, da dieses Metall große Neigung zur Schwammbildung zeigt. Dazu kommt noch, daß neben Bi^{+++} -Kationen sehr leicht zusammengesetzte Kationen wie BiO^+ oder BiOH^+ gebildet werden, welche selbst wieder sehr zur Hydrolyse neigen.

Wismut wird aus seiner dreiwertigen, schwefelsauren Lösung auf einer ruhenden Kathode mit theoretischer Stromausbeute abgeschieden, wenn die Stromdichte 0,002 A/cm² nicht überschreitet. Bewegte Kathoden können mit der vierfachen Stromdichte belastet werden¹.

Auch aus Nitratlösungen läßt sich Wismut in dichter, kristallinischer Form abscheiden².

In kompakter Form erhält man es auch aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung³. Die Lösung wird durch längeres Erwärmen von Kiesel-

¹ Goebel, R.: Dissertation. Dresden 1912.

² Classen, A.: Ber. 23, 942 (1890).

³ Foerster, F., u. E. Schwabe: Z. Elektrochem. 16, 279 (1910).

fluorwasserstoffsäure mit basischen Wismutkarbonat (60—80 g Wismut im Liter) hergestellt. Bei 18° scheidet sich das Wismut als schön kristallinisch, dichter und gleichförmiger Überzug bei Stromdichten von 0,4—0,8 A/dm² ab. Steigert man die Stromdichte auf 1,2 A/dm², so wird der Wismutniederschlag grobkristallin und bildet verästelte Auswüchse. Oberhalb 1,5 A/dm² wird der Niederschlag schwammig. Steigert man aber auch die Temperatur auf 60—70°, so scheidet sich das Wismut bei langsamer Rührung auch bei dieser Stromdichte oder auch einer solchen von 2 A/dm² noch feinkörnig und zusammenhängend aus.

Bei größeren Verdünnungen ist es notwendig, den Elektrolyten lebhafter zu rühren, um noch gute Niederschläge zu erzielen.

Diese Methode kann zur technischen Raffination unreiner Wismutanoden dienen, ebenso die Elektrolyse einer salzsauren Lösung von Wismutchlorid¹. Als Elektrolyt diene hier eine aus Wismutoxychlorid hergestellte Lösung mit 7% Wismut neben 9—10% freier Salzsäure. Aus solcher scheidet sich das Wismut in knospigen, ästelig auswachsenden, im übrigen dichten Massen ab.

Die Stromdichtepotentialkurve der Wismutabscheidung aus gesättigten, schwefelsauren Lösungen von Bi₂(SO₄)₃ bei 23 und 60° verläuft² nur ganz wenig gekrümmt. Temperatursteigerung verschiebt das Abscheidungspotential etwas nach der Seite der edleren Metalle³.

Die Methoden zur elektroanalytischen Fällung des Wismuts sind wegen der nicht immer festhaftenden Wismutniederschläge meist unzuverlässig. Befriedigende Resultate ergibt die Elektrolyse einer kochend heißen Nitratlösung⁴. Der Gehalt der Lösung an Salpetersäure darf 2% nicht übersteigen, da sonst das Metall leicht kristallin und so nicht haftend ausfällt und es außerdem zur anodischen Bildung von Wismutsuperoxyd kommt⁵. Man kann Wismut auch in etwa 10 Minuten aus bewegten, natriumtartrathaltigen Elektrolyten abscheiden, wenn man bei beschränktem Kathodenpotential arbeitet⁶.

Die Neigung zur Schwammbildung läßt sich dadurch zum Teil aufheben, daß man aus essigsaurer Lösung in Gegenwart von Borsäure elektrolysiert⁷.

Das Wismut läßt sich auch noch aus seinen extrem verdünnten Lösungen

¹ Mohn, A.: Elektrochem. met. Ind. **5**, 314 (1907).

² Foerster, F.: Elektrochemie wässriger Lösungen, S. 517. Leipzig 1922.

³ Brunck, O.: Ber. **35**, 1871 (1902).

⁴ Brunck, O.: Ber. **35**, 1871 (1902).

⁵ Bose, M.: Z. anorg. u. allg. Chem. **44**, 237 (1905). — Vgl. auch Wernicke: Poggendorffs Annalen **141**, 114 (1870).

⁶ Sand, H. J. S.: J. chem. Soc. Lond. **91**, 373 (1907). — Exner: J. amer. chem. Soc. **25**, 896 (1903). — Fischer, A., u. Bodaert: Z. Elektrochem. **10**, 945 (1904). — Fischer, A.: Chem.-Ztg **31**, 25 (1907). — Z. Elektrochem. **13**, 469 (1907). — Kollock u. Smith: J. amer. chem. Soc. **27**, 1527 (1905).

⁷ Metzger, F., u. H. T. Beans: J. amer. chem. Soc. **30**, 589 (1908). — Siehe auch Richardson, B. P.: Z. anorg. u. allg. Chem. **84**, 286 (1914).

Angaben über die Trennung des Wismuts von Silber haben Küster und v. Steinwehr (Z. Elektrochem. **4**, 451 [1898]) und A. Lassieur (C. r. **178**, 847 [1924]), über die Trennung von Kupfer A. Hollard und L. Bertiaux (siehe A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 265. Berlin 1927) sowie A. Lassieur (C. r. **178**, 847 [1924]) und W. Moldenhauer (Z. angew. Chem. **39**, 454 [1926]), von Kadmium Sand (siehe Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 266. Berlin 1927) und Richardson (Z. anorg. u. allg. Chem. **84**, 286 [1914]) und über die Trennung von Blei, Zinn und Antimon Richardson

elektrolytisch niederschlagen. Aus diesem Grunde gelingt es auch, die radioaktiven Isotopen dieses Metalles nahezu quantitativ aus Lösungen abzuschcheiden, in denen sie naturgemäß immer nur in sehr geringer Konzentration zugegen sind¹.

Über die Abscheidung des Wismuts aus nichtwässrigen Lösungen findet sich nur eine Angabe von L. Kahlenberg², welcher das Metall aus einer Lösung von Wismuttrichlorid in Methylalkohol fällte, und von Patten und Mott³, welche es aus Lösungen in Azeton abschieden.

Beim Versuch, Wismut aus geschmolzenem Wismuttrichlorid elektrolytisch zu fällen, färbte sich bei Stromdurchgang die Umgebung der Kathode braunschwarz, und es schied sich Wismut in geschmolzenem Zustande ab. Gleichzeitig scheint an der Kathode auch Wismutsubchlorid, BiCl_2 , gebildet zu werden⁴.

Wismut löst sich in geschmolzenem Wismutchlorid in großen Mengen auf, weshalb bei Elektrolyse des Wismuttrichlorids sowie der anderen Wismuthalogenide ein Metallregulus nur schwer erhalten werden kann⁵.

Anodisches Verhalten.

Das Verhalten des Wismuts als Anode, Chloriden, Sulfaten, Salz- und Schwefelsäure gegenüber ist von Elbs und Thümmel⁶ untersucht worden. Wenn Kochsalzlösung als Elektrolyt dient, so tritt in verdünnten Lösungen hydrolytische Spaltung des gebildeten Wismutchlorids auf; ist die Kochsalzlösung 6-normal, so erfolgt zwischen 20 und 100° klare Auflösung, indem die aktive Menge der Wismutionen durch Chloridkomplexbildung stark erniedrigt wird. In Natriumsulfat als Elektrolytlösung wird der Strom sofort unterbrochen, indem sich die Anode mit einer nichtleitenden Haut bedeckt, so daß sich Wismut nicht löst. In verdünnter Salzsäure als Elektrolyt bedeckt sich die Anode mit Oxychlorid, was aber den Strom nicht am Durchgang hindert; in 3-normaler Salzsäure bleibt die Anode blank. In Schwefelsäure bedeckt sich die Anode mit einer grauen Haut und der Strom hört auf. Die Bildung von Abkömmlingen eines fünfwertigen Wismuts konnten dabei niemals beobachtet werden⁷.

Ein sehr geeigneter Elektrolyt zur Lösung von Wismut in dreiwertiger Form ist, wie beim Blei die Kieselfluorwasserstoffsäure, gegen die es

(Z. anorg. u. allg. Chem. **84**, 286 [1914]) und S. C. Schmucker (J. amer. chem. Soc. **15**, 203 [1893]) berichtet.

Die schnellelektrolytische Bestimmung und Trennung des Wismuts in verschiedenen Lösungen haben Exner (J. amer. chem. Soc. **25**, 896 [1914]), A. Fischer und Boddaert (Z. Elektrochem. **10**, 945 [1904]), H. J. S. Sand (J. chem. Soc. Lond. **91**, 373 [1907]), A. Fischer (Chem.-Ztg **31**, 25 [1907]; Z. Elektrochem. **13**, 469 [1907]), Smith und Kollock (J. amer. chem. Soc. **27**, 1 [1901]) und A. Jilek und J. Lukas (Chem. hist. **21**, 49 [1927]) untersucht.

¹ Meitner, L.: Physik. Z. **12**, 1094 (1911). — Paneth, F., u. G. v. Hevesy: Ber. Wien. Akad. **122**, 1037 (1913).

² Kahlenberg, L.: J. physik. Chem. **4**, 349 (1900).

³ Patten u. Mott: Trans. Amer. Electr. Soc. **15**, 529.

⁴ Lorenz, R.: Elektrolyse geschmolzener Salze, S. 164. Halle 1905. — Vgl. auch Helfenstein, A.: Z. anorg. u. allg. Chem. **23**, 255 (1900).

⁵ Aten, A. H. W.: Z. physik. Chem. **66**, 611 (1909).

⁶ Elbs u. Thümmel: Z. Elektrochem. **10**, 364 (1904).

⁷ Siehe auch Sprent: Dissertation. Dresden 1910.

in Ruhezustand in 0,65 *n.* $\text{Bi}_2(\text{SiF}_6)_3$ ein Potential $\epsilon_h = +0,295$ Volt hat, und die auch zur Raffination von Rohwismut Verwendung finden kann¹.

Auch in starker Alkalilauge löst sich Wismut anodisch zunächst auf, und zwar wie immer dreiwertig unter Bildung von Lösungen der Alkalibismutite².

Es tritt jedoch in 15,5-normaler NaOH auf der Anode bei 15° schon bei der Stromdichte von 0,5 A/dm² eine Sperrschicht durch Bildung höherer Oxyde auf, wodurch die Anode unter gleichzeitigem starken Anstieg der Spannung und Sauerstoffentwicklung passiv wird. Ähnlich verläuft die Elektrolyse in KOH.

Man kann es auf diese Weise in starker NaOH und KOH höchstens bis zu einem Gehalt von 1 g Wismut auf 1 l in Lösung bringen. Ist diese Konzentration erreicht, so wird die Anode passiv.

Das Potential des Wismuts in einer 0,33-molaren Lösung von BiCl_3 beträgt etwa $\epsilon_h = +0,14$ Volt.

Technische Wismutelektrolyse.

Wismut findet sich vor allem in Zinnerzen, ab und zu auch in Blei und Kupfererzen. Die Abtrennung des Wismut gelingt leicht bei wismuthaltigen Zinnerzen. Bei Kupfer- und Bleierzen kann es jedoch nicht abgetrennt werden und geht in das Rohmetall über, und kann dann bei der elektrolytischen Raffination aus dem Anodenschlamm, der 80 oder mehr Prozent Wismut enthält, gewonnen werden. Da z. B. Kupfererze neben Wismut auch meistens Blei enthalten, so ist das Ausgangsprodukt für die Wismutgewinnung meistens ein stark bleihaltiges Material. In erster Linie kommt Flugstaub, ferner metallreiche Schlacken (sogenannte Abzüge) und endlich die Wismutglätte, die beim Feintreiben wismuthaltigen Silbers entsteht, in Betracht.

Zur Abscheidung von Wismut aus Chloridlaugen hat C. Höpfner und Horstner ein ähnliches Verfahren wie die Elektrolyse von Zinklaugen S. 395, vorgeschlagen. Die Chloridlaugen sollten in Diaphragmazellen mit Kohleanoden elektrolysiert werden. Das Verfahren stand bei G. Thromm in Gießen in praktischer Verwendung. Es wurde jedoch später verlassen und man ist auch dort dazu übergegangen, Rohwismut in salzsaurer Lösung zu raffinieren.

Wismut raffination.

Verwendet man bei der elektrolytischen Bleiraffination (S. 465) als Ausgangsmaterial wismutreiches Werkblei, so erhält man einen Anodenschlamm, der 80 oder mehr Prozent Wismut enthält. Dieser wird mit Soda und Alkalihydraten oxydierend geschmolzen, wobei ihm die Hauptmenge von Antimon, Arsen und Kupfer entzogen wird. Die Legierung enthält neben Wismut nur mehr etwas Blei und Silber. Dieses Roh-

¹ Foerster, F., u. E. Schwabe: Z. Elektrochem. **16**, 279 (1910).

² Grube, G., u. F. Schweighardt.

wismut, das in ähnlicher Zusammensetzung auch vielfach unmittelbar aus seinen Erzen gewonnen wird, wird eingeschmolzen und zu Anoden vergossen.

Im Rohwismut sind vor allem Blei, dann Antimon, Arsen, Kupfer, Selen, Tellur und Edelmetalle als Verunreinigungen enthalten. Für die elektrolytische Raffination ist es erwünscht, daß das Rohwismut möglichst rein ist und 97—99% Wismut enthält. Wegen des ziemlich unedlen Potentials des Wismuts ist bei der Elektrolyse eine befriedigende Trennung von Blei und Silber möglich. Weniger gut gelingt die Trennung von Antimon, Arsen und Kupfer.

Besonders das Antimon geht praktisch restlos in das Kathodenwismut über. Kupfer geht teilweise in den Anodenschlamm, teilweise reichert es sich in der Lösung an und wird dann kathodisch mit abgeschieden. Selen und Tellur gehen in den Anodenschlamm, werden aber teilweise als Anionen gelöst, an der Kathode zu Kationen reduziert und infolge ihres edlen Abscheidungs potentials ebenfalls niedergeschlagen. Die elektrolytische Raffination des Wismuts eignet sich daher nur zur Trennung von Edelmetallen, von Blei und den unedlen Metallen, Zink, Eisen usw. Die anderen Metalle dürfen nicht zugegen sein, widrigenfalls man sie erst aus dem Kathodenwismut entfernen muß.

Das Wismut bildet zwar eine ganze Reihe unlöslicher Salze, doch bleiben diese nur bei Gegenwart von viel überschüssiger Säure unzer setzt, in schwachsauren Lösungen und bei der Verdünnung tritt Hydrolyse ein und es werden basische Salze ausgeschieden. Zur Wismutabscheidung eignen sich auch Silikofluorid und Borfluorid¹.

Gewöhnlich dient als Elektrolyt Kieselfluorwasserstoffsäure mit 60—80 g Wismut je Liter.

Das Wismut wird mit einer Stromdichte von 0,8 A/m² kathodisch abgeschieden. Ist der Wismutgehalt der Lösung niedriger (26 g Wismut im Liter), dann erfolgt die Wismutabscheidung in gleichförmiger und dichter Form nur bis zu einer Stromdichte von 0,4 A/m².

Das Blei reichert sich im Elektrolyten an, während das Silber in den Anodenschlamm übergeht. Auch bei starker Bleianreicherung bleibt das Kathodenwismut vollkommen bleifrei. Doch muß viel überschüssige Flußsäure zugegen sein, um die Hydrolyse dieser Salze zu verhindern, so daß solche Elektrolyte für den praktischen Gebrauch zu teuer sind.

Auch Nitratlösung eignet sich zur Abscheidung des Wismuts², welches aus dieser Lösung in locker kristallinischer Form ausgeschieden wird. Auch hier ist jedoch ein großer Salpetersäureüberschuß notwendig, der zur Folge hat, daß sich leicht giftige Nitrosegase entwickeln.

Sulfat ist unbrauchbar, weil es bei Überschuß von Säure in der Wärme hydrolysiert.

Der einzig praktisch brauchbare Elektrolyt für die Wismut raffination scheint das Chlorid zu sein. Die Elektrolyse wird gegenwärtig auch ausschließlich in salzsaurer Lösung durchgeführt.

Gegenwärtig bedient man sich zur Wismut raffination nach White-

¹ Foerster u. Schwabe: Z. Elektrochem. 16, 279 (1910).

² Zahorski: Engin. Mining J. 64, 251 (1897).

head Bäder derselben Art und Größe, wie sie als Balbach-Thunzellen für die elektrolytische Silber raffination (S. 369) benutzt werden¹. Die Anodenplatten aus Rohwismut sind verhältnismäßig dünn und sind horizontal in hölzernen Kästchen angeordnet, deren Boden aus einzelnen Stäben besteht und mit starkem Baumwollstoff bespannt ist. In jedem Kästchen liegen vier Anodenplatten, denen der Strom durch angegossene Fortsätze, die aus der Lauge herausragen, zugeführt wird. An der Vorderwand des Kästchens befinden sich Löcher, durch welche der schwere, wismutreiche Anolyt abfließen kann. Als Kathode wird eine Platte aus Silber, Blei oder Achesongraphit, die den Boden der Zelle bildet, verwendet.

Die Verwendung von Diaphragmen ist bei der Wismut raffination wegen der Gefahr der mechanischen Verunreinigung der Kathoden durch den Anodenschlamm notwendig.

Als Elektrolyt dient eine salzsaure Wismutchloridlösung mit etwa 70—100 g Wismut im Liter und 90—100 g freier Salzsäure im Liter.

Die kathodische Stromdichte beträgt etwa 150—200 A/m², die Badspannung 1,2—2 Volt. Das Wismut scheidet sich in knospiger Form ab und neigt dazu, zur Anode hinüberzuwachsen, wodurch Kurzschlußgefahr entsteht. Die Auswüchse müssen deshalb alle 8—10 Stunden weggeschlagen werden. Nach 3—4 Tagen wird das angesammelte Wismut aus der Zelle entfernt.

Bei Gegenwart von Silber geht dieses anodisch in Silberchlorid über². Nur eine kleine Menge (0,03 g Silber im Liter) löst sich in dem stark salzsauren Elektrolyten und geht in einer Menge von 0,1% in das Kathodenwismut über.

Je mehr Silber zugegen ist, desto lockerer und kristallinischer scheidet sich das Wismut aus. Prior fand auch, daß Blei bis zu Mengen von 18,5% in den Anoden noch keine Störungen verursacht. Allerdings soll bei der praktischen Durchführung des Raffinationsprozesses der Bleigehalt nicht über 4% hinaufgehen, weil sonst der Anodenschlamm zu fest auf der Anode haftet und der Elektrolyt infolge der Auflösung so großer Bleimengen an Wismut merklich verarmt.

Auch bei hohem Bleigehalt der Anoden gehen in das Kathodenwismut nur etwa 0,02—0,03% Blei über, und auch diese Menge kann noch durch Zugabe von Schwefelsäure zum Elektrolyten vermindert werden.

Bei der Norddeutschen Wismut raffinerie in Hamburg ist das Anodenwismut 96—98% ig und enthält 0,2—1% Silber und etwas Blei. Das Kathodenwismut enthält nur 0,002—0,005% Silber und weniger als 0,02% Blei. Es scheidet sich zwar in dichter Form ab, neigt aber zur Warzen- und Knospenbildung. Kolloidzusätze haben auf Wismut insofern eine ungünstige Wirkung, als die Niederschläge weniger dicht und bröcklig werden.

Das Kathodenwismut wird zunächst mit heißer, verdünnter Salzsäure gewaschen und dann eingeschmolzen. Ist Arsen, Selen und Tellur zugegen, so wird in das geschmolzene Metall Ätznatron eingerührt.

¹ Mohn: *Electrochem. and Metal Ind.* 5, 314 (1907).

² Prior, K.: *Dissertation.* Freiberg i. S.

Die Raffination kann auch durch Kristallisieren nach Art des Pattisonverfahrens durchgeführt werden. Antimon, das ebenfalls in den Kathodenniederschlag übergeht, kann durch Verblasen des flüssigen Metalles mit Luft unter Zugabe von etwas Salpeter entfernt werden. Das im Anodenschlamm vorhandene Wismut wird durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure und Auslaugen mit Salzsäure gewonnen. Das in Lösung gegangene Wismut kann durch Verdünnen mit Wasser als Oxychlorid gefällt werden.

Die Wismutaffination in salzsaurer Lösung ist seit Jahrzehnten bei G. Throm in Gießen und bei der Norddeutschen Affinerie in Hamburg in Betrieb. Auch in den Vereinigten Staaten steht diese Methode in Anwendung.

Chrom.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Die elektrolytische Abscheidung von Chrom ist zuerst Bunsen¹ aus sehr konzentrierten, heißen und ganz schwachsauren Lösungen von Chromsulfat oder -chlorid bei Anwendung einer Stromdichte von etwa 0,1 A/cm² gelungen. Bald nachher hat Genthner² Chrom durch Elektrolyse von Chromsäure niedergeschlagen.

Die Abscheidung gelingt auch aus alkalisulfat- und schwefelsäurehaltigen Chromalaunlösungen³, und zwar nach einem Patent der Electro-Metallurgical Comp. bzw. Möller und Street⁴ bei 90° und 40 A/dm².

Eine Reihe von Autoren haben ferner Chrom aus Chromichloridlösungen⁵ oder einer Chromi-Kaliumchloridlösung (1 Mol. CrCl₃ · 6 H₂O + 3 Mol. KCl im Liter⁶) mit ziemlich schlechter Ausbeute abscheiden können.

Unter Ausschluß von Luft erzielte auch Voisin⁷ aus borsäurehaltigem Chlorid oder aus neutralen Sulfatlösungen gute Chromniederschläge.

Bei der Elektrolyse der Lösungen von Chromoxyd in Chromsäure im Verhältnis 1:1 bis 1:3, welches während der Elektrolyse aufrechterhalten wurde, manchmal auch mit Chromisalzzusatz erzielte F. Salzer⁸ glänzende Chromniederschläge.

Besonders harte Chromniederschläge erhält man, wenn man dem Elektrolyten Chromsäure zusetzt. Die Wirkung der Chromsäure ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß sie die Wasserstoffbeladung des Chroms durch ihre oxydierende Wirkung verhindert.

¹ Bunsen: Poggendorffs Annalen **91**, 691 (1854). — DRP. 66099.

² Genthner: Liebigs Ann. **99**, 314 (1856).

³ Placet: C. r. **115**, 945 (1892). — Siehe auch Placet u. Bonnet: Engl. P. 19344 (1890); 22854, 22855, 22856 (1891).

⁴ Electro-Metallurgical Comp.: DRP. 105847. — Möller u. Street: Engl. P. 18743 (1898).

⁵ Cowper-Coles: Chem. News **81**, 16 (1900). — Siehe auch Goldschmidt, H.: Z. Elektrochem. **7**, 656 (1901). — DRP. 105847. — Blanc, M. Le: Darstellung des Chroms. Halle 1902. — Möller u. Street: E. P. 18743 (1898). — Electro-Metallurgical Co.: DRP. 105847 (1898). — Grah: Amer. P. 1542549. 1924 übertragen an Elechrom Lim.

⁶ Fereé, E.: Bull. Soc. Chim. (3) **25**, 617 (1901).

⁷ Voisin: Rev. de Métallurgie, Paris **7**, 1137.

⁸ Salzer, F.: Z. Elektrochem. **17**, 187 (1911). — DRP. 221472 und 225769 (1910); Aubat 900597 (1908).

Nach älteren Angaben¹ verwendet man hierbei mit Vorteil eine Lösung mit 12% $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ und 13% CrO_3 , in der man noch 11% Cr_2O_3 löst.

Die Angaben der älteren Autoren widersprechen sich oft, was darauf hindeutet, daß die Abscheidung des Chroms nur unter ganz bestimmten Bedingungen, vor allem mit hoher Stromdichte gelingt, welche Bedingungen aber erst durch neuere Untersuchungen wenigstens teilweise geklärt wurden.

Die erste systematische Untersuchung über die Bedingungen der elektrolytischen Chromabscheidung wurde von B. Neumann und Glaser² unternommen. Zur reinlichen Scheidung der Anoden- und Kathodenvorgänge wurde ein Diaphragma verwendet und zur Verringerung von Verarmungserscheinungen an der Kathode der Elektrolyt gerührt.

Es ergab sich zunächst, daß die Metallausbeute ganz wesentlich von der Natur des Anions der Chromisalzlösung beeinflusst wird. Während Chloride und Sulfate gute Niederschläge und Ausbeuten lieferten, ist dies bei der Verwendung von Azetat nicht der Fall.

Für Chromichlorid liegen die zweckmäßigsten Konzentrationen zwischen 80 und 150 g Chrom im Liter. Die Stromausbeute ist dann maximal 56%.

Von ganz besonderem Einfluß auf die Möglichkeit und Ausbeute der Chromabscheidung ist die Stromdichte. Eine Chromichloridlösung von 100 g Chrom im Liter gibt bis zu einer Stromdichte von 1,5—1,8 A/dm² keine oder fast keine Metallabscheidung, es findet vielmehr an der Kathode Reduktion des Chromisalzes zu Chromosalz statt, welches sich unter Bildung von Oxyduloxyd zersetzt. Bis zu einer Stromdichte von 7,2 A/dm² wird Metall und Oxyduloxyd zusammen abgeschieden und erst von 9,1 A/dm² ergab die Elektrolyse reines Chrom. Bei höheren Stromdichten wird das abgeschiedene Metall deutlich kristallin.

Temperaturerhöhung bewirkt oberhalb 50° eine zunehmend pulverige Abscheidung des Chroms. Für Chromisulfatlösungen ergaben sich bei Konzentrationen von 65—65 g Chrom im Liter und bei Stromdichten von 13—20 A/dm² Stromausbeuten bis zu 85%.

H.R. Carveth und W.R. Mott³ konnten die Angaben Neumanns nur teilweise bestätigen. Bei Anwendung einer Chromichloridlösung mit 100 g Chrom im Liter bei 20° erhielten die genannten Autoren bei 10—40 A/dm² gut haftende Metallniederschläge, die bei Verwendung höherer Stromdichten immer schlechter und lockerer wurden. Dieser Wirkung zu hoher Stromdichten läßt sich durch Steigerung der Rührgeschwindigkeit abhelfen. Es ergab sich ferner, daß für das Eintreten der Chromabscheidung die Gegenwart von Chromosalz unbedingt notwendig ist, wie ja auch schon aus der oben erwähnten Vorschrift Bunsens hervorgeht.

In frischer Chromisalzlösung ist die Stromausbeute demnach anfangs

¹ Foerster, F.: Z. Elektrochem. 1909, 908.

² Neumann, B., u. Glaser: Z. Elektrochem. 7, 656 (1901).

³ Carveth, H. R., u. W. R. Mott: J. phys. Chem. 9, 231 (1905).

Null und steigt erst in dem Maße, als an der Kathode Chromisalz zu Chromosalz reduziert wird.

Die Zersetzungsspannung einer 5-n-Chromisulfatlösung ist 1,89 Volt, die einer 8-n-Chromichloridlösung 1,685 Volt. Im Gegensatz zu Neumanns Angaben fanden Carveth und Mott, daß die Ausbeute stark von der Temperatur abhängt.

Da der Abscheidung des Chroms, ähnlich wie der der verwandten Eisenmetalle, beträchtliche Reaktionswiderstände entgegenstehen, müßte Temperaturerhöhung die Elektrolyse günstig beeinflussen. Carveth und Mott fanden jedoch, daß die Stromausbeute mit fallender Temperatur steigt und ungefähr bei 24° ein Maximum durchläuft. Dies erklärt sich durch die bei höherer Temperatur beträchtlich in Erscheinung tretende Selbstzersetzung des Chromosalzes. Bei hoher Chromisalkonzentration kann die Temperatur ohne Schaden für die Ausbeute höher gesteigert werden.

Von großer Bedeutung ist die Wasserstoffionenkonzentration in der Umgebung der Kathode. Die näheren Grenzen sind bisher noch nicht untersucht worden, jedenfalls drückt ein merklicher Säuregrad des Elektrolyten die Ausbeute herab.

Alkalische Bäder hat Liebreich¹ durch Hinzufügen einer grünen Chromalaunlösung zu einer Lösung von Natronlauge hergestellt. Das anfänglich abgeschiedene grüne Chromhydroxyd löst sich zu Chromiten auf. Die Stromausbeute beträgt anfänglich in solchen Lösungen 50 bis 60%, sinkt jedoch bald auf 15—20%. Gleichzeitig verschlechtert sich der anfänglich silberglänzende Niederschlag und wird schwarz und oxydreich.

Wie Salzer (S. 482) haben auch H. R. Carveth und B. E. Curry² gezeigt, daß man Chromniederschläge auch bei der Elektrolyse von Chromsäurelösungen erhält, eine Tatsache, die im Laufe der späteren Zeit zu vielen Versuchen und lebhafter Erörterung Anlaß gab.

Eingehendere Untersuchungen über diesen Gegenstand stellte dann G. J. Sargent³ an und fand bei Versuchen, bei denen zur Chromsäure in steigender Menge Chromosulfat zugesetzt wurde, daß die Chromausbeute steigt. Außerdem wurden auch die Kathodenpotentiale bei den verschiedenen Stromstärken sowie die Abhängigkeit von der Rührung, der Konzentration des Elektrolyten und der Temperatur desselben untersucht. Die Güte und Festigkeit des Chromniederschlages nimmt mit abnehmender Menge des zugesetzten Chromsulfats zu, was jedenfalls auf die depolarisierende Wirkung der Chromsäure auf die Wasserstoffabscheidung zurückzuführen ist.

Bei der Aufnahme der Stromdichtespannungskurven⁴ in einer Lösung von 100 g CrO₃ in 100 g H₂O zeigte sich eine Reihe von Knickpunkten.

Die optische Untersuchung der Vorgänge an der in dem einen Schenkel eines U-Rohres befindlichen Platinkathode ergab nach dem

¹ Liebreich: Z. Elektrochem. **27**, 94 (1921). — DRP. 390271.

² Carveth, H. R., u. B. E. Curry: J. physic. Chem. **9**, 353 (1905).

³ Sargent, G. J.: Trans. Amer. Electr. Soc. **37**, 479 (1920).

⁴ Liebreich, E.: Z. Elektrochem. **27**, 94 (1921); **29**, 208 (1923); **30**, 186 (1924).

ersten Sprung eine deutliche verstärkte Schlierenbildung, und auf der Kathode war ein goldiger, leicht ins Rötliche schimmernder Überzug bemerkbar. Später schied sich auf der Kathode ein dunkelbrauner bis tief karminroter Niederschlag ab. Beim zweiten Sprung setzt eine langsame Entwicklung von Wasserstoff ein, der die Chromsäure reduziert. Der Elektrolyt wird in der Nähe der Kathode schwarzbraun, und auf der Kathode ist ein schwarzbrauner Niederschlag (chromreiches Cr_2O_3) entstanden. Beim dritten Sprung tritt eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung ein. Gleichzeitig scheidet sich nunmehr auf der Kathode metallisches Chrom ab.

Es ist ein graues, schlecht haftendes Pulver, welches bei weiterer Steigerung der Stromdichte zwar kristallin wird, aber noch immer schlecht haftet. Benutzte man als Elektrolyten bereits stark reduzierte Lösungen von CrO_3 , so erfolgt die Abscheidung des Metalles auch bei viel niederen Stromdichten, und dieses ist dann der geringen Stromdichte entsprechend stark glänzend und fest haftend.

E.Liebreich meinte, daß die Abscheidung aus den Chromsalzen der in normaler Weise verlaufende elektrolytische Vorgang zu sein scheint, während diejenige aus CrO_3 auf der Reduktion des auf der Kathode primär abgeschiedenen CrO bzw. $\text{Cr}(\text{OH})_2$ durch naszierenden Wasserstoff beruht, also ein sekundärer Vorgang ist.

Die Zersetzungskurve Liebreichs stimmt nicht mit der von G. J. Sargent überein¹, was vielleicht auf die Verschiedenheit der Wasserstoffüberspannung an den verwendeten Kathoden (Kupfer und Platin) zurückzuführen ist.

Mit der Theorie der Chromabscheidung aus Chromsäure befaßte sich dann eingehend E. Müller². Er wies zunächst auf die befremdende Tatsache hin, daß die Reduktion der Chromsäure nach den Messungen von Liebreich erst bei 1,2 Volt, welcher angelegter Spannung ein Kathodenpotential von $\varepsilon_h = 0,0$ Volt entspricht, beginnt, bei welchem theoretisch bereits Wasserstoffentwicklung einsetzen könnte, wo doch die Chromsäure als kräftiges Oxydationsmittel sonst in galvanischen Elementen als starker Depolarisator wirkt, während es im Falle der Elektrolyse scheinbar fast gar nicht depolarisiert. Da das Oxydationspotential des Vorganges $\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3 + \oplus \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ zu rund 1,3 Volt gefunden wurde (siehe S. 35), müßte schon bei diesem positiven Kathodenpotential die Reduktion der Chromsäure beginnen.

E.Müller fand nun tatsächlich schon bei 0,8 Volt einen ersten Anstieg der Zersetzungskurve, der E.Liebreich entgangen war.

Die Tatsache der Möglichkeit, das Kathodenpotential jedoch auf so negative Werte zu bringen, daß Chromabscheidung erfolgt, läßt erkennen, daß der Reduktion der Chromsäure zu Cr^{3+} ein ganz bedeutender Reaktionswiderstand entgegensteht, der nach E.Müller wahrscheinlich in der Bildung einer hydroxydischen Sperrschicht zu suchen ist, welche gemäß ihres kolloiden Charakters kataphoretisch (siehe S. 138)

¹ Oyabu, K.: Z. Elektrochem. **29**, 491 (1923).

² Müller, E.: Z. Elektrochem. **32**, 399 (1926).

auf die Kathode gepreßt wird und welche den obigen Vorgang nahezu ausschaltet.

Versuche in ganz reiner Chromsäure ergaben, daß die oben geschilderten ersten Anstiege der Chromsäurezersetzung nach der positiven Seite verschoben werden. Zusätze fremder Anionen zur Chromsäure scheinen die Lage der ersten Anstiege überhaupt stark zu beeinflussen. Welche Vorgänge den einzelnen Anstiegen zuzuordnen sind, scheint noch nicht eindeutig entschieden zu sein und hat zu einer lebhaften Diskussion des Gegenstandes geführt¹.

Was die praktische Chromabscheidung und Verchromung betrifft, so ergab sich aus den Untersuchungen E. Müllers, daß aus peinlichst gereinigter Chromsäure schwärzlich-pulverige Chromabscheidungen erhalten werden, während der Niederschlag bei Zusatz von $\text{SO}_4^{''}$ und anderen Anionen glänzend weiß wurde. Als Erklärung dafür nimmt E. Müller² an, daß diese Anionen die oben erwähnte Sperrschicht aus kolloidalem Hydroxyd dadurch zerstören, daß sie die kolloiden Teilchen entladen, so daß sie nicht mehr kataphoretisch an der Kathode haften, sondern sich, durch die Wasserstoffentwicklung unterstützt, ablösen können. Nach Entfernung der Sperrschicht kann sich dann das Chrom zusammenhängend und gleichmäßig abscheiden³.

Die Abscheidung von Chrom aus schwach schwefelsaurer Lösung auf einer Quecksilberkathode, also als Amalgam⁴, kann zur quantitativen Bestimmung dieses Metalls dienen. Chrom kann ferner aus dem Chromoxydsalz bei Gegenwart von Ammoniumoxalat zu chromsauren Salz elektrolytisch oxydiert und nachher gravimetrisch leicht bestimmt werden.

Versuche, Chrom durch Schmelzflußelektrolyse zu erzeugen, lieferten im allgemeinen kein befriedigendes Resultat. Doch ist dieser Weg zur Darstellung reinen Chroms z. B. in einem Patent von der Firma F. Krupp vorgeschlagen worden. Als Bad dient geschmolzenes Natriumchlorid (oder andere Halogensalze), als Anode kohlehaltiges Rohchrom, wie es die Technik liefert. Bei der Elektrolyse löst sich die Anode, und, nachdem das Bad hinreichend an Metall angereichert ist, soll sich an der Kathode reines kohlefreies Chrom abscheiden. Ob auf diesem Wege dauernd reines Metall zu erhalten ist, erscheint zweifelhaft. Neuere

¹ Siehe hierzu Liebreich, E.: Z. Elektrochem. **27**, 94 (1921); **33**, 69 (1927). — Korrosion u. Metallschutz **2**, 219 (1926). — Chem.-Ztg **51**, 996 (1927). — Müller, E.: Z. Elektrochem. **32**, 399 (1926); **33**, 72 (1927). — Siehe auch Kleffner, A.: Z. Elektrochem. **29**, 488 (1923). — Stscherbakoff, I., u. O. Essin: Z. Elektrochem. **33**, 245 (1927). — Ann. Inst. polytechn. Oural (russ.) **6**, 205 (1927). — Yogoro Kato u. Toru Murakami: J. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) **31**, 36, 226 (1928). — Lukkens, H. S.: Trans. Amer. Electr. Soc. **53** (1927). — Schischkin, V., u. H. Gernet: Z. Elektrochem. **34**, 57 (1927). — Liebreich, E.: Z. Elektrochem. **34**, 41 (1927). — Müller, E., u. P. Ekwall: Z. Elektrochem. **35**, 84 (1929).

² Müller, E.: Z. Elektrochem. **32**, 411 (1926). — Siehe auch Müller, E., u. J. Stscherbakow: Z. Elektrochem. **35**, 234 (1919).

³ Kato, Y., T. Murakami u. S. Saito empfahlen auch den Zusatz organischer Kolloide zu den CrO_3 -Bädern.

⁴ Myers, R. E., L. Kollock u. E. F. Smith u. A. Fischer.

Versuche von G. Neuendorf und F. Sauerwald mit Schmelzen von Chromeisenstein führten zu Chromeisenlegierungen.

Zum Zwecke der Erzeugung galvanischer Chromüberzüge auf Eisen kann nach einem Patent von Siemens & Halske AG.¹ eine silikathaltige Schmelze einer Chromverbindung unter Zusatz von etwas Alkalihalogenid, also z. B. Natriumsilikat mit Chromfluorid CrF_3 und Kochsalz als Elektrolyt bei etwa 900° verwendet werden.

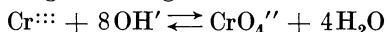
Anodisches Verhalten.

Das anodische Verhalten des Chroms wurde bereits gelegentlich der theoretischen Erörterungen über die chemische Passivität (S. 98) kurz erörtert.

Was das anodische Verhalten des Chroms im besondern betrifft, so entsendet eine Chromanode bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnten Lösungen von HCl , H_2SO_4 , Alkalisalzen oder in Alkalilauge nur wenig Chromoionen in die Lösung, indem schon ganz schwache Ströme das Chrom in den passiven Zustand überführen².

Messungen über die Änderungen des Potentials einer Chromanode mit der anodischen Polarisationsspannung hat Fredenhagen mitgeteilt. Das Anodenpotential steigt ziemlich kontinuierlich (abweichend von Eisen und Nickel) mit steigender Polarisationsspannung auf etwa $+0,6$ Volt an, bei welchem Wert das Chrom sechswertige Chromionen auszusenden beginnt.

Da diese in wässriger Lösung nach dem Gleichgewicht



nur einer verschwindend kleinen Konzentration entsprechen, geht das Chrom also bei gewöhnlicher Temperatur anodisch wesentlich in Chromsäure über, aus welcher dann weiterhin Dichromsäure $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ gebildet wird.

Bei $\varepsilon_h = +1,2$ (18°) und $+1,1$ (65°) beginnt erhöhte Chromatbildung. Die Auflösung erfolgt auch hier entsprechend dem Faradayschen Gesetz.

Da in der Regel die Chromatbildung aus Chromanoden bei nicht zu hoher Stromdichte mit beträchtlicher Geschwindigkeit erfolgt, es also nicht zur Sauerstoffentwicklung zu kommen braucht, stellt das Chrom in den obengenannten Lösungen trotz seines passiven Zustandes eine lösliche Anode dar.

Anders ist dies aber bei Anwesenheit von gewissen Anionen, z. B. Halogenionen im besondern von Jodionen, die trotz ihrer sonst aktivierenden Wirkung (siehe S. 101), bei einem weniger positiven Potential entladbar sind, als dem in Alkalichlorid zur Chromatbildung erforderlichen Potential von $+0,62$ Volt entspricht, in Lösungen von Jodiden, ferner solchen von Rhodaniden, Ferri- und Ferro-

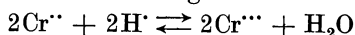
¹ Siemens & Halske AG. (Erfinder Georg Eerlwein u. Martin Hosenfeld): DRP. 474902 (1929).

² Hittorf, W.: Z. Elektrochem. **4**, 482 (1898); **6**, 6 (1899); **7**, 168 (1900). — Z. physik. Chem. **25**, 729 (1898); **30**, 487 (1899). — Kuessner, H.: Z. Elektrochem. **16**, 767 (1910). — Fredenhagen, K.: Z. physik. Chem. **3**, 1 (1908). — Flade, Fr.: Z. physik. Chem. **76**, 513 (1911).

zyaniden, findet an anodisch polarisiertem, passivem Chrom überhaupt keine Chromsäurebildung statt, das Metall verhält sich wie eine unangreifbare Elektrode.

Ein anodisch passiviertes Chrom bewahrt seine Passivität um so besser, je länger und stärker der passivierende Strom und je tiefer die Temperatur war. Die anodisch erzeugte Passivität ist überhaupt haltbarer als die chemisch erzeugte. Da keinerlei Anzeichen für eine mechanische Passivität vorliegen, handelt es sich hier um eine chemische Passivität, die jedenfalls auf der Verzögerung in der Aussendung der niederwertigen Chromionen beruht.

Bei erhöhter Temperatur oberhalb 70° erscheint die Geschwindigkeit der Bildung von Chromionen so stark gesteigert, daß z. B. in einer Alkali- oder Erdalkalichloridlösung Chrom der Hauptsache nach als Chromosalz, daneben in geringerem Grade als Chromisalz, aber nicht mehr als Chromsäure in Lösung geht. Da die Chromisalzbildung hierbei rein chemisch auf Grund des Gleichgewichts



erfolgen dürfte, darf das Chrom im letzteren Falle als aktiv bezeichnet werden.

Die in ihren Salzen so beständige dreiwertige Verbindungsstufe wird unmittelbar aus Metall nur unter besonderen Umständen gebildet. So beobachtete bei der Elektrolyse einer absolut alkoholischen Zinkchloridlösung mit Chromanoden Hittorf¹ die Entstehung von grünem Chromichlorid, während das Metall in einer alkoholischen Jodidlösung keinen Gewichtsverlust erlitt. Die Bildung von Chromichlorid im obenerwähnten Falle steht wohl im Zusammenhang mit der Tatsache, daß sich das Metall in alkoholischer Salzsäure stets zur dreiwertigen Stufe löst. H. Kuessner² hat die Ansicht vertreten und durch Versuche zu belegen gesucht, daß das Chrom bei anodischer Polarisierung in Kaliumchloridlösung immer nebeneinander seine sämtlichen Wertigkeitsstufen in Lösung sendet, und daß nur je nach den Versuchsbedingungen die niederen oder die höheren Wertigkeiten bevorzugt werden. Das von Kuessner angenommene Verhalten wäre nur dann möglich, wenn die Potentiale, bei denen das Chrom seine Ionen verschiedener Wertigkeit in Lösung schiebt, einander so nahe lägen, daß z. B. bei einer bestimmten Stromdichte gleichzeitig Chromosalz und Chromat anodisch gebildet werden und im Gleichgewicht nebeneinander existieren könnten. Das erscheint unwahrscheinlich, und spätere Versuche lehren, daß dies nicht der Fall ist³.

Die anodische Auflösung des aktiven Chroms erfolgt in verdünnter Schwefel- und Salzsäure in zwei, durch einen Potentialsprung von etwa 1,8 Volt voneinander getrennten Stufen, deren erste immer bei Werten von $\epsilon_h = -0,5$ — $-0,6$ Volt, und deren zweite oberhalb von $\epsilon_h = +1,2$ Volt verläuft.

Der Übergang von der ersten zur zweiten Stufe vollzieht sich plötzlich, wenn eine bestimmte Stromdichte erreicht ist, und die Messungsergebnisse lehren, daß die kritische anodische Stromdichte, bei der der Potentialsprung erfolgt, um so höher liegt, je größer die Konzentration der angewandten Säure und je höher die Temperatur ist. Auf der ersten Stufe geht das Chrom mit der tiefblauen Farbe des Chromoions in Lösung, und diese Farbe bleibt bis zur kritischen Stromdichte erhalten.

¹ Hittorf: Z. physik. Chem. **25**, 729 (1898); **30**, 481 (1899); **34**, 385 (1900).

² Kuessner, H.: Z. Elektrochem. **16**, 767 (1910).

³ Grube, G., R. Heidinger u. L. Schlecht: Z. Elektrochem. **32**, 70 (1926).

Nachdem der Potentialsprung durchlaufen ist, erfolgt allmählich Farbumschlag über Grün oder Gelbgrün in die Orangefärbung der Dichromsäure. Das deutet darauf hin, daß auf der zweiten Stufe das Chrom unmittelbar sechswertig in Lösung geht und dann das mit niederer Wertigkeit auf der ersten Stufe gelöste Metall zur sechswertigen Stufe oxydiert wird.

Schon Hittorf wies darauf hin, daß Alkalichloride einen aktivierenden Einfluß auf das Chrom ausüben. Dieser tritt auch bei Zimmertemperatur in gewissem Umfange hervor.

Unterstützt man jedoch die aktivierende Wirkung des Chlorids durch gleichzeitige Temperaturerhöhung, so bleibt das Chrom auch bei ansteigender Stromdichte aktiv, und erst bei hohen Stromdichten wird es passiv und geht nun sechswertig in Lösung.

Die anodische Lösung des Chroms in alkalischer Lösung in sechswertiger Form (als Chromat) wurde dazu benutzt¹, um fehlerhafte Verchromungen wieder zu entfernen. Der Vorteil des Verfahrens gegenüber der einfachen Auflösung in HCl liegt darin, daß die darunterliegenden Metalle Nickel und Eisen nicht angegriffen werden, da sie sich passivieren.

Technische Chromabscheidung.

Prinzipiell wäre es wohl möglich, Chrom auf elektrolytischem Wege aus Lösungen seiner Verbindungen zu gewinnen. Es wurden auch diesbezügliche Versuche gemacht², indem Chrom kathodisch in Pulverform aus Lösungen von Chromsäure unter Verwendung von Bleianoden und Kupfer- oder Aluminiumkathoden mit Strömen von etwa 140 A je Quadratdezimeter bei 50° abgeschieden und das Chrompulver dann durch Pressen und Sintern bei 1500° zu Stücken geformt wurde.

Abgesehen von Versuchen zur Verwendung solchen Elektrolytchroms als Anodenmaterial beim technischen Verchromen³ wurde bisher die Chromelektrolyse wegen der Unwirtschaftlichkeit des Verfahrens (schlechte Stromausbeute usw.) praktisch nicht ausgewertet.

Verchromen.

Da das Chrom wegen seiner Härte und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse versprach, ein vorzügliches Überzugsmaterial abzugeben, hat man schon lange versucht galvanische Chromniederschläge zu erzeugen⁴.

Bei Abscheidung von Chrom aus reinen Chromsalzen, die gelingt, wenn die Konzentration der Cr⁺⁺⁺-Ionen sehr hoch geschalten wird und eine gewisse Azidität vorhanden ist, ist die Ausbeute und die Qualität der Niederschläge schlechter als bei der Elektrolyse von Chromsäure.

¹ Mitchell, R. W.: Metal Ind., New York 28 (1930).

² Z. B. General Electric Co., Ltd., London, u. C. J. Smithells, Wembley, England: E. P. 285571 (1926).

³ Siemens & Halske AG. (Erfinder: Martin Hosenfeld, Berlin-Siemensstadt, und Hermann Walde, Berlin-Charlottenburg): DRP. 440196.

⁴ Blanc, M. Le: Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes. Halle a. S.: W. Knapp 1902.

Sie sind vor allem zu spröde und besonders die Haftfestigkeit der Chromniederschläge ist bei der Abscheidung aus Chromsäurelösungen eine bessere.

Das hängt jedenfalls damit zusammen, daß die nicht vermeidbare Mitabscheidung von Wasserstoff im letzteren Falle zur Bildung von wasserstoffhaltigen und daher spröden und abblätternen Niederschlägen führt, während im ersteren Falle der im Chromniederschlag sich lösende Wasserstoff durch die Chromsäure oxydiert und unschädlich gemacht wird.

Ebenso wie beim Mangan besteht bei der Abscheidung des Chroms die Gefahr, daß sich an Stelle des Metalles teilweise oder ausschließlich basische Hydroxyde abscheiden.

Die technische Verchromung ist das jüngste galvanische Verfahren, wurde aber trotzdem in ganz kurzer Zeit zu befriedigender Vollkommenheit durchgebildet. Eine ganze Flut von Literatur bezeugt das Interesse, das diesem Verfahren in den letzten Jahren entgegengebracht wurde¹. Die Zahl der angegebenen und geschützten Chrombäder ist eine außerordentlich große, doch scheinen sich nur verhältnismäßig wenige zu bewähren.

Es hat sich gezeigt, daß brauchbare Chrombäder nur freie Chromsäure mit ganz wenigen, prozentisch geringen Zusätzen zu enthalten brauchen. Man teilt die verschiedenen Chromsäurebäder je nach den Zusätzen in sogenannte „saure“, „neutrale“ und „basische“ ein.

Das Bad von Carveth und Curry kann als saures, das von Sargent als neutrales und das von Haring als basisches bezeichnet werden. Die Zusammensetzung der Bäder ist folgende²:

Saures Bad (Carveth und Curry):

Chromsäure CrO_3	250 g
Schwefelsäure H_2SO_4	2,5 g
Wasser	1 l

Neutrales Bad (Sargent):

Chromsäure CrO_3	250 g
Chromsulfat $\text{CrO}_2(\text{SO}_4)_3$	3,3 g

Basisches Bad (Haring):

Chromsäure CrO_3	250 g
Chromsulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3,3 g
Chromkarbonat	3,9 g

Durch den Zusatz von Chromkarbonat wird im „basischen“ Bad ein Teil der freien CrO_3 wahrscheinlich zu Chromdichromat $\text{Cr}(\text{HCrO}_4)_3$ neutralisiert. Aus den Versuchen Harings geht jedoch hervor, daß die gebundene CrO_3 weder in löslicher noch unlöslicher Form für das Chrombad irgendwelche Vorteile bringt. Diese teilweise Neutralisation

¹ Siehe z. B.: R. Justh u. F. Markhoff: Korr. u. Metallsch. **7**, 73, 81 (1931); Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. **29**, 237 (1931).

² Haring: Chem. Met. Engg. **32**, 692, 756 (1925).—Haring u. Barrows: Technol. Pap. Bureau of Stand. **21**, 413 (1927). — Carveth u. Curry: Trans. Amer. Electr. Soc. **7**, 115 (1905). — J. phys. Chem. **9**, 353 (1905). — Sargent: Trans. Amer. Electr. Soc. **37**, 479 (1920).

wird in einer Reihe von technischen Bädern¹ durch irgendeinen basischen Zusatz, in andern² durch einen reduzierenden Zusatz, sowie endlich durch die elektrolytische Reduktion der Chromsäure selbst erreicht. Diese Reduktion ist eine unvermeidbare Begleiterscheinung der Chromabscheidung und verbraucht stets einen Teil der freien Chromsäure, was zur Erhöhung des Badwiderstandes führt. Der Widerstand der Chromsäurebäder ist zwar im Verhältnis zu dem anderer elektrolytischer Bäder gering; da aber die Chromelektrolyse relativ hohe Stromdichten erfordert, ist es von großer Wichtigkeit, die Menge des kolloidalen Chromdichromats nicht zu stark anwachsen zu lassen.

Grube³ fand, daß das Bad von Salzer (S. 482) festhaftende, nicht poröse Chromniederschläge in beliebiger Stärke abzuscheiden gestattet, wenn das Verhältnis von $\text{CrO}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ beträchtlich größer ist als 2:1. Er verwendet Bäder, die im Liter 250—415 g CrO_3 , 3—21 g $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ und 6—12 g $\text{Cr}(\text{OH})_3$ enthalten. Auch Schwartz⁴ und andere haben sich Verfahren schützen lassen, die vorzugsweise CrO_3 neben geringen Mengen Chromhydroxyd $\text{Cr}(\text{OH})_3$ oder Chromkarbonat und Chromsulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ benutzen.

Carveth und Curry⁵ zeigten schon, daß auch der Sulfatgehalt kein notwendiger Bestandteil der Chrombäder ist. Kleine Mengen anderer Verbindungen, wie Chloride, Nitrate, Fluoride, Phosphate und Borate können dieselben Dienste leisten. Es scheint nur wichtig zu sein, daß außer der CrO_3 irgendein Anion, das weder aus der Lösung durch den Strom ausgeschieden, noch durch Chrom irgendwelcher Verbindungsstufe gefällt wird, anwesend ist.

Fluoridzusätze, die z. B. Hambuechen⁶ verwendet, wurden ebenfalls von Haring und Borrows genauer untersucht. Die Grenzen, innerhalb deren die Stromausbeuten bei steigendem Fluoridgehalt hoch bleiben, sind ganz bedeutend größer als beim Sulfat. Da aber in Fluoridlösungen das freie Anion in geringerer Menge vorhanden ist als in den Sulfatlösungen, dürften die Fluoridlösungen nicht wesentliche Vorteile bieten.

¹ Grube: DRP. 454168; Amer. P. 1496845 (1923). — Übertragen an Metal and Thermit Corp. Chrome. Krupp AG., Essen: Schwz. P. 103928 (1922). — Schwartz: Amer. P. 1589988 (1924). — Übertragen an Chromium Products Corp. Wilmington (Del.); Société Nantaise Electro-Chimique et Métallurgie: F. P. 625313 (1926).

² Vereinigte Elektrochem. Fabriken Markranstädt: DRP. 447653 (1924); E. P. 238551 (1925); Schwz. P. 122188; F. P. 601752 (1926). — Le Bris: F. P. 590777 (1924); E. P. 243667 (1925). — Hosdowich: E. P. 256573 (1926); Amer. Prior. (1925). — Übertragen an Chromium Products Co., New York: F. P. 614578 (1926); Amer. Prior. (1925).

³ Grube: DRP. 454168 (1921); Amer. P. 1496845 (1923), übertragen an Metal and Thermit Corp. Chrome.

⁴ Schwartz (Krupp AG., Essen): Schwz. P. 103928 (1922); Amer. P. 1589988 (1924). — Übertragen an Chromium Products Corp. Wilmington (Del.); Société Nantaise Electro-Chimique et Métallurgie: F. P. 625 313 (1926).

⁵ Carveth u. Curry: Trans. Amer. Electr. Soc. 7, 115 (1905). — J. phys. Chem. 9, 353 (1905).

⁶ Hambuechen und Electro-Metallurgical Co., New York: Amer. P. 1544451 (1924).

Die Form, in der das Anion zugefügt wird, sei es in Verbindung mit Wasserstoff als Säure¹ oder mit Metallen, die negativer² oder positiver³ als Chrom sind, scheint belanglos zu sein, vorausgesetzt, daß das Metall nicht ausgeschieden wird.

Die 98% ige CrO₃ des Handels hat etwa folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

CrO ₃	97,5%
SO ₄ '	0,41%
Alkali	0,61%
Unlösliches	0,05%

Da der Gehalt der Chrombäder an SO₄ auf die CrO₃ bezogen erfahrungsgemäß nicht mehr als 1% betragen soll (S. 493), so folgt daraus die Tatsache, daß die gewöhnliche Handelschromsäure zur Herstellung der Chrombäder wie zum Nachfüllen derselben, während des Gebrauchs keinerlei Zusätze bedarf.

Überschüssige SO₄-Ionen können aus dem Elektrolyten dadurch entfernt werden, daß eine entsprechende Menge einer Emulsion aus frisch gefälltem Bariumchromat zugesetzt wird.

Ferner ergibt sich aus den Untersuchungen von Haring und Borrow, daß auch die Anwesenheit anderer Wertigkeitsstufen des Chroms als die des sechswertigen Chrom in beträchtlicher Menge nicht notwendig für die Chromabscheidung ist.

Der Chromniederschlag der bei einer Stromdichte von mehr als 2 A/dm² auftritt, ist zunächst milchig trübe, bei höheren Stromdichten wird er glänzend, oberhalb 15 A/dm² wird er matt und rauh, endlich bei noch höheren Stromdichten dunkel und unbrauchbar (verbrannt). Haring und Borrow, welche die Bedingungen der Chromabscheidung sorgfältig studierten, haben das Gebiet der technisch richtigen, glänzenden Chromabscheidung experimentell festgelegt (Abb. 84).

Zwischen den beiden gestrichelten Kurven liegt das Gebiet, in dem ein hellglänzender Chromniederschlag erscheint; oberhalb dieser Kurven ist er mattgrau, unterhalb bläulich-milchig.

Aus Versuchen über die Abhängigkeit der Stromausbeute von der SO₄'-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen geht hervor, daß

¹ Baum: E. P. 16865 (1912). — Coignard: E. P. 571447 (1923) mit Zusatz 29123 (1924). — Vgl. E. P. 224065 (1924); Tschechoslow. P. 3910 (1923). — Fink: Amer. P. 1581188 (1925). — Übertragen an Chemical Treatment Co., New York Appel: E. P. 274882 (1927).

² Long, Macnaughtan und Gardam: E. P. 258724 (1925). — Hosdovich: Amer. P. 1590170 (1925). — Übertragen an Chromium Products Corp. Wilmington (Del.); E. P. 258219; F. P. 614579 (1926); Tschechoslow. P. 2751 (1926). — Würker: Schwz. P. 121355 (1925); F. P. 607829 (1925).

³ Baum: E.P.16865 (1912). — Coignard: F.P.571447 (1923), mit Zusatz 29123 (1924). — Vgl. E. P. 224065 (1924); Tschechoslow. P. 3910 (1923). — Fink: Amer. P. 1581188 (1925), übertragen an Chemical Treatment Co., New York. — Appel: E. P. 274882 (1927). — Grah: E. P. 223611 (1923); F. P. 579243 (1924); Amer. P. 1542549 (1924). — Suzuki und General Electric Co., New York: Amer. P. 1600076 (1925). — Appel: E. P. 259118 (1926). — Phillips u. Strausser: E. P. 254757 (1926), übertragen an General Motors Corp. Detroit; F. P. 618427 (1926). — Vgl. auch Strausser: Metal Ind., New York 24, 371 (1926). — Sundberg: E. P. 274913 (1927).

in 2,5 mol. CrO_3 -Lösung die beste Stromausbeute erhalten wird, wenn der SO_4 -Gehalt 0,05 n ist. Das Aussehen der Chromniederschläge ist in den Grenzen 0,03—0,013 n SO_4 gleichmäßig gut. Die Temperatur des Bades ist von großem Einfluß. Bei höherer Temperatur tritt statt eines hellglänzenden Niederschlages schon früher ein mattgrauer Übergang auf.

In allen Fällen steht das Optimum des Sulfatgehaltes in einem bestimmten Verhältnis zum CrO_3 -Gehalt. Es kann ausgedrückt werden durch die Beziehung $\frac{\text{CrO}_3}{\text{SO}_4} = 50$. Das Gewichtsverhältnis zwischen CrO_3 und H_2SO_4 beträgt 100:1. Die Abnahme der CrO_3 -Konzentration ist von einer sehr erwünschten Zunahme der Stromausbeute begleitet, gleichzeitig aber auch mit einem unliebsamen Anwachsen des Badwiderstandes, wodurch bedeutend höhere Spannungen erforderlich werden. Andererseits ist bei konzentrierteren CrO_3 -Lösungen, abgesehen davon, daß die Stromausbeute sinkt, auch das Gebiet, in dem der glänzende Chromniederschlag auftritt, viel begrenzter. Infolgedessen ist es verständlich, daß ein mittlerer Chromsäuregehalt von etwa 250 g $\text{CrO}_3/2$ für die technischen Chrombäder am öftesten benutzt wird. Als Anoden für die Chrombäder wird Chrom selbst praktisch kaum benutzt, da es zu teuer ist und sich nicht vollständig zu CrO_3 zu lösen scheint (S. 487). Bei der Elektrolyse mit Chromanoden nimmt die Konzentration des Elektrolyten stark zu, da kathodisch nur ein Fünftel der Stromarbeit auf die Abscheidung von Metall entfällt, bei Chromanoden jedoch mit einer 100% igen anodischen Auflösung zu rechnen ist¹.

Eine solche Konzentrationszunahme würde die Ausbeute beeinträchtigen. Es wurde deshalb versucht, gleichzeitig lösliche und unlösliche Anoden zu verwenden, wobei die Chromanoden von Zeit zu Zeit aus dem Bade entfernt werden können.

Die Anoden müssen aber auch so beschaffen sein, daß sich möglichst das gesamte an der Kathode gebildete kolloidale Chromdichromat anodisch wieder zur Chromsäure oxydieren kann; es müßte sonst Säure zugesetzt werden, die wie H_2SO_4 das Chromdichromat in CrO_3 und in $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ zersetzen kann, was aber nur innerhalb der zulässigen Sulfatgehaltsgrenzen möglich ist. Deshalb verwendet man meist unlösliche Blei- oder Eisenanoden. Da sich herausgestellt hat, daß bei Verwendung von Eisenanoden sich im Bade mit der Zeit Eisensalz anreichert, diese

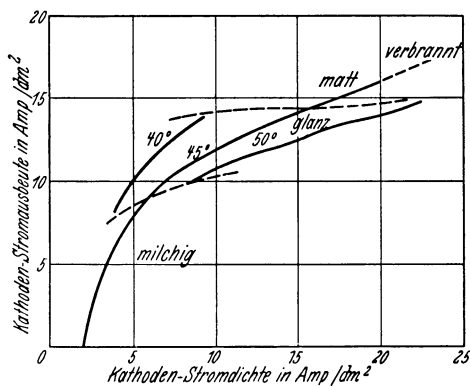


Abb 84. Abhängigkeit der Stromausbeute der Chromabscheidung von der Stromdichte.

¹ Olausson & Cie.: E. P. 264442; F. P. 612880 (1926).

also doch nicht ganz unangreifbar sind, ist man heute wohl allgemein zur Verwendung von Blei als Anodenmaterial übergegangen.

Zu bemerken ist, daß größere Anoden aus Blei für die Oxydation günstiger sind. Will man den Chromdichromatgehalt konstant erhalten, so ist nach den Erfahrungen, die das Bureau of Engraving and Printing an Chrombädern gewonnen hat, das Verhältnis von Bleianode zur Kathode 1:2 zweckmäßig. Das verschiedene Verhalten von Blei- und Eisenanoden beruht darauf, daß sich die Bleianoden in den Chromsäurebädern mit einem dünnen Bleisuperoxydbelag überziehen, der beschleunigend auf die Oxydation $\text{CrIII} \rightarrow \text{Cr VI}$ wirkt¹.

Bleisuperoxyd ist auch schon als Anode unmittelbar vorgeschlagen worden².

Die Badgefäße sind vielfach aus 10 mm dickem Stahlblech geschweißt. Die Schweißstellen, die bei Polarisierung der Wannen (Zwischenleiterwirkung) sehr leicht angegriffen werden, sind deshalb manchmal überlappt ausgeführt oder in den Ecken und Kanten mit Blei ausgegossen. Einen sehr wirksamen Schutz bietet auch eine Auskleidung mit Drahtglas. Auskleidung mit Blei hat, abgesehen bei Verwendung von Hartblei, keine zufriedenstellenden Ergebnisse gezeitigt, auch nicht bei zeitweiser anodischer Polarisierung der Auskleidung.

Hinsichtlich der Größe der Bäder ist zu sagen, daß bei einer zu kleinen Bemessung derselben die Arbeitsbedingungen bedeutend ungünstiger werden, da stärkere Konzentrationsveränderungen der Lösung und geringere Tiefenwirkung eintreten, wodurch die Ersparnisse an Raum und Anschaffungskosten gegenüber großen Bädern mehr als ausgeglichen werden.

Die durch die anodische Sauerstoffentwicklung mitgerissenen Chromsäurenebel sind schädlich und müssen durch Ventilatoren abgesaugt werden.

Die Erwärmung der Bäder erfolgt durch eiserne Heizschlangen. Zur genauen Aufrechterhaltung der richtigen Badtemperatur kann man Temperaturregler verwenden³.

Um eine gute Verchromung zu erhalten, ist die genaue analytische Kontrolle des Bades und das Einhalten einer geeigneten Temperatur (etwa 45°C) und Kathodenstromdichte (meist 5—10 A/dm²) erforderlich.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur ist zu bemerken, daß bei tiefen Arbeitstemperaturen das Gebiet der Stromdichte, mit welcher eine Hochglanzabscheidung zu erzielen ist, bedeutend geringer ist als bei höheren Temperaturen, daß jedoch mit steigender Temperatur die Stromausbeute sinkt, dagegen die Tiefenwirkung (verglichen bei den Stromdichten gleicher Ausbeute bei den betreffenden Temperaturen) mit steigender Temperatur zunimmt. Als günstigste Hochglanzstrom-

¹ Müller, E.: Z. Elektrochem. **11**, 863 (1905).

² Metropolitan-Vickers Electrical Co., Westminster: E. P. 258242 vom 26. August 1926, Amer. Prior. 12. September 1925. — Vgl. auch Sundberg: E. P. 274913 vom 25. Juli 1927, Prior 24. Juli 1926. — Hambuechen (Hambuechen und Electrochem. Metallurgical Co., New York: Amer. P. 1544451 vom 5. Juli 1924.

³ Metal Ind., New York **26**, 230.

dichte für dekorative Verchromung werden jene Stromdichten empfohlen, bei welchen bei der betreffenden Arbeitstemperatur die Ausbeute rund 13% beträgt.

Der Einfluß der Konzentration ist derart, daß die Stromausbeute in verdünnteren Lösungen besser und auch die Tiefenwirkung größer ist als in konzentrierter. Einer Anwendung zu verdünnter Bäder in der Praxis steht aber die Tatsache hindernd entgegen, daß die Verluste durch Abscheidung, Chromnebelentwicklung und Verspritzen eine bedeutend stärkere Konzentrationsveränderung hervorrufen als in konzentrierten Bädern und damit auch die Wartung und Überwachung der Bäder erschweren. Andererseits sind aber auch die Verluste an Chromsäurenebel und Verspritzungen bei höherer Konzentration (über 400 g/l) sehr hoch und beeinträchtigen die Wirtschaftlichkeit der Verchromung mit konzentrierteren Lösungen.

Die durchschnittliche Ausbeute an metallischem Chrom beträgt etwa 20%, sie schwankt stark mit der Profilierung der Teile und mit der Temperatur. Je profilierter der zu verchromende Gegenstand und je höher die Temperatur, desto stärker ist die Wasserstoffentladung und desto geringer die Chromabscheidung.

Die Streufähigkeit des Chrombades, d. h. die Fähigkeit, auch an tiefer gelegenen Oberflächenteilen Metall abzuscheiden, ist, wie bei allen Verfahren mit hoher Spannung, nicht sehr günstig. Im allgemeinen kann man sagen, daß sie etwas schlechter als die von Nickelbädern ist. Die Schichtdicke der Chromniederschläge bei „dekorativer“ Verchromung schwankt in Amerika zwischen 0,05 und 0,5 μ . Die Verchromungsdauer beträgt dabei 30 Sekunden bis 3 Minuten. In Deutschland wird auch bei dekorativer Verchromung meist eine etwas dickere Chromschicht von 1—2 μ bei Schutzschichten 2—5 μ niedergeschlagen. Die Niederschlagsdicke bei der Verchromung ist nur einige Tausendstel Millimeter, also außerordentlich klein. Nach der Verchromung sind daher alle Konturen und Zeichnungen der Unterlage sehr vollkommen nachgebildet.

Der ausschlaggebende Unterschied gegen andere Niederschläge liegt darin, daß die anderen, in der Galvanotechnik üblichen Metalle weich und duktil genug sind, um gegebenenfalls nachträglich auf Hochglanz poliert werden zu können. Das Chrom dagegen ist härter und kann nicht geglättet, sondern nur mehr oder weniger abgeschliffen werden. Es ist deshalb notwendig, den Teilen vor der Verchromung stets jene Oberflächenbeschaffenheit zu verleihen, welche bei dem Fertigprodukt gewünscht wird. Der Niederschlag ist je nach der Temperatur des Bades matt oder hochglänzend. Die matten, im kalten Bade gewonnenen Niederschläge können, wenn sie auf gut polierten Flächen niedergeschlagen sind, mit geeigneten Mitteln wie matte Nickelniederschläge nachgeglänzt werden, doch ist es in den meisten Fällen viel vorteilhafter, von vornherein so zu arbeiten, daß die Teile hochglänzend aus dem Bade kommen. Es tritt dies ein, wenn unter den angegebenen günstigsten Konzentrations- und Temperaturverhältnissen bei einer Stromdichte von 5—10 A/dm² gearbeitet wird. Bei höherem Chromsäuregehalt der Bäder als 250 g/l fällt

glänzendes Chrom nur innerhalb eines engeren Gebietes aus; es muß die Temperatur ziemlich genau auf 40° C gehalten oder die Stromdichte erhöht werden. Bei optimaler Konzentration und der üblichen Badtemperatur von 45—50° C erscheint dagegen bei Steigerung der Stromdichte ein mattgrauer Chromüberzug; das gleiche erfolgt, wenn bei günstigster Konzentration und Stromdichte die Temperatur des Bades auf etwa 30° C sinkt. Der Chromniederschlag fällt bläulichmilchig aus, wenn unter sonst günstigsten Bedingungen die Stromdichte herabgesetzt wird.

Die Vorbehandlung der zu verchromenden Gegenstände besteht meist nur in der üblichen Reinigung von Fett-, Schmutz- und Oxydteilchen (S. 317). Unter Umständen kann eine anodische Behandlung¹ der zu überziehenden Gegenstände in konzentrierter Schwefelsäure (H₂SO₄) von 66° Bé unter Anlegung einer Spannung von 6—24 Volt erwünscht sein, wodurch eine äußerst feine Anätzung der Metalloberfläche hervorgerufen werden soll, die den Kristallen des niederzuschlagenden Metalles zahllose Möglichkeiten bietet, sich mit der Oberfläche des Grundmetalles fest zu verbinden. Am besten führt man die Gegenstände unter Strom in das Chrombad ein.

Praktisch kommen für die Verchromung vor allem nur Eisen, Stahl, Nickel, Kupfer und deren Legierungen in Frage. Von der Verchromung anderer Metalle ist normalerweise abzuraten.

Bei edlen Metallen wird die Verchromung wenig Verwendung² finden, da eine harte Oberfläche bei solchen Gegenständen selten verlangt wird und Edelmetalle ja schon an sich sehr widerstandsfähig gegen Korrosion sind.

Bei Silber und auch bei Blei bildet sich sofort beim Eintauchen in das Chrombad eine dünne Schicht von Silber- bzw. Bleichromat, welche die Haftfähigkeit des Chromüberzuges auf der Unterlage außerordentlich beeinträchtigt und auch aus diesem Grunde eine Verchromung dieser Metalle bei jeglicher mechanischen Beanspruchung unzweckmäßig erscheinen lassen. Ausgesprochen unedle Metalle lassen sich wohl bei der Beobachtung gewisser Maßregeln unmittelbar verchromen, doch ist auf diesem Wege nur eine matte Verchromung möglich³. Meist ist es notwendig oder wenigstens zweckmäßig, auf diesen von der oxydierend wirkenden Chromsäurelösung leicht angreifbaren Metallen erst eine entsprechend beständigere Zwischenschicht aus einem anderen Metall aufzutragen⁴, die etwa aus Kupfer, Messing, Bronze, Nickel, Zinn, Kadmium bestehen kann.

Die Chromabscheidung ist stets porös und es bietet natürlich die

¹ Dorsey: Ind. engin. Chem. **19**, 1219 (1927).

² R. W. Harbison: Deutsche Goldschmiede-Ztg. **34**, 325 (1931).

³ A. Koenig: Z. Elektrochem. **37**, 718 (1931).

⁴ Humphries: Amer. P. 1614303 (1924). — Kyropoulos: Amer. P. 1590101 (1925). — Siemens & Halske: DRP. 440612 (1924). — Ollard: Metal Ind., London **27**, 235 (1925). — Metal Ind., New York **23**, 454 (1925). — Humphries: Amer. P. 1615585 (1926). — Fink: E. P. 258594 (1926), übertragen an Chromium Products Corp., Wilmington. — Langbein-Pfanhauser-Werke, Leipzig: DRP. 452595 (1926).

übliche sehr dünne Niederschlagsschicht für Eisen, Messing usw. keinen wirksamen Schutz. Bei Messing mit mehr als 10% Zink wurde sogar verschiedentlich eine Beschleunigung der Korrosion beobachtet, gegenüber unverchromten Teilen aus dem gleichen Metall. Man kann freilich den Niederschlag entsprechend dicker ausführen, so daß keine der Poren durch die ganze Schicht hindurch zur Unterlage führt und ein vollkommener Abschluß des Grundmetalles gewährleistet wäre, doch ist dies einerseits unwirtschaftlich und andererseits — und dies ist der schwerwiegendste Umstand — neigt ein dicker Niederschlag infolge des absorbierten Wasserstoffes zur Bildung von Rissen und Sprüngen, die das Grundmetall erst recht freilegen. Im allgemeinen ist deshalb eine unmittelbare korrosionssichere Verchromung ohne Zwischenschicht kaum durchführbar. Es ist deshalb zweckmäßig, alle die Metalle, welche unter Bildung stark gefärbter oder stark voluminöser Oxyde korrodieren, wie z. B. Eisen, Messing, Kupfer, und welche deshalb Ausblühungen zeigen bzw. den Überzug abstoßen, vor der Verchromung mit einem anderen geeigneten Material zu überziehen, das die Poren des Chroms verstopft, ohne selbst auszublühen. Ein Metall, das diesen Bedingungen genügt, ist z. B. das Nickel.

Eine Zwischenschicht aus Nickel hat verschiedene Vorteile. Eine Vernickelung allein bietet schon einen gewissen Schutz gegen korrodierende Angriffe. Wird nun nach der Vernickelung ein Chromüberzug aufgebracht, so kann dieser verhältnismäßig sehr dünn sein. Die durch die Poren freiliegende Nickelschicht schützt das darunterliegende Grundmetall und wenn das Nickel an diesen Poren auch etwas oxydiert, so sperren diese Oxyde nur die Poren ab und schützen gegen weitere Angriffe.

Ein zweiter Vorteil der Nickelschicht ist darin gelegen, daß der Ausdehnungskoeffizient von Nickel bedeutend kleiner ist als der von Kupfer und seinen Legierungen, und das damit ein Übergang zum Chrom geschaffen ist, dessen Ausdehnungskoeffizient noch kleiner ist. Durch diese Zwischenschicht von Nickel wird die Beanspruchung der dünnen Chromschicht auf Dehnung gemildert und damit auch die Haftfähigkeit gebessert.

Man verwendet auch vielfach statt einer dickeren Chromschicht allein, dünne Chromniederschläge mit Zwischenschichten von Kupfer und Nickel. Damit die gesamte Niederschlagskombination einen guten Rostschutz gewährleistet, soll sie nicht unter $15\ \mu$ dick sein. Aus wirtschaftlichen Gründen geht dabei das Bestreben dahin, die Nickelschicht möglichst dünn, etwa $5\text{--}6\ \mu$ zu halten und dafür Kupfer dicker niederschlagen. Nach einem Patent der Langbein-Pfanhauser-Werke¹ soll sich zur Erzielung dichter, gleichmäßiger und starker Chromniederschläge auch eine Zwischenschicht eines Edelmetalles wie Silber, Gold oder Quecksilber sehr gut eignen, wobei auch bei tief profilierten Gegenständen gleichmäßig starke Chromüberzüge erhalten werden.

Eine Nachbehandlung verchromter Gegenstände, die sich auf mechanische Bearbeitung wie Polieren usw. bezieht, ist entbehrlich, wenn das Chrom glänzend abgeschieden wird.

Die elektrolytischen Chromüberzüge sind außerordentlich hart, was

auf die Wasserstoffaufnahme bei ihrer Abscheidung zurückzuführen ist. Elektrolytisches Chrom kann bis 0,45% Wasserstoff enthalten, der bei 58° abgegeben wird¹. Damit im Zusammenhang scheint die Tatsache zu stehen, daß elektrolytisch abgeschiedenes Chrom die Tendenz hat sich zusammenzuziehen².

Es ist vorgeschlagen worden, den Wasserstoff durch Erhitzen³ im Vakuum⁴ unter Anwendung hochgespannten Wechselstromes nach dem Prinzip der Elektrodenzerstäubung⁵ zu entfernen, ebenso durch Tempern der Verchromung eine Legierung des Chroms mit dem Grundmetall herzustellen⁶. Soweit das letztere Verfahren den Zweck verfolgt, den Chromüberzug weniger porös zu machen, dürfte es überflüssig sein, da die Verchromung bei einer Schichtdicke von 1—5 μ besonders mit Zwischenschichten, wie sie üblich ist, praktisch hinreichend dicht ausfällt.

Störungen und fehlerhafte Verchromung, wie z. B. Schleier und Flecken, sind meist auf ungenügende Reinigung und längeres Lagern der Teile vor der Verchromung in ungünstiger Atmosphäre zurückzuführen. Abplatzen der Schichten liegt stets an ungenügender Voreinigung, fehlerhaftem Beizen oder Stromunterbrechung beim Vernickeln und dadurch hervorgerufener doppelter Nickelschicht.

Bei Bildung von Höfen, unverchromten oder oxydischen Stellen war die verwendete Stromdichte zu klein bzw. die Badtemperatur zu hoch. Auch schlechter Kontakt zwischen Zuleitungen und Rahmen oder Rahmen und Gegenstand sowie Ausfall einer gegenüberhängenden Anode kann die Ursache sein. Mitunter sind die Störungen auch darauf zurückzuführen, daß Teile in das Bad gefallen sind und als Zwischenleiter wirken.

„Anbrennen“ der Teile, d. h. Bildung rauher dunkler Flecke bei sonst normalen, zu Hochglanzniederschlägen führenden Arbeitsbedingungen liegt meist an zu niedriger Temperatur des Bades — wichtig ist hier, daß die Wärmekapazität kalt eingehängter Teile nicht zu groß ist, da sonst der in unmittelbarer Nähe der Teile befindlichen Lösung zu große Wärmemengen entzogen werden — oder an zu hoher Stromdichte, hervorgerufen durch schlechten Kontakt an anderen Teilen usw. Bei sehr tiefer Profilierung, welche ebenfalls zum Anbrennen der vorstehenden Flächenteile führt, verwendet man Hilfsanoden, die der

¹ Langbein-Pfanhauser-Werke: DRP. 452595 (1916).

² Hüttig, G. F., u. F. Brodkorb: Z. anorg. u. allg. Chem. **144**, 341 (1925); s. a. Kohlschütter: Z. Elektrochem. **33**, 272 (1927).

³ Gruber: Z. Elektrochem. **30**, 396 (1924).

⁴ Adcock: Chem.-Ztg **51**, 885 (1927).

⁵ Pfanhauser: Chem.-Ztg **51**, 605 (1927).

⁶ Humphries: Amer. P. 1614303 vom 5. Juni 1924. — Kyropoulos: Amer. P. 1590101 vom 23. März 1925; Prior. Deutschland 26. Juli 1923. — Siemens & Halske: DRP. 440612 vom 3. August 1924. — Ollard: Metal Ind., London **27**, 235 (1925). — Metal Ind. New York, **23**, 454 (1925). — Humphries: Amer. P. 1615585 vom 25. Februar 1926. — Fink: E. P. 258594 vom 15. September 1926, Amer. Prior. 19. September 1925, übertragen an Chromium Products Corp., Wilmington (Del.). — Langbein-Pfanhauser-Werke, Leipzig: DRP. 452595 vom 5. November 1926. — Grube u. Fleischbein: Z. anorg. u. allg. Chem. **154**, 314 (1926). — Fink u. Pan: Amer. P. 1606159 vom 18. Dezember 1925, übertragen an a Chemical Treatment Co., New York.

Oberfläche der Kathode entsprechend ausgebildet werden. Sind keine der erwähnten Störungsmöglichkeiten nachweisbar, so ist der Fehler in veränderter Zusammensetzung der Lösung zu suchen.

Eigenschaften und Verwendung.

Wohl ist das Chrom im aktiven Zustand sehr leicht angreifbar, sein Potential ist ziemlich unedel. Eine Chromelektrode zeigt gegen 0,5-molare $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung, $\epsilon_h = -0,58$ Volt. Alle Einflüsse, welche eine Aktivierung des Metalles herbeiführen, wie z. B. die Chlorionen der Salzsäure, müssen sorgfältig ausgeschaltet bleiben, soll die beabsichtigte Schutzwirkung des Überzuges zur Geltung kommen; glücklicherweise bewirkt jedoch unter normalen Verhältnissen der Sauerstoff der Luft eine hinreichende Passivierung, welche einen genügenden Schutz des Metalles gegen Korrosion bildet.

In Berührung mit wässrigen Lösungen verliert das Chrom sein an der Luft angenommenes, ziemlich edles Potential und die ihm dann eigene Trägheit in seiner chemischen Betätigung nicht oder nur sehr langsam.

Nur an frischen Bruchflächen und namentlich aber nach elektrolytischer Beladung mit Wasserstoff zeigt es ein weit unedleres Potential.

Nach den Versuchen von Hittorf¹ steht das aktive Chrom in der Spannungsreihe zwischen Zink und Kadmium.

Das Chrom geht besonders leicht in den passiven Zustand über. Die Passivierung kann auf rein chemischem Wege ganz allgemein durch Oxydationsmittel erfolgen. So wirken passivierend: Konzentrierte Salpetersäure, Chromsäure, Chlorsäure, Kaliumpermanganat, Jod-Jodkalium, auch Chlor und Bromlösungen, Kaliumferrizyanid, Eisenchlorid, und auch, wie schon erwähnt, der Luftsauerstoff. Die Wirkung tritt um so schneller ein, je konzentrierter die Lösungen sind. Eine merkliche Auflösung oder Angriff des Chroms findet dabei nicht statt.

Der Luftsauerstoff bestimmt weitgehend das Potential des Chroms. Sowohl aktives als passives Chrom nimmt an der Luft ein mittleres Potential, das „Luftpotential“ von etwa 0,0 bis +0,12 Volt an.

In chemischer Beziehung verhält sich das passive Chrom wie ein Edelmetall; es löst sich nicht in Säuren, besonders nicht in HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 , ist indifferent gegen neutrale Lösungen der Salze von Eisen, Kadmium, Nickel, Kupfer, Silber, Quecksilber — selbst in der Siedehitze — und reduziert weder Goldchlorid noch die Chloride von Platin und Palladium.

Der passive Zustand des Chroms erstreckt sich, nicht homogen durch seine ganze Masse, sondern ist auf die Oberfläche beschränkt, was sich daraus ergibt, daß bei mechanischer Reinigung passiver Chromstücke (Abschmiegeln) eine starke Änderung des Potentials nach der aktiven Seite stattfindet.

H. Eggert² und A. Hassbrink³ konnten kürzlich nachweisen, daß aktives Chrom in einer trockenen Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre dauernd aktiv

¹ Hittorf: Z. Elektrochem. 4, 482 (1898).

² Eggert, H.: Z. Elektrochem. 33, 94 (1927).

³ Hassbrink, A.: Z. Elektrochem. 34, 819 (1928).

bleibt. Bloßes Einleiten von Sauerstoff genügt aber, um das Metall passiv zu machen.

Die Aktivierung des Chroms auf chemischen Wege erfolgt durch Einwirkung von Lösungen der starken Säuren HCl, HBr, HJ, HF, H₂SO₄, H₂C₂O₄, H₂SiF₆. Je verdünnter die Säuren sind, um so höhere Temperaturen sind zur Aktivierung erforderlich, die sich durch mehr oder weniger kräftige Wasserstoffentwicklung (unter Bildung von Chromsalz) zu erkennen gibt.

Wie die Säuren wirken auch bei hinreichender erhöhter Temperatur die Lösungen der Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle, natürlich ohne Wasserstoffentwicklung und Auflösung. Bei Erhöhung der Temperatur schreitet in allen Fällen die Aktivierung stetig fort: je verdünnter die aktivierenden Lösungen sind, um so höher liegt die Temperatur, bei der erhebliche Steigerung der Aktivität eintritt.

Besonders stark und dauernd aktivierend wirken alle geschmolzenen Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride. Auch elektrolytisch mit Wasserstoff beladenes, also kathodisch polarisiertes Chrom zeigt auch chemisch das Verhalten eines unedlen Metalles.

Als Potential von aktivem Chrom können nur die negativsten der beobachteten Werte in Betracht kommen, da alle anderen bereits Passivierung anzeigen. Muthmann und Fraunberger¹ fanden für aktives Chrom in 1-normaler KCl-Lösung $\epsilon_h = -0,63$ als äußersten Wert. Die Aktivierung dieser Probe erfolgte durch starke kathodische Polarisation bei Kühlung in flüssiger Luft.

Drei Eigenschaften des Chroms sind es vor allem, die seine Verwendung in Form von Überzügen von Vorteil erscheinen lassen; seine Härte, seine Korrosionsbeständigkeit gegen oxydierende Stoffe und seine Hitzebeständigkeit,

Chrom ist eines der härtesten Metalle. Seine Härte wird durch den bei der elektrolytischen Abscheidung im Niederschlag absorbierten Wasserstoff noch erhöht und es ist dann härter als Glas.

Die Korrosionsbeständigkeit des Chroms ist, wie schon angedeutet, von der Erhaltung des passiven Zustandes abhängig. Im passiven Zustand ist das Potential des Chroms weit nach der edlen Seite hin verschoben. Passives Chrom zeigt deshalb eine sehr große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und sonstige Angriffe chemischer Art, sofern damit nicht eine Aktivierung verbunden ist. Die Passivierung wird durch oxydierende Einwirkungen auf das Metall herbeigeführt und aufrechterhalten (S. 45). Oxydierende Stoffe, wie Salpetersäure, Chromsäure, Permanganat und andere, vor allem aber der Luftsauerstoff, die sonst Eisen, Nickel, Messing, Kupfer und die anderen gebräuchlichen Metalle rasch angreifen und zerstören, üben daher auf das Chrom geradezu eine schützende Wirkung aus.

Die Hitzebeständigkeit des Chroms ist durch seinen hohen Schmelzpunkt bedingt, der bei 1560° C liegt.

Wegen der großen Härte der Chromüberzüge werden in Amerika verchromte, eiserne Druckplatten im graphischen Gewerbe vielfach ver-

¹ Muthmann u. Fraunberger: Ber. Bayr. Akad. **34**, 201 (1904).

wendet. Sie sollen die mehrfache Lebensdauer von vernickelten Platten haben und doppelt so lange halten wie gehärtete Stahlplatten. Auch verchromte Gieß- und Spritzdüsen sind bereits im Gebrauch, ferner wird der elektrolytische Chrombelag unter anderem bei den Hohlspiegeln der Scheinwerfer, bei chirurgischen Instrumenten und EB-bestecken benutzt.

Ventilatoren, die heiße und korrosive Gase zu fördern haben, leiden oft unter Störungen an den Lagern infolge von Korrosion oder Schwierigkeiten der Schmierung. Es hat sich herausgestellt, daß Verchromen des Teiles der Welle, der mit dem Lager in Berührung kommt, Schutz gegen Angriff und Heißlaufen gibt. Das Chrom läuft sehr gut auf Weißmetall und ist gegen mangelnde Schmierung weniger empfindlich als Stahl. Außerdem wird die Tragfläche durch das Chrom widerstandsfähig gegen Korrosion und Angriff von Säuren.

Die Ölindustrie hat sich dieses Verfahrens mit Erfolg auch zum Schutz von Wellen von Pumpenkolben bedient.

Literatur.

Schwartz, K. W.: Trans. Amer. Electr. Soc. **44**, 451 (1923). — Blum: Verchromung. Metal Ind., New York **25**, 14 (1927). — Field, S.: Die Niederschlagung von Chrom. Metal Ind., London **30**, 266 (1927). — Wernick, S.: Die neuesten Fortschritte in der Verchromung. Metal Ind., London **31**, 313, 345 (1927). — Ollard: Die Theorie der Chromierung. Metal Ind., London **31**, 437, 461, 485 (1927). — Schneidewind: Engg. Res. Bull. **1927**. — Metal Ind., New York **25**, 500 (1927). — Frydlander, J. H.: Die Elektroverchromung. Rev. prod. chim. **31**, 1 (1928). — Schneidewind: Patente über Verchromen. Metal Ind., London **32**, 89, 140 (1928). — Liebreich, E.: Der heutige Stand der Verchromung. Korrosion u. Metallschutz **4**, 29 (1928). — Lukens, H. S.: Trans. Amer. Electr. Soc. **53** (1928). — Lukens, Hiram S.: Metal Ind., London **32**, 567 (1928). — Eldridge, H.: Polieren ist für Verchromung wesentlich. Iron Age, New York **121**, 1680 (1928). — Siemens, A.: Gegenwärtiger Stand der Verchromungstechnik. Z. Elektrochem. **34**, 264 (1928). — Baker, E. M., u. A. M. Rente: Porosität von elektrolytisch niedergeschlagenem Chrom. Trans. Amer. Electr. Soc. **54**, (1928). — Ollard, E. A.: Korrosion u. Metallschutz **4**, 208 (1928). — Roudnick, J.: Rev. Univ. des Mines (7) **18**, 266; **19**, 20, 53 (1928). — Trans. Amer. Electr. Soc. **53**, 509 (1928). — Rev. Univ. des Mines (7) **20**, 237 (1928). — Roudnick, J.: Rev. Univ. des Mines (7) **20**, 123 (1928). — Baker, E. M., u. E. E. Pettibone: Stahlanoden beim Verchromen. Metal Ind., New York **26**, 520 (1928). — Grant, E., u. I. F. Grent: Über die Härte und Struktur von elektrolytischen Chromniederschlägen. Trans. Amer. Electr. Soc. **53**, 509—525 (1928) — C. I. **1929**, 138. — Roudnick, J.: Die elektrolytischen Metallniederschläge (Verchromen). C. I. **1929**, 1502. — Rev. Univ. des Mines (7) **20**, 237—243 (1928). — Schneidewind, Richard: Engg. Res. Bull. **1928**, Nr 10. — Birett, W.: Die elektrolytische Verchromung von Metallen. Z. Metallkunde **21**, 372 (1929). — Eger, G.: Galvanische und elektrometallurgische Verfahren. Siemens-Z. **1929**, H. 2. — Schneidewind: Eine Untersuchung der galvanischen Verchromung. Metal Ind., New York **27**, 74, 126 (1929). — Eger, G.: Wirtschaftliche Verchromung. Z. Metallkunde **22** (1930). — Birett, W.: Neuere galvanische Verfahren zum Korrosionsschutz von Metallen. Z. angew. Chem. **43**, 274 (1930). — Cherry: Die Leitfähigkeit von Chromsäure-Verchromungsbädern. Amer. Electr. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen f. d. 57. Hauptversammlung in St. Louis, Mai 1930. — Metal Ind. **36**, 245, 279 (1930). — Hermann: Verchromungsbäder. Metallwirtschaft **9**, 177 (1930). (Ref. nach Metal Ind., New York **1929**, 335.)

Molybdän.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Die elektrolytische Abscheidung des reinen Molybdäns aus wässrigen Lösungen ist bisher, mit Ausnahme einiger ungläubwürdiger älterer Angaben nicht gelungen.

Vielmehr entstehen an der Kathode bei der Elektrolyse salzsaurer Lösungen von sechswertigen Molybdänionen nur die fünf- bzw. dreiwertigen Salze. Allein an Quecksilberkathoden gelingt eine Abscheidung von Molybdän aus salzsaurer Lösung von Molybdänsäure als Amalgam¹ mit einer Stromdichte von 5 A/cm² mit einer Stromausbeute von nur 2%.

Diese Möglichkeit wurde zur quantitativen Bestimmung des Metalles benutzt, wobei schwefelsaure Lösungen verwendet werden².

Quantitativ kann das Molybdän auch als Sesquioxid bestimmt werden, das sich schwarzglänzend und festhaftend auf der Kathode niederschlägt³.

Was die Abscheidung aus nichtwässrigen Lösungen betrifft, soll sich nach einer Patentschrift der Wolfram-Lampen-AG⁴. Molybdän aus Lösungen von MoCl₆ in Azeton elektrolytisch niederschlagen lassen. Eine Bestätigung dieser Angabe liegt aber nicht vor.

Auch aus geschmolzenen Elektrolyten scheint die Abscheidung des Molybdäns nicht oder nur schwer zu gelingen⁵.

Ott⁶ hat gefunden, daß bei der Elektrolyse geschmolzener Molybdate unter günstigen Umständen geringe Mengen von Molybdän abgeschieden werden, die aber stark mit MoO₂ und anderen Molybdänverbindungen verunreinigt sind.

Dagegen sind die Halogenverbindungen des Molybdäns der elektrolytischen Zersetzung besser zugänglich. Gin⁷ verwendet als Elektrolyt Molybdännatriumdoppelchlorid; Kratky und Brückner⁸ lösten Molybdänverbindungen in einer Schmelze von Barium und Kalziumhalogenverbindungen. Doerner⁹ und Knight¹⁰ elektrolysierten Molybdänereze in geschmolzenem Alkalichlorid. Die Verwendung eines Mischchlorides von Natrium, Molybdän und Aluminium schlug Förland¹¹ vor. Zur elektrolytischen Darstellung von Molybdän eignen sich auch Lösungen von MoO₃ in geschmolzenem Borax bzw. Bortioxyd, welche Alkali- oder Erdalkalifluoride als Flußmittel enthalten¹².

Anodisches Verhalten.

Molybdän geht in Lösungen von HCl, KOH oder einer ganzen Reihe von Neutralsalzen als Elektrolyten quantitativ sechswertig in Lösung, mit Ausnahme von Jodwasserstoff- und Jodkaliumlösungen, bei denen sich neben der Auflösung des Molybdäns anodisch auch reichlich Jod ausscheidet. Steigerung der Temperatur änderte hieran nichts, ebensowenig die Änderung der Stromdichte¹³.

¹ Fereé: C. r. **122**, 733 (1896).

² Myers, R. E.: J. amer. chem. Soc. **26**, 1124 (1904).

³ Kollock, L. G., u. E. F. Smith: J. amer. Chem. Soc. **23**, 669 (1901). — Chilesotti, A., u. A. Rizzi: Z. Elektrochem. **11**, 879 (1905). — Exner, F.: J. amer. chem. Soc. **25**, 896 (1903). — Wherry, E. T., u. E. F. Smith: J. amer. chem. Soc. **29**, 806 (1907).

⁴ Wolfram-Lampen-AG.: DRP. 237014 (1910).

⁵ Lorenz, R.: Elektrolyse geschmolzener Salze. Bd 1, S. 170.

⁶ Ott: Dissertation. München, Techn. Hochschule 1911.

⁷ Gin: Electr., Paris **32**, 107 (1906).

⁸ Kratky u. Brückner: DRP. 263301 (1911).

⁹ Doerner: Amer. P. 1299559 (1917).

¹⁰ Knight: Amer. P. 1308911 (1912).

¹¹ Förland: Amer. P. 1300350 (1918).

¹² Andrieux: C. r. **184**, 91 (1927). — F. P. 638345. — Siehe auch Metal & Thermit Corp.: Amer. P. 1795512 (1927) und Chem. Treatment Co. Inc.: Can. P. 274429 (1925).

¹³ Marino: Gazz. chim. ital. **35**, 193 (1905). — Siehe auch Kuessner, H.: Z. Elektrochem. **16**, 754 (1910).

Wolfram.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Ganz ähnlich wie das Molybdän verhält sich bei der Elektrolyse das Wolfram. Aus wässrigen Lösungen gelingt es ebenfalls nur schwer, reines Wolfram niederzuschlagen.

Über die elektrolytische Darstellung eines Wolframamalgams findet sich eine Angabe von J. L. Berthet¹:

Ein schalenförmiger Behälter ist von einem ringförmigen Kanal umgeben, mit einem Rührwerk ausgestattet und teilweise mit Quecksilber gefüllt. Er befindet sich innerhalb eines weiteren Gefäßes. Über der Quecksilberschicht lagert eine wässrige Lösung von Alkaliwolframat, in welche Elektroden tauchen. Eine Rohrleitung verbindet den ringförmigen Kanal mit einem zweiten ähnlich ausgeführten Behälter ohne Stromzuführungseinrichtung, der mit Wasser gefüllt ist.

Der Ringraum dieses Behälters ist mit dem unteren Teil des mit Quecksilber gefüllten Behälters des ersten Gefäßes verbunden. Bei der Elektrolyse der Wolframatlösung bildet sich außer Wasserstoff, Alkalimetall, gegebenenfalls Fremdmetall und Wolfram, welche sich mit dem Quecksilber amalgamieren. Beim Rühren sammeln sich die leichteren Amalgame, besonders der Alkalimetalle, im Ringkanal, gelangen von da in den zweiten Behälter, wo sie zersetzt werden. Das Quecksilber wird zurückgeleitet. Das am Boden des ersten Behälters angesammelte Wolframamalgam wird tropfenweise in ein auf 800° erhitztes Gefäß geleitet und zersetzt sich in abdestillierendes Quecksilber und Wolframmetall.

Reine Wolframüberzüge lassen sich nach neuen Versuchen von C. G. Fink und F. L. Jones² aus alkalischen Lösungen abscheiden.

Aus einem Bade mit 60 g NaOH, 38 g Na-Wolframat, 60 g Dextrose in 1 l Wasser und Verwendung einer Platinanode und Messingkathode scheidet sich an letzterer in der Kälte ein Gemisch von Wolframoxyden mit fein verteiltem Metall, bei 80° jedoch ein silberweißer, dem Elektrolitchrom ähnlicher Überzug ab. Die Stromausbeute beträgt infolge der H₂-Mitabscheidung nur etwa 1%. Die Metallabscheidung hört allmählich auf, wenn der Überzug eine bestimmte Dicke erreicht hat. Bei Verwendung von Nickelanoden werden dickere Niederschläge erhalten, doch scheidet sich Nickel mit ab. Die Wirkung der Dextrose beruht auf der Verminderung des p_{H} -Wertes. Auch in einem Bad mit bei 100° gesättigter Sodalösung, zugleich an WO₃ gesättigt, erhält man Niederschläge in blanker Form und zwar um so besser, je höher die Badtemperatur ist. Die Stromdichte ist von geringem Einfluß.

Eine Wolfram-Nickellegierung (1:1) wird abgeschieden, wenn Nickelanoden verwendet und geringe Mengen einer organischen Säure und von Nickelzitat dem Bade zugesetzt werden. Diese Legierung ist besonders korrosionsbeständig und wird auch von Salzsäure nicht angegriffen.

Nach einem Patent der Vereinigten Glühlampen- und Elektrizitäts-AG., Ungarn³ erhält man aus Wolfram- oder Molybdänbronzen bestehende Überzüge auf Metallen bei der Elektrolyse von Lösungen meta- oder polywolframsaurer Alkalien oder Erdalkalien nebst Salzen des Legierungsmetalles.

¹ Berthet, J. L.: Fr. P. 539234 (1921).

² Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 59 (1931).

³ Oe. P. 122 475 (1930).

Nach einem Patent der Wolfram-Lampen-AG.¹ soll die Abscheidung metallischen Wolframs aus äthylalkoholischer Lösung von WCl_6 möglich sein, welche Angabe jedoch nicht bestätigt werden konnte². Ebenso wenig gelang die Abscheidung aus methylalkoholischer Lösung, wohl aber scheiden sich aus Lösungen von WCl_6 in Glycerin anscheinend kleine Mengen von Wolfram ab.

Die Abscheidung aus geschmolzenen Elektrolyten gelingt bei Verwendung von Wolframtrioxyd, das durch den Lichtbogen in einem Graphittiegel eingeschmolzen wird, bei einer Spannung von 30—60 Volt, wobei Metalltropfen von 90,5% Wolframgehalt entstehen³.

Das aus einer Lösung von Wolframtrioxyd in geschmolzenem Kryolith durch Elektrolyse gewinnbare Metall enthält 96,3% Wolfram.

Geschmolzenes Baryumwolframat liefert bei der Schmelzflußelektrolyse je nach der Temperatur Wolfram in Form eines Kristallpulvers oder in Form von Metalltropfen von 89—94,5% Wolfram.

Nach Angaben von J. A. M. van Liempt⁴ läßt sich Wolfram aus neutralen oder schwach alkalischen Schmelzen von Li_2WO_4 , Na_2WO_4 und K_2WO_4 oder Mischungen dieser drei Salze am besten bei 900—1000° kathodisch abscheiden. Aus Na_2WO_4 scheidet es sich bei 950° bei einer Spannung von 9 Volt und einer Stromdichte von 15 A/cm² in Pulverform mit einer Stromausbeute von 60—80% ab.

Nach neueren Untersuchungen van Liempts⁵ gelingt es, aus Schmelzen, die einen Überschuß an Wolframtrioxyd enthalten, also schwach sauer sind, das Wolfram in dichter Form als galvanischen Überzug zu erhalten. Am besten eignet sich Lithiumwolframat mit einem kleinen Zusatz an Wolframsäure. Als Anodenmaterial dient Wolfram oder Graphit, als Kathodenmaterial Kupfer oder Nickel. Die Stromdichte beträgt 10—80 A/dm², die Badtemperatur 1000°. Wolframierte Gegenstände sind als Platinersatz brauchbar.

In letzter Zeit wurde auch empfohlen⁶, zur Abscheidung von Wolfram eine geschmolzene Mischung von WO_3 mit Bortrioxyd und Alkali- bzw. Erdalkalifluoriden zu verwenden.

Auch Siemens & Halske AG.⁷ haben kürzlich ein Patent über ein Wolframierungsverfahren erhalten, bei welchem der Elektrolyt außer einer Wolframverbindung, Sulfate oder Bisulfate der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle in geschmolzenem Zustand enthält.

Anodisches Verhalten.

Das Wolfram geht in Kalilauge bei kleinen Stromdichten sechswertig in Lösung, bei höheren Stromdichten erfolgt jedoch Passivierung

¹ Wolfram-Lampen-AG.: DRP. 237914 und 231657 (1910).

² Fischer u. Roderburg: Z. anorg. u. allg. Chem. **81**, 170 (1913). — Siehe auch Roderburg: Dissertation. Technische Hochschule Aachen 1912.

³ Weiss, Martin u. Stimmelmayer: Z. anorg. u. allg. Chem. **65**, 279 (1910).

⁴ Liempt, J. A. M. van: Z. Elektrochem. **31**, 249 (1925). — Siehe auch Lorenz, R.: Elektrolyse geschmolzener Salze. Bd 1, S. 172.

⁵ Liempts, van: Metallwirtschaft **7**, 339 (1927).

⁶ Andrieux: C. r. **184**, 91 (1927); F. P. 638345 (1926).

⁷ Siemens & Halske AG. (Erfinder Erlwein u. Hosenfeld): DRP. 474311 (1927).

unter Sauerstoffentwicklung¹. Temperatursteigerung begünstigt wieder den aktiven Zustand.

Uran.

Noch schwerer als die Abscheidung von Molybdän und Wolfram gelingt die Abscheidung des Urans aus wässrigen Lösungen, selbst wenn sie hoch konzentriert sind und mit der möglichst höchsten Stromdichte gearbeitet wird. Da die Potentiale dieser Metalle nicht sehr unedel sind, ist anzunehmen, daß hier die Abscheidung durch Reaktionswiderstände oder durch ungünstige Größe der Wasserstoffüberspannung dieser Metalle verhindert wird.

Bei Elektrolyse einer sauren Lösung von Kaliumuranylfluorid entsteht ein kathodischer Niederschlag von $UF_6 \cdot H_2O$, bei der Elektrolyse einer neutralen Lösung ein Gemenge von UF_6 und Uranoxydhydrat².

Zwecks quantitativer Bestimmung läßt sich das Uran aus den mit Essigsäure oder Ammoniumkarbonat versetzten Lösungen seiner Salze an der Kathode als schwarzes, festhaftendes Uranoxyduloxydhydrat abscheiden³.

Auch aus nichtwässrigen Lösungen gelingt die Abscheidung des Urans nicht⁴. Dagegen konnte H. Moissan⁵ durch Elektrolyse des über 390° geschmolzenen Doppelsalzes $UCl_4 \cdot 2 NaCl$ metallisches Uran, jedoch nur in sehr fein verteiltem und sehr leicht oxydierbarem Zustande als schwammige, kristalline Masse abscheiden.

Das Uran scheint keine Neigung zur Passivität zu haben, da es, wenigstens wenn es kohlenstoffhaltig ist, regelmäßig vierwertig, also mit seiner geringsten in Säure beständigen Wertigkeit anodisch in Lösung geht⁶.

Mangan.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Die elektrolytische Abscheidung des Mangans aus wässriger Lösung gelang zuerst R. Bunsen⁷. Er zersetzte eine konzentrierte Manganochloridlösung in der Siedehitze bei einer Stromdichte von $6,7 A/cm^2$. Das abgeschiedene Mangan war durch Oxyd verunreinigt und die Stromausbeute gering.

In verdünnten Lösungen gelingt die Abscheidung nicht, es überzieht sich die Kathode mit sperrenden Schichten von Manganhydroxyd.

Grube⁸ hat zuerst gefunden, daß sich die Manganabscheidung unter Zusatz von Ammoniumsalzen besser durchführen läßt. Man erhält fast reines Mangan⁹, wenn man die an $MnCl_2$ 6- bis 7-normale Lösung 1,5-normal an NH_4Cl und 0,1-normal an HCl macht und bei 30° mit $0,2 A/cm^2$ unter lebhafter Rührung elektrolysiert. Die Stromausbeute beträgt hierbei 50—60%. Mit Ausnahme der durch höhere Stromdichten belasteten Ecken und Ränder der Kathode scheidet sich das Mangan als zusammenhängender, feinkristalliner Niederschlag ab, der sich nachher als Blech von der Kathode lösen läßt.

Daß sich das Metall trotz seiner unedlen Natur aus schwachsaurer, hochprozentiger $MnCl_2$ -Lösung abscheiden läßt, weist auf eine sehr große Überspannung hin, welche die Wasserstoffentwicklung am Mangan erleidet.

Aus einer neutralen Sulfatlösung wird pulverförmiges Mangan mit 80% Stromausbeute niedergeschlagen¹⁰.

¹ Blanc, M. Le, u. H. G. Byes: Z. physik. Chem. **69**, 19 (1909).

² Pierlé, A.: J. physic. Chem. **23**, 517 (1919).

³ Wherry, E. T., u. E. F. Smith: J. amer. chem. Soc. **29**, 806 (1907).

⁴ Pierlé, Ch. A.: J. physic. Chem. **23**, 517 (1919).

⁵ Moissan, H.: C. r. **122**, 1088 (1896). — Z. Elektrochem. **3**, 10, 310 (1896).

⁶ Sborgi, U.: Atti Linc. **21**, 135 (1912). — Z. Elektrochem. **19**, 115 (1916).

⁷ Bunsen, R.: Poggendorffs Annalen **91**, 619 (1854).

⁸ Grube, siehe Foerster: Elektrochemie wässriger Lösungen. S. 560. 1922.

⁹ Fedotieff: Z. anorg. u. allg. Chem. **130**, 18 (1923). — Siehe auch Grube, G.: Z. angew. Chem. **34**, 215 (1921). — DRP. 391 594.

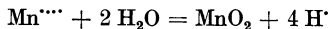
¹⁰ Arsdale, G. D. van, u. C. G. Maier: Trans. Amer. Electr. Soc. **33**, 109 (1918).

Bei der Abscheidung des Mangans aus den Lösungen seines Sulfats und Chlorids ergab sich¹, daß bei Anwendung von MnCl_2 als Elektrolyt an der Anode MnCl_4 entsteht, welches durch Hydrolyse zur Abscheidung von MnO_2 führt. Wurde dagegen der Kathoden- vom Anodenraum durch ein Tondiaphragma getrennt, als Katholyt 6-normal MnCl_2 + 1,5-normal NH_2Cl und als Anolyt 1,5-normal NH_4Cl benutzt, so ergab sich reines Metall mit einer 55% igen Stromausbeute. Das abgeschiedene Mangan ist jedoch unter diesen Bedingungen knotenförmig und sehr locker.

Bei Verwendung eines Katholyten, der im Liter 300 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 100 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 2,5 g 0,05-normal H_2SO_4 enthielt, und eines Anolyten, der in bezug auf $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,5-normal und H_2SO_4 0,05-normal war, ließen sich bei 30° und einer Stromdichte von 0,1—0,15 A/cm² kleine Mengen von reinem Mangan in festhaftender Form bei einer Stromausbeute von 40—50% darstellen. Die Wasserstoffionenkonzentration soll sich hierbei zwischen 10⁻⁸ und 10⁻⁹ halten.

Bei kleiner H⁺-Konzentration tritt Hydroxydabscheidung auf. Die Mangan-niederschläge sind fast immer stark oxydhaltig.

Die Trennung des Anoden- vom Kathodenraum sowie die Benutzung eines nicht manganhaltigen Anolyten scheint deshalb zweckmäßig, weil an der Anode das zweiwertige Mangan zu vierwertigem Manganion oxydiert wird, welches dann mit dem Wasser nach der Gleichung:



Mangansuperoxyd bzw. Hydrate desselben bildet, die dann in den kathodischen Niederschlag gelangen können. Bei diesen Versuchen wurde als Kathodenmaterial Kupfer oder Aluminium, als Anodenmaterial immer Platin verwendet. Die Verwendung einer löslichen Manganelektrode scheint bei der Manganabscheidung bisher nicht versucht worden zu sein. Wie aus dem weiter unten zu besprechenden anodischen Verhalten des Mangans hervorgehen wird, dürfte auch die Verwendung von Mangananoden ziemliche Schwierigkeiten bereiten, da es bei höheren Stromdichten vierwertig in Lösung geht.

Die Abscheidung des Mangans aus nichtwässrigen Lösungen² gelang aus einer Lösung von MnCl_2 in Pyridin nicht.

Aus geschmolzenen Doppelchloriden³ oder aus geschmolzenem Manganchlorid oder Fluorid⁴ läßt sich das Mangan als kristallines Pulver abscheiden, das jedoch wegen seiner leichten Oxydierbarkeit kaum von der Schmelze zu trennen ist.

Es wurde als geschmolzener Elektrolyt auch eine Lösung von Manganoxiden in geschmolzenem Fluorkalzium empfohlen⁵.

Anodisches Verhalten.

Mangan geht anodisch⁶ in neutralen Natriumsulfatlösungen verschiedener Konzentration, in neutralen NaH_2PO_4 -Lösungen und ebenso in allen mit H_3PO_4 angesäuerten Lösungen bei nicht zu hohen Stromdichten mit seiner kleinsten Wertigkeit, d. h. zweiwertig, in Lösung.

In alkalischen Lösungen wird Mangan dagegen passiv, wenn die Konzentration der NaOH über 0,01-normal lag, wobei die Ausbildung der Passivität eine bestimmte Zeit beanspruchte.

Bei geringen Stromstärken wurden in den konzentrierteren Lösungen (1-normal Na_2SO_4 und 0,5-normal NaOH; 1-normal Na_2SO_4 und 5-normal NaOH) nur Gasblasen und eine braune Schicht (MnO_2) beobachtet. Bei höheren Stromdichten von 3 mA an konnte man neben der Sauerstoffentwicklung violette Schlieren

¹ Allmand, A. J., u. A. N. Campbell: Trans. Faraday Soc. **19**, 559 (1924).

² Müller, R., R. Hönig u. A. Konetschnigg: Mh. Chem. **44**, 240 (1923).

³ Diel: Chem. Ind. **8**, 318 (1885). — Krupp, F.: DRP. 81225.

⁴ Voltmer: DRP. 74959. — Jb. Elektrochem. **1**, 174 (1894).

⁵ Simon: DRP. 13144. — Elektrochem. Met. **1**, 55 (1901). — Jb. Elektrochem. **8**, 550 (1901).

⁶ Müller, W. J.: Z. Elektrochem. **10**, 519 (1904). — Z. physik. Chem. **48**, 577 (1904). — Z. Elektrochem. **11**, 755 (1905).

herabsinken sehen, die sich in der alkalischen Flüssigkeit grün färbten, also aus Permanganat bestanden und in Manganat übergingen.

Bei genügend hoher Stromdichte (0,075—0,15 A/cm²) geht Mangan in schwach-saurer Natriumphosphatlösung auch dreiwertig als Manganphosphat in Lösung, gleichzeitig entwickelt sich Sauerstoff, und es treten periodische Schwankungen der Spannung und Stromstärke auf. Bei dem niedrigsten Wert des Potentials entwickelt sich stürmisch Wasserstoff; diese Entwicklung hört dann wieder auf, und das entweichende Gas enthält Wasserstoff und Sauerstoff, was durch Verpuffen gezeigt werden konnte.

Die Ursache der erwähnten Wasserstoffentwicklung an der Anode liegt wahrscheinlich darin¹, daß in neutralen K₂SO₄- und KCl-Lösungen das Mangan anodisch gleichzeitig ein-, zwei- und dreiwertig in Lösung geht. Die ein- und die dreiwertigen Ionen setzen sich aber mit den OH⁻-Ionen unter Bildung von zweiwertigen Manganionen und gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff um.

In heißer, konzentrierter Natronlauge geht das Mangan bei Stromdichten bis zu 0,2 A/dm² dreiwertig und bei höheren Stromdichten sechswertig in Lösung. Die dabei auftretende Lösung des zweiwertigen Mangans ist gelbrot, jene des dreiwertigen ist braunrot gefärbt².

Das sechswertig in Lösung gehende Mangan bildet Manganat. Dieser Vorgang ist stets von einer Sauerstoffentwicklung begleitet. Bei Zimmertemperatur und bei höheren Temperaturen auch in verdünnter Lauge geht das Mangan ausschließlich siebenwertig, ebenfalls unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung in Lösung.

Die Tatsache der Permanganatbildung unter den geschilderten Bedingungen wurde schon früher zur präparativen Darstellung von Permanganaten verwendet³.

Eisen.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Bei der elektrolytischen Abscheidung des Eisens geht man am besten von Ferrosalzlösungen aus, weil Ferrisalzlösungen durch den Strom zuerst praktisch vollständig zu Ferrosalz reduziert werden, bevor Eisenabscheidung eintritt.

Die elektrolytische Abscheidung von Eisen wird schon seit etwa 1870 zu galvanoplastischen Zwecken geübt. Als Elektrolyt ist meistens Ferrosulfat mit allen möglichen Zusätzen verwendet worden⁴.

Wie schon S. 70 erwähnt wurde, unterliegt die Abscheidung der Metalle Eisen, Kobalt und Nickel beträchtlichen Reaktionshemmungen.

Aus diesem Grunde findet bei gewöhnlicher Temperatur neben der Entladung von Eisenionen auch eine solche der Wasserstoffionen des Wassers statt, und es fällt infolge der Verarmung des Elektrolyten an Wasserstoffionen und zunehmender Hydroxylionenkonzentration an der Kathode Metallhydroxyd aus, so daß der Niederschlag hydroxydhaltig wird, besonders wenn man verdünnte Lösungen bei niedriger Temperatur anwendet. Um dies zu vermeiden, muß man einerseits die

¹ Kuessner: Z. Elektrochem. **16**, 758 (1910).

² Grube, G., u. H. Metzger: Z. Elektrochem. **29**, 17, 100 (1923).

³ Henke u. Brown: J. physic. Chem. **24**, 754 (1910).

⁴ Vgl. Neumann, B.: Elektrometallurgie des Eisens. — Foerster, F.: Abh. Bunsenges. **2**, (1909). — Müller, E.: Das Eisen und seine Verbindungen. Dresden 1917. — Über die Geschichte der Darstellung von Elektrolyten vgl. Arndt, K.: Z. Elektrochem. **18**, 233 (1912). — Meyer, Oswald: Geschichte des Elektrolyteisens. Berlin 1914. — Schaefer: Z. Dampfkessel- u. Maschinenbetrieb **42**, 29 (1918).

Wasserstoffabscheidung möglichst zu verringern suchen. Der Elektrolyt darf also unter keinen Umständen stark sauer sein.

Wenn der Elektrolyt aus einem Salz besteht, dessen Anion, z. B. SO_4^{2-} , nach der Entladung eine starke Säure bildet, so muß ihrer Dissoziation durch Hinzufügung eines Salzes einer schwachen Säure entgegengewirkt werden. Andererseits muß ein bestimmter kleiner Säuregrad erhalten bleiben, um ein Ausfallen der Hydroxyde zu vermeiden.

Die Borsäure mit ihrer kleinen Dissoziationskonstante von etwa 10^{-9} ist für diesen Zweck geeignet.

Als weitere Komplikation tritt bei diesen Metallen die schon S. 80 erwähnte Möglichkeit reichlicher Aufnahme von Wasserstoff hinzu, welche die Eigenschaften des Niederschlages stark verändern kann.

Für die Beschaffenheit des Eisenniederschlages ist, wie aus obigen Darlegungen hervorgeht, in erster Linie die Azidität der Lösung von Bedeutung, wobei es wenig ausmacht, ob man bei gleichen Konzentrationen beider Salze Ferrosulfat- oder Ferrochloridlösung anwendet.

Steigt die Azidität oder sinkt die Stromdichte, so geht die Ausbeute an Eisen stark herab und der Niederschlag wird durch die an der Elektrode haften bleibenden Wasserstoffbläschen ungleichförmig. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt der Niederschlag, wenn der Elektrolyt etwa 0,01—0,02-n. sauer ist und die Stromdichte 0,01—0,02 A/cm² beträgt, ein glattes, zuweilen — besonders bei Verwendung bei Ferrochloridlösung — spiegelndes Aussehen und dunkle, stahlgraue Farbe. Er neigt leicht zum Rosten und bei längerer Elektrolysendauer auch dazu, von der Unterlage abzublättern und sich in Richtung der Anode wie Birkenrinde aufzurollen. Die Ursache dafür liegt hauptsächlich in den mechanischen Spannungen, die eine Folge der ungleichmäßigen Wasserstoffbeladung des Elektrolyteisens sind. Je ungleichmäßiger diese Beladung ist, desto stärker wird natürlich die Neigung zum Ablättern werden. Um die Wasserstoffbeladung durch Zurückdrängung der Wasserstoffabscheidung zu vermindern, ist es neheliegend, die Azidität des Elektrolyten möglichst herabzusetzen.

Geht man jedoch mit der Azidität zu stark herab, so beginnt sich, wie schon S. 84 erwähnt, im Eisen Ferrohydroxyd einzulagern, indem die zurückbleibenden OH^- -Ionen des Wassers zu einer Überschreitung des Löslichkeitsproduktes des Ferrohydroxydes führen. Je höher die Stromdichte ist, um so höher liegt auch die Azidität, bei welcher dies schon eintritt; andererseits erscheint bei sehr kleiner Stromdichte und aus ganz neutraler Lösung an der Kathode fast nur Ferrohydroxyd.

Bei 50° und höherer Temperatur¹ treten diese Störungen durch eingelagerte Ferroverbindungen selbst bei der Abscheidung aus ganz neutraler Lösung und bei kleiner Stromdichte nicht mehr auf. Der Eisenniederschlag erscheint dann hellgrau und nicht mehr glänzend, bei 50° matt, von sehr feinkristallinischem Gefüge, bei 75° und namentlich über 90° deutlich kristallinisch.

Man kann daher gute Eisenniederschläge auch bei höherer Strom-

¹ Foerster, F.: Z. Elektrochem. 4, 163 (1897). — Mustad, O.: Dissertation. Dresden 1909.

dichte, also dickere Eisenschichten auch in kürzerer Zeit erhalten, wenn man gleichzeitig höhere Temperatur zu Hilfe nimmt.

Es gelingt so aus einer konzentrierten Ferrosulfatlösung¹ bei 80° mit $200 \cdot 10^{-4}$ A/dm² (2 A/dm²) fest an der Kathode haftendes, nicht abblätterndes Eisen in dicker Schicht darzustellen².

Ein von F. Fischer³ aufgefundenes, von den Langbein-Pfanhauser-Werken ausgearbeitetes Verfahren (siehe S. 521) besteht in der Verwendung tunlichst gesättigter Lösungen des leichtlöslichen Ferrochlorids und der Zugabe von Salzen, wie Chlormagnesium oder Chlorkalzium (z. B. 500 g CaCl₂, 450 g FeCl₂ und 750 g Wasser), welche deren Wasserdampfdruck stark herabsetzen und so eine Anwendung von Temperaturen von 90—110° gestatten. Man erhält auf diesem Wege bei Stromdichten von 0,1, ja selbst 0,2 A/cm² ein Eisen, das sich durch große Gleichförmigkeit auszeichnet, die sonst dem Elektrolyteisen infolge seines Wasserstoffgehaltes eigene Sprödigkeit verloren hat und geschmeidig und weich ist.

Beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur kann man zur Aufrechterhaltung eines sehr kleinen, aber möglichst gleichbleibenden Säuregrades des Elektrolyts verschiedene Zusätze verwenden. Häufig wird, wie schon S. 508 erwähnt, ein Zusatz von etwa 5 g Borsäure auf den Liter angewendet.

Bemerkenswert ist, daß bei Verwendung von 1-normaler Eisenchlorürlösung mit 5 g Borsäure im Liter bei 20°, und Stromdichten von 11,3—0,18 · 10⁻⁴ A/cm² die Stromausbeute nur 56% betrug, während der ganz entsprechende Versuch mit Sulfatlösung 95% ergab⁴.

Ein weiteres Mittel⁵, welches das Ausfallen von Eisenhydroxydul bei kleinen Stromdichten und gewöhnlicher Temperatur verhindert, besteht im Zusatz von Ammoniumsalzen zum Elektrolyten, welche dadurch, daß Ammoniumionen die Gleichgewichte



unter Verminderung der OH'-Ionenkonzentration verschieben, einer Überschreitung des Löslichkeitsproduktes des Ferrohydroxyds bei kathodischer Entladung von Wasserstoffionen entgegenwirken, und durch ihre Anwesenheit daher sehr gute Eisenabscheidungen auch bei kleineren Stromdichten bei gewöhnlicher Temperatur gestatten.

Hierher gehört auch die Arbeitsweise von A. Skrabal⁶, der aus einer Ferroammoniumsulfatlösung mit anscheinend sehr kleiner Stromdichte schön silberglänzendes, kristallinisches, besonders reines Eisen niederschlug⁷.

¹ Foerster: Z. Elektrochem. 4, 163 (1897). — Abh. dtsh. Bunsenges. 2, 1909.

² Kern, E. F.: Elektrochem. Met. Ind. 6, 242 (1908).

³ Fischer, F.: Elektrochem. Met. Ind. 15, 595 (1909).

⁴ Mustad: Dissertation. Dresden 1909.

⁵ Varrentrapp: Dinglers polytechn. J. 187, 152 (1896).

⁶ Skrabal, A.: Ber. 35, 3404 (1902). — Z. Elektrochem. 10, 749 (1904).

⁷ Siehe auch Burgess, C. F., u. C. Hambuechen: Elektrochem. Ind. 2, 184 (1904). — DRP. 126839. — Lee, H.: Dissertation. Dresden 1906. — Amberg, R.: Z. Elektrochem. 14, 326 (1908); 16, 125 (1910). — Pfaff, A.: Z. Elektrochem. 16, 217 (1910). — Ferner Hicks u. O'Shea: Z. Elektrochem. 2, 406 (1895). — Vie, G.: Ann. Chim. anal. 1, 175 (1919).

Bei größeren Stromdichten aber reicht die Wirkung des Chlorammoniums in mäßiger Konzentration nicht hin, um dicht an der Kathode ein Niederschlagen von Ferrohydroxyd zu hindern. Die Niederschläge werden dann wie in zusatzfreier, neutraler Lösung durch Oxydul einschüsse dunkel. Bei erhöhter Temperatur tritt wiederum diese Störung nicht ein, und es werden auch bei höherer Stromdichte rein metallische Kathodenniederschläge gewonnen, die aber bei niedriger Stromdichte besonders schön und gleichmäßig sind.

In ganz ähnlicher Weise wie Ammoniumchlorid wirkt ein Zusatz von Natriumbikarbonat. Arbeitet man mit ganz geringer Stromdichte, etwa mit 1 mA/cm^2 , so läßt sich¹ auch bei gewöhnlicher Temperatur ein nur 0,003% Wasserstoff enthaltendes Eisen durch Elektrolyse einer Lösung, die 20% FeSO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$, 5% MgSO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$ und 3% NaHCO_3 enthält, abscheiden.

Ein weiterer Zusatz zum Eisensulfatbade, der schon sehr lange praktisch benutzt wird², um mit kleinen Stromdichten gut zusammenhängendes Elektrolyteisen zu bekommen, ist ein solcher von Magnesiumsulfat.

Der Elektrolyt wird durch Zugabe von 10% eines Gemisches gleicher Teile von Eisenvitriol und kristallisiertem Magnesiumsulfat hergestellt und durch eingehängte Beutelchen mit Magnesiumkarbonat neutral gehalten. Die Stromdichte soll $25 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ bei guter Bewegung des Bades nicht überschreiten und keineswegs so groß sein, daß beträchtliche Wasserstoffentwicklung stattfindet. Die Wirkung des Magnesiumsulfates beruht wahrscheinlich wieder nur auf einer, infolge der Abscheidung von Mg(OH)_2 oder der Bildung löslicher, basischer Salze eintretenden Verminderung der OH' -Ionenkonzentration. In nachweisbarer Menge wird Magnesium dabei vom Eisen nicht aufgenommen.

Besonders reines Eisen erhält man mit einer Lösung³, welche 200 g FeCl_2 oder 200 g $(\text{NH}_4)\text{Fe(SO}_4)_2$ und 50 g MgSO_4 und 5 g NaHCO_3 im Liter enthält, mit bewegter Kathode und einer Stromdichte von $0,3 \text{ A/cm}^2$.

Bei den vorbeschriebenen Verfahren ist man auf Herstellung möglichst dichter und glatter Eisenniederschläge bedacht gewesen. Im Gegensatz hierzu steht ein Verfahren der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft⁴, bei dem auf ein pulverförmiges Elektrolyteisen hingearbeitet wird. Solches erhält man bei hoher Stromdichte aus verdünnter Lösung bei gewöhnlicher oder noch höherer Temperatur, z. B. mit $D_k = 0,1 \text{ A/cm}^2$ aus einer Lösung 3% FeCl_2 und 10% NH_4Cl ; dabei wird ein Eisenpulver von großer Reinheit abgeschieden. Aus überchlorsaurer⁵ und kiesel-fluorwasserstoffsaurer⁶ Ferrosalzlösungen läßt sich das Eisen in kompakter Form abscheiden.

Vielfach hat man zur Abscheidung des Eisens auch seine komplexen Salze, besonders solche mit organischen Säuren, wie z. B. die Oxalate, Tartarate und Zitate benutzt.

¹ Maximowitsch, S.: Z. Elektrochem. **11**, 52 (1905). — Siehe auch Ryss, A., u. A. Bogomolny: Z. Elektrochem. **12**, 697 (1906). — Lee, H.: Dissertation. S. 51. Dresden 1906.

² Siehe z. B. Lenz: Poggendorffs Annalen **5**, 242 (1871).

³ Rys u. Bogomolny: Z. Elektrochem. **12**, 697 (1906).

⁴ Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft: DRP. 316 748 (1916).

⁵ Schlötter: DRP. 305 156, 310 043.

⁶ Harbeck: DRP. 288 660.

Aus solchen Lösungen komplexer organischer Eisensalze¹ fällt das Eisen aber kohlenstoffhaltig aus, und zwar mit etwa 0,5% Kohlenstoff. Eine Ausnahme scheinen nach neueren Versuchen von O. Orlandi² Lösungen zu machen, die durch Einwirkung von bromidhaltigen Eisenchlorür auf Tartarate erhalten werden.

Sehr kohlenstoffreich wird das Elektrolyteisen, wenn im Elektrolyten Ameisensäure Salze³ vorhanden sind. Der Weg, auf welchem in diesen Fällen der Kohlenstoff in das Elektrolyteisen gelangt, führt sehr wahrscheinlich über Kolloidstoffe. Solche können bei der Elektrolyse aus Reduktions- oder Oxydationsprodukten den genannten Säuren entstehen, wenn diese bei der Elektrolyse etwa aldehydartige Verbindungen geben, die bekanntlich zur Bildung kolloidaler Kondensationsverbindungen neigen. Da auch Oxalsäure zu Glyoxylsäure oder die aus ihr durch Oxydation entstehende Kohlensäure kathodisch zu Ameisensäure reduziert werden kann, darf man für das Auftreten des Kohlenstoffes in dem z. B. aus Oxalatlösung⁴ elektrolytisch niedergeschlagenen Eisen wohl die gleiche Ursache wie für den Kohlenstoffgehalt bei der Elektrolyse der obengenannten Säuren annehmen.

Auch bei der Verwendung von kohlenstoffhaltigen Roheisenanoden wird das Elektrolyteisen sehr leicht kohlenstoffhaltig. Daß es sich hierbei ebenfalls um eine elektrophoretische (siehe S. 138) Übertragung von Kolloidstoffen nach der Kathode handelt, deren Übergang in den Niederschlag auch für Gelatine, Kautschuk oder ähnliche Stoffe⁵ nachgewiesen wurde, kann kaum einem Zweifel unterliegen.

Auch auf die Stromausbeute scheint der Kohlenstoffgehalt von Einfluß zu sein, indem sie sich etwas zu vermindern scheint, wenn das Eisen auf der Kathode kohlenstoffreicher wird.

Aus Sulfatlösungen niedergeschlagenes Eisen kann auch schwefelhaltig sein.

Eine sehr sorgfältige Untersuchung über die Form des abgeschiedenen Eisens hat A. Skrabal⁶ angestellt und zwei verschiedene Verfahren beschrieben, welche anscheinend zu zwei verschiedenen Modifikationen des Eisens führen, die Skrabal mit A- und B-Eisen bezeichnete.

Bei der Elektrolyse von einfachen, nichtkomplexen Ferrosalzen bei kleiner Stromdichte entsteht das A-Eisen, welches silberweiß, stark glänzend und sehr dicht ausfällt. Es ist hart und spröde wie Glas und vermag dieses zu ritzen. Gegen Luft, Feuchtigkeit und chemischen Angriff durch Säuren ist es ziemlich unempfindlich.

Verwendet man als Elektrolyten komplexe Ferrosalze und scheidet das Eisen bei hohen Stromdichten ab, so entsteht die B-Form, welche weniger dicht, von grauer Farbe und anscheinend feinkörniger ist.

¹ Smith u. Muhr: J. amer. anal. Chem. 4, 488. — Parodi u. Mascazzini: Gazz. chim. ital. 8, 169 (1878). — Arndt, K.: Z. Elektrochem. 18, 233 (1912). — Sontag, Walter: Z. Elektrochem. 30, 333 (1924). — Schmidt, Heinz: Z. Elektrochem. 32, 33 (1926).

² Siehe J. Billiter: Die neueren Fortschritte der techn. Elektrolyse. Halle a. S. 1930. S. 120.

³ Ehrenfeld, S.: Ber. 38, 4139 (1905).

⁴ Avery u. B. Dales: Ber. 23, 67 (1899).

⁵ Huebl, v.: Mitt. k. k. milit.-geogr. Inst. 6, 51 (1886). — Foerster, F.: Z. Elektrochem. 5, 512 (1899). — Senn, H.: Z. Elektrochem. 11, 229, bes. 233 bis 236 (1905). — Müller, Erich, u. P. Bahntje: Z. Elektrochem. 12, 317 (1906). — Classen, A.: DRP. 183972). — Nussbaum, J. A.: Amer. P. 832024.

⁶ Skrabal, A.: Z. Elektrochem. 10, 749 (1904).

Sie ist gegen Sauerstoff, Feuchtigkeit und Säuren bedeutend empfindlicher und wird sogar in kochendem Wasser oxydiert.

Die häufig ausgesprochene Vermutung, daß der Unterschied dieser beiden Eisensorten auf verschiedener Wasserstoffbeladung beruht, trifft deshalb nicht zu, weil die A-Form auch dann ihre Härte bewahrt, wenn ihr der Wasserstoff entzogen wird, außerdem ist das B-Eisen weicher als das A-Eisen, obwohl es mehr Wasserstoff enthält.

Bei der Deutung dieser Erscheinungen geht Skrabal von der bekannten Tatsache aus, daß das Eisen in vier verschiedenen Modifikationen auftritt, nämlich als α -, β -, γ - und δ -Eisen, von denen, abgesehen von dem nur bei hohen Temperaturen auftretenden δ -Eisen, bei gewöhnlicher Temperatur die γ -Form die instabilste, die α -Form die stabilste darstellt.

Nach dem Ostwaldschen Gesetz der Reaktionsstufen bildet sich besonders bei großen Abscheidungsgeschwindigkeiten immer zuerst die instabilste Form, also das γ -Eisen, dessen Umwandlung in die stabilere β - und α -Form nur sehr langsam vor sich geht.

Beim Glühen verwandelt sich das spröde γ -Eisen aber sofort in das sehr weiche, biegsame α -Eisen, welches viel weniger Wasserstoff und Kohlenstoff zu binden vermag als das instabile Eisen. Die von Skrabal dargestellte B-Form dürfte nichts als eine lockere und feinverteilt abgeschiedene γ -Form des Eisens darstellen.

Wegen der starken chemischen Polarisation und der Mitabscheidung von Wasserstoff (S. 80) ergeben sich für die kathodische Zersetzungsspannung von Ferrosalzlösungen keine scharfen Knickpunkte. Jedoch hat W. Küster¹ die Mindestspannungen, welche zur Abscheidung von Eisen aus einer Ferrosalzlösung benötigt werden, wenigstens annähernd ermittelt, indem er immer sprungweise gesteigerte Potentiale an einer Platinkathode eine Zeitlang aufrechterhalten hat und dann untersuchte, ob sich an diesen Eisen abgeschieden hatte. Es wurden so die in folgender Tabelle wiedergegebenen Mindestspannungen für die Fällung von Eisen erhalten.

Zusammensetzung des Elektrolyten e_h .		
FeSO ₄ 1,0-mol. . . .	{	H ₂ SO ₄ 0,1-mol. —0,753
		H ₂ SO ₄ 0,01-mol. —0,693
FeSO ₄ 0,5-mol. . . .	{	H ₂ SO ₄ 0,1-mol. —0,743
		H ₂ SO ₄ 0,01-mol. —0,663
FeSO ₄ 0,1-mol. . . .	{	H ₂ SO ₄ 0,1-mol. —0,733
		H ₂ SO ₄ 0,01-mol. —0,736
FeSO ₄ 0,05-mol. . . .	{	H ₂ SO ₄ 0,1-mol. —0,873
		H ₂ SO ₄ 0,01-mol. —0,733

Die Stromdichtepotentialkurve der Eisenabscheidung aus FeSO₄-Lösungen bei 20° haben Cofetti und Foerster² aufgenommen, deren Verlauf in Abb. 85 dargestellt ist.

Die Stromdichtepotentialkurve der Eisenabscheidung verläuft bei gewöhnlicher Temperatur stark gekrümmt, der Vorgang $\text{Fe}^{++} + 2\ominus = \text{Fe}$ muß also, wie schon erwähnt, stark verzögert sein³.

Wie groß die Verzögerung der Eisenabscheidung bei niederen Temperaturen ist, zeigt z. B. die von Foerster und Mustad⁴ festgestellte

¹ Küster, W.: Z. Elektrochem. 7, 257 (1900). — Siehe auch Schweitzer, A.: Z. Elektrochem. 15, 602 (1909).

² Cofetti u. Foerster: Ber. 38, 2934 (1905).

³ Schildbach, R.: Z. Elektrochem. 16, 967 (1919).

⁴ Foerster u. Mustad: Abh. Bunsenges. 2, 46 (1909). — Siehe auch Glasstone, S.: J. chem. Soc. Lond. 1926, 2887.

Tatsache, daß bei 0° schon eine Belastung von 1 mA/cm^2 genügt, um dem Kathodenpotential einen Wert zu erteilen, der um mehr als 60 Millivolt negativer ist als der dem Ruhepotential entsprechende.

Für verschiedene Temperaturen haben die Genannten die Stromdichtepotentialkurven der Eisenabscheidung aufgenommen, welche ebenfalls in Abb. 85 zur Darstellung gebracht sind.

Die chemische Polarisation sinkt mit erhöhter Temperatur¹ zuerst um $0,007 \text{ Volt je Grad}$, dann schwächer, erreicht bei 110° ein Minimum und wächst oberhalb dieser Temperatur wieder an. Deshalb wächst die Stromausbeute der Eisenabscheidung im allgemeinen mit zunehmender Temperatur, sie beträgt im Falle einer 1-normalen Ferrosulfatlösung, die $0,0075$ Äquivalent Schwefelsäure im Liter enthält, bei 20° 55% , bei 95° bereits $86\%^2$.

Um auch die Stromausbeute der Eisenabscheidung und mithin die jeweilige, mitabgeschiedene Wasserstoffmenge mit zu bestimmen, wurde während jedes einzelnen Versuches die Stromdichte über eine geraume Zeit konstant gehalten und das gefällte Eisen bestimmt. Aus dessen Menge ließ sich dann ohne weiteres ermitteln, wie sich der Strom in die gleichzeitig stattfindende Wasserstoffentwicklung und in die Eisenabscheidung teilte. Der Anteil der prozentuellen Stromausbeute an Eisen ist in folgender Tabelle in der letzten Vertikalreihe enthalten.

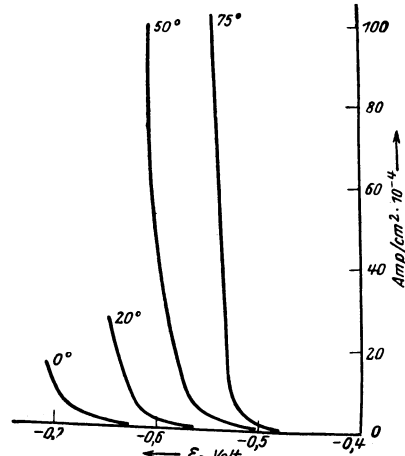


Abb. 85. Stromdichtepotentialkurven der Eisenabscheidung nach Cofetti u. Foerster.

Elektrolyt	Stromdichte A/cm^2	Kathodenpotential ϵ_n	Stromausbeute an Fe %
FeSO_4 1-normal + H_2SO_4 0,0025-normal	$11,3 \cdot 10^{-4}$	— 0,70	20
FeSO_4 1-normal + H_2SO_4 0,005-normal	$22,7 \cdot 10^{-4}$	— 0,71	31
FeSO_4 1-normal + H_2SO_4 0,0075-normal	$45,5 \cdot 10^{-4}$	— 0,73	38
FeSO_4 1-normal + H_2SO_4 0,01-normal	$91 \cdot 10^{-4}$	— 0,75	—
FeSO_4 1-normal + H_2SO_4 0,02-normal	$182 \cdot 10^{-4}$	— 0,79	56

Elektroanalytisch kann das Eisen aus Oxalatlösung³ gefällt werden⁴.

Die Elektroanalyse des Eisens und verwandter Metalle macht vor allem deshalb Schwierigkeiten, weil es, wie schon oben erwähnt wurde, bei der Fällung aus Lösungen, die organische Säuren enthalten, leicht

¹ Noyes jun., W. A.: C. r. **169**, 971 (1919).

² Vo, A.: Chem. Weekbl. **16**, 417 (1919).

³ Classen, A.: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 306. Berlin 1927.

⁴ Die schnellelektrolytische Eisenanalyse in verschiedenen Lösungen haben Exner (J. amer. chem. Soc. **25**, 896 [1903]), A. Fischer (Chem.-Ztg **31**, 25 [1907]), E. F. Smith und Kollock (J. amer. chem. Soc. **27**, 1255, 1527 [1905]) und Frary (Z. Elektrochem. **13**, 308 [1907]; Z. angew. Chem. **20**, 1897 [1907]) beschrieben.

Kohlenstoff aufnimmt, wodurch bei geringstem Abweichen von den Vorschriften das Resultat gefährdet wird. Auch stört die Neigung zum Abblättern des Niederschlags, welche man dadurch verringern kann, daß man Drahtnetzkatoden wählt¹.

Aus nichtwässrigen Lösungen hat anscheinend das Eisen zuerst J. Timmermans (1905) abgeschieden, und zwar durch Elektrolyse einer gesättigten (1,5% ig.) Lösung von Ferrichlorid in Chloroform, wobei an der Kathode ein Niederschlag von schlecht haftendem Eisen nachweisbar war.

Weiters gelang die Abscheidung von Eisen aus Lösungen in Azeton². Aus Ferrichlorid in Azeton bzw. Azeton-Wassergemischen bei geringeren Spannungen wird das Eisen frei von Kohlenstoff abgeschieden. Aus Azeton-Alkoholgemischen fällt es jedoch stark kohlenstoffhaltig aus. Auch aus Ferrosulfat wird das Eisen in Azeton-Wassergemischen elektrolytisch vollständig gefällt, jedoch ebenfalls mit Kohlenstoff verunreinigt. Die Eisenabscheidung gelingt auch aus gesättigten Lösungen von Ferrobromid in Pyridin³.

Nach R. Lorenz eignen sich geschmolzene Eisenverbindungen zur Darstellung von Eisen schlecht.

Nach späteren Versuchen von J. Beckmann läßt sich jedoch das Eisen aus einer Schmelze von Kalziumoxyd mit Eisenoxyd bei 1400°, und nach Angaben von F. Sauerwald und G. Neuendorff auch aus einer Schmelze von Eisensilikaten, die aus 25% FeO und 74,6% Fe₂O₃ mit reinem Sand im Verhältnis 3:1 hergestellt wurde, bei 1300° abscheiden.

Die Stromausbeute betrug im zweiten Falle bei einer Stromstärke von 25 bis 100 A und bei 1,7—5 Volt Spannung 28%.

Anodisches Verhalten.

Das anodische Verhalten des Eisens wurde, soweit dies für das Verständnis der Passivitätserscheinungen im allgemeinen notwendig war, bereits auf S. 97 behandelt.

Im besonderen sei erwähnt, daß Eisenanoden nicht nur in Eisenchloridlösung, sondern auch in 1-normaler Ferrosulfatlösung bis zu Stromdichten bei 0,02—0,03 A/cm² und bei gewöhnlicher Temperatur völlig löslich sind, wenngleich die Polarisierung auch hier eine erhebliche ist⁴. Bei höheren Stromdichten tritt Passivierung ein.

In Natronlauge bleiben Eisenanoden ziemlich lange aktiv, wenn sie vorher kathodisch vorpolarisiert wurden. Auch in 40% iger NaOH vermag eine Eisenanode bei anodischer Polarisierung unter Luftabschluß die ihr erteilte Aktivität zunächst beizubehalten, sie sendet dabei unter Potentialen, die bei etwa — 0,85 Volt liegen, Ferroionen aus, die in der starken Alkalilauge als schwach grüngelbtes Salz Na₂FeO₂ gelöst bleiben. Je höher die Temperatur ist, um so länger und mit um so größerer Stromdichte geht dieser Vorgang an der Anode vor sich.

¹ Die Trennung des Eisens vom Kupfer haben F. Foerster (Z. angew. Chem. **19**, 1895 [1906]) und A. L. Flanigen (J. amer. chem. Soc. **29**, 455 [1907]), die Trennung von Kadmium W. Stortenbecker (Z. Elektrochem. **4**, 409 [1893]) und A. L. Davison (J. amer. chem. Soc. **27**, 1286 [1905]) durchgeführt. — Die Trennung gelingt nach G. Vortmann (Mh. Chem. **14**, 549 [1893]) und K. Breisch (Z. anal. Chem. **64**, 21 [1924]) auch von Zink, ferner von Chrom, Mangan und Uran.

² Patten, H. E., u. W. R. Mott: Chem. News **100**, 319 (1910). — Trans. Amer. Electr. Soc. **15**, 529. — Archibald, E. H., u. L. A. Pignet: Trans. Canada Soc. **11**, 111, 107 (1917/18).

³ Müller, R., R. Hönlig u. Konetschnigg: Monatshefte f. Chemie **44**, 237 (1923).

⁴ Finkelstein: Z. physik. Chem. **39**, 100 (1902).

Nach längerer Zeit oder bei gesteigerter Stromdichte geht dann ein Potentialanstieg um etwa 1,45 Volt vor sich, nach welchem bei einer Versuchstemperatur zwischen 17 und 70° unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung eine tiefrote Lösung von Na-Ferrat Na_2FeO_4 entsteht, der höchsten, nur in starker Alkalilauge beständigen Oxydationsstufe des Eisens, nachdem sich kurz zuvor die Eisenanode mit einem schwarzen, deckenden Überzug, wahrscheinlich aus Fe_3O_4 bestehend, überzogen hat, welcher sich aus dem in der alkalischen Lösung enthaltenen oben erwähnten Na_2FeO_2 durch Oxydation bei $-0,82$ bis $-0,72$ Volt über das Natriumferrat $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ bildet.

Der primäre Vorgang: $\text{Fe} + 2 \oplus \rightarrow \text{Fe}''$ ist temperaturvariabel und äußerst verzögert. Noch erheblich träger ist der weitere Vorgang $\text{Fe}'' + \oplus \rightarrow \text{Fe}'''$, der in alkalischer Lösung als $2 \text{FeO}_2'' + 2 \oplus \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4''$ zu formulieren ist. Gleichwohl wird, wenn der erste Vorgang die Stromdichte nicht mehr voll zu befriedigen vermag oder FeO_2'' -Ionen stark angereichert sind, der zweite Vorgang begünstigt. Das dabei sich ausscheidende Fe_3O_4 überzieht dann die Eisenanode, macht sie ähnlich, wie das Zinnoxiduloxyd in einer Stannilösung eine Zinnanode, mechanisch passiv und erzwingt den Potentialanstieg, der neben der Sauerstoffentwicklung den dritten Vorgang die Ferratbildung

$\text{Fe}''' + 3 \oplus \rightarrow \text{Fe}::$ bzw. $\text{Fe}_2\text{O}_4'' + 8 \text{OH}' + 6 \oplus \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_4'' + 4 \text{H}_2\text{O}$ ermöglicht.

Bei Polarisation massiven Eisens mit starker Alkalilauge bei mittlerer Temperatur und nicht allzu kleiner Stromdichte tritt neben der Sauerstoffentwicklung die Ferratbildung fast ausschließlich hervor. Das Eisen bildet eine teilweise lösliche Anode, verhält sich aber dabei, soweit es sich löst, als ob es sechswertig in Lösung ginge. Dies ist aber kein einheitlicher Vorgang¹, sondern das Endergebnis der durch das Zusammenwirken von chemischer und mechanischer Passivität veranlaßten Folge der drei sich hier abspielenden Vorgänge.

Mit fortschreitender Elektrolyse tritt eine immer stärker werdende Neigung der Eisenanode zur Sauerstoffentwicklung, also eine allmähliche Verschlechterung der Stromausbeute ein.

Gewinnung von Elektrolyteisen aus Erzen.

Versuche, aus Eisenerzen direkt hochwertiges Elektrolyteisen zu gewinnen, sind bisher verhältnismäßig spärlich angestellt worden, obwohl es verlockend wäre, wenigstens zur Herstellung von Edelmetall und ähnlichen hochwertigen Produkten die bisherige Arbeitsweise der Reduktion der Eisenerze mit Kohle, die nur ein sehr unreines Roh-eisen liefert und große Kohlenmengen verschlingt, durch die Elektrolyse zu ersetzen.

Nach dem Kriege wurde in Amerika von der Milford Electrolytic Iron Co. Milford Conn. in einer Versuchsanlage in Cambridge Mass. ein Verfahren versucht², bei welchem die feingemahlene Erze (z. B. Limo-

¹ Grube, G., u. H. Gmelin: Z. Elektrochem. **26**, 459 (1920). — Siehe auch Grube, G.: Z. Elektrochem. **33**, 9, 390 (1927).

² Siehe Perin u. Belcher: Mining Met. **2**, 17 (1921). — Stoughton, B.: Chem. Met. Engg. **26**, 128 (1922). — Sachs, F. O.: Chem. Met. Engg. **27**, 681 (1922).

nit) zunächst in verdünnter Salzsäure gelöst und der so gewonnene Elektrolyt fortlaufend mit schwefeliger Säure reduziert wurde. Da sich hierbei Schwierigkeiten ergaben, versuchte man dann als Reduktionsmittel ein Ferrosulfid (Fe_7S_8) zu verwenden, welches sich in der Ferri-chloridlauge unter Ferrosalzbildung löst.

Als Kathoden dienten rasch rotierende Zylinder aus Stahl. Die Anoden bestanden aus unlöslichem Material. Die Elektrolyse wurde mit einer Stromdichte von etwa 10 A/dm^2 betrieben. Das gewonnene Elektrolyteisen war wasserstoffhaltig und spröde.

Ähnliche Versuche wurden bei der Western Electric Co. in Hathorne Ill. durchgeführt. Das spröde Kathodeneisen wurde in einer Schichtdicke von 5 mm niedergeschlagen, mittels Hammers zerkleinert, fein gemahlen und das so gewonnene feine Eisenpulver durch Zumischen von Bindemitteln und Pressen auf Pupinspulven verarbeitet.

Ein anderes vielversprechendes Verfahren, das sich gegenwärtig im Versuchsstadium befindet, ist das von W. Kangro und A. Lindner¹.

Der wesentliche Teil der Erfindung bezieht sich auf die Gewinnung des als Elektrolyt dienenden Eisensalzes aus den Erzen durch Rösten mit Chlor. Nach eingehenden Versuchen² eignen sich dazu die verschiedensten Erzsorten wie Magnetit, Hämatit, Raseneisenerz, Eisenspat, Regrit und andere nahezu gleich gut und liefern bei der Behandlung mit Chlor bei Temperaturen von $800\text{--}1000^\circ$ Eisenchloride (FeCl_3 , FeCl_2) mit einer Ausbeute von $90\text{--}100\%$ Eisen.

Besonders günstig ist der Umstand, daß die Einwirkung des Chlors nahezu unabhängig von Form und Größe der Erzstücke vor sich geht und ohne besondere Maßnahmen zur Zerkleinerung das gesamte Eisen bis auf geringe Reste in Eisenchlorid überzuführen gestattet. Dieses destilliert bei der herrschenden Rösttemperatur ab, wodurch eine sehr vollkommene Trennung von der Gangart erzielt wird.

Von den Verunreinigungen bleiben die Kalzium- und Aluminiumverbindungen, Kieselsäure und vor allem die Phosphate im Rückstand, während nur geringe Mengen von Sulfitschwefel, Blei, Antimon, Zink und Arsen mit übergehen, die auf Grund ihrer verschiedenen Flüchtigkeit von Eisenchlorid getrennt werden können.

Das schwierigste Problem, die Heizung, löste Kangro dadurch, daß er das Chlorgas an elektrisch erhitzten Kohlekörpern hoch erhitzt. Infolge der hohen spezifischen Wärme des Chlors vermag dieses große Wärmemengen aufzunehmen und bei fallender Temperatur wieder an die zu erhaltenden Erzmassen abzugeben. Dabei kommt der glückliche Umstand zu Hilfe, daß hochoerhitztes Chlor weder Kohle noch Mauerwerk angreift. Der Röstprozeß kann daher in gemauerten Schachtföfen durchgeführt werden, die durch eine Kieselgurisolierung von Wärmeverlusten geschützt werden.

Die Reaktionsgase, die außer den Eisenchloriden den durch das Chlor aus den Oxiden verdrängten Sauerstoff enthalten, werden in wasser-

¹ Kangro, W., u. A. Lindner: DRP. 93091 VI/18a (1925); Anm. K. 111752 VI/18a (1928); Anm. K. 111753 VI/18a (1928); Anm. K. 116785 VI/18a (1929).

² Kangro u. Flügge: Z. Elektrochem. **35**, 189 (1929).

gekühlten Eisenrohren rasch abgekühlt, um zu verhindern, daß der Sauerstoff mit den gebildeten Eisenchloriden unter teilweiser Rückbildung von Oxyd reagiert.

Die Chloride werden in Wasser gelöst und der Elektrolyse zugeführt, die in zwei Stufen verläuft.

In dem ersten Bad wird an der Kathode zunächst FeCl_3 zu FeCl_2 reduziert und erst dann wird in einem zweiten Bad Eisen abgeschieden. Da an der Anode der umgekehrte Vorgang also eine Oxydation des FeCl_2 zu FeCl_3 stattfinden würde, muß man Diaphragmen verwenden, die das Eisensalz von der Anode fernhalten.

Es werden Kautschukdiaphragmen benutzt, die nur geringen Spannungsverlust bedingen.

Der Katholyt enthält neben den gelösten Eisenchloriden Kalzium- oder Natriumchlorid als Leitsalz und etwas Salzsäure (etwa 0,01—0,1-normal an HCl). Als Anolyt dient eine konzentrierte Kalzium- oder Natriumchloridlösung, die ebenfalls etwas salzsauer ist.

Für das erste Bad, daß der Reduktion des Eisensalzes dient, verwendet man senkrechte Kohleplatten als Elektroden in einem Abstand von 30 mm. Im zweiten Bad, das der Eisenabscheidung dient, sind die Elektroden horizontal angeordnet. Und zwar befindet sich oberhalb des Diaphragmas eine Kohleanode und unterhalb derselben die Kathode, der Elektrodenabstand beträgt 25 mm. Die Kathode besteht aus einem Krupp-V2A-Stahlbande, das gleichzeitig als laufendes Transportband die Ausbringung des auf diesem Material nicht haftenden Eisenniederschlags besorgt. Als Badgefäße dienen eiserne Wannen, die mit einer schützenden Kautschukschicht überzogen sind.

Die Stromdichte im Reduktionsbade beträgt 1 A/dm^2 , im Abscheidungs-bade 2 A/dm^2 , die Badspannung unter den angegebenen Bedingungen im ersteren im Mittel 1,7—2,7 Volt, im letzteren 3,9 Volt. Die Temperatur des Reduktionsbades wird auf 50° , die des Abscheidungs-bades auf $50\text{—}80^\circ$ gehalten.

Bei einer Stromausbeute von 90—93% ist der gesamte Energieaufwand mit 5400 kW/h je Tonne Eisen zu veranschlagen.

Dieses Verfahren, bei dem das Kathodeneisen schlammförmig¹ gewonnen wird, verzichtet bewußt auf die Abscheidung fester, dichter und zusammenhängender Niederschläge. Der zwar reine aber wasserstoffhaltige Schlamm eignet sich nämlich sehr gut zur Weiterverarbeitung auf hochwertigen Elektro Stahl.

Das Einschmelzen und Weiterverarbeiten des gewaschenen und abgepreßten Eisenschlammes erfolgt im Elektro Stahlofen, in dem das Elektrolyteisen zu Edeltählen beliebiger Sorte und Qualität verarbeitet werden kann. Der bei der Erhitzung des wasserstoffreichen Eisens entweichende Wasserstoff bildet eine sehr willkommene reduzierende Atmosphäre, die Abbrandverluste verhindert.

Das Verfahren kann dort, wo billiger Strom zur Verfügung steht, wirtschaftlich durchgeführt werden und könnte in Ländern mit reichem Eisenerzvorkommen, aber ohne Kohle technische Bedeutung erlangen.

¹ Siehe auch AEG DRP. 316748.

Estelle¹ hat ein Verfahren zur Elektrolyteisengewinnung durch Elektrolyse von in Alkali suspendiertem Eisenhydroxyd angegeben, wobei der alkalische Elektrolyt durch Kalkmilch regeneriert werden kann. Als Elektrolyten verwendet er 50% ige NaOH zu 70 Teilen und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zu 30 Teilen. Die Elektrolyse wird bei 100° mit 300 A/m^2 durchgeführt. Die Eisenabscheidung erfolgt in solchen Lösungen teilweise aus dem gebildeten Natriumferrit, teils durch Reduktion des kataphoretisch zur Kathode wandernden Hydroxydes zu derselben.

St. J. Lloyd² versuchte statt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gepulvertes Eisenerz zu verwenden und erhielt tatsächlich eine 80% ige Stromausbeute.

Eine Reihe von Verfahren zur Gewinnung von Elektrolyteisen beziehen sich auf die Herstellung von geformten Eisenniederschlägen, wie Röhren, Bänder und dergleichen, diese sollen später S. 521 besprochen werden.

Elektrolytische Eisenraffination.

Als im Weltkrieg wegen der Metallknappheit Ersatzmetalle vor allem für Kupfer gesucht wurden, versuchte man auf elektrolytischem Wege sehr reines Eisen, das große Duktilität besitzt, in größerem Maßstabe herzustellen.

So entstand fast gleichzeitig während des Weltkrieges eine große Elektrolyteisenanlage in Bitterfeld und eine kleine Anlage in Leipzig, die nach einem gemeinsamen Verfahren der Langbein-Pfanhauser-Werke AG., Leipzig und Griesheim Elektron, Bitterfeld³ arbeiteten.

Während die Kleinanlage der Pfanhauser-Werke in Leipzig nur 12 Bäder aufwies, hatte die Bitterfelder Anlage, die 1917 in Betrieb genommen wurde, deren einige hundert und sollte monatlich 400 t Elektrolyteisen liefern.

Der Elektrolyt wurde durch Auflösen von Eisenspänen in arsenfreier Salzsäure gewonnen, und hat 150 g Eisen im Liter enthalten. Die filtrierte Lösung wurde in Sammelgefäßen aufbewahrt, von denen Füllleitungen zu den Bädern führten. Die Lösung war schwach sauer und dieser Säuregrad mußte während der Elektrolyse durch laufenden Zusatz von etwa 40—50 ccm 20% iger Salzsäure je Bad im Kathodenraum aufrechterhalten werden.

Die Badgefäße der Pfanhauser-Werke waren aus Eisenbeton gefertigt und innen doppelt mit durch Wasserglaskitt verputzten Stellaplaten (säurefeste Masse der Stellawerke) ausgekleidet.

In Bitterfeld verwendete man Eisenblechkästen, die innen mit Beton ausgestampft und dann mit einer ähnlichen säurefesten Masse ausgekleidet wurden. Die lichte Weite der Bäder war $2,1 \times 1 \times 0,95 \text{ m}$. Sie waren mit vierteiligen Verschlussdeckeln aus Asbestschiefer versehen, außerdem waren an der Badoberfläche Saugrohre zum Absaugen

¹ Estelle: Amer. P. 1275161 (1918).

² Stewart, J. Lloyd: Trans. Amer. Electr. Soc. 55 (1928).

³ Langbein-Pfanhauser-Werke AG., Leipzig: DRP. 212994 (1928); 228893 (1909). — Griesheim Elektron, Bitterfeld: DRP. 390648 (1917), jetzt I. G. Farbenindustrie AG.

der unangenehmen Säurenebel vorgesehen. Jedes Bad enthielt fünf Kathoden und 6 Anoden, wie dies Abb. 86 a im Längsschnitt zeigt.

Die Kathoden aus Elektrolyteisen 500×500 mm sind in sogenannten Kathodenfilterkästen eingeschlossen, deren Form aus Abb. 86 b ersichtlich ist. Sie bestanden aus einem dichten Steinzeugrahmen, in den beiderseits mittels säurefestem Kitt poröse 1 cm dicke Hansa-Filterplatten eingesetzt wurden. (Auch Blausbestdiaphragmen sind verwendbar.)

Die Kathodenbleche wurden in gesonderten Bädern auf graphitierter Mutterblech kathodisch erzeugt und abgezogen.

Die Eisenanoden bestanden aus 5 cm dicken und etwa 120 kg schweren Siemens-Martinblechen, die oben zwei Löcher zum Anschrauben der Stromzuleitung hatten.

Die Badtemperatur wurde durch Dampfschlangen aus Preßrohr auf $80-90^\circ$ gehalten. Um deren Zerstörung durch den Elektrolyten zu verhindern, werden sie mit der Kathode verbunden. Die Schlangen sind an einem Ende des Troges angeordnet und von der benachbarten Anode durch eine Blendplatte aus Asbestschiefer geschützt. Da bei der hohen Badtemperatur naturgemäß ein starker Wasserverlust unvermeidlich ist, muß das Niveau durch selbsttätigen Wasserzufluß aufrechterhalten werden. Auch der Verlust an Salzsäure, die ebenfalls verdampft, ist wirtschaftlich schwerwiegend, da für 100 kg Elektrolyteisen ungefähr 14 kg Salzsäure verbraucht werden. Man hat deshalb daran gedacht, diese aus den abgesaugten Dämpfen in Kondensationstürmen wiederzugewinnen.

Der Energiebedarf für 1 kg Elektrolyteisen konnte von anfänglich höheren Werten auf 3,5 kW/h gesenkt werden.

Für 100 kg Elektrolyteisen sind etwa 140 kg Anodeneisen notwendig, von dem sich allerdings 40 kg als Schrot wieder in Schlamm finden. Die Gesteungskosten je Kilogramm Elektrolyteisen stellten sich auf heutige Verhältnisse umgerechnet auf etwa 1,20 RM.

Nach Aufhören der außerordentlichen Kriegsbedürfnisse war ein lohnendes Arbeiten nach diesem Verfahren nicht mehr möglich, vor allem weil die Verwendung von Eisen als Anodenmaterial den Prozeß zu sehr verteuerte, so daß die Anlage nach 1918 stillgelegt wurde. In

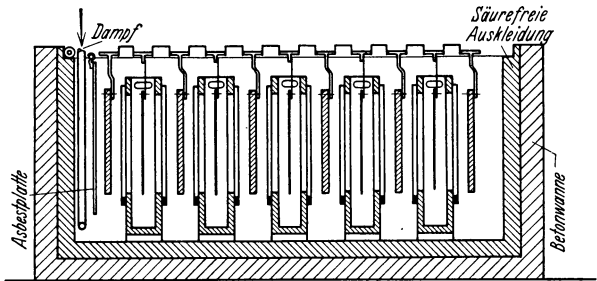


Abb. 86 a.

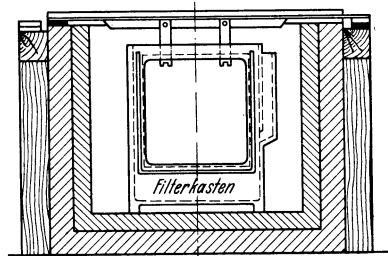


Abb. 86 b.

Abb. 86. Elektrolyteisenbäder der Bitterfelder Werke.

Bitterfeld wird jetzt nur noch im beschränkten Umfange Elektrolyteisenblech erzeugt (S. 525).

In dem von der Siemens & Halske AG. ebenfalls während des Weltkrieges errichteten Kriegsmetallwerk München wurde Elektrolyteisen nach einem ähnlichen Verfahren hergestellt¹. Als Elektrolyt wurde ebenfalls Eisenchlorür mit einem Zusatz von Kaliumchlorid verwendet, das laufend durch kleine Zusätze von Salzsäure sauer erhalten wurde.

Als günstigsten Säuregehalt des Anolyten hat Siemens & Halske AG. 0,1—0,2 g Chlorwasserstoff im Liter ermittelt. Der Katholyt soll dagegen 0,3—0,7 g Chlorwasserstoff im Liter enthalten.

Die Bäder waren ähnlich gebaut wie bei der vorherbeschriebenen Anlage, die Heizung erfolgte durch Dampfschlangen aus Flußeisen, die zum Schutz gegen Korrosion ebenfalls kathodisch geschaltet waren.

Als Anoden dienten etwa 30 mm dicke Flußeisenplatten, als Kathoden dünne Elektrolyteisenbleche. Auch in dieser Anlage wurden die Kathoden in Filterkästen eingeschlossen.

Von der Anode abfallende Teilchen, die auf der Kathode Warzen verursachen, können auch durch starke Magnetfelder abgefangen werden. Der Phosphor kann durch eine mit Wechselstrom überlagerte Zwischenelektrode als Eisenphosphid gebunden werden.

Auch dieses Werk wurde mit Ende des Weltkrieges stillgelegt.

Eine der Hauptschwierigkeiten, die sich der Durchführung der Eisenraffination bisher entgegenstellten ist, die Frage des Anodenmaterials.

Die Verwendung von hüttenmännisch gewonnenem Eisen, besonders in reinerer Form ist zu kostspielig.

Während des Weltkrieges spielte das keine Rolle, nachher aber mußten wieder rein wirtschaftliche Momente diese Betriebe als unrentabel erscheinen lassen.

Bei Verwendung von unreinem Roheisen als Anodenmaterial stellen sich außerdem mancherlei Schwierigkeiten ein. Der Kohlenstoffgehalt des Roheisens geht in Form kolloidaler Stoffe in den Elektrolyten und in das Kathodeneisen über. Besonders durch Anlagerung größerer Teilchen an der Kathode bildet der Niederschlag leicht knospenförmige Auswüchse, die Kurzschluß hervorrufen können. Siemens u. Halske² schlagen auch vor, als Anoden Eisen mit 3% C zu verwenden, weil dann der Kohlenstoff als zusammenhängender Überzug auf der Anode bleibt.

Die Durchführung der Raffination wäre deshalb einerseits nur mit ziemlich reinem, andererseits nur mit billigem Anodeneisen aussichtsreich. In dieser Richtung verspricht die Herstellung von Schwammeisen durch Gasreduktion³ eine günstige Weiterentwicklung. Die Herstellung von Schwammeisen wird in Amerika in kleinem Umfange

¹ DRP. 401110 (1918), 416082, 418139.

² Siemens & Halske: DRP. 452621.

³ Kamura, H.: Trans. Mining Eng. 71, 549, 567 (1925). — Iron Inst. 110, 932 (1925). — Wiberg, M.: Trans. Amer. Electr. Soc. 28, 4 (1927). — Amer. P. 1401222; Canad. P. 209503.

bereits durchgeführt, derart, daß Eisenerze durch Kohlenoxyd (Generatorgas) bei etwa 1000° reduziert werden ohne zu schmelzen.

Das so gewonnene Schwammeisen kann in Magnetscheidern von der Gangart getrennt werden und besitzt einen Reinheitsgrad von 94% Eisen bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,2%. Da die Reduktion mittels Generatorgas viel geringere Kohlenmengen (300 kg je Tonne) erfordert als der alte Hochofenprozeß, konnte dieses billige Schwammeisen entweder in gepreßter Form als Anodenmaterial oder auch zur Erzeugung der Elektrolytlaug dienen, da es sich infolge seiner schwammigen Struktur in verdünnten Säuren oder in Ferrichloridlösung leicht auflöst.

Technische Herstellung von geformten Elektrolyteisen.

Abgesehen von der galvanotechnischen Herstellung von Druckformen, die schon lange Zeit geübt wurde und bei der auf die Güte des Eisenniederschlagcs weniger Gewicht gelegt wurde als auf dessen durch einen Wasserstoffgehalt bedingten Härte, hat in neuerer Zeit die Gewinnung von Elektrolyteisen in Röhren oder Bandform deshalb technische Bedeutung erlangen können, weil geformte, gebrauchsfertige Gegenstände ohne nachheriges Umschmelzen in hochwertiger Qualität gewonnen werden.

Vor allem hat die Firma E. Merck¹ ein Verfahren zur Darstellung von Elektrolyteisenniederschlägen unter Anwendung von heißen, sehr konzentrierten Ferrochloridlösungen und höheren Stromdichten ausgearbeitet. Sie benutzte z. B. 70° warme Lösungen von 100 kg Eisenchlorür auf 100 kg Wasser und 3—4 A/cm². Das Chlorür bietet dabei den Vorzug, daß es ein Passivwerden der Anoden (siehe S. 514) und die dadurch bewirkten Änderungen in der Zusammensetzung des Elektrolyten ausschließt, während das billigere Sulfat dies nicht tut. Für Stromdichten von 1—2 A/dm² bei 70° und bei 95° auch für Stromdichten von 3—4 A/dm² trifft dieses Bedenken aber nach F. Foerster nicht zu und man kann, zumal bei etwa 75° , aus etwa 2-normalen Ferrosulfatlösung, welche man durch langsames Zutropfenlassen von Schwefelsäure ungefähr 0,01 normal sauer hält, leicht größere Mengen von Elektrolyteisen von sehr schönem Aussehen gewinnen. In der Folge wurde von F. Fischer versucht, die Badtemperatur durch Zusatz von leichtlöslichen Salzen wie Kalziumchlorid weiter zu erhöhen, worauf ein Verfahren der Langbein-Pfanhauser-Werke AG.² beruht. Das Ausland umging diese Patente durch Nachahmung³; so wurden in Frankreich und England auch Bäder mit Natriumchlorid und Aluminiumchlorid benutzt.

Das Ferro-Kalziumchloridbad hat sich für viele Zwecke als sehr wertvoll erwiesen⁴. Seine Zusammensetzung ist:

Ferrochlorid	450 g,
Kalziumchlorid (Anhyd.)	500 g
und Wasser	750 cm ³ .

¹ Merck, E.: DRP. 126839 (1900).

² Langbein-Pfanhauser-Werke AG.: DRP. 212994, 228893. Z. Elektrochem. **15**, 595 (1909) siehe auch: Zusatzpatente 228839, 230876, 233722.

³ Z. B. das Verfahren der Soc. Le Fer S. 522 und das E. P. 114305 (1918).

⁴ Hughes, W. E.: Brass. World **18**, 261 (1922).

Als lösliches Anodenmaterial kann reines Eisen oder Stahl verwendet werden. Soll der Niederschlag sehr dick werden, so darf nur sehr kohlenstoffarmes Weicheisen verwendet werden, da sonst wegen der suspendierten und zur Kathode wandernden Kohleteilchen Auswüchse und Warzen entstehen. Wenn man mit einer Stromdichte von etwa 1,0—1,3 A/m² arbeitet, ist die Stromausbeute ungefähr 95%, die Badspannung beträgt dann bei 20 cm Elektrodenabstand etwa 1 Volt. Die angewandte Stromdichte kann bis zu 2,15 A/dm² gesteigert werden. Eine Stromdichte von diesem Wert ergibt eine Durchschnittsdicke des Niederschlages von 0,20—0,25 mm je Stunde. Die Badtemperatur beträgt 90—110°, unter 80° darf man keinesfalls herabgehen, da sonst der Niederschlag spröde wird.

Cowper Coles benutzte 1898 eine Lösung mit 40% Ferrochlorid und 20% Kresolsulfosäure, mit der er auf zylindrischen Kathoden bereits nahtlose Eisenrohre herstellte. Die Stromdichte betrug bei einer Badtemperatur von 90° bis zu 10 A/dm².

Nach einem hierauf basierenden Verfahren von Boucher und Bouchayer hat die Société „Le Fer“ in Grenoble eine Großanlage errichtet, die ihren Betrieb auch nach dem Weltkriege nicht einstellte, sondern heute noch Rohre aus Elektrolyteisen herstellt¹.

Als Elektrolyt dient eine Lösung von Eisenchlorür, die durch Auflösen von Eisenabfällen in Salzsäure gewonnen wird. Sie enthält 24% metallisches Eisen und hat eine Dichte von 1,5. Früher wurde nach dem Verfahren von Cowper-Coles auch Kresolsulfosäure und Eisenoxyd zugesetzt.

Um die Mitabscheidung von Wasserstoff an der Kathode möglichst herabzudrücken, wurde der Elektrolyt früher in Behältern mit Eisenspänen durchlüftet, wobei sich etwas Ferrisalz in Form von Oxychlorid bildete. Heute erreicht man diesen Gehalt an Ferrichlorid dadurch, daß der Elektrolyt in besonderen Bädern mit unlöslichen Anoden zum Teil zu Ferrisalz oxydiert wird, welches gerade hinreichen soll, um den kathodisch entwickelten Wasserstoff zu oxydieren². Die Elektrolyttemperatur wird auf 70—75° gehalten. Die Erwärmung erfolgt mit Wechselstrom, der durch Graphitelektroden zugeführt wird. Der Elektrolyt zirkuliert ununterbrochen und rasch durch die Bäder.

In der Anlage von Grenoble sind 60 Bäder im Betrieb. Die Badgefäße bestehen aus langen Betonbottichen, die zum Schutz gegen den Elektrolyten mit geschmolzenem Schwefel getränkt werden, indem man die Betongefäße in ein Bad von geschmolzenem Schwefel taucht. Außen sind sie durch eine Eisenblechumkleidung gestützt und mit Holzdeckeln abgedeckt. Als Kathoden dienen rotierende Stahlspindeln von 85 bis 160 mm Durchmesser und 4 m Länge, die in der Minute 180—260 Umdrehungen machen.

Die Kathodenspindeln werden in Chloratbädern elektrolytisch verbleit, um einerseits die Kathode vor dem Rosten zu schützen und andererseits das Abziehen des rohrförmigen Niederschlages zu erleichtern.

¹ Siehe Stahl u. Eisen 42, 1848 (1922); 44, 1623 (1924); 46, 750 (1926).

² Engl. P. 170571 (1921). — Trans. Amer. Electr. Soc. 45, 457 (1924).

Die Anoden aus Gußeisen sind zweiteilig und passen sich der Zylinderform der Kathode an¹ (Abb. 87). Jede Zelle nimmt etwa 1000 A auf, die Badspannung beträgt 3—4 Volt, je nach dem Durchmesser der Kathodenspindel.

Der kathodisch in Röhrenform von 2—5 mm Stärke abgeschiedene Eisenniederschlag ist trotz der Verwendung eines oxydierenden Elektrolyten anscheinend noch so spröde, daß, um ein Zerspringen desselben beim Abziehen zu vermeiden, die Kathodenspindeln außerhalb des

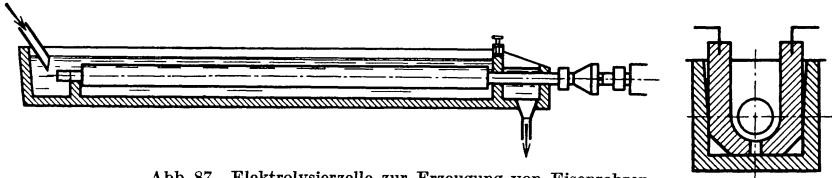


Abb. 87. Elektrolysezelle zur Erzeugung von Eisenrohren.

Bades langsam rotierend durch eine Gasflamme geführt werden, wobei ein Teil des gelösten Wasserstoffs entweicht.

Das Abziehen der Rohre wird durch Streckung und Weitung des Niederschlages bewerkstelligt, indem hydraulisch Rollen gegen die laufenden Rohre gepreßt werden.

Die abgezogenen Rohre werden schließlich zur Entfernung der letzten Wasserstoffanteile in einem offenen Flammofen geglüht. Die Anlage liefert täglich 2 t Eisenrohre von 2—5 mm Stärke.

In viel größerem Maßstabe hat nach einem ganz ähnlichen Verfahren in Amerika die Niagara Electrolytic Iron Co. Niagara Falls N. Y. die Eisenrohrerzeugung aufgenommen². Die amerikanische Anlage enthält 140 Bäder von 5 m Länge, 70 cm Breite und 65 cm Tiefe. Die Kathodenspindeln haben 24 cm Durchmesser, sind also bedeutend größer. Als Anoden dienen Roheisenplatten von 7,5 cm Dicke. Die Badspannung beträgt 5 Volt, die Stromdichte etwa 55 A/m².

Die Erzeugung 2,5 mm starker Rohre beansprucht 31 Stunden. Die auf der Kathode sitzenden Rohre werden zunächst in einem Ofen mit Ölführung ausgeglüht, dann ähnlich wie in Grenoble durch Abdrücken von der Kathode getrennt und schließlich in elektrischen Widerstandsöfen nochmals ausgeglüht. Die Rohre, welche langsam durch den Ofen gezogen werden, kommen nach dem Austritt aus demselben zum Abschrecken in Wasser, wobei die Hauptmenge des Zunders abspringt.

Die Rohre sind nun sehr weich und können leicht bearbeitet, z. B. verjüngt oder aufgeschnitten oder zu Draht oder Blech verarbeitet werden.

Gegenwärtig werden endlose Kupfer- und Nickelrohre mit gutem Erfolg in einem Versuchsbetriebe nach dem kontinuierlich arbeitenden Verfahren Billiters³ hergestellt, wobei als Kathodenmaterial besondere Legierungen verwendet werden, an denen das Eisen nicht haftet.

¹ Siehe auch E. P. 264798 (1926).

² Iron Age, New York 116, 675 (1925). — Iron & Coal Trades Rev., London 77, 1207 (1925). — Siehe auch Stahl u. Eisen 42, 1848 (1922); 44, 1623 (1924).

³ Billiter, J.: Trans. Amer. Electr. Soc. 57 (1930); Die neueren Fortschritte der techn. Elektrolyse, Halle a. S. 1930, S. 125.

Herstellung von Blechbädern aus Elektrolyteisen.

Obwohl es leicht möglich ist durch Auswalzen der aufgeschnittenen Elektrolyteisenrohre Bleche zu erzeugen, wurde schon früh versucht durch kontinuierliches Abziehen des Niederschlages von geeigneten Kathoden Blechbänder herzustellen.

Schon im Jahre 1895 ließ sich Cowper-Coles¹ ein Verfahren schützen, bei dem ein endloses Band als Kathode durch ein Eisenbad langsam bewegt und der Niederschlag fortlaufend abgezogen und auf einer Trommel aufgerollt wird.

Später hat W. Pfanhauser² das Problem aufgenommen und das Verfahren in technisch brauchbare Form gebracht. Bei seinem neuen Verfahren³ verwendet Pfanhauser unlösliche Anoden, es dient vor allem zur Herstellung hochwertiger Blechbänder für die Zwecke der Elektroindustrie. Der Elektrolyt enthält Ferrochlorid, das an der Anode teilweise zu Ferrichlorid oxydiert wird. Der kontinuierlich zirkulierende Elektrolyt wird außerhalb des Bades mit Eisenschrott behandelt, wobei das Ferrichlorid zu Ferrochlorid reduziert und der Eisengehalt des Bades regeneriert wird.

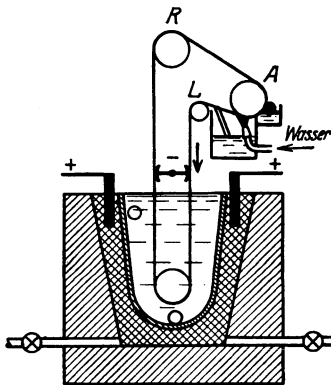


Abb. 88. Elektrolysezelle zur Erzeugung von Eisenband.

Da sich bei der Elektrolyse an der Kathode bzw. Anode äquivalente Mengen von Eisen bzw. Eisenchlorid bilden, wird beim Auflösen und Reduzieren auch wieder gerade die fehlende Eisenmenge aufgenommen. Als Elektrolysegefäß (Abb. 88) dient ein etwa 2 m tiefes Betongefäß, das außen durch Eisenblech geschützt, innen mit Graphit ausgekleidet ist, der als unlösliche Anode dient. Zur Kontaktgebung sind in die Graphitmasse Eisenstäbe eingelassen. Als Kathode dient ein 1 m breites und etwa $\frac{1}{2}$ mm starkes Band aus Spezialeisen, das etwa 8 cm tief eintauchend über eine im Bade befindliche Rolle läuft. Außerhalb des Bades wird der Niederschlag abgezogen, und es läuft das endlose Band über die Rollen *R* *a* und *L*, wo sich auch Abstreifer für den anhaftenden Elektrolyten sowie eine Spülvorrichtung befindet. Die Stromzuführung erfolgt durch den Kontaktbügel knapp oberhalb der Badoberfläche. Zum besseren Abziehen des Niederschlages vom Bande wird dieses bei der Rolle *a* galvanisch mit einem Trennniederschlag versehen und gelangt nach Spülung in der Pfeilrichtung in das Eisenbad. Um das Überwachsen der Ränder des Bades zu verhindern, erhält es einen seitlichen Anstrich mit einer Isoliermasse. Die Durchzugsgeschwindigkeit richtet sich nach der gewünschten Banddicke. Die Zelle wird

¹ Cowper-Coles: E. P. 2998 (1895).

² Pfanhauser, W.: Galvanotechnik. 7. Aufl. S. 862. Berlin 1928.

³ DRP. 355306 (1921).

mit 900—1000 A belastet. Bei einem Badinhalt von 900 l strömt der Elektrolyt mit einer Geschwindigkeit von etwa 20 l/Min.

Der Elektrolyt tritt durch die obere Öffnung in die Zelle ein und verläßt sie unten. Er durchströmt mehrere Bäder, um dann in das Regeneriergefäß zu gelangen. Um die Entfernung des anodisch gebildeten Eisenchlorids zu beschleunigen, verwendet Pfanhauser¹ in letzter Zeit auch durchlochte Anoden, so daß der Anolyt von der ganzen Anodenfläche leicht abgezogen werden kann.

Auch bei der I. G. Farbenindustrie AG. (Bitterfeld)² wird gegenwärtig bandförmiges Elektrolyteisen hergestellt. Als Kathode wird auch hier ein sich drehender Zylinder aus V2A-Stahl oder einer ähnlichen säurefesten Legierung verwendet, von dem das niedergeschlagene Eisen ständig in Bandform abgezogen wird.

Da der zur Erzeugung guter Eisenniederschläge notwendige heiße Elektrolyt manche Unbequemlichkeiten mit sich bringt, ist es interessant zu erwähnen, daß sich 1912 D. v. Tischenko ein Verfahren schützen ließ, bei welchem an Stelle eines erhitzten Elektrolyten eine mit Dampf heizbare Kathode in Form eines Zylinders verwendet wurde. Die Erhitzung der Kathode zunächst liegenden Elektrolytschicht genügt, um günstige Abscheidungsbedingungen für das Eisen herzustellen.

Um die Wasserstoffbeladung des Eisens durch abwechselnde kathodische und anodische Polarisierung zu verringern, hat M. Z. Kabushiki Kaisha (Tokio)³ eine Anordnung getroffen, bei der eine oder mehrere Hilfskathoden im Zusammenwirken mit wenigen löslichen oder unlöslichen Anoden und rotierenden Hauptkathoden verwendet werden, wobei die Elektrolyse unter fortgesetztem Drehen dieser Elektroden stattfindet, so daß auf jedem einzelnen Teil ihrer Oberfläche abwechselnd je nach ihrer Stellung zu den Anoden bzw. Hilfskathoden wasserstoffhaltiges Eisen abgeschieden, drauffolgend der Wasserstoff durch anodische Polarisierung beseitigt wird.

Naturgemäß ist hierbei die Ausbeute an Eisen verringert, und zwar um so mehr, einen je größeren Anteil die anodische Polarisierung der Hauptkathoden nimmt.

Galvanische Eisenniederschläge (Verstählen).

Da Eisenniederschläge meist viel Wasserstoff enthalten, der ihnen große Härte verleiht, spricht man beim Überziehen mit Eisen auch von „verstählen“.

Brauchbare Eisenbäder zur Erzeugung dicker, dichter und schöner Eisenniederschläge hat schon Bockbushman 1846 und später besonders M. H. Jakobi und E. Klein⁴ hergestellt.

¹ Pfanhauser: DRP. 402078 (1923).

² I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 293442 (1928).

³ M. Z. Kabushiki Kaisha, (Tokio): DRP. 436821 (1925).

⁴ Jakobi, M. H., u. E. Klein: Bull. de l'Acad. Imper. des Sc. des St. Petersburg 13, 40 (1869). — Brit. Assoc. Rep. 1869, 67. — Siehe auch Roberts-Austen, W.: J. Iron and Steel Inst., Lond. 1887, 71.

Letzterer verwendete:

Ferrosulfat krist.	200 g
Magnesiumsulfat	50 g
Wasser	1 l

Das Bad arbeitet bei gewöhnlicher Temperatur nur bei niederen Stromdichten von 1—3 A/m² befriedigend, wodurch natürlich die Zeit der Abscheidung dickerer Niederschläge recht lang wird. Trotzdem galt er lange Zeit als das brauchbarste Bad und wurde vorwiegend zur galvanoplastischen Herstellung von Banknotendruckplatten verwendet.

Die Anzahl der Bäder, die in der Folge für das Niederschlagen von Eisen vorgeschlagen worden sind, ist sehr groß. Aber nur sehr wenige haben sich wirklich bewährt. Mit geringen Ausnahmen können die Eisenbäder in zwei Gruppen eingeteilt werden, nämlich in Chloridbäder und Sulfatbäder. Brauchbar sind natürlich vor allem auch solche Bäder, die bei der Erzeugung geformter Eisenniederschläge schon S. 521 ff. erwähnt wurden.

Chloridbäder.

Das geeignetste Chlorbad von F. Fischer¹, wurde schon S. 521 angegeben. Man arbeitet mit Stromdichten von 3 A/dm² bei etwa 0,9 V oder auch mit 6 A/dm² bei 1,8 V. Der notwendige Säuregehalt wird durch fortlaufende kleine Zusätze von HCl (1:10 verdünnt) aufrechterhalten.

Färbt sich die hellgrüne Lösung durch Bildung von basischen Chloriden schmutzig, so ist das ein Zeichen, daß der HCl-Gehalt zu niedrig geworden ist. Die Niederschläge werden in solchen trüben Lösungen dunkel und verursachen knospige Auswüchse. Die Badtemperatur kann bis 110° gesteigert werden. Fremdmetalle wirken nur dann schädlich, wenn sie edler als Eisen sind.

Die Chloridbäder werden hauptsächlich zum galvanischen Abformen verwendet.

Sulfatbäder.

Obwohl sie weniger gute Eigenschaften zeigen als Doppelchloridbäder, werden sie ebenfalls vielfach zur Herstellung von Druckplatten verwendet. Ein Bad, das von Schlötter² vorgeschlagen wurde, ist folgendermaßen zusammengesetzt:

Ferrosulfat	150 g
Natriumsulfat	100 g
Wasser	1 l

Die Temperatur muß, wenn man hohe Stromdichten verwenden will, wenigstens 60—80° betragen. Die Stromdichte beträgt dann 1—1,1 A/m². Mit dieser Stromdichte werden helle und feinkörnige Niederschläge mit einer Durchschnittsdicke von 0,114 mm je Stunde erhalten. Als Anodenmaterial dient schwedisches Eisen. Auch aus Lösungen von Ferroperchlorat unter Zusatz von Überchlorsäure oder Eisenchlorür können nach Schlötter³ besonders glatte, dichte, wasserstoffarme und kohlenstofffreie Niederschläge erzeugt werden.

¹ DRP. 212 994 (1908).

² Schlötter: DRP. 309 271 (1917).

³ DRP. 305 156, 310 043.

Das alte Verstählungsbad von Klein wurde schon S. 526 angeführt. Ein anderes Verstählungsbad¹ ist folgendermaßen zusammengesetzt:

Eisenammoniumsulfat	150 g
Chlorammonium	75 g
Natriumzitat	3 g
Wasser	1 l

Die Stromdichte beträgt 1 A/dm², Badtemperatur 15—20°.

Um eine nichtrostende Chrom-Eisenlegierung mit 16% Chrom niederzuschlagen, haben G. Fuseya und K. Sasaki² Versuche angestellt. Das Ergebnis war wegen der geringen Stromausbeute und der Schwierigkeit, gleichförmige, dichte Niederschläge zu erhalten, unbefriedigend.

Eigenschaften und Verwendung.

Elektrolyteisen ist fast immer von hellgrauer Farbe. Wenn seine Farbe dunkel ist, wird es fast sicher Eigenschaften, wie z. B. Sprödigkeit besitzen, welche in nahezu allen Fällen unerwünscht sind und auf Verunreinigungen hindeuten.

Gutes Elektrolyteisen enthält nur 0,0001% Kohlenstoff, ebensoviel Schwefel und Silizium, 0,0002% Phosphor und nur Spuren anderer Verunreinigungen. Weniger sorgfältig hergestelltes Elektrolyteisen ist nur 99,8% ig und enthält verhältnismäßig viel Phosphor und Mangan. Diese Verunreinigungen verursachen jedoch eine bedeutende Härtung des Materials.

Aus sulfathaltigen Bädern abgeschiedenes Eisen enthält³ kleine Mengen von Schwefel in Form von Sulfid und Sulfat. Der Schwefel läßt sich völlig durch Erhitzen auf über 800° in einer H₂-Atmosphäre entfernen.

Der Wasserstoffgehalt des Elektrolyteisens, der unter Umständen bis zu 0,45%, gewöhnlich aber nicht über 0,15% beträgt, kann durch Ausglühen praktisch vollkommen entfernt werden.

Das Atomgewicht des Eisens ist 55,84, sein spezifisches Gewicht 7,71. Der Schmelzpunkt liegt bei 1650°. Reines Elektrolyteisen besitzt eine hohe elektrische Wärmeleitfähigkeit und große Weichheit. Besonders günstig sind jedoch die magnetischen Eigenschaften des Elektrolyteisens, da es fast frei von Hysterese ist. Es eignet sich deshalb besonders für Kerne und Joche von Elektromagneten. Auch für Bleche zu Dynamos und Transformatoren ist es gut verwendbar, vorausgesetzt, daß die Apparate für höhere Betriebstemperaturen gebaut sind, da dann wegen der verringerten Leitfähigkeit des Elektrolyteisens die Wirbelstromverluste klein genug bleiben.

Die magnetischen Eigenschaften werden jedoch schon durch geringe Verunreinigungen stark beeinflußt.

Elektrolyteisen, besonders wasserstoffhaltiges rostet außerordentlich schnell. In Säuren löst es sich leicht auf. Gegen Lösungen oder Schmelzen von Alkalien ist es dagegen ziemlich beständig.

¹ Pfanhauser: Galvanotechnik. 7. Aufl. S. 573 (1928).

² Fuseya, G., u. K. Sasaki: J. Soc. Chem. Ind., Japan (Suppl.) **33**, 474 (1930). Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **59** (1931).

³ Kazu-hiko Oma: Bull. Inst. physikal. chem. Res. Tokio **2**, 19 (1928).

Bei Eisen und verwandten Metallen treten bei der Potentialmessung ganz typische Verzögerungserscheinungen der Einstellung der Gleichgewichtspotentiale auf, die man unter dem Namen Passivität zusammenfaßt (S. 514). Während die elektrochemischen Vorgänge zwischen den meisten bisher behandelten Metallen und ihren Ionen mit so großer Geschwindigkeit verlaufen, daß die ihnen entsprechenden Potentiale den der Gleichgewichtseinstellung entsprechenden Wert ungemein rasch annehmen, kommt es bei dieser Gruppe von Metallen nur zu einer allmählichen Gleichgewichtspotentialeinstellung, die man allerdings durch geeignete Katalysatoren beschleunigen kann. Daß die Messung des reversiblen Eisenpotentials durch verschiedene Umstände erschwert wird, zeigten schon die diesbezüglichen älteren Versuche.

Das Potential des Eisens wurde zuerst von B. Neumann¹ gegen eine 1-normale Ferrosulfatlösung zu $\varepsilon_h = -0,37$ Volt bestimmt.

R. Mugdan² hat später für Eisen in 0,1-normaler Lösung von Ferrosulfat den Wert $\varepsilon_h = -0,34$ bis $-0,42$ Volt angegeben.

Einen stark abweichenden Wert für ε_h , nämlich $-0,66$ Volt, fanden W. Muthmann und F. Fraunberger³ an frisch kathodisch abgeschiedenem Eisen, das vorher noch in reinem Wasser kathodisch polarisiert wurde, der mit dem von Küster⁴ bzw. Coffetti und F. Foerster⁵ aus der kathodischen Zersetzungsspannung (S. 66) von Ferrosulfatlösung abgeleiteten übereinstimmt.

F. Foerster⁶ kam bei der sorgfältigen Nachprüfung dieser Ergebnisse zu dem Schluß, daß der Muthmannsche hohe Wert für das Eisenpotential nicht diesem selbst, sondern einer Wasserstoffbeladung zuzuschreiben ist. Mit molekularem Wasserstoff H_2 beladen, ändert sich das Potential des Eisens infolge der hierdurch bedingten gleichzeitigen Beladung mit atomarem Wasserstoff um $0,15$ Volt nach der unedleren Seite.

Elektrolytisch niedergeschlagenes Eisen, welches Wasserstoff in reichlichem Maße (im Übersättigungszustand) aufgenommen hat, zeigt in neutraler, von Ferrisalz und Sauerstoff der Luft freier Ferrosulfatlösung entsprechend seinem höheren Wasserstoffgehalt ein abnorm unedles Potential von $\varepsilon_h = -0,6$, das mit der Zeit unter Wasserstoffabgabe sich mit einem Grenzwert von $\varepsilon_h = -0,46$ Volt asymptotisch nähert, welcher Wert dem Gleichgewichtspotential des Eisens entsprechen dürfte.

Andererseits zeigt eine Eisenelektrode, die längere Zeit mit Luft in Berührung war, also sich mit Sauerstoff beladen hat (wodurch jedenfalls eine Verminderung der dem Gleichgewicht entsprechenden Wasserstoffbeladung erfolgt), zunächst ein ziemlich positives, edles Potential. Dieses ändert sich aber bei der Berührung mit der Ferrosulfatlösung alsbald und nähert sich anfangs rasch, später langsamer, asymptotisch negativeren Werten, und zwar ebenso dem oben erwähnten Gleichgewichtspotential von $\varepsilon_h = -0,46$.

Dieser Vorgang erfolgt unter Aufnahme von Wasserstoff.

¹ Neumann, B.: Z. physik. Chem. **14**, 193 (1894). — Siehe auch Wilshire, N. T. M.: Z. physik. Chem. **35**, 318 (1900); **36**, 92 (1901).

² Mugdan, R.: Z. Elektrochem. **9**, 449 (1903).

³ Muthmann, W., u. F. Fraunberger: Ber. Bayr. Akad. **34**, 201 (1904).

⁴ Küster, W.: Z. Elektrochem. **6**, 19 (1900).

⁵ Coffetti u. F. Foerster: Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2940 (1905).

⁶ Foerster, F.: Abh. Bunsenges. Nr 2, 5, 6 (1909).

Diese Verhältnisse werden verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß durch Fällung sich die Metalle mit Wasserstoff ins Gleichgewicht setzen. Im allgemeinen ist die gebildete Wasserstoffmenge nur klein. Mit Annäherung der edleren Metallpotentiale an das Wasserstoffpotential in neutralen Lösungen aber tritt diese Wasserstoffmenge ins Bereich des Meßbaren und kann gleichzeitig durch die Überspannungserscheinungen des Wasserstoffes (siehe S. 71) verschiedene und variable Werte annehmen.

Kurz, im Gleichgewichtszustande erhält das Eisen und die verwandten Metalle eine gewisse, wenn auch kleine Wasserstoffbeladung, deren Potential gegenüber den Wasserstoffionen der an das Eisen angrenzenden Lösung im Gleichgewicht gleich demjenigen Potential ist, welches das Eisen gegenüber den Ferroionen der Lösung anzunehmen vermag.

Die Eisenelektrode spricht ihrem Doppelcharakter als Metallelektrode und als Wasserstoffelektrode gemäß, sowohl auf Veränderungen der Eisenionenkonzentration als auch der Wasserstoffionenkonzentration in einer Weise an, welche durchaus der Theorie entspricht.

Eine Veränderung der Ferroionenkonzentration führt nur zu einer langsamen Neueinstellung des Potentials, weil sich unter diesen Umständen der Wasserstoffdruck der Eisenelektrode ändern muß, im übrigen zeigt die Potentialänderung den von der Theorie geforderten Wert. Eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration, z. B. eine Erhöhung derselben, hat dagegen eine sehr rasche Änderung des Potentials nach der edleren Seite zur Folge, weil sich hierbei die Wasserstoffbeladung nicht zu ändern braucht und im übrigen die Potentialeinstellung des Wasserstoffes im allgemeinen verhältnismäßig rasch erfolgt.

Da sich das Wasserstoffpotential gewöhnlich sehr schnell, jedenfalls weit schneller einstellt, als es nach dem beschriebenen Verhalten für das des Eisens der Fall ist, darf man den Wasserstoff als den Potentialvermittler, als Katalysator ansehen, der die an sich träge elektromotorische Betätigung des Eisens beschleunigt, und man darf sagen, daß der Wasserstoffgehalt des Eisens die Geschwindigkeit erhöht, mit der es seine Ionen aussendet.

Auch die Gegenwart von Ferriionen hat eine Wirkung auf das Eisenpotential, und zwar eine veredelnde, da diese Ionen oxydierend wirken, die Wasserstoffbeladung also vermindern.

Wenn die Lösungen sauerstoffhaltig sind, stellt sich das Potential der Eisenelektrode auf wechselnde Werte ein, welche je nach der Menge der Luft bzw. des Sauerstoffs, die an das Eisen dringen können, mehr oder weniger, bis um mehrere Zehntelvolt, positiver als im ersten Falle sein können¹. Man nennt solche Potentiale „Luftpotentiale“.

Im allgemeinen erfolgt das In-Lösung-gehen des Eisens um so schneller, je negativer unter den gegebenen Bedingungen das Eisen ist. Es ergibt sich so ein Zusammenhang zwischen den Eisenpotentialen und der Korrosionsstärke bzw. der Stärke des Rostungsvorganges des Eisens, zu deren Erforschung neuerdings in der Technik auch Potentialmessungen Verwendung finden (S. 119).

Gegenstände (Rohr, Blech, Drähte) aus Elektrolyteisen zeichnen sich durch leichte Bearbeitbarkeit, sehr gute Schweißbarkeit, hohe Wärmeleitfähigkeit und nach Austreiben des Wasserstoffes auch durch großen Widerstand gegen Korrosion aus und sind daher für die chemische Industrie sehr wertvoll.

Eine der ältesten Anwendungen elektrolytischer Eisenniederschläge ist das „Verstählen“, d. h. das Überziehen von Druckformen mit einer

¹ Heyn, E., u. O. Bauer: Mitt. Matprüfungsamt. Berl.-Dahlem 26, 1 (1908); 27, 57 (1909); 28, 62 (1910). — Vgl. Z. Elektrochem. 15, 792 (1909); 16, 980 (1910). — Stapenhorst, F.: Z. physik. Chem. 92, 238 (1917).

dünnen Eisenschicht. Der Zweck ist in diesem Falle der, auf das weichere Material des Druckstockes (der oft Kupfer ist) eine harte Oberfläche von wasserstoffhaltigem Eisen aufzubringen, um so imstande zu sein, eine sehr viel größere Anzahl von brauchbaren Drucken zu erzeugen.

Galvanoplastisch werden heute auch direkt Druckstöcke aus Elektrolyteisen hergestellt.

Im Kriege wurde als Ersatz für Kupfer Elektrolyteisen für Führungsringe auf Geschossen verwendet, ferner wurden Niederschläge direkt zur Erneuerung abgenutzter Flugzeugteile und Zylinder von Verbrennungsmotoren aufgebracht. Elektrolyteisen diente ferner als Lagerfutter für Kugellager und andere Teile, auch zum Auskleiden von Stahlrohren¹.

Literatur.

Tucker, Schramm: *J. Ind. and Engin. Chem.* **2**, 237 (1910). — Cain, J. R., E. Schramm, H. E. Cleaves: *Soc. Pap. Bur. Stand* Nr 216, 1916. — Hughes: *Trans. Amer. Electr. Soc.* **40**, 185 (1921). — *Chem. Met. Engg.* **29**, 536 (1923). — *Metal Ind. New York* **19**, 405 (1921). — Eustis: *Amer. P.* 1142174 (1920). — Eustis: *Chem. Met. Engg.* **27**, 684 (1922). — McMahon: *Chem. Met. Engg.* **26**, 639 (1922). — Pfanhauser: *Galvanotechnik*. 6. Aufl. 1922. — Pilling: *Trans. Amer. Electr. Soc.* **42**, 9 (1922). — Stoughton: *Iron Age, New York* **109**, 32 (1922). — Hineline: *Trans. Amer. Electr. Soc.* **43**, 119 (1923). — Prescott Fuller: *Trans. Amer. Electr. Soc.* **50**, 371 (1926). — Kangro, Flügge: *Z. Elektrochem.* **35**, 189 (1929). — Pike, R. D.: *Elektrolyteisen*. *Amer. P.* 1746903, 1751099 (1926). — Estelle: Die elektrolytische Eisenreduktion aus reinen Erzen. *Canadian Mining J.* **50**, 1137 (1929) (Ref. in *Chem. Zbl.* **1930 I**, 1687). — Yensen: *Elektrolytisches Eisen aus sulfidischen Erzen*. *Mining and Metallurgy* **11**, 212 (1930). (Ref. in *Chem. Zbl.* **1930 I**, 3824.) — Eisenbäder zur Verstählung und zur Herstellung von Elektrolyteisen. *Metallwaren-Ind., Galvano-Techn.* **28**, 225 (1930). (Ref. in *Chem. Zbl.* **1930 II**, 611.) — Glazunow u. Rozmus: *Elektrolytische Gewinnung von Eisen aus wässrigen Lösungen*. *Chemicky Obzor* **5**, 4, 59, 96 (1930). (Ref. in *Chem. Zbl.* **1930 II**, 611.)

Kobalt.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Die elektrolytische Abscheidung von Kobalt gelingt aus einer konzentrierten Kobaltchloridlösung mit sehr kleiner Stromstärke². Die entstehende freie Säure muß dabei fortlaufend mit Ammoniak neutralisiert werden.

Auch aus konzentrierten Lösungen von Kobaltsulfat kann Kobalt³ in Form spröder, glänzender Blätter bei kleiner Stromdichte abgeschieden werden. Bei Verwendung einer Lösung von CoSO_4 (1,164 g in 100 cm³) unter Zusatz von 30 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 30 g NH_3 der Dichte 0,905 und 500 g Wasser bei einer Stromdichte von 0,6 A/dm² kann das Kobalt⁴ in Form eines zusammenhängenden starken Bleches abgeschieden werden. Der Niederschlag enthält noch 0,55—0,36% $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

¹ Guillet, L.: *J. Iron and Steel Inst.*, London **1914**, 66.

² Becquerel, A. C. u. E.: *C. r.* **55**, 18 (1862); **87**, 130 (1878). — Siehe auch Gaiffe: *C. r.* **87**, 100 (1878).

³ Mylius u. Fromm: *Ann. Physik* **51**, 616 (1894). — Siehe auch Winkler, C.: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **8**, 1 (1894).

⁴ Winkler, C.: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **8**, 1 (1894).

Für die Abscheidung des Kobalts gilt im allgemeinen dasselbe wie das für das Eisen auf S. 507 und Nickel auf S. 532 Gesagte.

Im besonderen wird nach F. Foerster¹ aus einer 1-normalen CoSO_4 -Lösung Kobalt bereits bei Zimmertemperatur mit einer Stromausbeute von 73% bei Anwendung einer Stromdichte von 9 mA/cm^2 abgeschieden. Die Elektrolyse verläuft also günstiger als die des Eisens.

Da die kathodische Abscheidung des Kobalts bei viel edleren Potentialen beginnt als die des Eisens, so wird dieses Metall auch aus neutraler Lösung fast oxydfrei und als gleichmäßiger Niederschlag gewonnen. Es bedarf daher zum Unterschied vom Eisen in 1-normalen Sulfat- und Chloridlösungen keiner Ansäuerung etwa mit Borsäure oder dergleichen. Diesen günstigen Eigenschaften steht die besonders starke Neigung des Kobaltes zum Abblättern gegenüber.

In 1-normaler Sulfatlösung ist die Abscheidung des Kobaltes nicht so gleichmäßig als in der Chloridlösung, die Neigung zur Ausbildung einzelner Kristalle ist größer. Bei zu hoher Stromdichte fällt das Kobalt leicht schwammig aus.

Die Abscheidung ist so wie beim Eisen stark gehemmt, demnach verlaufen die Stromdichtepotentialkurven auch stark gekrümmt². Bei erhöhter Temperatur wird die Abscheidung bedeutend erleichtert, wie dies auch beim Eisen und Nickel der Fall ist.

Die Abscheidung eines festhaftenden, hellen Kobaltniederschlages³ gelingt z. B. aus einer Sulfatlösung mit Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und Ammoniak, wenn man das Kathodenpotential nicht über etwa $\epsilon_h = -0,7 \text{ Volt}$ ansteigen läßt.

Unter diesen Bedingungen ist auch die elektroanalytische Bestimmung möglich⁴.

Über die Abscheidung von Kobalt aus nichtwässrigen Lösungen ist nur eine Angabe von Speransky und Goldberg⁵ aufzufinden, nach welcher Kobalt sich aus Lösungen von Kobaltchlorid in Methylalkohol abscheiden läßt. Auch aus Azeton scheint es sich niederzuschlagen, doch sind die bezüglichen Ergebnisse nicht gesichert.

Über die Abscheidung von Kobalt durch die Schmelzflußelektrolyse ist nichts bekannt.

Anodisches Verhalten.

Kobalt geht in Säuren anodisch in Lösung⁶, und zwar in Form der niedersten, zweiwertigen Oxydationsstufe. Mit Ausnahme von Lösungen mit Halogenionen wird es aber bei höheren Stromdichten passiv.

¹ Foerster, F.: Elektrolyse wässriger Lösungen.

² Schildbach, R.: Z. Elektrochem. **16**, 967 (1910).

³ Fischer, A., u. P. Bruylants: Bull. Soc. chim. Belg. **23**, 383 (1909).

⁴ Über die elektroanalytische Trennung des Kobalts von Zink haben G. Vortmann (Elektrochem. Z. **1**, 6 [1894/95]) und A. Waller (Z. Elektrochem. **4**, 243 [1897]), über die Trennung von Cadmium H. Freudenberg: Z. physik. Chem. **12**, 122 [1893]) und G. Spacu: (Bl. Soc. Stünt. Cluj. **2**, 23 [1924]) Versuche angestellt.

⁵ Speransky u. Goldberg: J. russ. phys. chem. Ges. (russ.) **32**, 797 (1900).

⁶ Byers, H. G.: J. amer. chem. Soc. **30**, 1718 (1908).

Der wesentliche Unterschied zwischen Kobalt und den anderen Metallen der Eisengruppe besteht darin, daß das Kobalt als Anode nicht bei so niedrigen Stromdichten passiv wird wie Nickel und Eisen. Wenn es aber in den passiven Zustand übergeht, so bleibt es passiv, auch wenn die Stromdichte herabgesetzt wird¹.

Kobalt geht anodisch³ unter geeigneten Versuchsbedingungen auch in Alkalilauge quantitativ zweiwertig unter Bildung einer tiefblauen Flüssigkeit in Lösung. Der Vorgang der Lösung von Kobalt wird durch starke Alkalikonzentration, hohe Temperatur und niedere Stromdichte begünstigt. Während bei 60 und 80° eine Kobaltanode in 10-normaler KOH bei einer Anodenstromdichte von 3 bzw. $8 \cdot 10^{-7}$ A/cm² stundenlang aktiv unter Bildung des Kalisalzes von Kobalhydroxydul in Lösung geht, tritt bei den gleichen Stromdichten bei 40 bzw. 60° nach einiger Zeit Passivität und Sauerstoffentwicklung ein, die sich durch das Auftreten von Oxydüberzügen auf der Anode zum Teil auch als eine mechanische zu erkennen gibt².

Technische Gewinnung.

Nach Angaben von J. Eger⁴ kann man Kobalt aus Chlorürlösungen mit einem Kobaltgehalt von etwa 6% unter Verwendung von Diaphragmen bei einer Stromdichte von 50—20° A/m² und einer Badspannung von 2—3,5 Volt und einer Temperatur von 60—65° bei bewegtem Katholyten in einer Reinheit von 99,4—99,5% gewinnen. Die Lösung muß frei von Eisen sein. Als Kathoden werden elektrolytisch gewonnene Kobaltbleche verwendet.

Obwohl nach vorstehendem die Gewinnung des Kobalts mit unlöslichen Anoden durchaus möglich ist, wurde dieser Weg der Kobaltdarstellung bisher nicht beschritten. Nur für galvanische Überzüge wurde das Kobalt⁵ während des Krieges als Ersatz für die Vernickelung in größerem Umfange verwendet. Nach dem Kriege wurde dieses Verfahren jedoch wieder fallen gelassen.

Nickel.

Allgemeine Abscheidungsbedingungen.

Das dritte Metall der Eisengruppe, das Nickel, schließt sich in seinem Verhalten vollständig an das vorher besprochene Eisen und Kobalt an, nur wird das Nickel schon aus der Lösung seiner einfachen Salze in dichter und glatter, für galvanische Überzüge sehr geeigneter Form niedergeschlagen.

Um die kathodische Mitentwicklung von Wasserstoff tunlichst zu

¹ Byers, H. G., u. C. W. Thing: J. amer. chem. Soc. **41**, 1902 (1919).

² Tubandt: Z. anorg. u. allg. Chem. **45**, 368 (1905). — Siehe auch Byers, H. G.: J. amer. chem. Soc. **36**, 1718 (1908).

³ Foerster: Elektrochemie wässriger Lösungen. 3. Aufl. S. 425. 1922. — Grube, G., u. O. Feucht: Z. Elektrochem. **28**, 568 (1922).

⁴ Eger, J.: Technische Elektrolyse wässriger Lösungen. I/1. S. 314. 1931.

⁵ Baker, E. M., u. E. E. Pettibone: Metallbörse **19**, 201.

vermeiden, wird auch das Nickel, ähnlich wie das Eisen und Kobalt, aus möglichst wenig sauren Lösungen abgeschieden.

Die Anwesenheit von 0,07% HCl oder 1% Essigsäure genügt, um die Ausbeute bei der Nickelchloridelektrolyse auf 80% herunterzudrücken¹. Ein minimaler Säuregehalt ist aber wie beim Eisen stets erforderlich, da sonst die Kathodenumgebung alkalisch und das abgeschiedene Metall oxydhaltig und schwarz bis grün wird.

Sehr störend ist es, daß die elektrolytischen Niederschläge des Nickels sehr stark zum Abblättern² neigen, besonders wenn der Elektrolyt eisenhaltig ist und Eisen in den Nickelniederschlag übergeht. Auch andere Fremdmetalle wirken gleichsinnig.

Selbst unter günstigen Bedingungen kann man bei gewöhnlicher Temperatur aus schwach eisenhaltigen Nickelbädern nur selten Nickelniederschläge von wesentlich mehr als 0,01 mm Dicke erreichen, ohne daß die Neigung zum Abblättern bemerkbar würde, während bei 20° aus ganz eisenfreier Lösung selbst mit Stromdichten von 0,025 A/cm² aus 1-normaler NiSO₄-Lösung ganz glatte und feste Niederschläge von 0,1 mm Stärke und mehr zu erhalten sind.

Die Anwendung eines heißen Elektrolyten ist das wirksamste Mittel, das Abblättern, das durch Mitabscheidung des Wasserstoffes (S. 80) hervorgerufen wird, zu vermeiden. Denn außer dem Abblättern durch Wasserstoffaufnahme wird bei erhöhter Temperatur auch die chemische Polarisation der Nickelabscheidung zurückgedrängt, so daß wegen des nun positiver bleibenden Kathodenpotentials die Wasserstoffabscheidung zurückgedrängt wird. Damit wird auch die Stromausbeute wesentlich verbessert. So beträgt bei +1° die Stromausbeute der Nickelabscheidung aus einer 1-normalen Nickelsulfatlösung, die an Schwefelsäure 0,01 normal ist, nur 21%, bei 95° aber bereits 87%³.

Bei 80° lassen sich aus konzentrierter Nickelsulfat- oder -chloridlösung, denen zweckmäßig geringe Mengen einer schwach dissoziierten Säure (etwa H₃BO₃) zugesetzt werden, beliebig dicke, sehr glatte Nickelüberzüge herstellen⁴.

Was die Form und Struktur des Niederschlages betrifft, hängt diese in auffallender Weise vom Kathodenpotential und der Abscheidungs-temperatur ab⁵. Mit Erhöhung der Kathodenspannung steigt die Neigung zur Bildung spiegelnder Niederschläge, mit ihrer Verminderung die zur Ausbildung einzelner größerer Kristalle. In heißen Bädern und bei sehr kleiner Stromdichte wird die Neigung zur Bildung einzelner

¹ Riedel, R.: Z. Elektrochem. **21**, 8 (1915).

² Engemann, K.: Z. Elektrochem. **17**, 910 (1911); **21**, 5 (1915). — Riedel, R. Z. Elektrochem. **22**, 281 (1916). — Kohlschütter, V., u. E. Vuilleumier: Z. Elektrochem. **24**, 300 (1918).

³ Foerster, F.: Z. Elektrochem. **4**, 160 (1897).

⁴ Foerster, F.: Z. Elektrochem. **4**, 160 (1897). — Borchers, W.: Elektrometallurgie des Nickels. 1917.

⁵ Engemann, K.: Dissertation. Dresden 1911. — Schade, M.: Dissertation. Dresden 1912. — Foerster, F.: Z. Elektrochem. **22**, 85 (1916). — Sie auch Foerster, F. u. F. Krüger: Z. Elektrochem. **33**, 407 (1927). — Kohlschütter, V., u. E. Vuilleumier: Z. Elektrochem. **24**, 300 (1918).

Kristalle so groß, daß dann die Kathode nicht mehr gleichmäßig, sondern nur von einzelnen Kristallen bedeckt erscheint.

Bei gewöhnlicher Temperatur und kleinen Stromdichten ist der Nickelniederschlag, wie schon erwähnt, dicht und homogen, bei größeren Stromdichten ist er grau, rau, aus unregelmäßigen Teilchen von wechselnder Größe bestehend, bei noch größeren Stromdichten werden tiefschwarze, weiche eiförmige Partikeln von dispersem Nickel abgeschieden, gleichzeitig oder etwas später tritt Wasserstoffentwicklung ein¹. In neutralen Lösungen sind zur Erzeugung der dispersen Fällung höhere Stromdichten nötig als in einer ammoniakalischen Lösung.

Nickelniederschläge erleiden vom ersten Augenblick ihres Auftretens an eine Kontraktion², die mit der weiteren Abscheidung regelmäßig fortschreitet, woraus geschlossen werden kann, daß das Metall immer zuerst in hochdispenser Form abgeschieden wird und der Niederschlag erst nachher eine spontane Sinterung erfährt, wobei sich dichteres Metall bildet, so daß es sich hier um eine Art Koagulation der festen, dispersen Substanz handeln dürfte.

Die Gegenwart von Blei, in geringerem Maße die von Eisen und Mangan, wirkt ungünstig auf den Nickelniederschlag³. Besonders Zink⁴ muß dem Elektrolyten ferngehalten werden, weil es mit ausfällt und zur Abscheidung eines dunklen, lockeren Nickelüberzuges führt. Bei der Abscheidung des Nickels aus Chloridlösung unter Benutzung von Kohlenanoden geht, wenn diese angegriffen werden, Kohlenstoff in das Elektrolytnickel über und verschlechtert dabei die Stromausbeute an Nickel.

Auch bei der elektrolytischen Raffination des Nickels (S. 539) tritt ähnliches ein, wenn das Anodennickel kohlenstoffhaltig ist oder leimartige Stoffe in den Elektrolyten gelangen. Es handelt sich hierbei, wie beim Eisen, um eine kataphoretische Übertragung kolloidaler Kohlenstoffverbindungen (S. 140).

Die Entladung der Nickelionen erfolgt⁵ bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich stark verzögert, wie dies beistehende Abb. 89 zeigt. Es ist z. B. das Potential einer mit nur 1 mA/cm² in einer 1-normalen NiCl₂-Lösung belasteten Nickelkathode bereits um über 0,1 Volt negativer als dessen Ruhepotential⁶.

Bei der von der Galvanotechnik fast stets benutzten normalen Temperatur und bei den mittleren Stromdichten von 0,003—0,005 A/cm² für 1,0—0,3-normale, ganz schwach saure Nickelchloridlösungen er-

¹ Thorén, F.: Z. Elektrochem. **30**, 20 (1924).

² Kohlschütter, V.: Z. Elektrochem. **24**, 300 (1918).

³ Riedel, R.: Z. Elektrochem. **21**, 18 (1915).

⁴ Wetsch, K.: Z. Elektrochem. **18**, 296 (1912).

⁵ Mustad, O.: Dissertation. Dresden 1908. — Schweitzer, A.: Z. Elektrochem. **15**, 602 (1909). — Schoch, P.: Amer. chem. J. **41**, 208 (1909). — Riedel, R.: Z. Elektrochem. **21**, 10 (1915).

⁶ Foerster, F. F., u. K. Georgi: Z. phys. Chem. Bodenstein-Festband 453 (1931).

geben sich Kathodenpotentiale von $\varepsilon_h = -0,55$ — $-0,60$ Volt, und in Sulfatlösungen noch um etwa $0,07$ Volt unedlere Werte. Nur durch Anwendung wesentlich konzentrierterer Lösungen können die Abscheidungspotentiale herabgesetzt werden.

Ähnlich große chemische Polarisation zeigt sich auch in Lösungen anderer Nickelsalze, wie z. B. in $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4^1$.

Durch gesteigerte Temperatur können die Abscheidungspotentiale des Nickels sehr erniedrigt werden, was aus der Verschiebung der Strom-

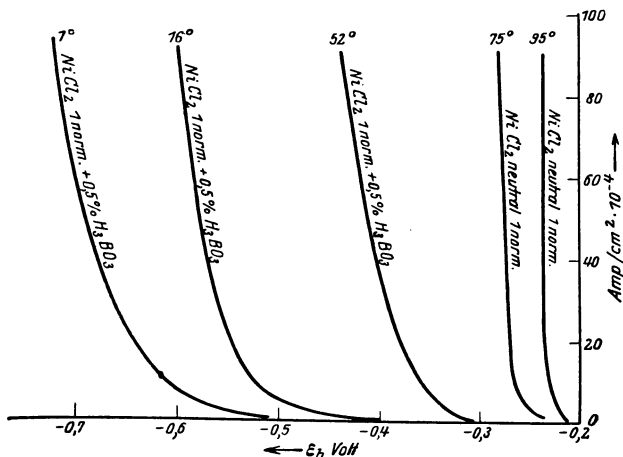


Abb 89. Stromdichtepotentialkurven der Nickelabscheidung aus Chloridlösungen.

dichtepotentialkurven in Abb. 89 deutlich zu entnehmen ist; bei 75° z. B. liegen sie für 1-normale, ganz schwach saure Chloridlösungen bei $\varepsilon_h = -0,29$ — $-0,35$ Volt, in Sulfatlösungen bei $\varepsilon_h = -0,42$ — $-0,46$ Volt.

Auch mit steigender Wasserstoffionenkonzentration nimmt die Polarisation ab, doch wird die Stromausbeute der Nickelabscheidung sehr rasch kleiner².

Die elektroanalytische Ausscheidung des Nickels erfolgt zweckmäßig meist aus ammoniakalischer Lösung des Sulfats oder Chlorids³.

¹ Foerster, F., u. Blankenberg: Z. physik. Chem. **12**, 564 (1907).

² Riedel, R.: Z. physik. Chem. **21**, 10 (1915). — Triandafal, St.: C. r. **178** 1973 (1924); **180**, 737 (1925). — Siehe auch J. physik. Chem. **18**, 373 (1914); **19**, 564 (1915). — Saxon, Robert: Chem. News **132**, 4 (1925). — Haring u. Blum: Trans. Amer. Electr. Soc. **44**, 313 (1924). — Haring, H. E.: Trans. Amer. Electr. Soc. **46** (1924). — Kohlschütter, V., u. E. Vuilleumier: Z. Elektrochem. **24**, 300 (1918). — Stäger, Hans: Helvet. chim. Acta **3**, 584 (1920). — Emelianowa, N. V., u. J. Heyrovsky: Trans. Faraday Soc. **24**, 257 (1928).

³ Fresenius, H., u. Bergmann: Z. anal. Chem. **19**, 320 (1880). — Oettel, F.: Z. Elektrochem. **1**, 194 (1894). — Foerster, F.: Z. angew. Chem. **19**, 1884 (1906). — Gooch, F. A., u. Medway: Amer. J. Science **15**, 320 (1903). — Exner, Fr. F.: J. amer. chem. Soc. **25**, 896 (1903). — Smith, E. F.: J. amer. chem. Soc. **26**, 1595 (1904).

Die Abscheidung gelingt ferner aus nitrithaltigen Lösungen unter bestimmten Bedingungen^{1, 2}.

Aus Oxalatlösung fällt Nickel³ kohlenstoffhaltig aus, dagegen wird die Bestimmung aus ammoniakalischer oder saurer Lösung von Fettsäuren empfohlen⁴.

In Gegenwart von Zink gelingt die reine Abscheidung⁵ nur beim Arbeiten bei mindestens 90°⁶.

Über die Abscheidung von Nickel aus nichtwässrigen Lösungen ist wenig bekannt⁷.

Aus Lösungen von Nickelchlorid in geschmolzenen, äquimolekularen Gemischen der Alkalichloride LiCl, NaCl und KCl wurde Nickel bei 420 und 470° abgeschieden⁸.

Anodisches Verhalten.

Vor allen anderen Metallen der Eisengruppe zeichnet sich das Nickel bei der anodischen Lösung in schwach angesäuerter 1-normaler NiCl₂-Lösung durch die stärkste chemische Polarisation aus. In Chloridlösung⁹ wird jedoch auch bei gewöhnlicher Temperatur und nicht zu hohen Stromdichten das Gebiet des aktiven Zustandes noch nicht verlassen, indem der anodische Vorgang trotz erheblicher Potentialsteigerung ausschließlich in der Aussendung von zweiwertigen Nickelionen besteht.

¹ Thiel, A.: Z. Elektrochem. **14**, 201 (1908). — Windelschmidt, A.: Dissertation. Münster 1907. — Fernandez-Espina, E.: Ann. Soc. Espan. Phis. Quim. **17**, 199 (1919). — Wagemann, K.: Metall u. Erz **18**, 477 (1921).

² Über die Schnellelektrolyse des Nickels in verschiedenen Lösungen haben Gooch und Medway (Amer. J. Science [4] **15**, 320 [1903]), Exner (J. amer. chem. Soc. **25**, 896 [1903]), Fischer und Boddaert (Z. Elektrochem. **10**, 945 [1904]), E. F. Smith (J. amer. chem. Soc. **26**, 1595 [1904]), E. F. Smith und Kollock (J. amer. chem. Soc. **27**, 1255 [1905]) und A. Fischer (Z. Elektrochem. **13**, 469 [1907]) Angaben gemacht.

³ Wagemann, K.: Ferrum **12**, 126 (1915). — Rothschild, S.: Chem.-Ztg **41**, 29 (1917). — Marsh, W. J.: J. phys. Chem. **18**, 705 (1914). — Chem. Zbl. **1915**, 400. — Breisch, K., u. K. Chalupny: Chem.-Ztg **22**, 481, 1043. — Frölich, P. K.: The Analyst **50**, 224 (1925).

⁴ Classen, A.: Z. Elektrochem. **14**, 33 (1908). — Fischer, A.: Z. Elektrochem. **13**, 361 (1907). — Thiel, A., u. A. Windelschmidt: Z. angew. Chem. **20**, 1137 (1907). — Foerster, F.: Z. Elektrochem. **14**, 3 (1908).

⁵ Treadwell: Dissertation. Zürich 1909.

⁶ Über die elektroanalytische Trennung des Nickels finden sich Angaben von P. Denso (Z. Elektrochem. **9**, 469 [1903]), Fr. F. Exner (J. amer. chem. Soc. **25**, 905 [1903]) und A. Fischer (Aachener Laborjournal), über die Trennung von Kupfer von A. Hollard und L. Bertiaux (Bull. Soc. chim. Belg. **31**, 102 [1904]), A. Fischer (Chem.-Ztg **32**, 185 [1908]), G. Vortmann (Mh. Chem. **14**, 546 [1893]) und K. Breisch (Z. anal. Chem. **64**, 21 [1924]), über die Trennung von Zink von H. Freudenberg (Z. physik. Chem. **12**, 122 [1893]), über die Trennung von Kadmium von N. H. Furmann (J. amer. chem. Soc. **42**, 1789 [1920]), über die Trennung von Arsen A. Fischer (siehe Classen: Elektroanalyse. Berlin 1927), über die Schnelltrennung von Chrom von G. Vortmann (Mh. Chem. **14**, 536 [1893]), über die Trennung von Eisen von D. Balachowsky (C. r. **131**, 1492 [1901]) und A. Coehn und M. Gläser (Z. anorg. u. allg. Chem. **33**, 9 [1903]) über die Trennung von Kobalt.

⁷ Andrieh, L. F., u. H. W. Nelson: Chem. Rev. **1931**, 335.

⁸ Blikslager, H. J.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 311 (1927).

⁹ Schweitzer: Z. Elektrochem. **15**, 602 (1909). — Siehe auch Schoch, E. P.: J. amer. chem. Soc. **41**. (3) 240 (1919).

Dagegen wird in einer 1-normalen Lösung von Nickelsulfat¹ eine Nickelanode passiv, indem sie in Zusammenhang mit einem erheblich gesteigerten Anodenpotential neben der stark verminderten Aussendung von Nickelionen Sauerstoff entwickelt, und zwar um so leichter, je höher die Stromdichte und je niedriger die Temperatur ist.

In Schwefelsäure löst sich eine Nickelanode anfangs auf, indem mit steigendem Anodenpotential die gesamte Stromdichte zur Lösung verwendet wird. Bei weiterer Steigerung der Badspannung schnell das Anodenpotential stark empor, die Stromdichte sinkt und das Nickel wird passiv².

In diesem Punkte erscheint die Aussendung von Nickelionen sehr verzögert, und die Lage der Anodenpotentiale zeigt an, daß die Anode nun bei weiterer Steigerung der Stromstärke durch eine hinreichend gesteigerte polarisierende Spannung Sauerstoff entwickeln wird.

Vom Eisen unterscheidet sich das Nickel vor allem dadurch, daß es auch in passivem Zustande noch immer, wenn auch in sehr vermindertem Maße, zweiwertige Ionen auszusenden vermag und nicht höherwertig in Lösung geht.

In KOH wird fein verteiltes Nickel bei anodischer Behandlung zu Ni_2O_3 und NiO_2 oxydiert, ein Vorgang, der bei der Formierung von Anodenplatten des Edison-Akkumulators eine Rolle spielt.

Technische Nickelgewinnung aus Erzlaugen.

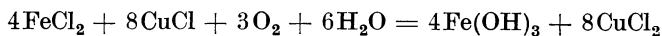
Zur Nickelgewinnung aus Erzlaugen wurden mehrere Versuche angestellt, und zwar mit Chlorid und Sulfatlösungen. Praktisch durchgeführt wurde bis vor kurzem die Nickelgewinnung aber nur bei der allgemeinen Elektrometallurgischen Gesellschaft in Papenburg (Ems), die nach einen auf Höpfner zurückgehenden Chloridverfahren von J. Savelsberg³ mit einer Stromausbeute von 95% arbeitete.

Es wurde dort durch Verschmelzen im Schachtofen gewonnener und gemahlener Feinstein mit einem Gehalt von 50—60% Nickel, 20—30% Kupfer, 5—10% Eisen und etwa 15% Schwefel in einer Kugelmühle staubfein gemahlen und in der Laugerei mit Chlorgas gelöst. Die aus den Bädern abfließende Lauge wurde durch Tonpumpen in großen Rührwerken dem, ebenfalls von den Bädern kommenden, an der Anode entwickelten Chlor entgegengepumpt; es löst sich dabei zunächst das Eisen des Steins zu Eisenchlorid FeCl_3 und ein Teil des Kupfers zu Kupferchlorid CuCl_2 . Die Chloride reduzieren sich in Berührung mit weiteren Mengen Stein, über das die Lauge hinabrieselt, zu Chlorüren, die durch das Chlor wieder zu Chloriden oxydiert, dann wieder reduziert werden usw. Zuletzt wird die Lauge außerhalb des Chlorstromes durch neu zugesetzten Stein vollkommen reduziert und dabei gleichzeitig durch Luft das Eisen nach der Gleichung

¹ Blanc, M. Le, u. M. G. Levi: Ann. Physik (4); Boltzmann-Festschr. 1904, 183.

² Fredenhagen: Z. physik. Chem. 63, 32 (1908).

³ Savelsberg, J., siehe V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde. Bd 2, S. 571.



ausgefällt.

Dann wurde die Hauptmenge des Kupfers elektrolytisch unter Verwendung von unlöslichen Graphitanoden gefällt. Die Lauge darf, da die Stromausbeute für das Cu^+ -Ion doppelt so hoch ist wie für das Cu^{++} -Ion, möglichst kein CuCl_2 , sondern nur CuCl enthalten, wenn sie in die Kupferbäder eintritt. Der Rest des in der abfließenden Lauge vorhandenen Kupfers wurde dann mit Eisen zementiert und die Lauge durch Behandlung mit Chlorkalk und Kalziumkarbonat vom Eisen und dann durch Schwefelwasserstoff von den letzten Kupferspuren sowie anderen Verunreinigungen befreit.

Sie gelangte dann in die Nickelbäder, wo das Nickel ebenfalls mit unlöslichen Anoden abgeschieden wurde. Die Lauge floß mit etwa 80 bis 100 g/l Nickel in die obersten von je 10 in vier Reihen kaskadenförmig hintereinander aufgebauten Bädern ein und aus den letzten mit 15 bis 20 g/l Nickel in die Laugerei zurück. Zwecks Erhöhung der Leitfähigkeit enthält die Lauge noch etwa 100 g/l Kalziumchlorid CaCl_2 . Das Chlor sammelte sich an der Graphitanode, die von der Kathode durch ein Diaphragma getrennt war, unter dichten Tonhauben und wurde durch eine Bleileitung zur Laugerei geführt.

Die Ausbeute in den Kupferbädern betrug etwa 75%, auf einwertiges Kupfer berechnet, in den Nickelbädern 95%. Das erzeugte Elektrolytnickel enthielt 99,80% Nickel plus Kobalt. Diese Anlage lieferte im Jahre neben 200 t Kupfer 700 t Nickel. Wegen Schwierigkeiten in der Erzbeschaffung wurde diese Anlage kürzlich stillgelegt.

Versuche zur Verwendung schwefelsaurer Lösungen zur Nickelgewinnung wurden schon frühzeitig angestellt.

Bei dem Verfahren von Haglund¹ wird dem Katholyten regelmäßig ein Teil der Lauge entzogen und als Anolyt den Anodenzellen zugeführt. Man kann dadurch den Katholyten mit der für die Abscheidung des Nickels wünschenswerten Schnelligkeit zirkulieren lassen, während gleichzeitig der Anolyt um soviel langsamer umläuft, daß er den Anodenraum mit einer für die Laugung günstigen, relativ hohen Säurekonzentration verläßt.¹

Dasselbe erreicht Heberlein² durch vollständige unabhängige Zirkulation der beiden Laugen. Er führt dem als Anodenraum dienenden Bottich und den Kathodenzellen durch Laugung von Nickelmaterial gewonnene Nickelsalzlösung mit ganz geringen 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

¹ Haglund: DRP. 331 179.

² Heberlein: DRP. 336842.

der Säuregehalt an der Kathode die zulässige Grenze von etwa 0,2 bis 0,3% Säure überschreitet. Bei 0,37% Säure und einer Stromdichte von 110 A/m^2 sinkt die Stromausbeute bereits auf 88%, bei 1,5% beträgt sie nur noch 45%. Die Anoden bestehen aus Blei mit 10% Antimon, die Kathoden aus Eisenblech. Als Diaphragmenmaterial hat sich Asbestpappe oder mit Wasserglas imprägnierter Pappdeckel bewährt. Die Badspannung beträgt 3 Volt, die Stromdichte 100 A/m^2 . Von einer Anwendung dieser beiden Verfahren im praktischen Betrieb ist nichts bekannt geworden.

Elektrolytische Nickelraffination.

Ungleich größere Bedeutung hat die Nickelraffination erlangt, die sich fast ausschließlich schwefelsaurer Lösungen bedient.

Balbach-Verfahren.

Bei der Balbach Smelting & Refining Co. in Newark, New Jersey, wurde schon 1894 neben der Kupferraffination auch in kleinem Maßstabe die Nickelraffination ausgeübt. Die Anlage bestand aus 50 mit Holz ausgekleideten Bädern, die in 10 Reihen zu je 5 Bädern angeordnet und im übrigen den Bädern der Kupferraffination nachgebildet waren. Jedes Bad enthielt 12 Kathoden und 13 Anoden. Als Elektrolyt wurde eine neutrale Lösung von Nickelsulfat mit 40 g Nickel verwendet, der man etwa 20 g je Liter Borsäure zusetzte. Die Badtemperatur betrug 40° , während der Elektrolyse wurde diese Temperatur durch die Stromwärme erhalten. Der Elektrolyt strömte aus einem erhöhten Vorratsbehälter durch die Bäder in zwei Sammelbehälter, die unterhalb der Bäder angeordnet waren. Als Kathoden wurden Mutterbleche aus Nickel verwendet, die ganz ähnlich wie die Kupferkathoden bei der Kupferraffination elektrolytisch erzeugt wurden.

Die Anoden von etwa 25 mm Dicke wurden von der Orford Copper Co. geliefert, wo sie im Flammofen aus Nickeloxyd hergestellt wurden. Da das Nickeloxyd durch Rösten dreimal umgeschmolzener Böden von Schwefelnickel erzeugt wurde, enthielten die Anoden etwa 1,5% Schwefel, etwa 1% Eisen, 5% Kupfer, 0,7% Kobalt, Arsen und Antimon. Der Restanfall war bei diesen Anoden wegen ihrer Brüchigkeit bedeutend, so daß etwa 10% wieder eingeschmolzen werden mußten.

Die Stromdichte bei der Elektrolyse betrug rund 110 A/m^2 . Zur Regenerierung des Elektrolyten wurde dieser in den unteren Sammelbehältern durch direkt eingblasenen Dampf und bleierne Dampf-schlangen zum Sieden erhitzt und der gebildete Niederschlag einige Stunden absitzen gelassen. Dieser Niederschlag der aus basischem Nickel und Eisenborat bestand, wurde in einer Filterpresse von der Lösung getrennt und diese wieder in den oberen Behälter zurückgepumpt. Da diese Niederschläge nicht auf Nickel aufgearbeitet wurden, gingen ungefähr 5% des Nickelgehaltes der Anoden verloren. Aus diesem Grunde mußte der Elektrolyt von Zeit zu Zeit durch Zusatz von Nickelsulfat und Borsäure erneuert werden. In den Anodenschlamm, der in

großen Mengen entstand, gingen infolge des hohen Schwefelgehaltes der Anoden alles Kupfer, Arsen und Antimon über. Sie enthielten außerdem etwa 8—10% des Anodennickels.

Auch die Edelmetalle Gold, Silber, die Metalle der Platingruppe gingen restlos in den Anodenschlamm.

Das Eisen ging als Ferrosalz in den Elektrolyten über und wurde kathodisch mit dem Nickel zusammen niedergeschlagen. Das Kathodennickel enthielt infolgedessen 0,7—0,8% Eisen, ferner in größeren Mengen Kobalt und etwas Kupfer, Arsen und Antimon, aber keinen Schwefel.

Da das so erzeugte Nickel teurer kam als das hüttenmännisch gewonnene, wurde der elektrolytische Betrieb bei der Balbach Smelting and Refining Co. nach mehr als 2 Jahren wieder aufgegeben.

Die Orford Copper Co. zu Constable, Hook New Jersey, welche bis dahin die Anoden geliefert hatte, nahm daher 1905 eine eigene Anlage in Betrieb, indem Anoden mit geringerem Schwefelgehalt verwendet wurden, die daher weniger brüchig waren. Allerdings mußte dann auch der Kupfergehalt niedriger gehalten werden, da sonst Kupfer in den Kathodenniederschlag gelangen könnte. Im übrigen arbeitete das Verfahren in ganz gleicher Weise. Nach demselben Verfahren wurde bis 1927 auch bei der International Nickel Co. in Port Colbourne, Ontario, Kanada, gearbeitet.

Das Hybinette-Verfahren.

Einen wesentlichen Fortschritt bedeutet das Verfahren von Hybinette¹. Das Prinzip dieses Verfahrens ist folgendes: In einem Trog befindet sich an dem einen Ende eine Kupfer-Nickel-Anode und am anderen Ende die Nickelkathode. Dadurch, daß der reines Nickelsulfat enthaltende Elektrolyt im Trog von der Kathode zur Anode strömt, wird an ersterer nur Nickel abgeschieden, während sich an letzterer Nickel und Kupfer löst. Durch Einschalten eines Filters zwischen Anode und Kathode kann der Abstand der Elektroden bedeutend verkürzt werden. Der Elektrolyt tritt bei der Anode aus dem Bade und wird durch geeignete chemische Prozesse von dem Kupfer befreit.

Bei der technischen Durchführung des Verfahrens wird aus dem Kupfer-Nickelstein zunächst nach bekanntem hüttenmännischen Verfahren die Hauptmenge des Kupfers entfernt. Die Trennung kleiner Nickelmenngen von großen Kupfermengen erfolgt am besten im Bessemer Konverter. In der Schlacke, welche das Nickel enthält, sind neben 15 bis 20% Nickel noch 40—50% Kupfer vorhanden.

Nickelreichere Erze werden am besten im Flammofen verarbeitet. Hierbei werden die Erze geröstet, wobei der Schwefel bis auf etwa 0,25% entfernt wird. Beim nachfolgenden Laugen mittels verdünnter Schwefelsäure löst sich das Nickel und Kupfer. Die Hauptmenge des Kupfers wird unter Verwendung unlöslicher Anoden elektrolytisch niedergeschlagen, wobei der Elektrolyt die Bäder durchfließt und immer wieder zur Laugerei zurückkehrt. Das Nickel darf sich bis zu einer

¹ Hybinette: Amer. P. 805969 (1905).

Menge von 100 g im Liter anreichern und wird von Zeit zu Zeit als Nickelsulfat durch Auskristallisieren aus dem Elektrolyten gewonnen.

Zur Entfernung der Hauptkupfermengen aus dem Stein vom Bessemerverfahren verwendet die International Nickel Co. in Copper Cliff Ontario ein Verfahren, das auf der verschiedenen Löslichkeit von Kupfersulfid und Nickelsulfid beruht. Hierzu wird der Stein im Schachtofen mit Glaubersalz und Koks verschmolzen, wobei das Glaubersalz zu Schwefelnatrium reduziert wird. Das Kupfersulfid löst sich in der Sulfidschmelze, während das Nickelsulfid zu Boden sinkt. Die „Böden“ werden dann geröstet, reduziert und zu Anoden vergossen.

Durch sorgfältiges Arbeiten kann das Kupfer bis auf 3—5% entfernt werden. Der Schwefelgehalt der Anode soll keinesfalls mehr als 1% betragen. Obwohl ein höherer Schwefelgehalt im Hinblick auf die Ausfällung des Kupfers als Sulfid günstig wäre, darf der Schwefelgehalt wegen der durch ihn verursachten Brüchigkeit der Anoden keine höheren Werte annehmen. Auch ein Kohlenstoffgehalt der Anoden wirkt schädlich. Durch einen kleinen Überschuß unreduzierten Rohstoffes kann auch der Eisengehalt bis auf 0,1% herabgedrückt werden.

Die Bäder sind denjenigen der gewöhnlichen Kupferraffination sehr ähnlich. Sie sind aus Holz und mit Blei ausgekleidet. In letzterer Zeit geht man zu Betongefäßen über, die mit einer Isoliermasse überzogen sind. Als Kathoden werden in der Regel glatte Eisenbleche verwandt, von denen das Kathodennickel abgezogen wird. Erleichtert wird das Abziehen, wenn die Bleche vorher in Schwefelnatriumlauge getaucht werden. Die Anoden werden in grobleinerne Beutel gehängt, um ein Abfallen der Rückstände in das Bad zu verhindern.

Die Anzahl der Anoden von den Ausmaßen 61×91 cm in einem Bade ist 36, die der ebenso großen Kathoden 35. Charakteristisch für das Hybinetteverfahren ist, wie oben erwähnt, die Verwendung von Filterkammern, welche je eine Kathode einschließen. Sie bestehen aus beiderseits mit Segeltuch überzogenen Holzrahmen (Abb. 90). Diese Kammer tragen am Boden ein Loch, das mit einem Stopfen verschlossen wird, so daß man beim Auswechseln einer Filterkammer durch Öffnen die Lösung auslaufen lassen kann.

Zwecks Verringerung der anfänglich großen Durchlässigkeit kann das Tuch durch Tränken in Wasserglaslösung und durch Behandlung mit verdünnter Säure mit einer Schicht gelatinöser Kieselsäure verstopft werden. In dem Kathodenraum wird stets ein gewisser Überdruck aufrecht erhalten, so daß die Lösung vom Kathodenraum zum Anodenraum strömt und ein Herüberwandern von Kupfersulfatlösung zur Kathode, das zur Mitabscheidung von Kupfer führen würde, sowie ein Zudiffundieren von Säure aus dem Anodenraum in den Kathodenraum nach

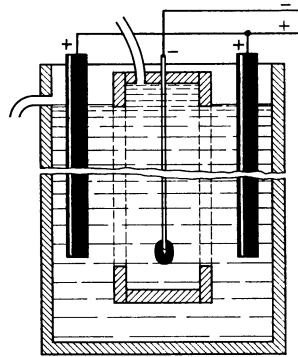


Abb. 90. Hybinettezelle zur Nickelraffination.

Möglichkeit verhindert wird. Man erreicht dies dadurch, daß man das Niveau des Katholyten um $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ cm höher als das des Anolyten hält.

Der frische Elektrolyt fließt jeder Kathodenkammer von oben durch einen an das Zuleitungsrohr aus Blei angesteckten Gummischlauch zu. Die Filterkammern werden mit der Zeit durch Abscheidung basischer Salze zu dicht und wirken dann als Diaphragma. Sie müssen durch Abschaben der Oberfläche gereinigt werden. Zu dicht gewordene Filtersäcke verursachen auf den Kathoden schwarze Flecke.

Der Elektrolyt besteht, wie beim Balbach-Verfahren aus einer Nickelsulfatlösung mit Borsäurezusatz. Er enthält 40—50 g Nickel und 10 bis 20 g Borsäure im Liter. Die Badtemperatur beträgt am besten 55—60°. Bei dieser Badtemperatur wird der Elektrolyt durch Verdampfen konzentrierter und man muß ihn durch Zugabe von destilliertem Wasser laufend verdünnen. Durch gewöhnliches Wasser würde der Elektrolyt mit der Zeit zu stark verunreinigt werden.

Die Badspannung beträgt je nach der Konzentration und Temperatur des Elektrolyten 2,3—2,7 Volt, die Stromdichte wird auf 110—135 A/m² gehalten. Die Bäder sind, wie bei der Kupferraffination nach dem Multiplensystem geschaltet.

Da das kathodisch ausfallende Nickel zu baumartigen Auswüchsen neigt, die trotz des Filters zu Kurzschlüssen Anlaß geben, auch wegen der hohen Badspannung, die leicht zu Verlusten durch Erd- und Nebenschlüsse führt, ferner wegen der Wasserstoffmitabscheidung wird die Stromausbeute beeinträchtigt. Unter Beobachtung aller durch diese Verhältnisse gebotenen Vorsichtsmaßregeln hat man in der Anlage in Deschenes (Kanada) in letzter Zeit durchschnittliche Stromausbeuten von 85% erzielt, während man vorher lange Zeit sich mit 74% Stromausbeute zufrieden gab.

Der aus dem Anodenraum abfließende Elektrolyt 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—90° gebracht wird.

Der gebildete Niederschlag von basischen Eisen- und Nickelboraten und -sulfaten wird entweder durch Absitzen oder Filtern entfernt.

Das Kupfer wird nun aus der klaren Lösung durch Zementation mit Rohnickel entfernt und dadurch eine äquivalente Nickelmenge der Lösung zugeführt. Als Zementationsmittel dient am besten ein Material, das durch Reduzieren eines Erzes erhalten wird und das drei oder mehr Teile Nickel auf ein Teil Kupfer enthält. Die Zementation wird mit dem pulverförmigen Material in Rührwerken oder gleichzeitig mit der Filtration bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt. Sie erfolgt nach dem Gegenstromprinzip, so daß schon eine sehr kupferarme Lösung immer mit frischem Zementationsmaterial in Berührung kommt. Der Kupfergehalt der Lösung fällt dabei auf etwa 0,001 g im Liter. Nach der Klärung durch Absitzen wird der regenerierte Elektrolyt zum Vorratsbehälter der Bäder zurückgeführt.

Der Zementationsrückstand, in dem noch etwa 30—50% Nickel vor-

handen sein können, wird gemeinsam mit frischem Kupfernickerstein hüttenmännisch verarbeitet.

Man hat auch versucht, dem Elektrolyten einen Gehalt von $\frac{1}{2}$ bis 1% Schwefelsäure je Liter zu erteilen, wodurch die Auflösung der Anoden glatter vor sich gehen soll. Die Schwefelsäure verhindert jedoch die Auffällung des Eisens als basisches Borat.

Bei Vermeidung von Blei als Baumaterial für Bäder und Leitungen kann man als Elektrolyt eine Lösung verwenden, die neben Sulfat etwa 10—20 g Nickel in Form von Chlorid enthält, wodurch sowohl die Abscheidung des Nickels als auch die Zementation des Kupfers verbessert wird.

Das Kathodennickel enthält 99,9% Nickel plus Kobalt. Es wird in verdünnter Schwefelsäure gewaschen, in Öfen umgeschmolzen und zu Barren oder Granalien vergossen.

In neuerer Zeit wird das Kathodennickel nicht umgeschmolzen, sondern kommt nur in Stücke zerschnitten in den Handel. Die Hauptverunreinigung ist Eisen, das jedoch unter 0,25% gehalten wird. Es enthält auch geringe Mengen Schwefel und ist praktisch frei von Kohlenstoff und Silizium.

Der Energieverbrauch beläuft sich etwa auf 4000 kW/h je Tonne Nickel. Die Anodenreste werden umgeschmolzen, die Schlacken gehen in die Schmelzhütte zurück.

Der Anodenschlamm enthält neben Silber und Gold vor allem Metalle der Platingruppe. Letztere werden in der Actonanlage in einem Vororte Londons aufbereitet, die zwar nicht ganz ausschließlich, aber zum allergrößten Teile von der International Nickel Co. mit Rohstoff beliefert wird und 1930 etwa 1165 kg Platin, 600 kg Palladium, 76 kg Rhodium, 15 kg Ruthenium, 12 kg Iridium (in der Hauptsache als Nebenprodukte der Nickelraffination) gewann.

Wirtschaftliches.

Das Hauptland der Nickelerzeugung ist Kanada, sowie in geringem Maße Australien (Neukaledonien), und die Vereinigten Staaten. 1928 entfallen auf Kanada 39 500 t Nickel, auf Australien 4100 t und auf die Vereinigten Staaten 700 t. Die Erzeugung Europas beträgt dagegen nur 600 t. Mangels inländischer Erze sind besonders die deutschen Anlagen auf ausländische Rohprodukte angewiesen. Die Schwierigkeit der Rohstoffbeschaffung bedingte unter anderem die Stilllegung der größten deutschen Anlage der Allgemeinen Elektro-Metallurgischen Gesellschaft in Papenburg (Ems).

Das elektrolytische Raffinationsverfahren nach Hybinette wurde bei der North American Lead Co. zu Frederick Town Missouri von 1907 bis 1909 angewendet. Die Anlage wurde dann wegen ungenügender Erzversorgung geschlossen. Weiters wurde das Verfahren in der Nickelraffinerie zu Kristiansand in Norwegen ab 1911 angewendet, die noch heute in Betrieb ist.

In Deschenes, Quebec bei Ottawa, Kanada, arbeitete die British American Nickel Corporation nach diesem Verfahren bis 1920. In etwas

verbesserten Form verwendet auch die International Nickel Co. das Hybinetteverfahren. Man kann sagen, daß die Hauptmenge des gegenwärtig in der Welt erzeugten Nickels nach dem Hybinette-Verfahren gewonnen wird.

Seit Fusion der Mond Nickel Co. mit der International Nickel Co. kontrolliert diese Gesellschaft über 96% der Welterzeugung an Nickel.

Die Kosten der Erzeugung betragen je Tonne Nickel etwa 350 bis 400 RM. je nach der Größe der Anlage.

Vernickeln.

Die Einführung von Lösungen mit Doppel-Nickelsalzen oder Nickelammoniumsulfat zum Vernickeln durch R.Böttger 1849 und dann Isaak Adams 1869 bedeutete für die Kunst des Vernickelns einen großen Schritt vorwärts¹.

Zur Badbereitung geht man heute vom einfachen Nickelsulfat oder vom Doppelsalz mit Ammoniumsulfat aus. Chlornickel wird weniger verwendet. Die Konzentration wird bis zu 200 g/l gewählt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit werden noch Salze zugesetzt, wie Ammoniumsulfat, Chlorammonium, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumzitat, benzolsaures Natron u. a. m. Salpetersaure Salze sind streng zu vermeiden.

Die Materialien müssen sehr rein sein; Zink, Kupfer und Eisen geben schon bei 0,05% helle Streifen, kleine Löcher oder schwarze streifige Niederschläge. Kupfer schadet bei 0,03%, Eisen bei mehr als 1%. Zum Ansäuern wird Bor-, Zitronen- und Äthylschwefelsäure verwendet. Schwefelsäure kann man auch verwenden, aber die genaue Einstellung derselben ist schwerer. Das Nickelbad soll ganz schwach sauer sein, um einen guten festhaftenden Niederschlag zu geben.

Die richtigen Grenzen des Säuregrades für das Nickelbad liegen zwischen $p_H = 4$ und $p_H = 6$ (S. 31). Wenn p_H kleiner als 4 ist, dann ist das Bad zu sauer, es entwickelt sich Wasserstoff an der Kathode, das vom Nickel aufgenommen wird und welches dadurch spröde wird und abblättert. Wenn der Wasserstoffexponent steigt, der Säuregrad mithin abnimmt, dann scheiden sich an der Kathode basische Salze ab, die in den Niederschlag einwachsen und diesen spröde und mißfarben machen.

Die Nickelniederschläge haben meist ein sehr feines Korn, sie können bis Hochglanz gebracht werden. Größere Kristalle scheiden sich bei Erhöhung der Temperatur, Steigerung der Azidität und Verringerung der Stromdichte ab. Solche Niederschläge haben Seidenglanz. Auch Chloride geben größere Kristalle.

Bekannte Bäder, die sich gut bewährt haben, sind z. B.:

Wasser	1 l
Nickelammonsulfat	75 g

Die Badspannung ist etwa 3,5 Volt, die Stromdichte 0,3 A. Die Temperatur soll 15—20° C betragen, die Konzentration $6\frac{1}{2}$ Bé, die Wasserstoffzahl 5,6. Die Stromausbeute beträgt 91,5%, die Niederschlagstärke in 1 Stunde 0,0034 mm.

¹ Amer. P. 93157.

Dieses Bad verträgt lange Einhängedauer, der Niederschlag ist polierfähig und gut. Man gibt bis zu 10 g lt. Ammoniumsulfat zu, um die Leitfähigkeit zu erhöhen.

An Stelle des Doppelsalzes kann man auch verwenden:

Wasser	1 l
Nickelsulfat	50 g
Chlorammonium	25 g

Die Anodenfläche soll halb so groß sein als die des Materials.

Für Zinkvernickelung sind die Stromverhältnisse folgendermaßen zu ändern:

Spannung 3,6 Volt, Stromdichte 1,0 A, p_H 6,0. Eine Wasserstoffentwicklung ist bei Zinkvernickelung nicht zu vermeiden.

Ein von Pfanhauser eingeführtes Bad, das sich zum Vernickeln von Eisen-, Stahl- und Messingwaren, besonders solchen mit Spitzen, Schneiden und scharfen Kanten, eignet, hat folgende Zusammensetzung:

Wasser	1 l
Nickelsulfat	40 g
Natriumzitat	35 g

Als Badspannung verwendet man 3,6 Volt, die Stromdichte ist 0,27 A/dm², die Temperatur 15—20° C, die Konzentration 5½ Bé, die Wasserstoffzahl 5,8—6,0. Die Ausbeute beträgt 90%, die Niederschlagsdicke je Stunde ist 0,00301 mm.

Als Anoden verwendet man gegossene Nickelplatten mit 99% Nickel, gegossene lösen sich leichter als gewalzte¹. Wenn sich die Anode leichter löst, als der durchgegangenen Strommenge entspricht, dann kann das Bad an der Kathode alkalisch werden und sich Oxydul mitabscheiden. Umgekehrt kann bei zu langsamer Lösung das Bad zu sauer werden. Bei der Zinkvernickelung soll man gewalzte Anoden verwenden.

Die Form der Anode ist nicht gleichgültig. Es werden flache Bleche, geriefelte Bleche und elliptische Bleche verwendet. Versuche² haben ergeben, daß von diesen drei Typen sich die elliptische am leichtesten und gleichmäßigsten, die flachen Anoden weniger vollständig anodisch auflösten. Zur Verbesserung der Auflösung der Anoden macht man Chloridzusätze zum Bad, da hierdurch der Passivierung der Nickelanoden entgegengewirkt wird. Auch die Verwendung von gesintertem Nickelpulver als Anodenmaterial wurde vorgeschlagen³.

Unter Schnellvernickelung ist nicht etwa die unsolide, leichte Vernicklung billiger Waren zu verstehen, sondern die modernen Verfahren, die eine Zeit- und Raumersparnis, sowie eine Verminderung des Anlagekapitals bezwecken.

Um eine Steigerung der Niederschlagsgeschwindigkeit zu erreichen, müssen folgende Bedingungen gleichzeitig erfüllt werden:

1. Hoher Metallgehalt der Lösung, 2. gesteigerte Badtemperatur, 3. höhere Stromdichte, 4. Rühren und 5. gutes Streuungsvermögen des Bades.

¹ Grube, O.: Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 28 516 (1930).

² Burgess, C. F., u. C. Hambuechen: Electrochem. Ind. 1, 347 (1903).

³ I. G. Farbenindustrie A. G. (K. Ackermann) R.R.P. 523 161 (1930).

Eine amerikanische Vorschrift für Schnellnickelbäder für starke Nickelplattierung lautet:

Wasser	1 l
Nickelsulfat	245 g
Chlornickel	30 g
Borsäure, krist.	16 g

Will man den Glanz erhöhen, dann setzt man je Liter 0,1—0,3 g Kadmiumchlorid zu.

Sehr geeignet sind die Langbein-Pfanhauser-Bäder „Autofix“ und „Autorapid“. Diese Salze haben richtige Metallkonzentration und Leitfähigkeit und lassen große Stromdichten zu. 25 kg des Salzes werden in 100 l Wasser nach Vorschrift gelöst. Bei 18° ist der Elektrolyt etwa 16° Bé und wird auf 30—40° erwärmt.

Die Stromdichte kann 2—4 A betragen, die Badspannung 3—5 Volt. Die Waren werden im Bad bewegt. Bei einer Temperatur über 50° kann man, wenn man das Bad dauernd filtriert, auf eine Stromdichte bis zu 10 A/dm² gehen.

Die Anoden müssen sehr rein und leicht löslich sein. Die Vernickelung verläuft in solchen Bädern dreimal so schnell als sonst. Folglich werden die Anoden auch dreimal so schnell verbraucht.

Schnellnickelbäder erfordern große Sorgfalt und peinliche Genauigkeit in den Betriebsvorschriften. Sie müssen öfter gereinigt werden. Anodenschlamnteilchen wachsen beim Aufrühren in den Niederschlag ein, wodurch dieser schwer polierbar wird. Darum, sowie wegen der gebildeten basischen Salze wird das Bad dauernd filtriert.

Die besten und dichtesten Niederschläge erhält man durch Einblasen von Luft und wenn man sie mit Halbglanz aus dem Bade nimmt.

Die gemeinsame Abscheidung von Nickel und Eisen¹ gelingt aus gemischten Lösungen der einfachen Salze (Sulfate) ohne Zusätze von Komplexbildnern.

Die verschiedenen Autoren fanden übereinstimmend, daß bei Abscheidung der Eisen-Nickel- (bzw. Eisen-Kobalt)legierungen beim Arbeiten bei Zimmertemperatur der Gehalt der Abscheidungen an der unedleren Komponente, also an Eisen, erheblich größer ist als dem Prozentgehalt des Metalles im Elektrolyten entspricht, und daß mit steigender Temperatur die Gehalte bei der Abscheidung am unedleren Metall stark ab- und die Gehalte an edleren Metall stark zunehmen, so daß dann die edlere Komponente in den Abscheidungen überwiegt. Diese Tatsache kann zwei Ursachen haben, die jedenfalls beide wirksam sind und zur Erklärung herangezogen werden müssen. Einmal ist die Möglichkeit einer depolarisierenden Wirkung des Nickels bzw. Kobalt für die Abscheidung unedleren Metalles (Eisens) gegeben, da in sämtlichen Kombinationen der Eisenmetalle kontinuierliche Mischkristallreihen bzw. daneben auch singuläre Verbindungen vorliegen. Zum zweiten hat die Überspannung des Nickels einen beträchtlichen Wert, die bei gewöhnlicher Temperatur die Abscheidung des Nickels verzögert, also die Erreichung unedlerer, sich den Abscheidungspotentialen des Eisens nähernden Potentiale bedingt.

¹ Töpfer: Z. Elektrochem. **6**, 392 (1900). — Foerster: Z. Elektrochem. **4**, 140 (1897). — Küster, F. W.: Z. Elektrochem. **7**, 257 (1900); **8**, 688 (1901). — Engemann: Z. Elektrochem. **17**, 910 (1911). — Dissertation. Dresden 1911. — Kremann, R., u. C. Th. Suchy: Mh. Chem. **34**, 1757 (1913). — Maas, R.: (R. Kremann u. R. Maas): Mh. Chem. **35**, 731 (1914). — Glasstone, S.: Trans. Faraday Soc. **19**, 574 (1923). — J. amer. chem. Soc. **1926**, 2897. — Symes, T. E.: Trans. Faraday Soc. **23**, 213 (1927); **24**, 370 (1928). Siehe auch Stout, L. E., u. C. L. Faust: Trans. Amer. Electr. Soc. **1931**.

Denn würde hier lediglich eine depolarisierende Wirkung in Frage kommen, wäre die Annahme gerechtfertigt, daß ihr Wert bei höherer Temperatur annähernd gleich wäre, d. h. die Abscheidungsverhältnisse müßten bei verschiedenen Temperaturen die gleichen sein. Die gleichzeitige Annahme der chemischen Polarisation des Nickels erklärt den Umstand, daß bei steigender Temperatur die Abscheidungen rapid nickelreicher werden, da ja mit steigender Temperatur die Polarisationserscheinungen, die reaktionshemmender Natur sind, weniger in den Vordergrund treten.

Die bei Zimmertemperatur aus Sulfatlösungen abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen sind in ihrer Gänze nicht homogen, sondern scheiden sich als Schichten von Legierungen verschiedener Zusammensetzung ab. Ferner sind sie infolge ihres Wasserstoffgehaltes ungemein spröde und brüchig, so daß sie sich kaum praktisch verwenden lassen. Besser scheinen sich Zyanidlösungen¹ zu eignen. Der Nickelgehalt des Niederschlags bleibt ziemlich konstant, solange der Nickelgehalt der Bäder nicht über 60% des Gesamtmetallgehaltes beträgt. Bei höherem Nickelgehalt steigt der Nickelgehalt des Niederschlags schnell an; auch wachsende Stromdichte erhöht den Nickelgehalt. Erhöhung der Temperatur wirkt im selben Sinne, doch nur bei Bädern mit hohem Nickelgehalt und bei großen Stromdichten.

Aus Bädern, die Kaliumnickelzyanid, Kaliumferrozyanid und einen Überschuß an freiem Zyanid enthalten, kann eisenfreies Nickel abgeschieden werden, auch aus Lösungen mit einem Gehalt von 95% Eisen.

Auch die gleichzeitige Abscheidung von Kobalt und Nickel aus dem Sulfat-Chloridbad wurde untersucht². Ein silberweißer Co-Ni-Niederschlag kann in einem weiten Konzentrationsgebiet von 55—75% Nickel und 45—25% Kobalt erhalten werden. Kobalt löst sich anodisch leichter als Nickel im Sulfat-Chloridbad und schlägt sich auch kathodisch leichter nieder; durch Vergrößerung der Gesamtmetallkonzentration des Bades wird daher der Kobaltgehalt des Niederschlags erhöht. Erhöhung der Badtemperatur, Abnahme des Säuregrades und Erhöhung der kathodischen Stromdichte steigern ebenfalls den Kobaltgehalt. Der Niederschlag ist mehr als dreimal so hart wie Nickel und widerstandsfähiger gegen Korrosion.

Eigenschaften.

Nickel (Atomgewicht 58'68, Dichte 8'8) ist ein schön weißes, wegen seiner Korrosionsfestigkeit wertvolles Metall.

Es neigt so wie Eisen und Kobalt zur Passivierung, aber in stärkerem Maße. Das drückt sich in seinen Potentialen aus.

In völlig luftfreier Sulfatlösung bei Zimmertemperatur zeigt Nickel auch nach mehreren Tagen ein noch langsam weiter steigendes Potential. Bei höherer Temperatur, z. B. bei kurzem Siedenlassen der luftabgeschlossenen Lösung, wird die Potentialeinstellung auf den zeitlich konstanten Wert, ebenso wie übrigens bei Eisen und Kobalt, sehr beschleunigt.

Wird andererseits Nickel z. B. in Schwefelsäure zur Kathode gemacht und dadurch mit Wasserstoff beladen, so ist in Nickelsulfatlösung sein Potential erheblich unedler $\epsilon_h = -0,394$ bis $-0,494$ Volt, und es geht erst allmählich auf weniger negative Werte herab, gelangt aber auch hier bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr langer Zeit auf den Gleichgewichtswert, den Schoch³ zu $\epsilon_h = -0,194$ Volt angibt, der aber nach Schweitzer⁴ $-0,33$ Volt betragen soll. Murata (S. 49) bestimmte ihn neuerdings zu $0,25$ Volt.

¹ Stout, L. E., u. J. Carol: Trans. Amer. Electr. Soc. 58 (1930).

² Fink, C. G., u. K. H. Lah: Trans. Amer. Electr. Soc. 58 (1930).

³ Schoch, P.: J. amer. chem. Soc. 41, 208 (1909).

⁴ Schweitzer, A.: Dissertation. Dresden 1909. — Z. Elektrochem. 15, 607 (1909).

Die Einstellung des Gleichgewichtspotentials zwischen Nickel und seinen Ionen ist demnach eine sehr träge und die Aussendung von Nickelionen anscheinend ein sehr langsam verlaufender Vorgang.

Literatur.

Ollard, E. A.: Vernickelungsbäder, ihre Zusammensetzung und Eigenschaften. Metal Ind., London **29**, 531 (1926). — International Nickel Co., New York: Elektrolytisches Verfahren. (Can. P. 264172 vom 21. November 1925, ausg. 7. September 1926). — Turner, T.: Die amerikanische Praxis beim Vernickeln mit besonderer Berücksichtigung von Automobilteilen. Metal Ind., London **30**, 263, 291, 294 (1926). — Blum, W., u. J. H. Winkler: Nickellösungen für die Elektrotypie. Trans. Amer. Electr. Soc. **53** (1927). — Soc. an. Le Nickel, Paris: Elektrolytisches Verfahren. E. P. 288605 (1928). — Frankenschwert: Herstellung von Metallanoden. DRP. 461300 (1926). — Mac Naughtan, D. J., u. A. W. Hothersall: Die Härte von elektrolytisch abgeschiedenem Nickel. Trans. Faraday Soc. **24**, 387 (1928). — Petersen, H.: Die Prüfung der Haftfestigkeit von Nickelüberzügen. Stahl u. Eisen **48**, 1300 (1928). — Dorrance, Roy L., u. W. C. Gardiner: Polarisation und Widerstand in Vernickelungsbädern. Trans. Amer. Electr. Soc. **54** (1928). — Ballay: Über die kathodische Ausbeute beim Vernickeln bei großer Stromdichte. Einfluß der Oxydationsmittel und der Wasserstoffionenkonzentration. C. r. Acad. Sci. Paris **188**, 328 (1929). — Bogitsch, B.: Über eine Methode der Nিকেlelektrolyse. C. r. Acad. Sci. Paris **188**, 556 (1929). — Mac Naughtan, D. J., u. R. A. F. Hammond: Der Fortschritt in der Nickelniederschlagung in den letzten Jahren. Metal Ind., London **34**, 79 (1929). — Fink, G., u. F. A. Rohrmann: Die Darstellung von reinem elektrolytischen Nickel. Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **58**, (1930). — O'Sullivan, J. B.: Sir Cass. Studien über die elektrolytische Abscheidung von Nickel. Trans. Faraday Soc. **26**, 89 (1930). — Werner: Die Schnellstarkvernickerungsbäder. Metallwaren Ind. Galvano-Techn. **28**, 57, 81 (1930). — International Nickel Co., Inc., New York: Nickelanode für Vernickerungsbäder. Amer. P. 1751630 (1930). — Fink u. Rohrmann: Herstellung von reinem elektrolytischen Nickel. Trans. Amer. Electr. Soc. **57**, 2 (1930). Metall u. Erz **27**, 346 (1930). — O'Sullivan, J. B.: Sir. Cass. Untersuchungen über die Elektroabscheidung von Nickel. Trans. Faraday Soc. **26**, 540 (1930). — Phillips, W. M.: Die Abscheidung von Nickel bei niedrigen p_H . Trans. Amer. Electr. Soc. **58** (1930). — Reinigung von Nickelsalzen zum Galvanisieren. Metall u. Erz **27**, 74 (1930). — Smith: Elektrolytische Gewinnung von Nickel aus Nickelsulfatlösungen unter Verwendung unlöslicher Anoden. Amer. P. 1754125 (1930). — Werner, E.: Nickelbäder und Nickelanoden. Metall **1931**, 29.

Die Abscheidungsverhältnisse der Platinmetalle.

Da diese Gruppe von Metallen neben dem S. 378ff. besprochenen Gold die edelsten Potentiale gegen ihre Lösungen besitzen, gelingt die Abscheidung schon bei niedrigen Spannungen.

Infolge ihrer leichten Abscheidbarkeit neigen diese Metalle sehr dazu, lockere, „schwarze“ Niederschläge zu liefern, was in besonderen Fällen, z. B. bei der Platinierung von Elektroden, absichtlich hervorgerufen wird.

Platin.

Dieses Metall läßt sich sehr leicht aus schwefelsaurer Lösung¹ oder aus komplexen Lösungen² als dichter, metallischer Überzug erhalten.

Fein verteiltes Platin oder Platinschwarz erhält man bei der Elektrolyse einer 3%igen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure bzw. salzsauren Lösungen ihrer Salze, denen $\frac{1}{40}$ % Bleiazetat zugefügt wird.

¹ Halberstadt, W.: Ber. **17**, 2962 (1884). ² Baker & Co. Öst. Pat. 122 458.

Die elektroanalytische Bestimmung des Platins läßt sich aus schwach schwefelsaurer Lösung bei 60° durchführen¹. Die Trennung des Platins von allen unedlen Metallen gelingt natürlich leicht².

Palladium und andere Platinmetalle.

Das Palladium kann aus schwefelsaurer Lösung³ in dichter, schön metallischer Form gewonnen werden, wenn durch Niederhalten der Stromdichte die Wasserstoffentwicklung vermieden wird. Bei höheren Stromdichten scheidet es sich als samt schwarzer Überzug von Palladiumschwarz ab.

Von den übrigen Platinmetallen ist nur über die Abscheidung von Rhodium etwas bekannt. Zur elektroanalytischen Bestimmung benutzt⁴ man als Elektrolyt eine Lösung von Natriumrhodiumchlorid, Na_2RhCl_6 , welche etwa 0,028 Rh enthält und mit 2,5 cm³ H_2SO_4 (1:10) versetzt ist. Die mit siedendem Wasser auf etwa 105 cm³ verdünnte Lösung wird unter Anwendung einer versilberten Platinschale und einer 600 Touren machenden Spiralanode mit 7—8 Volt und 8—9 A elektrolysiert.

In letzter Zeit wurden die Platinmetalle als dichte galvanische Niederschläge abgeschieden⁵. Zur Herstellung der Elektrolyte werden wässrige Lösungen von H_2PtCl_6 , PdCl_2 , RhCl_3 oder mehreren dieser Verbindungen mit überschüssigem NaNO_2 versetzt, bis zum Farbenumschlag erhitzt und mit NH_3 vermischt. Elektrolysiert wird bei 95° mit Spannungen von 4—10 Volt und etwa 0,1—0,3 A/cm² unter Erhitzen.

Auch aus geschmolzenen Elektrolyten wurden neuerdings⁶ die Platinmetalle ausgeschieden. Als Elektrolyt dient eine Mischung aus 39,2% LiCl, 24,3% NaCl und 36,5% KCl (Gewichtsprozente). Bei Temperaturen von 400—500° lassen sich in einer solchen Schmelze die Doppelchloride der Platinmetalle elektrolysieren, als Gefäß dient ein Quarztiegel, da Graphittiegel zu stark angegriffen werden.

Anodisches Verhalten der Platinmetalle.

Platin und seine Begleiter sind als typisch unangreifbare Elektroden bekannt. Es ist wahrscheinlich, daß diese praktische Unlöslichkeit bei anodischer Polarisierung nicht nur durch ein sehr positives Gleichgewichtspotential gegen die Lösung, sondern auch durch die große Neigung dieser Metalle, unter gewöhnlichen Umständen passiv zu sein, beruht.

Es bedarf daher besonderer Maßnahmen, um die Fähigkeit der Platinanoden, Ionen in Lösung zu senden, in Erscheinung treten zu lassen.

Für eine Passivierung dieser Metalle spricht der Umstand⁷, daß die anodische Lösung dieser Metalle durch Erhöhung der Temperatur und Verwendung niederer Stromdichten begünstigt wird, beides Bedingungen, welche der Passivierung entgegenwirken.

¹ Halberstadt, W.: Ber. **17**, 2962 (1884). — Fischer, A., u. G. Honert: Diplomarbeit. Aachen 1913. — Heller, P.: Aachener Laborbericht. — Fischer, A.: Aachener Laborbericht.

² Es liegen Angaben über die Trennung des Platins von Silber und Gold von L. G. Kollock (J. amer. chem. Soc. **21**, 911 [1899]), von Gold und Kupfer seitens J. Langness (siehe A. Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 344. Berlin 1927) und von Palladium seitens Treadwell (siehe A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 344. Berlin 1927) vor.

³ Amberg, R.: Z. Elektrochem. **10**, 386, 853 (1904).

⁴ Langness, L.: J. amer. chem. Soc. **29**, 459 (1907).

⁵ Baker & Co., New Jersey: Amer. P. 1 779 436 (1929), 1 779 457 (1927). Trans. Amer. Electr. Soc. **39**, 16 (1931). Siehe auch Keitel, W., u. H. E. Zschiegner: Brass. World **27**, 109 (1931).

⁶ Atkinson, R. H.: Trans. Faraday Soc. **26**, 490 (1930).

⁷ Haber, F., u. S. Grinberg: Z. anorg. u. allg. Chem. **16**, 446 (1898).

Während man Platin früher als vollkommen unlöslich Sauerstoffsäuren gegenüber ansah, hat man bald festgestellt¹, daß dies nicht genau zutrifft. Bei langandauernder Elektrolyse von Zinksulfatlösungen mit Platinanoden z. B. findet man nachweisbare Mengen Platin im Kathoden-Zink². Ebenso beobachtet man bei der Elektrolyse einer Lösung von Platinchlorid PtCl_4 auf der Platinanode einen dunklen Anflug³.

Bei der Elektrolyse von Schwefelsäurelösungen mit Platinanoden⁴ werden aus diesen Bruchteile eines Milligramms Platin gelöst. Manchmal bildet sich ein gelbbräuner Niederschlag an der Anode, der durch Hydrolyse des Platinsulfats entsteht. Solches basisches Platinsulfat bildet sich bei sehr hoher Stromdichte oder bei kleinerer Stromdichte, aber zugleich niedrigerer Temperatur und kann zu potentialsteigernden Deckschichten Veranlassung geben, die sich z. B. bei der Ozondarstellung durch Elektrolyse unliebsam bemerkbar machen und auch bei der Gewinnung der Überschwefelsäure eine Rolle spielen.

Um das Inlösunggehen von Platinelektroden zu steigern, kann man in 50- bis 66% iger Schwefelsäure durch zwei einander gegenübergestellte Platinelektroden einen sehr schnell wechselnden Wechselstrom schicken und eine Platinelektrode gleichzeitig durch Gleichstrom polarisieren oder auch als Elektrolyten Salpetersäure oder selbst lufthaltige Schwefelsäure verwenden⁵.

Es werden so im Verhältnis zur Menge des Elektrodenmetalles zwar kleine Mengen Platin gelöst, aber immerhin ein erhebliches Vielfaches der ohne Wechselstrom gelösten Mengen.

Eine gesteigerte Lösung kann man auch durch Zugabe von Reduktionsmitteln wie SO_2 , FeSO_4 zur Elektrolytschwefelsäure erzielen, wenn man die eintauchende Platinelektrode häufig kurze Zeit zur Anode eines Gleichstroms macht, während die zwischenliegenden Ruhepausen wesentlich länger dauern. Umgekehrt kann man zur Erreichung desselben Zwecks das Platin in oxydierenden Lösungen von CrO_3 oder $\text{H}_2 \text{S}_2 \text{O}_8$ in 50- bis 66% igem $\text{H}_2 \text{SO}_4$ mittels häufiger kurzer Stromstöße kathodisch polarisieren.

Die Wirkung dieser häufigen kathodischen Polarisierung bzw. des Reduktionsmittels beruht zweifelsohne auf einer immer wiederkehrenden Aufhebung des durch anodische Polarisation oder durch Oxydationsmittel bedingten passiven Zustandes, so daß in den aufeinanderfolgenden Momenten der anodischen Polarisation bzw. der Einwirkung der lösenden Säure das Platin mehr Ionen in Lösung senden kann, als wenn die eine gewisse Zeit beanspruchende Einstellung des passiven Zustandes wieder erreicht ist. Eine gewisse Analogie des Verhaltens des Eisens und des Platins stützt den Schluß, Passivitätserscheinungen des Platins für seine relative Unangreifbarkeit als Ursache anzunehmen.

Platin wird in ammoniakalischer Lösung⁶ erheblich stärker als in Lösung von Sauerstoffsäuren angegriffen. Bei längerer Elektrolyse einer mit Eis gekühlten Lösung des käuflichen Ammoniumkarbonats zwischen Platinelektroden gehen bei Benutzung einer etwa 4- bis 10mal in der Sekunde seine Richtung wechselnden Stromes recht beträchtliche Mengen von Platin in Lösung und scheiden sich aus dieser als schwerlösliches Salz $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6](\text{CO}_3)_2$ ab⁷.

¹ Warburg: Ann. Physik. (3) **38**, 320 (1889).

² Mylius, F., u. O. Fromm: Z. anorg. u. allg. Chem. **9**, 144 (1895).

³ Kohlrausch, F.: Ann. Physik (3) **63**, 423 (1897).

⁴ Marie, C.: C. r. **145**, 117 (1907); **146**, 475 (1908). — J. chem. Phys. **6**, 596 (1908); **66**, 540 (1898). — Ruer, R.: Z. Elektrochem. **14**, 309, 633 (1908).

⁵ Margules, M.: Ann. Physik (3) **65**, 629 (1898); **66**, 540 (1898). — Ruer, R.: J. Elektrochem. **9**, 235 (1903); **11**, 661 (1905); Z. physik. Chem. **44**, 81 (1903).

⁶ Thiel, A.: Z. Elektrochem. **14**, 204 (1908).

⁷ Drechsel: J. prakt. Chem. **20**, 378 (1879); **22**, 476 (1880). — Gordes, B.: J. prakt. Chem. **26**, 257 (1882).

Desgleichen werden Platinanoden auch in Chlor, Brom oder Jodwasserstoffsäure relativ leicht und merklich gelöst. In diesen Säuren, wie in Ammoniak findet auch unter dem Einflusse des Wechselstromes allein ein etwa gleichstarkes Inlösunggehen wie mit Gleichstrom statt, bei gleichzeitiger Anwendung beider Stromarten wird die Auflösung aber sehr verstärkt.

Durch anodische Polarisierung in 1-normaler HCl bei kleiner Stromdichte geht der Platinschwarzüberzug¹ einer platinieren Elektrode sogar mit quantitativer Stromausbeute in Lösung, und zwar bei einer Stromdichte von 0,0016 A/cm² bei einem Potential von +0,95 Volt, während unter gleichen Umständen einerseits eine glatte Platinanode in 1-normaler HCl, andererseits eine mit Platinschwarz überzogene Elektrode in neutraler Alkalichloridlösung gänzlich unlöslich ist.

Bei höheren Stromdichten ist eine glatte Platinanode in Salzsäure² teilweise löslich. Der zur Auflösung von Platin benutzte Teil der Stromarbeit ist um so kleiner, je größer die Stromdichte und je niedriger die Temperatur und die Salzkonzentration ist. Der Rest des Stromes dient vorwiegend zur Chlorentwicklung, dem wohl bestimmte, aber oft nur kleine Mengen von Sauerstoff beigemischt sind.

Neue Versuche³ zeigen, daß man in konzentrierter Salzsäure Platin anodisch sehr leicht und praktisch quantitativ vierwertig auflösen kann.

Bezüglich des Verhaltens von Platinanoden in Zyankaliumlösungen⁴ fällt auf, daß sich Platin auch bei kathodischer Polarisation in Zyankaliumlösungen löst, und zwar nicht unerheblich reichlicher als bei gleicher Stromdichte unter anodischer Polarisierung.

Dies kann daher rühren, daß der bei anodischer Polarisation entstehende Überzug von Parazyan als Deckschicht das Inlösunggehen hemmt oder die kathodische Polarisierung die passivierende Wirkung der anodischen Polarisation beseitigt und so das Bestreben des Platins, sich in Zyankaliumlösungen zu lösen, zur Betätigung gelangen läßt. Man hat auch vermutet, daß sich primär bildende Kalium-Platinlegierungen⁵ leichter als reines Platin in Zyankalium gelöst werden. Besonders stark ist wieder der Angriff der Platinelektroden, zumal bei höherer Stromdichte, unter dem Einfluß von Wechselstrom, in Lösungen von Zyankalium oder Zyanbarium, so daß mit dieser Hilfe ein einfaches Darstellungsverfahren für Kaliumplatinzyanid $K_2PtCy_4 \cdot 3 H_2O$ und das für Lichtschirme zur Untersuchung von Röntgenstrahlen oder von radioaktiven Erscheinungen viel gebrauchte, stark fluoreszierende Bariumplatinzyanid $BaPtCy_4 \cdot 4 H_2O$ ermöglicht wird.

Immerhin scheint unter den Platinmetallen das Platin am stärksten der Passivierung zu unterliegen, also am nächsten dem Ideal einer unlöslichen Anode zu stehen.

Anoden aus Iridium erfahren z. B. in verdünnter Schwefelsäure schon nach Durchgang einer Anzahl von Amperestunden eine deutliche Gewichtsabnahme, wobei sich der Elektrolyt durch gelöstes Iridium violettrot färbt. In Natronlauge geht Iridium spurenweise in Lösung.

Auf das verhältnismäßig unedle Verhalten des Palladiums in chloridhaltigen Lösungen hat kürzlich F. Müller⁶ hingewiesen.

¹ Nobis, A.: Dissertation. S. 36. Dresden 1909.

² Haber, F., u. S. Grinberg: Z. anorg. u. allg. Chem. **16**, 446 (1898). — Braun, F.: Z. Elektrochem. **8**, 197 (1902).

³ Grube, G., J. Helfer u. G. Luz: Z. Elektrochem. **35**, 709 (1929).

⁴ Glaser, F.: Z. Elektrochem. **9**, 11 (1903). — Ruer, R.: Z. physik. Chem. **44**, 102 (1903). — Brochel, A., u. J. Petit: Z. Elektrochem. **10**, 909, 422 (1904). — Ann. Chim. Phys. (8) **3**, 1 (1904).

⁵ Vgl. Foerster: S. 371.

⁶ Müller, F.: Z. Elektrochem. **34**, 744 (1928).

552 Kathodische Abscheidung einiger amphoterer und nichtmetallischer Elemente.

Das Palladium geht zunächst in steigendem Maße bis etwa zu einem Potential von 0,6 Volt gegen die Kalomelnormalelektrode in Lösung. Dann springt das Potential plötzlich um etwa 500 Millivolt nach der positiven Seite, während die Stromstärke auf etwa den dritten Teil ihres bisherigen Wertes zurückgeht; gleichzeitig sendet die Elektrode keine Ionen mehr aus und wird passiv.

Bringt man die so passivierte Palladiumelektrode nach Abspülen in eine frische Kochsalzlösung, so geht sie bei erneuter anodischer Polarisierung nicht mehr in Lösung, sondern verhält sich jetzt wie eine „unangreifbare“ Elektrode. Allerdings verhält sich die Elektrode bei erneuter Polarisierung nur dann passiv, wenn sie baldigst wieder polarisiert wird. Beläßt man sie nach der ersten Polarisierung einige Zeit, etwa eine Stunde, in Kochsalzlösung, so wird die Elektrode zunächst wieder aktiv.

Polarisiert man eine Palladiumelektrode anodisch in reiner 0,01-normaler Salzsäure, so verhält sich die Elektrode fast völlig passiv wie Platin, während sie bei höheren HCl-Konzentrationen (1-normal und 5-normal) meist vollkommen aktiv bleibt, allerdings nicht immer, denn manchmal tritt auch in 1-normaler und 5-normaler HCl, wie in NaCl-Lösung, Passivität ein. Es geht also eine Palladiumelektrode beim anodischen Polarisieren in reiner, konzentrierter HCl bis zu sehr hohen Stromdichten quantitativ in Lösung.

Polarisiert man jedoch das Palladium anodisch in chloridfreien Elektrolyten, so verhält es sich ebenso unangreifbar wie Platin.

Auch in Bromid- und Jodidlösungen zeigt sich die Aktivität des Palladiums bis zu einer kritischen Stromdichte.

Kathodische Abscheidung einiger amphoterer und nichtmetallischer Elemente.

Nicht nur die Metalle, sondern auch Halbmetalle (amphotere Elemente) und einige Nichtmetalle können sich an der Kathode abscheiden und gegebenenfalls Störungen hervorrufen.

Es ist deshalb auch für die Praxis von einigem Interesse, die Möglichkeiten der Abscheidung solcher Elemente zu beachten.

Bereits bei der fünfwertigen Arsengruppe wurde erwähnt, daß die Abscheidung des ersten Gliedes, des Arsens, durch seine stark hervortretenden, metalloiden Eigenschaften erschwert wird.

Diese Doppelseitigkeit tritt für die sechswertige Gruppe in erhöhtem Maße hervor, von welcher das erste Element, der Sauerstoff, rein metalloide Eigenschaften zeigt. Fast ebenso verhält sich der Schwefel, der aber immerhin auch manchmal Andeutungen eines metallischen Charakters zeigt. Zunehmenden Metallcharakter besitzen die höheren Glieder der Reihe Selen, Tellur und Polonium, aber auch die beiden letzteren, insbesondere das Tellur, zeigt noch ausgesprochen amphoterer Charakter.

Der Schwefel vermag anscheinend unter besonderen Bedingungen als Kation, wenn auch in sehr kleiner Konzentration, zu existieren. Das geht daraus hervor, daß bei der Elektrolyse reiner, wasserfreier Schwefelsäure¹ an der Kathode Schwefel abgeschieden wird. Dieser ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, scheint also eine metallische Modifikation des Schwefels zu sein.

Auch aus Lösungen von Salzen in flüssigem Schwefeldioxyd² bzw. aus reinem, trockenem Schwefeldioxyd³ wird kathodisch Schwefel abgeschieden. Auch Selen scheidet sich an der Kathode aus Lösungen von Seleniten in kleinen Mengen ab⁴.

¹ Abegg, R., u. Warburg: Z. anorg. u. allg. Chem. **39**, 338 (1904). — Liebigs Ann. **135**, 124 (1868).

² Bagster, L. S., u. B. Steele: Chem. News **105**, 157, 169 (1912).

³ Centnerszwer, M., u. J. Drucker: Z. Elektrochem. **29**, 210 (1923).

⁴ Müller, E.: Ber. **36**, 4262 (1903).

Bei längerer Dauer der Elektrolyse verhindert das in metalloider, nichtleitender Form auch an der Anode abgeschiedene Selen den weiteren Stromdurchgang.

Auch das Tellur kann aus alkalischen Lösungen sowohl kathodisch, als auch anodisch abgeschieden werden bzw. in Lösung gehen¹.

Das kathodisch abgeschiedene Tellur ist ein dunkles Pulver, das anodisch abgeschiedene dagegen zitronengelb, welche Tatsache auf die Entstehung einer metallischen Modifikation an der Kathode und einer nichtmetallischen an der Anode hinweisen.

F. C. Mathers und H. L. Turner² stellten Untersuchungen darüber an, ob Tellurüberzüge als Schutzmittel für Metalle in Frage kämen. Die Versuche wurden in Lösungen von Tellurdioxyd in HNO₃, HCl und HF ausgeführt. Als Anode diente Tellur mit 0,9% Selen, als Kathode entweder Blei oder, falls dies von der Badflüssigkeit angegriffen wurde, Platin. In HNO₃-Lösungen erhielt man nur geringe Stromausbeuten (< 8%), günstiger liegen die Verhältnisse in HCl-Lösungen. Als Bäder zum Überziehen mit Tellur werden empfohlen: TeO₂ (83%), 200 g/l, HCl (38%) 600 g/l, H₂SO₄ (96%) 180 g/l; Stromdichte 1,6 A/(dm²) bei Zimmertemperatur. Verdünntere Lösungen unterliegen der Hydrolyse. Noch besser waren die Ergebnisse in HF-Lösungen: TeO₂ (83%) 300 g/l, HF (84%) 500 g/l, H₂SO₄ (96%) 200 g/l; zuviel H₂SO₄ verursacht schwammige Niederschläge. Die Stromausbeute in HCl- und HF-Lösungen beträgt 100%. Das abgeschiedene Tellur ist frei von Selen, dieses bleibt im Anodenschlamm; befindet sich dagegen SeO₂ in Lösung, so wird es mit abgeschieden. Die Elektrolyse stellt somit gleichzeitig einen Weg zur Trennung des Tellur von Selen dar. Die erhaltenen Niederschläge sind grau und glatt, aber zerbrechlich und daher für technische Zwecke nicht geeignet.

Die Abscheidung des Tellurs zur elektroanalytischen Bestimmung gelingt aus salzsauren Lösungen³.

Das höchste Glied der Schwefelreihe, das radioaktive Polonium, kann vermöge seiner in dieser Reihe am stärksten ausgeprägten Metallnatur kathodisch am leichtesten elektrolytisch gefällt werden.

Die elektrochemische Abscheidung des aus radioaktiven Mineralien durch Zerfall immer entstehende Polonium benutzten St. Meyer und E. v. Schweidler⁴, indem sie das aus den Mineralien gewonnene Radiobleinitrat mit einer Goldkathode bei beschränktem Kathodenpotential, um die Bleiabscheidung zu verhindern, elektrolysierten.

Von den ausgesprochenen Nichtmetallen scheidet sich Bor bei der Elektrolyse von geschmolzenem Borax an der Kathode aus, das aber allerdings wahrscheinlich sekundär, durch Reaktion des primär abgeschiedenen Natriums mit dem Borax freigemacht wird⁵.

Was die elektrolytische Abscheidung von Kohlenstoff betrifft, wurde schon S. 511 erwähnt, daß bei Verwendung kohlenstoffhaltiger Anoden oder auch bei der Elektrolyse eines organische Verbindungen enthaltenden Elektrolyten sich die Metalle der Eisengruppe häufig kohlenstoffhaltig ausscheiden, doch handelt es sich hierbei, wie erwähnt, nur um eine kataphoretische Übertragung (S. 138) kolloider Kohlen-

¹ Blanc, M. Le: Z. Elektrochem. **11**, 813 (1905). — Ritter: Münchner Denkschrift, S. 210. 1808. — Davy, H.: Gilb. Ann. **37**, 49 (1810). — Magnus, G.: Poggendorffs Annalen **17**, 521 (1828). — Poggendorff, J. C.: Poggendorffs Annalen **75**, 349 (1848). — Müller, E., u. R. Nowakowski: Z. Elektrochem. **11**, 931 (1905).

² Mathers, F. C., u. H. L. Turner: Trans. Amer. Electr. Soc. **54**, 8.

³ Pellini, G.: Gazz. chim. Ital. **34**, 128 (1904); **35**, 514 (1905). — Siehe auch Gallo, G.: Atti Linc. (5) **13**, 713 (1904).

⁴ Meyer, St., u. E. v. Schweidler: Ber. Wien. Akad. **115**, 697 (1906). — Siehe auch Paneth, F., u. G. v. Hevesy: Ber. Wien. Akad. **122**, 1048 (1913). — Wertenstein, M.: Ber. Warschauer Ges. **10**, 771 (1917).

⁵ Gerardin: C. r. **53**, 727 (1861).

stoffverbindungen und deren Einlagerung in die Metallniederschläge, also nicht um echte elektrolytische Abscheidung.

So enthalten die Eisenmetalle bei ihrer kathodischen Abscheidung aus den Lösungen ihrer Oxalate, Formiate, Zitate stets Spuren (0,01 bis 0,001%) Kohlenstoff¹. Auch bei der Elektrolyse anderer Eisensalze läßt sich Kohlenstoff, wie auch Schwefel, Phosphor, Silizium im kathodischen Metallniederschlag nachweisen², wenn die Anode von diesen Substanzen nicht frei war. Eisenmetalle, die aus Schwefelverbindungen enthaltenden Elektrolyten zur Abscheidung gelangten, z. B. Nickel aus silfithaltiger Lösung, sind nicht frei von Schwefel.

Viele unter ähnlichen Bedingungen niedergeschlagene Metalle zeigen dagegen wieder keine nachweisbaren Spuren von Nichtmetallen, wie Zink, Kadmium, Zinn³.

Reine kathodische Kohlenstoffniederschläge liefert die Elektrolyse einer Karbamidlösung und einiger anderen organischen Verbindungen, wie z. B. geschmolzener Alkaliazetate⁴. Doch scheint es sich auch hierbei nur um sekundäre Vorgänge zu handeln, da der Kohlenstoff in den genannten Verbindungen kaum als Ion enthalten sein dürfte.

Kohlenstoff kann ferner durch Elektrolyse eines erhitzten, festen Gemisches von BaCl_2 und BaCO_3 mit nahezu theoretischer Ausbeute an der Kathode gewonnen werden, wobei es sich ebenfalls um eine sekundäre Reduktion der Kohlensäure durch das kathodisch gebildete Baryum handelt⁵.

Ähnlich wie der Kohlenstoff scheint sich auch das Silizium primär nicht elektrolytisch abscheiden zu lassen.

¹ Avery, S., u. B. Dales: Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 67 (1899). — Verner, H., u. F. Groll: Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1137 (1907). — Ehrenfeld, S.: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 439 (1905). — Kremann, R., C. Th. Suchy u. R. Maas: Wien. Ber. **122**, 1023 (1913). — Über Mitfällung von Kohle bei der Kupferabscheidung vgl. Spear, E. B., C. Qowend u. A. L. Chesley: Ber. d. VIII. Internat. Kongr. f. angew. Chemie **1912**.

² Burgess, C. F., u. C. Hambuechen: Electrochem. and Metallurg. Ind. **2**, 183 (1904). — Foerster, F.: Abh. d. Bunsenges. **2**, 76. — Müller, A.: Metallurgie **5**, 145 (1909). — Pfaff, A.: Z. Elektrochem. **15**, 703 (1909).

³ Henz, F.: Z. anorg. u. allg. Chem. **37**, 1 (1903). — Foerster, F., u. J. Wolf: Z. Elektrochem. **13**, 205 (1907). — Dormann, J. M. M.: Z. anorg. u. allg. Chem. **53**, 349 (1907).

⁴ Berl, E.: Ber. **37**, 325 (1904).

⁵ Haber, F., u. St. Tolloczko: Z. anorg. u. allg. Chem. **41**, 407 (1904).

Namenverzeichnis.

- Abegg, R. 32, 43, 49, 180, 552.
 Abel, E. 322, 323, 435.
 Abron, R. H. 458.
 Acheson 149.
 Acker 156, 178.
 Ackermann 118.
 Adam 128.
 Adams, I. 544.
 Adcock 498.
 Adler, A. 102.
 AG. für chemische und metallurgische Produktion 170.
 Aldrich 410.
 Alexander, H. H. 446.
 Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft 510.
 Allmand, A. J. 75, 380, 386, 506.
 Aluminium Co of America 258, 274, 276.
 Aluminiumindustrie AG. Neuhausen 220, 247, 276.
 Amberg 392, 509, 549.
 American Magnesium Corporation 221.
 Anaconda Cooper Mining Co. 343, 413.
 Andersen 237.
 Anderson 433.
 Andes Copper Mining Co, 336.
 Andrieux 502, 504.
 Anschütz & Co. 149.
 Appel 492.
 Archibald, E. H. 514.
 Argo, W. L. 48, 183.
 Arndt, K. 149, 214, 215, 230, 231, 236, 240, 241, 261, 272, 314, 507, 511.
 Arnold, H. 301.
 Arrhenius, S. 5.
 Arsdale, G. D. van 505.
 Ashbrook 326, 392.
 Ashcroft, E. A. 177, 218.
 Askenasy 261.
 Assmann 158.
 Aston 113.
 Aten, A. H. 478.
 —, A. W. 327, 365.
 —, A. H. W. 431.
 Atkinson, R. H. 549.
 Audriecht, L. F. 536.
 Auerbach 49, 180.
 Auergesellschaft 301.
 Auer v. Welsbach 300.
 Austen, W. 525.
 Avery 392, 426, 511, 554.
 Baar 243.
 Baars, E. 73.
 Backer 205.
 Badische Anilin- u. Soda-fabrik 169.
 Baensel, F. O. 236.
 Bahntje, P. 314, 325, 511.
 Baker & Co. 549.
 —, E. M. 532.
 Balbach-Thum 369.
 Bancroft 313.
 —, W. D. 309, 325.
 Barbarovsky, H. 394.
 Bardele 197.
 Barrows 490.
 Barth 248, 279, 376.
 Bary, J. 426.
 Bauer, F. 129.
 —, O. 111, 529.
 Bauermeister 285.
 Baukovac, O. 129.
 Baum 492.
 Baur 169.
 Basso 316.
 Battle 445.
 Bayer, K. 129.
 Beans, H. T. 477.
 Beck 304.
 Becker, H. 167.
 Beckh, E. 440, 456.
 Beckmann, J. 246, 514.
 Bequerel, A. C. 530.
 —, E. 201, 305, 538.
 Beilstein 392, 421, 427.
 Belasio, R. 392.
 Belcher 515.
 Bell 249, 448.
 Bells 375.
 Benda, O. 129.
 Benedicks, C. 102, 105, 325.
 Beneker 449.
 Benner, R. O. 364.
 Bennewitz, K. 138.
 Bennett, C. W. 75, 240.
 Benough, G. D. 286.
 Bergmann 181, 535.
 Bergve, E. 144, 156, 160, 179, 182, 239.
 Berl, E. 554.
 Bermann 211.
 Bernard 248.
 Berthaut 212.
 Berthet, J. L. 503.
 Bertram 243.
 Betts, A. G. 274, 312, 458, 460, 462, 467, 472, 474.
 Beyer, A. 82, 312, 391.
 —, F. 244.
 Bidder 172, 174.
 Billmann 36.
 Billiter, J. 2, 169, 227, 523.
 Biltz 326.
 Bjerrum, N. 6.
 Blackman 147.
 Blackmore 179, 247, 248.
 Blanc, M. Le 61, 66, 90, 122, 128, 132, 153, 161, 181, 182, 327, 363, 389, 421, 436, 459, 482, 489, 505, 537, 553.
 Bleekrode 436.
 Bleyscharlein 413.
 Blikslager, H. J. 563.
 Blum, W. 310, 313, 315, 358, 535.
 Bock, F. 246.
 Bockbushman 525.
 Bodaert 326, 477.
 Bodforss, S. 198.
 Bodger 231.
 Bodländer 322.
 Bölsterli 168.
 Böttger, R. 438, 544.
 —, W. 435.
 Boettger 239.
 Bogomolny, A. 510.

- Bogusky-Zdiarski 247.
 Bolton, W. v. 55, 86, 307.
 Bongartz 441.
 Bonhoeffer 75.
 Bonnet 482.
 Booth, H. S. 184.
 Borchers 229, 230, 236,
 239, 248, 279.
 —, W. 155, 179, 185, 209,
 330, 469, 472, 533.
 Borelli 435.
 Bose, E. 32, 322, 323.
 —, M. 477.
 Boucher 522.
 Bouchayer 522.
 Bourgoïn 159.
 Bouty 316.
 Boyer, S. 48, 437, 438.
 Brace, Ph. 231, 233.
 Bradley 244, 249.
 Braun 243, 507.
 Breeding 459.
 Breisch, K. 392, 536.
 Breitinger 49.
 Brester 159.
 Bridgeman, J. A. 438.
 Bries 491.
 Briggs, F. R. 325.
 British Aluminium Comp.
 212.
 Brochel, A. 551.
 Brodar, A. 129, 131, 137.
 Brode 161, 182.
 Brodkorb, F. 498.
 Broughall, L. St. 184.
 Brown, D. J. 326, 459,
 470.
 Brown, O. W. 438.
 Browning, J. P. 437.
 Brückner 502.
 Brunel 153.
 Bruni, C. 365.
 Brunk, O. 312, 326, 363,
 364, 477.
 Brunner, A. 186, 321, 421,
 427.
 Brunner, Mond & Co.,
 Norwich 395.
 Bruylants, P. 531.
 Bryen 410.
 Bucherer 247.
 Büttgenbach 421.
 Buff, W. 97, 327, 329, 436.
 Bunsen, R. 147, 155, 159,
 182, 202, 228, 239, 240,
 241, 244, 249, 282, 298,
 505.
 Burges, C. F. 509, 545,
 554.
 Burgess 164.
 Burns, W. T. 343.
 Burt, R. C. 161.
 Buryanek, O. 382.
 Busch, W. 206.
 Byers, H. G. 531, 532.
 Byes, H. G. 505.
 Cady, H. P. 241, 326, 336,
 364, 436.
 Calmes 454.
 Cambi, L. 160, 241.
 Campbell, A. N. 506.
 —, Th. P. 391.
 Canac 320.
 Capillon 440.
 Carl, R. 375.
 Carol, J. 547.
 Caron, H. 24.
 Carré 147.
 Carrier 179.
 Carveth, H. R. 483, 484,
 490.
 Casman 337.
 Caspari 72.
 Castner, H. Y. 159, 163.
 Castner-Kellner Co. 166.
 Centnerszwer, M. 281, 552.
 Chalupny, K. 536.
 Chatelier, Le 247, 254,
 278.
 Chaucel 326, 392.
 Chauvenet 306.
 Chemische Fabrik Ma-
 rienhütte 423.
 Chemische Fabrik v. Hey-
 den-Radebeul 171.
 Chem. Treatment Co. 502.
 Chesley, A. L. 554.
 Chile Exploration Co.
 Chuquicamata 332.
 Chilesotti, A. 80, 502.
 Claire Deville St. 24, 244.
 Clark 40, 458.
 Clarke 251.
 —, H. 181.
 Classen, A. 326, 364, 379,
 392, 421, 441, 470, 476,
 511, 513, 536.
 Claudel 325.
 Claus 451.
 Clausius 5.
 Cleave 371.
 Coehn, A. 72, 89, 116, 138,
 241, 322, 363, 379, 380,
 382, 389, 421.
 Cofetti, G. 322, 363, 389,
 421, 512.
 Cohen, E. 321, 469.
 Coffin 469.
 Cohen, E. 321, 469, 471.
 Coignard 492.
 Coles 179, 307, 358, 482,
 522.
 Collins 81, 328, 471.
 Comp. de Prod. Chim. et
 Electromet. Froges et
 Camargue 247.
 Conrad, C. K. 468.
 Conley, J. E. 306.
 Cookram 445.
 Corbelli 243.
 Cottringer, P. 212.
 Cournot 426, 430.
 Covan 242.
 Covelli, E. 469.
 Cowper-Coles 179, 307,
 358, 482, 522.
 Crawford, F. M. 364.
 Crookes, W. 438.
 Cumberland 116.
 Cumming, A. 326.
 Curie 240.
 Curry, B. E. 484, 490.
 Czepinski 32, 143, 393,
 459.
 Dadiou, A. 364.
 Dales 511, 554.
 Daneel 230.
 Daniell 364.
 Danneberg 72.
 Daneel, H. 56, 172.
 Darling 160.
 Davy 152, 158, 159, 181,
 240, 553.
 Debierné 240.
 Deckert, H. 315, 440.
 De Kay 245, 299.
 Dellacher 129, 132.
 Dekassen 445.
 Delahaye 445.
 Dennis, L. M. 298, 438.
 Denso, P. 109, 392, 421.
 Desch 321, 430.
 Deutsche Gold- u. Silber-
 scheideanstalt 166,
 177.
 Deutsche Magnalium-
 gesellschaft 209, 248.
 Deutsche Versuchsanstalt
 f. Luftfahrt 276.
 Deville 254.
 Devoto, G. 48, 160, 225,
 238, 240, 241.
 Dickinson, S. J. 188.
 Dickson 163, 172, 212.
 Diel 506.
 Diehl 248.
 Dietzel 372.
 Dix, E. H. 284.

- Doerner 502.
 Dolch, M. 442.
 Dolezalek 37.
 Dony, O. 240.
 Dornauf 430.
 Dorsey 496.
 Dow Chemical Co. 210,
 212.
 Downs 176.
 Drapier 326.
 Drechsel 550.
 Driggs, F. H. 306.
 Dronier 215.
 Drossbach, P. 18, 143,
 180, 238, 281, 282.
 Drucker 45, 54.
 —, C. 48, 237.
 —, J. 552.
 Duboin 306.
 Du Bois-Reymond 38.
 Duffek, V. 120.
 Dulk 32.
 Duscheck, A. 364.
 Dyer 392.
- Easterbrooks 369.
 Eckardt, M. 442.
 Edwards 260.
 Eger, J. 532.
 Eggert 105, 499.
 Ehrenfeld, S. 511, 554.
 Ehrlich 437.
 Eichrodt, C. W. 333.
 Eilert, A. 228.
 Eisenreich, K. 312, 363,
 365.
 —, W. 53, 181.
 Eitel 258.
 Ekwall 486.
 Elbs, K. 92, 313, 460, 478.
 Elektrochemical Co. 166.
 Elektrochemische Werke,
 Rheinfelden 166.
 Electrolytic Zink Co. of
 Australasia 413, 426.
 Electrometallurgical Co.,
 482.
 Eliasberg, S. 392.
 Ellingham, H. I. T. 75.
 Ellsworth, J. T. 398.
 Elsässer 128.
 Elsner 454.
 Emelianowa, N. V. 535.
 Engelhardt 403, 437, 472.
 —, V. 336, 395.
 Engelenburg, A. J. 326,
 392, 470.
 Engemann, K. 533, 546.
 Engle, E. A. 194.
 Erlwein, G. 307.
- Escher 89.
 Essin, O. 486.
 Estelle 518.
 Evans, U. R. 113.
 Ewan 158.
 Exner, F. 326, 379, 477,
 502, 535.
- Faraday, M. 5, 12, 13, 51,
 202, 364, 393, 436, 441,
 459, 471.
 Faust 325.
 —, C. L. 546.
 Fedotieff 204, 240, 246,
 258, 324.
 Feldmann 205, 209, 247,
 429, 433.
 Fenske, E. 319.
 Fenwick 48.
 Ferchland, P. 395.
 Férée 153, 228, 239, 482,
 502.
 Fernandez-Espina 536.
 Fichter 185, 186.
 Fiévet 179, 209.
 Field 378.
 Fink 498.
 —, C. G. 332, 444, 445,
 468, 492, 498, 503, 547.
 Finkelstein 255, 514.
 Fischer 312, 504.
 —, A. 326, 435, 470, 477,
 486, 531, 536, 549.
 —, F. 326, 328, 427, 449,
 509, 521, 526.
 —, H. 190, 193, 194, 197,
 215.
 —, J. 458.
 Flade, F. 102.
 Flanigen 326.
 Fleischbein 118, 498.
 Flemming 438.
 Flügge 516.
 Förland 502.
 Foerster 80.
 —, F. 32, 55, 69, 84, 88,
 102, 105, 313, 314, 315,
 322, 324, 325, 326, 328,
 363, 389, 390, 421, 437,
 438, 440, 442, 476, 477,
 479, 483, 507, 509, 511,
 512, 528, 531, 532, 533,
 535, 536, 546, 554.
- Fogg, H. C. 437.
 Forrest 160.
 Forssell 460.
 Fortunatow, N. S. 277.
 Franke, R. 330.
 Frankel, E. A. 326.
 Frary 211, 231.
- Frary, F. C. 233, 274, 326,
 363, 379.
 Frauenberger, F. 102, 500,
 528.
 Fredenhagen 102, 487,
 537.
 Fresenius, H. 535.
 Freudenberg, H. 421, 531.
 Freundlich, H. 458.
 Frey 230.
 Frick 336.
 Fröhlich, P. K. 390, 458,
 536.
 Fromm, O. 363, 390, 410,
 530, 550.
 Funk, R. 108, 423.
 Fuseya, G. 312, 527.
- Gäbler, K. 324.
 Gaiffe 530.
 Gallo, G. 553.
 Galvani, L. 3.
 Gann, J. A. 210.
 Gardam 492.
 Garrard, C. C. 365, 422.
 Gartenmeister, R. 459.
 Gaudoin 147, 244.
 Geipert 245.
 Gelbsattel 424.
 General Electric Co. 430,
 489.
 Genter 482.
 Gérard 325.
 Gerardin 127, 160, 553.
 Gerhard 202.
 Geer, W. C. 438.
 Gernet, H. 486.
 Gesellschaft f. chemische
 Industrie Basel 175.
 — f. elektrotechnische In-
 dustrie 286.
 Gierssen 162, 169.
 Giesches Erben 413.
 Gilchrist, E. 326.
 Gin, G. 247, 271, 307, 502.
 Glascock, B. L. 239.
 Glaser 483.
 —, F. 551.
 —, L. 66, 458.
 Glasstone, S. 72, 512, 546.
 Glayton, E. T. 398.
 Glienicke 217.
 Glocker, R. 315.
 Glynn, A. Mc. 438.
 Gmelin, H. 99, 514.
 Godd 420.
 Goebel, R. 322, 471, 476.
 Goldberg, E. G. 326, 364,
 531.
 Goldschmied, H. 289, 482.

- Goldschmidt, H. 187, 442.
 —, Th. 453.
 —, V. M. 213.
 Gooch, F. A. 326, 535.
 Goodwin 230.
 Gordes, B. 550.
 Gordon 48.
 Gore, H. C. 469.
 Gorski, St. 158.
 Gosh, I. Ch. 470.
 Gouy 86.
 Grabeau 162, 209.
 Graetzel 172, 179, 184,
 209, 210, 214.
 Gramme 2.
 Graselli Chemical Comp.
 429.
 Grave, E. 102.
 Greenawalt, W. E. 335.
 Greensfelder 281.
 Grey 179.
 Griesheim-Elektron 168,
 212, 223, 390, 518.
 Grinberg, S. 549, 551.
 Gröner 397.
 Grogau 246.
 Groll, F. 554.
 Grube, G. 32, 49, 99, 104,
 144, 206, 207, 380, 381,
 460, 471, 478, 488, 491,
 505, 507, 514, 545, 551.
 Gruber 498.
 —, P. 129.
 —, R. 129.
 Grünauer 393.
 Gruichshank 321.
 Günther, E. 330, 390.
 Güntherschulze 97, 285,
 329, 394.
 Gürtler 118.
 Guertler, W. 117, 284.
 Guillet, L. 457, 530.
 Guntz, M. 153, 155, 228,
 239, 240.
 Gutensohn 453.
Haag 217.
 Haas 287.
 —, J. jr. 459.
 Haase, C. 199.
 Haber, F. 32, 36, 86, 245,
 321, 342, 459, 549, 551,
 554.
 Hackford, J. E. 469.
 Hackspill 156.
 Hänsel, G. 331, 357.
 Haglund 258, 538.
 Hahn, L. 326.
 Halberstadt, W. 548.
 Hall 245, 249, 261.
 Halla 320.
 —, F. 441.
 Hambuechen 112, 164,
 491, 494, 509, 545, 554.
 Hammerl 55.
 Hampe, W. 246, 438, 439.
 Hampton 49.
 Haneman 180.
 Hanley 425.
 Hannay, W. H. 398.
 Hansen, C. A. 396.
 Hanyre, W. 436.
 Harbeck 510.
 Harbison, R. W. 384, 496.
 Hardcastle 258.
 Hardtmuth & Co. 147.
 Hare 229.
 Haring 490, 535.
 Harkins 72.
 Harrison, Bros & Co. 161.
 Harvey 207, 222.
 Hassbrink 105, 499.
 Hauser, H. 32.
 Hausser 197.
 Hatfield 56.
 Hayden 350.
 Haynes, P. E. 218.
 Heberlein 538.
 Hedges, E. S. 394.
 Heidenreich, M. 392, 421.
 Heidinger, R. 104, 488.
 Heimrod, G. W. 81, 328,
 365.
 Hein, F. 393.
 Heinerth, E. 328.
 Heisen 197.
 Helfenstein, A. 364, 441,
 478.
 Helfer 380, 381, 551.
 Heller, P. 549.
 Helmholtz 13, 16.
 Henderson 25.
 Henke 507.
 Henne, H. 207.
 Henz, F. 470.
 Heppenstall 143.
 Herold 243, 249.
 Heroult, P. T. 245.
 Herrmuth, E. 233.
 Hertog, A. J. den., 327,
 365.
 Hess 180.
 Hevesy, G. v. 154, 162,
 182, 241, 478, 553.
 Heyden, A. G. 163.
 Heyn, E. 111, 529.
 Heyrovsky, J. 152, 535.
 Hicks, J. F. 299.
 Hicks 509.
 Hiers 242.
 Hilberg 215.
 Hillebrand 298.
 Hinüber 105.
 Hinnüber, J. 46.
 Hirsch, A. 88, 299.
 Hittorff 7, 102, 436, 487,
 499.
 Hindriksen 421.
 Hock, H. 403.
 Höchster Farbwerke 167.
 Högel, H. 405.
 Hölzl, F. 154, 202, 224,
 280, 298.
 Hönig, R. 506.
 Hönigschmid 306.
 Höpfner, C. 179, 331, 395,
 479.
 Hofer 302.
 Hoffmann 223.
 Hohler 203.
 Hollard 421.
 Hollek 329.
 Hollis 101, 446.
 Holm 299.
 Holtz, 329 394, 420.
 Honert, G. 549.
 Hoopes 158, 274.
 Hopkins, B. S. 186, 194,
 198.
 Horsch 48.
 Horstner 479.
 Hosack 454.
 Hosdowich 491.
 Hosenfeld, M. 1, 90, 307,
 316, 336.
 Hrasovetz, A. 129.
 Huebel, v. 314, 325, 511.
 Hüttig, G. F. 498.
 Hughes, W. E. 521.
 Hulin, M. P. 165, 167, 276.
 Hull, R. O. 358.
 Humann 253.
 Humphries 496, 498.
 Hupperts 305.
 Hurter, H. 161.
 Huth, M. 395.
 Hybinette 279, 540.
 Hyde 236.
I. G. Farbenindustrie AG.
 147, 213, 226, 525, 545.
 Iggena 153, 239.
 Iljinski 246, 258, 287.
 Illig, K. 190, 194, 198.
 Ingham, L. H. 392.
 Inspiration Copper Co. 336.
 Isbekow 436, 471.
 Isgarischew, N. 146, 326,
 346, 390, 422, 472.
 Iwanow, A. 447.

- Jablezinsky 185, 186.
 Jabs 258.
 Jäckel 424.
 Jäckh, R. 128, 132.
 Jacobsen, C. L. 363.
 Jäger 435.
 Jaisle, J. 206.
 Jakober 315.
 Jakobi, M. H. 525.
 James, C. 437.
 Jameswelsby 430.
 Janeczek 159.
 Janningen 247.
 Janzen 116.
 Jawein 392, 421, 427.
 Jefremow 431.
 Jellinek, K. 48, 365.
 Jennigen 205.
 Jessup, M. A. 217, 219.
 Jirsa, F. 48, 365, 382.
 Johannsen 155.
 Johnson 25.
 Jolibois 202.
 Jones, F. L. 503.
 Jouard, F. L. 205.
 Jouniaux 258, 260.
 Julien 246.
 Jungfleisch 437.
 Justh, R. 490.

 Kahlenberg, L. 154, 364,
 471, 478, 489.
 Kailan 143.
 Kaisha, M. Z. 525.
 Kalass 261.
 Kameyama 274, 356.
 Kamoparna 331.
 Kamura, H. 520.
 Kangro, W. 516.
 Kappana, A. N. 470.
 Kappaun, A. 129.
 Kasarnowsky 49.
 Kato, Y. 486.
 Katsu-hiko Oma 527.
 Kaupp, E. 315.
 Keitel, W. 549.
 Keith 451, 462.
 —, W. D. 284.
 Kemet Laboratories Co. 185.
 Kemmerer, G. 392.
 Keown, A. Mac 49.
 Kern 440.
 —, E. F. 314, 324, 342,
 369, 439, 443, 454, 509.
 Kerp, W. 153, 239.
 Kershaw, I. B. 247, 311.
 Keyes 298, 307.
 —, D. B. 244.
 —, F. G. 48, 157, 182.
 Kienzl, H. 129.
 Kienzl, R. 129.
 Kiliani 245, 249, 338, 390,
 392.
 Kimura 446.
 Kinsky 137.
 Kirchhoff 182.
 Kistiakowsky 281, 394.
 Klabunde, J. W. 244.
 Klaproth, W. 470.
 Klavitter, K. 403.
 Kleffner, A. 486.
 Klein, E. 525.
 —, T. 307.
 Klemm 421.
 Knaus, W. 224, 229.
 Knight 502.
 Koch 102.
 Koenig 496.
 Koepf 472.
 Kohlrausch, F. 11, 550.
 Kohlschütter 314, 420.
 —, V. 309, 315, 323, 363,
 498, 533, 534.
 Kollock, L. 326, 379, 486.
 —, L. G. 392, 477, 502.
 Konbyrow, N. 202.
 Konetschnigg, A. 327, 506,
 514.
 Konopicky, K. 120.
 Konradty 147.
 Konsortium f. elektro-
 chem. Industr. 172.
 Korbig 161.
 Korth, F. 129.
 Kowarsky, J. 432.
 Kraft 299.
 Krah 482, 492.
 Kratky 502.
 Kraus 126.
 —, C. 179.
 Kremann, R. 125, 129,
 132, 137, 306, 546.
 Kremers 299.
 Krieghammer, H. 129.
 Krüger, F. 533.
 Krupp AG. 119.
 —, F. 486, 506.
 Kuebler 372.
 Kugelgen v. 170, 172, 174,
 206, 217, 218, 235, 237,
 241, 248.
 Kuessner, H. 487, 503,
 507.
 Küster, F. W. 363, 512,
 528, 546.
 Kumpfmiller 202.
 Kunert 437.
 Kunze 215.
 Kusnetzowa, A. A. 146.
 Kyropoulos 496, 498.
 Lacey 48.
 La Croix, H. 373.
 Lah, K. H. 547.
 Laist 336.
 Lamb 49.
 Lampadius 153.
 Lamy, A. 438.
 Länder, E. 422.
 Langbein 456.
 — -Pfanhauser 377, 431,
 496, 498, 518, 521, 546.
 Langness, J. 326, 549.
 Lanmann 128.
 Lapin 287.
 Larson 49.
 Lassieur 326, 459.
 Latimer, W. M. 48, 49,
 199, 225, 238, 240,
 241, 281.
 Lautawerk 258.
 Laszinsky, St. 154, 158,
 332.
 Leaver 454.
 Lebeau, P. 185.
 Lecoq 469.
 — de Boisbaudran 437.
 Lee, H. 86, 398, 509.
 Lengyel 230.
 Lenz 510.
 —, O. 321.
 Lerch, F. v. 439.
 Lessing, A. 33.
 Letrange, L. 394.
 Leuchs, G. 458, 466, 467.
 Leuchtenberg, M. Herzog
 von 338.
 Leun 460.
 Levi, M. G. 158, 537.
 Lewis 48, 49, 75, 128.
 —, G. N. 48, 157, 179,
 182, 183.
 Leyson, F. L. 405.
 Liebmann 184, 194.
 Liebreich, C. 282, 484,
 485.
 Liemert, J. A. M. van 504.
 Limb 241.
 Lindner, A. 516.
 Lindsay 253.
 Linhart 48.
 Linnemann, E. 181.
 Lloyd, St. J. 518.
 Lorenz, E. 365.
 Lösekann 253.
 Löwig 254.
 London Metallurg Co.,
 432.
 Long 492.
 Lontin 244, 248.
 Lorber, J. 306.

- Lorenz 143, 258, 459.
 —, R. 32, 53, 141, 160,
 181, 327, 329, 364, 393,
 422, 459.
 Lossier 246, 248.
 Loven, O. H. 428.
 Luckow, C. 394.
 Lüdendorff 393.
 Ludwig, R. 470.
 Luft, F. 48, 237.
 Lukkens, H. S. 486.
 Luther 45, 54, 365.
 —, R. 55, 91, 323, 327.
 Lutz, G. 381, 551.
 Lyte 179.

 Maas, R. 306, 546.
 Macnaughtan 492.
 Magma Metal Corp. 226.
 Magnus, G. 553.
 Mair, L. 459.
 Mann 161.
 Mantell, C. L. 444.
 Marbley, H. M. 423.
 Marc, R. 313, 390.
 Marchese 329.
 Marden, J. W. 306.
 Mardus, G. 312.
 Maresca, S. 394.
 Margules 100.
 —, M. 550.
 Marie 325.
 —, C. 316, 325, 550.
 Marino 445, 502.
 Markl, R. 129, 137.
 Markow, F. 490.
 Maschowetz, W. P. 277.
 Marsh, W. J. 536.
 Marshall, A. L. 389.
 Mascazzini 392, 511.
 Masen, F. 377.
 Masing, G. 199.
 Mathers 372, 445, 448.
 —, F. C. 314, 423, 440,
 455, 457, 458, 467, 553.
 Mathesius 210, 238.
 Mathiessen 155, 159.
 Matthiessen 181, 203, 229,
 239, 241.
 Maquenne 228, 239, 240.
 Maximowitsch, S. 510.
 Maxted 312.
 Mayer, C. G. 505.
 Mayr, G. 137.
 Mazza, L. 160.
 Medway, H. E. 326, 379,
 535.
 Meidinger 328.
 Meitner, L. 478.
 Mellana, E. 392.

 Mennicke, H. 439, 443,
 446, 454.
 Merck, E. 521.
 Merthers 312.
 Meslans 209, 230, 236, 248.
 Metal und Thermit Cor-
 poration 197, 502.
 Metallurgische Gesell-
 schaft Frankfurt 238.
 MetropolitanVickers Elec-
 trical Co. 494.
 Metzger, F. 477.
 —, H. 49, 507.
 Meulen, v. 298.
 Meunier, F. 240.
 Mewes 211.
 Meyer 507.
 —, A. 186, 198, 444.
 —, J. 238.
 —, St. 553.
 Michaut 445.
 Michel 42.
 Miller 364, 427, 464.
 Miller v. 392.
 Milliau 421.
 Mills 253, 316.
 Minet 248, 249, 271.
 Mitchell, R. W. 489.
 Miyake 258.
 Miyata 287.
 Moebius 366, 371.
 Möller und Street (Elec-
 trometallurgical Co.)
 482.
 Moers 125.
 Mohn, A. 477, 481.
 Moissan 185, 229, 306, 505.
 Moldenhauer 237, 258,
 304, 326.
 Montgelas 248.
 Moormann 260.
 Morin 254.
 Morrow 343.
 Mott, W. R. 155, 158, 239,
 326, 478, 483, 514.
 Müller, A. 554.
 —, E. 66, 313, 314, 325,
 326, 329, 485, 486, 494,
 507, 511, 552, 553.
 —, F. 551.
 —, R. 126, 129, 154, 158,
 184, 202, 224, 229, 239,
 244, 277, 280, 298, 307,
 327, 364, 393, 422, 506,
 514.
 —, W. J. 100, 103, 329,
 439, 506.
 Mugdan 528.
 Muhr 511.
 Murakami, T. 486.

 Murata 49, 312, 547.
 Murray 49.
 Murmann 209.
 Mustad, O. 508, 509, 512,
 534.
 Muthmann 299, 302.
 —, W. 102, 231, 245, 299,
 500, 528.
 Myers, R. E. 486, 502.
 Mylius, F. 108, 363, 390,
 410, 423, 530, 550.

 Näf, E. 313.
 Nahnsen 243.
 —, J. 390.
 Naka 274.
 Napier 179.
 Nelson, H. W. 536.
 Nernst, W. 18, 24, 33, 43,
 66, 72, 75, 156.
 Nette 253.
 Nettel 437, 472.
 Neuendorf, G. 487, 514.
 Neumann, B. 144, 156,
 160, 162, 164, 166, 169,
 179, 182, 183, 188, 194,
 206, 231, 239, 240, 241,
 246, 387, 439, 449, 469,
 485, 507, 528.
 —, G. 439.
 —, K. 459.
 Neurath, J. 447.
 Newbery 74.
 New Cornelia Copper Co.,
 Ajo 334.
 Nichols Copper Co. 355.
 Nicholson 392, 433.
 Nielson 184.
 Nieverth 243.
 Nissenson 392, 470.
 Nitrogen Co. 179.
 Noack, E. 100.
 Nobis, A. 383, 551.
 Noda 356.
 —, T. 331.
 Nodon 209, 248.
 Norddeutsche Affinerie
 Hamburg 474.
 Norton 298.
 Nowakowski, R. 553.
 Noyes 48.
 —, W. A. jr. 513.
 Nübling, R. 92, 460.
 Nussbaum, J. A. 325, 511.

 Obach 128.
 Oehme, H. 233.
 Oesterheld, G. 198.
 Oesterr. Anilinfabr. Stra-
 kosch & Co. 253.
 Oettel, A. 204, 215.

- Oettel, F. 203, 535.
 Ogg, A. 93.
 Ohlsen, H. 246.
 Olausson & Cie. 493.
 Ollard 496.
 Orlandi 179, 511.
 Ortner, H. 129.
 Osaka, Y. 382.
 O'Shea 509.
 Ost, H. 470.
 Ostwald 45, 54.
 —, Wi 26, 39, 43.
 Oswald 507.
 Ott 502.
 Overbeck 243.
 Overmann, O. R. 314.
 Oyabu 485.
- Paaken, E. H. 229.
 Page 427.
 Padersen 236.
 Palchowsky 422.
 Palmer, L. S. 469.
 —, R. C. 469.
 Pan 498.
 Paneth, F. 478, 553.
 Parodi 392, 511.
 Pascal 258, 260.
 Pasztor 445.
 Patten, H. E. 155, 158,
 239, 326, 393, 422, 478,
 514.
 Patterson 184.
 Paweck 411.
 Pechnicy 254.
 Pellini, G. 553.
 Peniakoff 247.
 Perin 515.
 Perkin, F. M. 326, 379.
 Pery Du 249.
 Petersen, H. 305.
 Peterson, J. 393.
 Petit, J. 551.
 Pettibone, E. E., 532.
 Peuker 299.
 Pfaff, A. 509, 554.
 Pfanhauser, W. 88, 359,
 411, 428, 498, 524, 527.
 Pflieger 243.
 Philippi 116.
 Phillips 492.
 Pieper 253.
 Pierlé, A. 505.
 Piguet, L. A. 514.
 Pinter, E. 364.
 Pittsburg Reductions Co.
 274.
 Pivetz 129.
 Placet 482.
 Planiscig, E. 393.
- Plank 25.
 Planner 420, 429.
 Plato 230, 236.
 Pletenew, S. A. 472.
 Ploetz 214.
 Plotnikow, A. W. 244,
 277, 436, 469, 471.
 Plumb 248.
 Poggendorff, J. C. 38, 61,
 363, 553.
 Pokorny 365.
 Pomilio 150.
 Portevin 278.
 Poulence Freres 209, 230,
 236, 238.
 Praetorius, P. 187.
 Prebble, W. C. 379.
 Prett 184.
 —, K. 202, 224, 364.
 Priess, O. 187.
 Prior, K. 481.
 Price 326.
 Probst, H. 272.
 Proctor, H. 456.
 Prytz 48.
 Puri, V. S. 380, 386.
 Pütten, M. F. van 431.
 Pyne 258.
- Quincke, F. 327.
 Quowend, C. 554.
- Rabald, E. 390.
 Ralston, O. C. 398, 461.
 Raschen 179.
 Rathenau 168, 232.
 Rathert 102.
 Rawdon, H. S. 310, 315.
 —, K. S. 432.
 Redlich 231, 232.
 Redman, L. V. 81.
 Redotte, Le 156, 209.
 Rehenburg 129.
 Reichel, E. 438.
 Reichstein 322, 324.
 Reinbold 243.
 Reis, M. v. 392, 421, 441,
 470.
 Reiser 147.
 Richards, Th. W. 44, 48,
 162, 271, 364, 365, 437,
 438.
 —, B. P. 477.
 —, H. K. 246.
 —, Th. E. 81, 328.
 Richardson 179.
 Riché 392.
 Richter, H. 144, 183, 188,
 194, 206, 231, 240, 241.
 Riecke 137.
- Riedel, R. 533, 534.
 Rietz 243.
 Ringer, W. E. 469.
 Rinnbach 421.
 Ritter 321, 553.
 Rixon, E. W. 313.
 Rizzi, A. 502.
 Roberts 205.
 — -Austen, W. 525.
 Rodebush 393.
 Rodewald 232.
 Roderburg 504.
 Röhler, H. 326, 393, 441,
 459.
 Röhring 284.
 Röntgen, P. 405.
 Röpper 162.
 Roessler u. Hasslacher
 Cemical Co. 176.
 Roger 243.
 Rogers 161, 179, 215.
 Rolla 160, 393, 422.
 Roscher, H. 474.
 Rose 249.
 Rosenhain 246, 287.
 Roß, W. H. 364.
 Rostosky 422.
 Rothschild, S. 536.
 Roush 258.
 Roux, A. 457.
 Rowen, R. W. 324, 342.
 Rüdorf 392.
 Ruer, R. 100, 550, 551.
 Ruff, O. 155, 206, 230, 236.
 Russ, R. 36.
 Russell 427.
 Ryss, A. 510.
- Sackt 459.
 Salani, R. 160, 393, 422.
 Salom 461.
 Salzer, F. 482.
 Sand, H. J. 323, 326, 436,
 469, 477.
 Sanford 56.
 Sargent, G. J. 484, 490.
 Sasaki, K. 527.
 Sauerwald, F. 487, 514.
 Savelsberg, J. 537.
 Sax, F. O. 515.
 Saxon, R. 109, 324, 458,
 535.
 Sborgi, U. 505.
 Scarpa, C. 365.
 Schacht 314.
 Schade, M. 533.
 Schaefer 507.
 Scheib 175.
 Schering 377.
 Schick 363, 389.

- Schiektanz, S. T. 244.
 Schildbach, R. 531.
 Schiötz 298.
 Schischkin 143.
 —, V. 486.
 Schlecht, L. 49, 104, 488.
 Schleicher, A. 326, 471.
 Schlötter, M. 315, 321,
 420, 429, 445, 456, 467,
 510, 526.
 Schmied 431.
 Schmidt 102, 147, 307,
 511.
 Schneidemantel 299.
 Schoch, E. P. 88, 102, 326,
 364, 459, 470, 534, 536,
 547.
 Scholl 162, 398.
 Schrader 241.
 Schreiner, E. 44.
 Schucht 437, 438.
 Schütter 526.
 Schützenberger 325.
 Schulte 446.
 Schultze, H. S. 393.
 Schwabe, E. 476, 479.
 Schwartz 491.
 Schwarz, E. J. 129.
 —, M. v. 325.
 Schweidler, E. v. 553.
 Schweighardt 471, 478.
 Schweitzer, A. 90, 512,
 534, 536, 547.
 Schweiz. Metallurg. Ge-
 sellsch. 248.
 Scrabal, A. 509, 511.
 Selenyi, P. 161.
 Senet 247.
 Senn, H. 312, 314, 420,
 458, 511.
 Serpek 246, 256.
 Setoh 287.
 Setterberg 183.
 Seward 170, 172, 174, 206,
 217, 218, 237, 241, 248.
 —, G. O. 209, 217, 218,
 222, 235, 241.
 Shepherd, E. F. 153, 240.
 Sherill, M. G. 43.
 Shult, W. J. 249.
 Sidery, A. J. 321.
 Siemens 229, 239.
 —, A. v. 61, 154, 158, 437,
 472.
 — Brüder & Co. 147.
 — & Halske AG. 116,
 146, 192, 194, 307, 317,
 330, 356, 357, 386, 395,
 398, 447, 458, 467, 472,
 487, 489, 498, 504, 520.
 Sieverts, A. 324.
 Simon 506.
 Simpkins 242.
 Sims, C. E. 461.
 Skaupy 1, 123.
 Smale, F. J. 32, 45.
 Smalley 326.
 Smee 309.
 Smith, E. F. 48, 153, 163,
 240, 325, 326, 379, 392,
 422, 435, 436, 469, 477,
 486, 502, 505, 511, 535.
 Smithells, C. J. 489.
 Snyder, F. T. 393.
 Soc. anonyme pour l'In-
 dustrie de l'Alumi-
 nium 276.
 Societe d'Electrochimie
 167.
 Societé „Le fer“ 522.
 Sörensens, S. P. L. 31.
 Soller, M. 66.
 Sonntag, W. 511.
 Spacu, G. 531.
 Spear, E. B. 392, 554.
 Specht 138.
 Specketer 214.
 Spencer 32.
 Speransky, W. A. 326,
 364, 531.
 Sperling 138.
 Spitzer, F. 322, 324, 389,
 392.
 Splar, E. B. 325.
 Sprenger 205, 471.
 Sprent, C. 92, 470, 471,
 478.
 Spring, W. 108.
 Springer, J. W. 326, 392.
 Stack, J. R. 446.
 Stäger, H. 535.
 Stapenhorst 529.
 Stecher, E. 326.
 Steele, B. D. 159.
 Steinbruch 175.
 Steiner, O. 439, 449.
 Steinwehr, H. v. 363.
 Stender, W. 357, 447.
 Stern 243.
 Stimmelmayer 504.
 Stock, A. 187.
 Stockem 229, 230, 239.
 Stockmeyer 180.
 Stöger 332.
 Stoerk 172.
 Storbeck 322.
 Storch 49.
 Stoughton, B. 515.
 Stout, L. E. 546, 547.
 Strauss, B. 46, 102, 105.
- Strausser 492.
 Strengers, Th. 469.
 Stscherbakoff, I. 486.
 Stuart 286.
 Stübling 432.
 Stut, Le 432.
 Suchy, C. Th. 223, 546.
 Sundberg, E. P. 102, 492,
 494.
 —, R. 105.
 Suter 168, 232.
 Sutter 231.
 Sutton 451.
 —, H. 286, 321.
 Suzuki 492.
 Swann jr. 298, 311.
 —, S. 244.
 Symes, T. E. 244.
 Tacony Iron and Metal
 Comp. 243.
 Tafel, J. 70, 72, 75, 459.
 Tainton U. C. 398, 405,
 406, 408, 461.
 Tamann, G. 102, 105, 108,
 118, 309.
 Taylor, C. S. 143.
 Technische Beratungs-
 stelle G. m. b. H.
 Bielefeld 319.
 Teisler 253.
 Thiel, A. 72, 75, 113, 438,
 536, 550.
 Thiele 312.
 Thilenius, R. 171, 182.
 Thing, C. W. 532.
 Thomes 243.
 —, Th. Ph. 306.
 Thomsen, E. G. 243.
 Thompson 245, 299.
 Thomson 16.
 —, W. 37, 75.
 Thomsson 202, 314.
 Thon, N. 316.
 Thorén, F. 534.
 Thorpe, T. E. 469.
 Threlfall 393.
 Thümmel, H. 92, 478.
 Tichanowitsch 393, 471.
 Tilly 243.
 Timmermans, J. 514.
 Tischenko, D. v. 525.
 Titow, P. S. 390.
 Toabe 48.
 Tödt, F. 120, 121.
 Töpfer 89, 546.
 Toloczko, St. 554.
 Toropoff, Th. 363.
 Torrey, G. G. 184.
 Toussaint, L. 471.

- Townsend 460.
 Trautz, M. 239, 241.
 Treadwell 243.
 —, W. D. 89, 326, 440,
 456, 536.
 Treibacher Werke 304.
 Triandafal, St. 535.
 Trillat, J. J. 314, 325.
 Tröster, A. 129.
 Troost 155, 306.
 Trotmann, S. R. 469.
 Truchot, P. 307.
 Tubandt 532.
 —, C. 365.
 Tucker, F. A. 202, 205,
 231, 243, 314.
 Turner, H. L. 553.
 Tuttle, K. 371, 383.
- Udy 433.
 Udylite Prozess Co. 429,
 433.
 Uhler, H. S. 437.
 Ullik 298.
 Ullmann 323.
 Union Minier du haut
 Kantaga 336.
 United Lead Co. 238, 242.
 United Alkali Co. 179.
 Usines Riouperoux 167.
- Varentrapp 509.
 Vautin 179.
 Veazey 163.
 Vellan 321, 430.
 Ventilwirkung 394.
 Vereinigte Aluminium-
 werke AG. Lautawerk
 273.
 Vereinigte Glühlampen-
 und Elektrizitäts-AG.
 503.
 Verner, H. 554.
- Vie, 509.
 Virginia Laboratory Co.
 172, 174, 217, 237.
 Vivian, A. C. 188, 189.
 Vo, A. 513.
 Vogel, F. 447.
 Voghera, M. 158.
 Voil 446.
 Voisin 482.
 Voltmer 506.
 Vortmann, G. 392, 531.
 Vuilleumier, E. A. 315,
 316, 533.
- Wagemann, K. 536.
 Wallace 205, 379, 392,
 422.
 Waller, A. 392, 531.
 Walker 438.
 Walter 179, 209, 243.
 Warburg 112, 550, 552.
 Warren, H. N. 185, 209,
 248.
 Wartburg, E. v. 439.
 Wartenberg, H. v. 143,
 306.
 Wassmer 205.
 Watt 172.
 Weber 422.
 Wedekind 306.
 Weiss 302.
 —, L. 231, 299.
 —, Martin 504.
 Weitz 287.
 Weller 392.
 Werner, M. 117.
 Wernick, S. 314, 426, 428,
 431.
 Wernicke 477.
 Wertenstein, M. 553.
 Westbrook, L. R. 428.
 Westenberg, L. 327, 365.
 Westinhouse Lamp. Co.
 307.
- Westrips, G. M. 391.
 Wetsch, K. 534.
 Wherry, E. T. 502, 505.
 White, A. E. 446.
 Whitehead, R. L. 369, 371,
 383, 446.
 Whitney 231.
 Wiberg, N. 520.
 Wiedemann 128, 325.
 Wiederholt, W. 282.
 Willner 231, 240, 241.
 Willstrop 286.
 Wilsmore, N. T. 32, 224,
 237, 528.
 Windelschmidt, A. 536.
 Winkler 246, 530.
 Winteler 261.
 Winter 153, 239.
 Wintersteiner, O. 158.
 Wippelmann, W. 324.
 Withrow, I. R. 153, 240,
 326, 379.
 Wöhler, L. 161, 182, 230,
 232, 438, 457.
 Wogau, M. 129.
 Wogrinz 320.
 Wohlwill, E. 92, 328, 366,
 372, 379, 380, 383, 385.
 Wolf, J. 440, 443, 470.
 Wolfram-Lampen AG.
 502, 504.
 Wommer 319.
 Woolrich 427.
 Woronin 204.
 Wright, A. 56.
 Würker 492.
- Yamasaki, J. 440.
- Zablocki, 281.
 Zerbis, G. 312, 438.
 Zieren, A. 324.
 Zschiegner, H. W. 549.

Sachverzeichnis.

- Abformen, galvanisches 316.
Abscheidung, depolarisierte, von Legierungen 87.
—, elektrolytische, der Metalle und deren elektrochemische Eigenschaften 141.
— von Legierungen 88.
— unedler Metalle 82.
Abscheidungspotential des Kalziums an Quecksilberkathoden 229.
— der Legierungen 88.
— des Wasserstoffs 71.
Abscheidungsspannung 65.
Abscheidungsverhältnisse des Wasserstoffs 71.
Absolute Geschwindigkeit der Ionen 9.
Abstich des Aluminiumofens 273.
Adsorption 140.
Äquivalent, elektrochemisches 52.
Aeron 278.
Aktivierung, chemische 99.
—, kathodische 100.
Aktivität der Ionen 6.
Aldrey 278.
Aldur 278.
Alkalichloridelektrolyse 2.
Alkalimetalle 151.
Allotrope Modifikationen 103.
Alneon 278.
Aluminium, Abscheidung aus nicht-wässrigen Lösungen 243.
—, — aus Schmelzen 244.
—, — aus wässrigen Lösungen 243.
—, Aktivierung durch Chlorionen 280.
— und Aluminiumlegierungen, Verwendung 287.
—, Angriff durch chemische und elektrochemische Einflüsse 279.
—, anodisches Formieren 285.
—, anodische Passivität 285.
—, anodisches Verhalten 285.
— Behandlung mit hochgespanntem Wasserdampf zur Erzeugung von Schutzschichten 287.
—, Behandlung mit chemischen Mitteln zur Erzeugung von Schutzschichten 285.
—, Beständigkeit 279.
— als Desoxydationsmittel 289.
—, Dichte 277.
Aluminium, Eigenschaften 277.
—, elektrolytische Raffination 274.
— in der Elektrotechnik 288.
—, Erzeugung einer Oxydhaut 285.
—, Festigkeitseigenschaften 278.
—, galvanisches Überziehen 320.
—, Gießen 288.
—, Granulieren 273.
—, Korrosion 280.
—, Kupferlegierungen 279.
—, Literatur 296.
—, Lösungsgeschwindigkeit 281.
—, Magnesiumlegierungen 209.
—, mechanische Behandlung 288.
—, Nickellegierungen 270.
—, Normalpotential 48.
—, Oxyddeckschicht 279.
—, Potential 280.
— als Reduktionsmittel 289.
—, Schmelzpunkt 278.
—, Schmelzwärme 277.
—, Schutz gegen Quecksilber 284.
— in Sprengstoffen 289.
—, Umschmelzen 273.
—, Verunreinigungen 273.
—, Verarbeitung 296.
—, Verwendung in der chemischen Großindustrie 288.
—, Verwendung zur Erzeugung von Schaumbeton 289.
—, Wasserstoffüberspannung 72.
—, Wirkung der Verunreinigungen 283.
—, Weltproduktion 290.
—, wirtschaftliches 290.
—, Zerstörung durch Quecksilber 284.
—, Zinklegierungen, anodische Schutzschichten 287.
Aluminiumanoden, Sperrfähigkeit 97.
Aluminiumbäder, Arbeitstemperatur 269.
—, Betrieb der 268.
—, Wirkung der Verunreinigungen 262.
—, Zusatz von Kochsalz 268.
Aluminiumbronzen 279.
Aluminiumelektrolyse, Elektroden 262.
—, Elektrolyt 258.
Aluminiumerzeugung 2.
—, Anodeneffekt 272.
—, Betriebskontrolle 272.

- Aluminiumerzeugung, Stromverbrauch 271.
 Aluminiumfluorid, Zersetzungsspannung 250.
 Aluminiumgefäße 288.
 Aluminiumgeräte 296.
 Aluminiumgewinnung durch Fällung 248.
 —, Materialverbrauch 250.
 —, Reaktionsgleichung 250.
 —, Rohmaterialien 250.
 —, technische 248.
 Aluminiumhandel 295.
 Aluminiumkarbidbildung 270.
 Aluminiumkonzerne 295.
 Aluminiumlegierungen, Abscheidung 247.
 —, Eigenschaften 278.
 —, korrosionsbeständige 284.
 — mit Zerkmetallen 279.
 Aluminiumnebelbildung 270.
 Aluminiumöfen 203.
 —, Abstich 273.
 — mit kurzen Anoden 265.
 — mit Söderbergelektrode 267.
 — mit stabförmigen Anoden 265.
 Aluminiumoxyd, Zersetzungsspannung von 250, 270.
 Aluminiumoxydgewinnung 254.
 Aluminiumoxydlösung in Kryolit 245.
 Aluminiumoxydüberzüge 286.
 Aluminiumpreise 291.
 Aluminiumpulver 288.
 Aluminiumraffination mit festen Kathoden 276.
 Aluminiumraffinationszelle 275.
 Aluminiumrohstoffe, wirtschaftliches 293.
 Aluminiumsprengstoffe 290.
 Aluminiumsulfidelektrolyse 247.
 Aluminiumverbrauch 295.
 Aluminiumwerke 292.
 Aluminiumzellen 263.
 Aluminothermie 289.
 Amalgamketten 27.
 American Smelting and Refining Co. 362.
 Amonal 290.
 Amperestundenzähler 56.
 Amphotere Eigenschaft, der Metalle 111.
 — Elemente, Abscheidung 552.
 Anaconda Copper Mining Co, Great Falls 362.
 Anacondaverfahren 396.
 —, Schema des 402.
 Anaphorese 139.
 Anbrennen des Chromniederschlags 498.
 Anoden aus Eisen 145.
 — zur Kupfergewinnung aus Erzlaugen 332.
 — zur Kupferraffination 344.
 — aus Kupfersilizium 145.
 Anoden, lösliche 89.
 — aus Nickel 145.
 — für die Nickelraffination 539.
 — aus reinen Metallen 107.
 — aus rostfreiem Stahl 145.
 — -Sperrfähigkeit 96.
 — zur Zinkelektrolyse 403.
 Anodeneffekt bei der Aluminiumerzeugung 272.
 Anodenkohleverbrauch bei der Aluminiumerzeugung 267.
 Anodenlegierung für die Aluminiumraffination 275.
 Anodenmaterialien 144.
 Anodenprodukte, schwerlösliche 95.
 Anodenschlamm 106.
 — der Kupferraffination 355.
 Anodenvorgänge 89.
 Anodische Auflösung von Metallen bei technischer Raffination 94.
 Anodisches Formieren von Aluminium 285.
 Anodische Oxydation vierwertiger Erdmetalle 307.
 — Passivierung, Stromspannungskurve 98.
 — Sperrfähigkeit von Magnesium 227.
 — Stromdichtepotentialkurven von Legierungselektroden 105.
 — Trennung 107.
 Anodisches Verhalten von Aluminium 285.
 — — von Legierungen 105.
 Anionen 4.
 —, Entladung 96.
 —, Überführungszahlen 9.
 Anionenbildner, Normalpotentiale 49.
 —, Spannungsreihe 50.
 Anstrich-Verkupferung 360.
 Antimon, allgemeine Abscheidungsbedingungen 470.
 —, anodisches Verhalten 471.
 —, elektroanalytische Bestimmung 470.
 —, Elektrolyse, Literatur 476.
 —, explosives 469.
 —, galvanisches Überziehen mit 476.
 —, Normalpotential 48.
 Antimonabscheidung aus Schmelzen 471.
 Antimonogewinnung aus Erzlaugen 472.
 Antimonraffination 473.
 —, Verunreinigungen 474.
 Antimontrennung, elektroanalytische, Literatur 471.
 Arkasversilberung 431.
 Arsen, Abscheidung aus wässrigen Lösungen 468.
 —, elektroanalytische Bestimmung 469.
 —, Normalpotential 48.
 Arsenbad 469.
 Atombau 14.

- Atome der positiven Elektrizität 4.
 Auermetall, Zusammensetzung 304.
 Auflösung von Wasserstoff im Kathodenmaterial 81.
 Ausschöpfen des Aluminiumofens 273.
 Bahnmittel 158, 283.
 Balbach-Thumzelle 369.
 Balbach-Thumzellen für die Wismut-raffination 481.
 Balbachverfahren, Nickelraffination 539.
 Bandapparat von Moebius 371.
 Basische Normalelektrode mit Quecksilberoxyd und Natronlauge 45.
 Bauxit 251.
 —, Weltförderung 293.
 Bauxite, wirtschaftliche 293.
 Bayerisches Verfahren 255.
 Barium, Abscheidung 240.
 —, Abscheidung aus Lösungen in flüsigem Ammoniak 241.
 Barium, Abscheidung aus Schmelzen 241.
 —, Abscheidungsspannung 241.
 —, Eigenschaften 241.
 —, Legierungen, Verwendung 242.
 —, Normalpotential 48.
 —, technische Gewinnung von 242.
 Bariumabscheidung aus Lösungen in Pyridin 241.
 Bariumamalgam, Abscheidung 240.
 Bariumchlorid, Zersetzungsspannung 241.
 Bariumlegierungen, technische Abscheidung 242.
 Bariumpotential, theoretisches 241.
 Berührungskathoden 168.
 — bei der Kalziumabscheidung 231.
 — bei der Magnesiumchloridelektrolyse 217.
 Beryll, Fundort 190.
 Beryllium 184.
 —, Abscheidungspotential 188.
 —, Abscheidung aus Schmelzen 184.
 — als Desoxydationsmittel 199.
 —, Dichte 186, 198.
 —, elektrolytisches Überziehen 197.
 —, Eigenschaften 197.
 —, Kupferlegierungen 195.
 —, Normalpotential 48.
 —, Passivitätserscheinungen 198.
 —, reduzierende Wirkung 199.
 —, Schmelzwärme 198.
 —, Sperrwirkung 198.
 —, technische Gewinnung 189.
 —, Ventilwirkung 198.
 —, Verhalten gegen chemischen Angriff 199.
 —, Verunreinigungen 194.
 —, Verwendung 197.
 —, wirtschaftliches 201.
 Berylliumabscheidung aus Lösungen in flüssigem Ammoniak 184.
 —, Temperatur 193.
 Berylliumbäder 191.
 Berylliumbronzen 200.
 Berylliumelektrolyse, Ausgangsmaterialien 190.
 Berylliumfluorid, Zersetzungsspannung 194.
 Berylliumgewinnung, Elektrolyt 190.
 Berylliumlegierungen 194, 200.
 —, Abscheidung 185.
 —, vergütbare 200.
 Berylliummetall, kompaktes 186.
 Berylliumofen von Siemens & Halske 192.
 Berylliumoxydfluorid als Elektrolyt 190.
 Berylliumplättchen 197.
 Berylliumpotential 198.
 Berylliumpreis 201.
 Berylliumreinigung 194.
 Berylliumsalze, Herstellung von 191.
 Berylliumsalzlösungen, Elektrolyse von 184.
 Berylliumschwermetallegerierungen 196.
 Berylliumvorlegierungen 201.
 Betriebskontrolle der Aluminiumöfen 272.
 Bettchesches Verfahren zur Bleiraffination 462.
 Beweglichkeit der Ionen 6.
 Bewegung des Elektrolyten 69.
 Bezugslektrode 43.
 Bezugsэлеment 38.
 Bildung von Deckschichten 122.
 Binantelektrometer von Dolezalek 37.
 Blechbänder aus Elektrolyteisen 524.
 Blei, Abscheidung aus Schmelzen 459.
 —, — aus nichtwässrigen Lösungen 459.
 —, Abscheidungsspannung 459.
 —, allgemeine Abscheidungsbedingungen 457.
 —, anodisches Verhalten 460.
 —, galvanische Überzüge 465.
 —, Lithiumlegierung 158.
 —, Normalpotential 48.
 —, Stromspannungskurve 459.
 —, Wasserstoffüberspannung 72.
 Bleiabscheidung, elektroanalytische 459.
 —, Kolloidwirkung 458.
 Bleielektrolyse, Literatur 468.
 —, technische 461.
 Bleigewinnung aus Erzlaugen 461.
 Bleilegierungen, galvanische Niederschläge von 468.
 Bleiraffination 462.
 —, Bäder 464.
 —, Elektrolyt 463.
 Bleiraffinationsanlagen 465.

- Bleischwamm bildung 459.
 Bleisilikofluoridbäder 458.
 Bleisuperoxybildung, anodische 460.
 Bleiüberzüge, alkalische Bäder 466.
 —, saure Bäder 467.
 Bleisuperoxydelektrode 34.
 Bn-Metall 158.
 Borabscheidung 553.
 Bronze, galvanische Abscheidung 88, 457.
 Bronzeraffination 356.
 Brom, Normalpotential 49.

 Cansas City Smelting and Refining Co. 367.
 Castnerzelle 164.
 Chemische Energie 13.
 — Gleichgewichte 6.
 — Korrosion 111.
 — Passivität 97.
 — Polarisation 69.
 Chile Copper Co. Chuquimata 362.
 Chilexanoden 333.
 Chinhydrondelektrode 36.
 Chlor, Normalpotential 49.
 Chlorknallgaskette 31.
 Chlornatriumelektrolyse 171.
 Chrom, Abscheidung aus Chromsäure 484.
 —, — aus Schmelzen 487.
 —, aktives, Stellung in der Spannungsreihe 499.
 —, Aktivierung 500.
 —, allgemeine Abscheidungsbedingungen 482.
 —, anodisches Verhalten 487.
 —, Eigenschaften und Verwendung 499.
 —, Elektrolyse, Literatur 501.
 —, Korrosionsbeständigkeit 500.
 —, Luftpotentiale 499.
 —, mechanische Spannungen 498.
 —, Normalpotential 49.
 —, Passivierung 499.
 —, Passivität 488.
 —, Schmelzpunkt 500.
 —, Schutzwirkung 118.
 —, Überziehen mit 489.
 —, Verwendung 501.
 Chromabscheidung, Form der, in Abhängigkeit von der Stromdichte 493.
 —, Natur des Niederschlages 496.
 —, Stromausbeute 493.
 —, technische 489.
 Chromamalgam, elektroanalytische Abscheidung 486.
 Chrombäder, Anoden 493.
 —, Betrieb 494.
 —, Streufähigkeit 495.
 Chromeisenlegierungen, Abscheidung 527.
 Chromeisen-Kohlenstofflegierungen 119.

 Chromniederschläge, Wasserstoffaufnahme 497.
 Chrompotentiale 500.
 Chromsäureelektrolyse, Abscheidungs- spannung 485.
 Chromüberzüge, galvanische aus Schmelzen 487.
 —, Tempern 498.
 Clarkelement 40.
 Copper Express Inc. 361.
 Consolidated Mining and Smelting Co. Trail 362, 413.
 Coulometer, Messung der Strommenge 53.
 Coulomb 5.
 Cyankalische Lösungen, Kupferabscheidung 324.

 Daniellelement 16, 19.
 Daniellketten 22.
 Deckschicht 45, 94, 104.
 Deckschichtenbildung 122.
 Deckschichtenpassivität 95.
 Depolarisationserscheinungen 87.
 Depolarisationsströme des Sauerstoffs 120.
 Depolarisierende Wirkung von Quecksilber 88.
 Desoxydieren mit Aluminium 289.
 — mit Beryllium 199.
 — mit Kalzium 238.
 — mit Magnesium 225.
 Diaphragmenzelle von La Croix 373.
 Dielektrizitätskonstante 126.
 Dietzelverfahren 373.
 Dichte des geschmolzenen Karnallits 214.
 — des geschmolzenen Magnesiums 214.
 Dichteverhältnisse in Aluminiumbädern 260.
 Diffusion von Metaldämpfen aus der Schmelze 142.
 Diffusionspotentialdifferenz 24.
 Dissoziation, elektrolytische 5.
 Dissoziationsgleichgewicht 6, 11.
 Dissoziationsgrad 6.
 Dissoziationskonstante 6, 11.
 Dissoziationstheorie 5.
 Dissoziationsgrad von Salzschnmelzen 141.
 Doppelschicht, elektrische 19.
 Doppelte Umsetzungen 14.
 Doppelzelle von Jesupp 220.
 Doppelzellen zur Magnesiumgewinnung 218.
 — zur Natriumgewinnung 177.
 Doubléabfälle, elektrolytische Aufarbeitung 357.
 Dowmetall 226.
 Downszelle 176.
 Drahtnetzdiaphragma 164.

- Dreisalzgemisch zur Magnesiumgewinnung 210.
 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik 18.
 Druck, osmotischer 21, 23.
 Duralumin 226, 278, 284.
 Duriron 332.
 Dynamomaschine 2.

 Edelmetallegierungen, Raffination 375.
 Edle Metalle 109.
 Einfrieren von Aluminiumöfen 269.
 Einstampfen der Elektrodenmischung 151.
 Eintauchversilberung 378.
 Einzelpotentiale der Elemente 42.
 — der Metalle, Verschiebung durch komplexbildende Zusätze 27.
 Einzelpotentialtabellen 49.
 Eisen, Abscheidung aus nichtwässrigen Lösungen 514.
 —, — aus Schmelzen 514.
 —, Abscheidungsspannungen 70, 512.
 —, allgemeine Abscheidungsbedingungen 507.
 — als Anodenmaterial 145.
 —, anodisches Verhalten 514.
 —, Eigenschaften und Verwendung 527.
 —, elektroanalytische Bestimmung 513.
 —, Korrosion 113.
 —, Luftpotential 528.
 —, Normalpotential 49.
 —, Wasserstoffüberspannung 72.
 Eisenabscheidung, pulverförmige 510.
 —, Stromausbeute 513.
 —, Stromspannungskurve 513.
 —, Verzögerung der 513.
 —, Zurückdrängung der Wasserstoffmitabscheidung 509.
 Eisenchloridbäder 526.
 Eisen elektrolyse 530.
 Eisen elektrolyse, Literatur 530.
 Eisenerz, chlorierendes Rösten 516.
 Eisengewinnung aus Erzen 515.
 Eisenniederschläge 525.
 Eisenpotential 528.
 Eisenraffination elektrolytische 518.
 Eisenrohre, nahtlose 522.
 Eisenschlammabscheidung 517.
 Eisensulfatbäder 526.
 Elektrische Doppelschicht 19.
 — Energie 3.
 —, Erzeugung durch chemische Reaktionen 13.
 — Felder, Wirkung auf Metallniederschläge 315.
 — Korrosionsprüfung 119.
 — Leitfähigkeit 6.
 — — der Elektrolyte 9.
 — Ventile 97.

 Elektrizität, Atome der positiven 4.
 —, strömende 3.
 Elektrizitätsmenge 13.
 — und transportierte Stoffmenge, Zusammenhang 51.
 Elektroaffinität 109.
 Elektroanalyse 321.
 Elektroanalytische Eisenbestimmung und Trennung, Literatur 513, 514.
 — Kupferbestimmung 326.
 — Kupfertrennung 326.
 Elektrochemie 1.
 Elektrochemisches Äquivalent 52.
 Elektrochemische Eigenschaften und elektrolytische Abscheidung der Metalle 141.
 — Korrosion 111.
 — Theorie der Korrosion 116.
 Elektrode von Söderberg 150.
 Elektroden aus reinem Silizium 145.
 — zur Aluminiumelektrolyse 202.
 —, graphitieren 150.
 —, metallische, unangreifbare 144.
 —, unangreifbare 28, 33, 100, 144.
 Elektrodenmischung 151.
 —, Einstampfen 151.
 Elektrodenpotential 20.
 Elektrodenvorgänge, Normalpotentiale 47.
 Elektroendosmose 140.
 Elektrolyse 12.
 — von festem Glas 161.
 — von Metallegierungen 123.
 — und Polarisation 51.
 — im Schmelzfluß 2, 141.
 —, Stromausbeute 57.
 — ternärer Legierungen 135.
 Elektrolyseeffekt bei der Metallelektrolyse 130.
 Elektrolyseeffekte, Abhängigkeit von der Stromdichte bei der Elektrolyse von Metallegierungen 130.
 Elektrolyseeffekt-Zeiteinfluß bei der Elektrolyse von Metallegierungen 130.
 Elektrolyte 3, 6.
 —, Leitfähigkeit, elektrische 9.
 —, spezifische Leitfähigkeit 10.
 —, starke 12.
 Elektrolytbewegung 69.
 Elektrolytblei, Verunreinigungen 465.
 Elektrolytchrom 499.
 Elektrolyteisen, Eigenschaften und Verwendung 527.
 —, geformtes 521.
 —, Gewinnung aus Erzen 515.
 —, Modifikationen 511.
 —, pulverförmige Abscheidung 510.
 —, Übergang von Kolloiden in das 511.
 Elektrolyteisenbänder 524.

- Elektrolyteisenrohrerzeugung 522, 523.
 Elektrolytische Abscheidung der Metalle und deren elektrochemische Eigenschaften 141.
 — Dissoziation 5.
 — Polarisierung 58.
 — Stromleitung in geschmolzenen Metalllegierungen 127.
 Elektrolytischer Lösungsdruck 19.
 Elektrolytisches Entfetten galvanisch zu überziehender Gegenstände 319.
 Elektrolytisches Normalpotential 22.
 Elektrolytkadmium 432.
 Elektrolytkupfer 360.
 Elektrolytnickel 543.
 —, Eigenschaften 547.
 Elektrolytsilber 372.
 Elektrolytzink 404, 412.
 Elektrometallurgie, Theoretische Grundlagen 3.
 Elektrometrische Löslichkeitsbestimmungen 24.
 Elektromotorische Kräfte, Messung 36.
 Elektromotorisch wirksame Gase 29.
 Elektronenladung 4.
 Elektronenmasse 4.
 Elektronmetall 226.
 Elektrophorese disperser Teilchen der Kolloide 140.
 Elektrostatische Meßinstrumente 37.
 Elementarladungen, positive 4.
 Elemente 17.
 —, Einzelpotentiale 42.
 —, galvanische 13.
 —, —, Spannung 16.
 —, periodisches System 141.
 Energie, chemische 13.
 —, —, Verwandlung in elektrische Energie 13.
 —, elektrische 3.
 —, potentielle 3.
 —, thermische 13.
 — der Wasserbildung 32.
 Energieaufwand bei der Magnesiumgewinnung aus Chloridschmelzen 219.
 Energiegehalt der Metallverbindungen 110.
 Entchromen, anodisches 489.
 Entfetten galvanisch zu überziehender Gegenstände 318.
 Entkupferung von Abfallaugen 336.
 — von Fabrikwässern 336.
 Entladung der Anionen 96.
 Entladungsspannungen 65.
 Entwässerung von Kaolin 140.
 — von Kalziumchlorid 231.
 — von Magnesiumchlorid 210.
 — von Torf 140.
 Entzinnung von Weißblech 451.
 Erdalkalimetalle 183.
 Erdalkalimetalle, Reihenfolge der Abscheidung 184.
 —, seltene, Gewinnung 298.
 —, —, Potentiale 304.
 Erdmetallsalze, seltene, fraktionierte Elektrolyse 298.
 Fällung von Hydroxyd an der Kathode 82.
 — von Kupfer 337.
 — der Metalle 15.
 Farad 12.
 Faradaysche Gesetze 20, 51.
 — Konstante 52.
 Faradaysches Gesetz, Gültigkeit für geschmolzene Elektrolyte 141.
 Flüssigkeitspotentialdifferenz 24.
 Fluor, Normalpotential 49.
 Fluoridschmelzen, Löslichkeit von Magnesiumoxyd 207.
 — zur Magnesiumgewinnung 206.
 Form der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle 309.
 Formieren, anodisches von Aluminium 285.
 Fraktionierte Elektrolyse von seltenen Erdmetallsalzen 298.
 Frarymetall 237, 242.
 Gallium, elektrolytische Abscheidung 437.
 Galvanische Elemente 13, 17.
 —, Spannung 16.
 — Prozesse 1.
 — Stromerzeugung 14.
 Galvanisches Abformen 316, 321.
 — Überziehen 2, 316.
 — — von Leichtmetallen 320.
 — —, Reinigung der Gegenstände 317.
 — Verkupfern 324.
 Galvanometer 36.
 Galvanoplastik 2, 321.
 Galvanotechnik 316.
 Gasbeton 238.
 Gase, elektromotorisch wirksame 29.
 Gaselektroden, chemisch passive 45.
 Gasgemische, Gleichstromelektrolyse 134.
 Gasketten 28.
 Gasreduktion von Eisenerzen 520.
 Gegenspannung 58.
 Gelatine, Wirkung auf die Kupferabscheidung 325, 342.
 Gelatinezusatz bei der Silberaffination 371.
 Gemeinsame Abscheidung der Eisenmetalle 88.
 Gesamtsetzungskurve 68.
 Geschwindigkeit der Ionenwanderung 7, 11.
 Gesetze, stöchiometrische 5.

- Gewinnung von Magnesiumchlorid 211.
 Gibbs-Helmholtzsche Formel 18.
 Gießen von Aluminium 288.
 Glanzbrenne 320.
 Glaselektrolyse 101.
 Gleichgewicht der Dissoziation 6, 11.
 Gleichgewichte, chemische 6.
 — der Ionen 6.
 Gleichioniger Zusatz 7.
 Gleichstromdurchgang durch Edelgas-
 gemische 124.
 Gleichstromelektrolyse von Gasgemischen 134.
 Gleichzeitige Abscheidung nach Er-
 reichung der Grenzstromdichte 79.
 — — zweier Metalle 78.
 Glockenmetall, Raffination von 447.
 Gold, anodisches Verhalten 380.
 —, Normalpotential 48.
 —, Passivität 381.
 —, Überziehen mit 387.
 —, Wasserstoffüberspannung 72.
 Goldabscheidung 378.
 —, elektroanalytische 379.
 — aus Erzlaugen 386.
 Goldanoden 383.
 Goldauflösung, Stromspannungskurve
 381.
 — mit Wechselstromüberlagerung 385.
 Goldbäder 387.
 Goldlegierungen, Raffination 386.
 Goldraffination, Bedingungen 383.
 —, Elektrolyt 383.
 —, technische 100, 382.
 Grätzinmetall 226.
 Granulieren des Aluminiums 273.
 Graphit, Wasserstoffüberspannung 72.
 Graphitelektroden 147.
 Graphitieren der Elektroden 150.
 Graphitierungsöfen 149.
 Graphitierungstemperatur 149.
 Grenzstromdichte, gleichzeitige Ab-
 scheidung von Metallen bei der 79.
 Grenzwert der Leitfähigkeit 10.
 Grignardsche Lösung, Magnesiumab-
 scheidung 202.
 Häglundverfahren 258.
 Halogenionen, passivitätsvermindernde
 Wirkung 101.
 Handelsaluminium 273.
 Harriesverfahren 444.
 Hilfelektrode 66.
 Hochmolekulare Stoffe, Wirkung auf
 Metallniederschläge 315.
 Höpfnerverfahren zur Zinkgewinnung
 395.
 Hoopesaluminium, Reinheitsgrad 276.
 Hoopesche Zelle 275.
 Hydratation der Ionen 12.
 Hydride 87.
 Hydrolith 238.
 Hydroxyde, elektrolytische Bildung als
 Oberflächenschutz 140.
 Hydroxydfällung an der Kathode 82.
 Hyb-Lum 279.
 Hybinetteverfahren 540.
 Hybinettezelle 541.
 Indium, Abscheidung von 438.
 Induktionsheizung von Magnesium-
 chloridbädern 215.
 Inspiration Consolidated Copper Mi-
 ning Co. 362.
 Intensitätsfaktor 13.
 Interkristalline Korrosion 113.
 International-Acheson-Graphite-Comp.
 150.
 Ionen 4.
 —, Beweglichkeit 6.
 —, Hydratation 12.
 Ionengeschwindigkeit, absolute 9.
 Ionenlehre, Grundzüge und Strom-
 leitung 3.
 Ionengleichgewichte 6.
 Ionisierungsspannungen, Spannungs-
 reihe 134.
 Ionisierungsspannung 124.
 Ion mit verschiedener Wertigkeit 5.
 Ionen, Zerfall der Moleküle in 5.
 — -Umladungsvorgänge 32.
 Iridium, anodisches Verhalten 551.
 Isolation von Aluminiumleitern durch
 Oxydüberzüge 286.
 Jod, Normalpotential 49.
 Kadmium, Abscheidungsspannung 421.
 —, anodisches Verhalten 422.
 —, Eigenschaften und Verwendung 432.
 —, elektroanalytische Trennung, Lite-
 ratur 422.
 —, Normalpotential 48.
 —, Überziehen mit 426.
 —, Wasserstoffüberspannung 72.
 —, Weltproduktion 434.
 —, Wirtschaftliches 434.
 Kadmiumabscheidung, elektroanalyti-
 sche 421.
 —, Kolloidwirkung 421.
 —, Literatur 434.
 — aus nichtwässrigen Lösungen 422.
 — aus Schmelzen 422.
 — aus wässrigen Lösungen 420.
 Kadmiumbäder 427.
 Kadmiumelektrolyse, Bäder 425.
 Kadmiumgewinnung, Fabriken 426.
 — aus Laugen 423.
 Kadmiumlegierungen, Überziehen mit
 431.

- Kadmiumniederschläge auf Aluminium 430.
 —, Schichtdicke 432.
 Kadmiumnormalelement 42.
 Kadmiumpotential 432.
 Kadmiumraffination 423.
 Kadmiumüberzüge, Korrosion 433.
 —, Nachbehandlung 433.
 Kalium 181.
 —, Abscheidungsbedingungen von 182.
 — -Natriumlegierung 179.
 —, Normalpotential 48.
 Kaliumabscheidung aus Amid 182.
 Kaliumamid, Abscheidung von Kalium 182.
 Kaliumpotential 182.
 Kaliumsalze, Zersetzungsspannungen von 182.
 Kalomelektrode 44.
 Kalomelnormalelektrode 43.
 Kaltbearbeitung von Metallen und Korrodierbarkeit 111.
 Kalzium, Abscheidung aus Lösungen 228.
 —, — potential an Quecksilberkathoden 229.
 —, Abscheidungsspannungen aus Lösungen in Pyridin 229.
 — als Desoxydationsmittel 238.
 —, Eigenschaften 237.
 — als Legierungsmetall 238.
 —, Löslichkeit in Kalziumchlorid 232.
 —, Potentiale 237.
 —, Schmelzpunkt 233.
 —, technische Gewinnung von 231.
 —, Verwendung 237.
 Kalziumabscheidung aus geschmolzenen Salzen 229.
 — aus nichtwässrigen Lösungen 229.
 — an Quecksilberkathoden 228.
 Kalziumamalgamabscheidung 228.
 Kalziumbäder 232.
 Kalziumbad von Brace 234.
 — von Seward und Kugelgen 235.
 Kalziumchlorid als Elektrolyt 231.
 —, Entwässerung 231.
 —, Löslichkeit von Kalzium in 232.
 —, Zersetzungsspannung 231.
 Kalziumgewinnung, Energieverbrauch 233.
 Kalziumhaltige Lagermetalle 238.
 Kalziumlegierungen, Abscheidung 236.
 Kalziumhydrid 238.
 Kalziumsubchloridbildung 232.
 Kaolin-Entwässerung 140.
 Kapazitätsfaktor 12.
 Kapillarelektrometer von Ostwald 39.
 Karnallit, Magnesiumabscheidung 203.
 Karnallitelektrolyse 210.
 Kataphorese 139.
 Kataphoretische Wirkung 95.
 Kathoden zur Kupfergewinnung 333.
 — aus Tantal 145.
 —, unangreifbare 144.
 Kathodenmaterial 144.
 Kathodenverhältnisse bei Anwesenheit mehrerer abscheidbarer Kationen 76.
 Kathodische Aktivierung 100.
 — Bildung von Legierungen 87.
 — — von Metall-Wasserstofflegierungen 85.
 Kationen 4.
 Kationenbildner, Spannungsreihe 50.
 Kationbildung 48.
 Kernbildung in Metallniederschlägen 309.
 Knallgasbildung bei der Natriumelektrolyse 165.
 Knallgascoulometer 57.
 Knallgaskette 31, 58, 65.
 Knallgold 387.
 Kobalt, Abscheidung aus nichtwässrigen Lösungen 531.
 —, Allgemeine Abscheidungsbedingungen 530.
 —, anodisches Verhalten 531.
 —, Normalpotential 49.
 —, technische Gewinnung 532.
 Kobaltbestimmung elektroanalytische 531.
 Kobaltüberzüge, galvanische 532.
 Kochsalzelektrolyse 171.
 Kohleanoden, Befestigung 266.
 Kohleelektroden zur Aluminiumelektrolyse 262.
 Kohlenstoffabscheidung 553.
 Kohlenstoffgehalt des Elektrolyteisens 511.
 Kohlenstoff in galvanischen Metallniederschlägen 554.
 Kohlenstoffniederschläge 554.
 Kolloide, anorganische, Wirkung auf Metallniederschläge 314.
 —, Einfluß auf die Metallabscheidung 313.
 —, Elektrophorese 140.
 —, Übergang in Elektrolyteisen 511.
 —, verschlechternde Wirkung auf Metallniederschläge 314.
 Kolloidwirkung auf die Bleiabscheidung 458.
 — auf die Kadmiumabscheidung 421.
 — auf Metallniederschläge, Theorie 313.
 — auf die Niederschlagsstruktur 314.
 Kompensationsmethode von Poggen-dorff 38.
 Komplexsalze, Wirkung auf die Metallabscheidung 312.
 Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse 7.

- Konstruktal 278.
 Konstante von Faraday 52.
 Konzentrationskette 23, 29, 59.
 Konzentrationspolarisation 59, 90.
 Korrosion von Aluminium 280.
 — von Aluminium mit Schutzhäuten 287.
 —, chemische 111.
 —, Definition 110.
 — durch Einschlüsse bei Aluminium 283.
 — von Eisen 113.
 —, elektrochemische 111.
 —, elektrochemische Theorie 116.
 — an geschützten Stellen 113.
 —, interkristalline 113.
 — von Kadmiümüberzügen 433.
 — der Metalle als anodischer Vorgang 109.
 — und Überspannung der Wasserstoffentwicklung 112.
 Korrosionsbeständige Aluminiumlegierungen 284.
 Korrosionsbeständigkeit von Chrom 500.
 Korrosionsfestigkeit 117.
 Korrosionsfreie Legierungen 117.
 Korrosionsprüfung auf elektrischem Wege 119.
 Korrosionsursachen 110.
 Korund, künstlicher 289.
 Kristallisationszentren 309.
 Kryolith 251.
 —, künstlicher, Darstellung 252.
 — -Tonerdegemische, Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur 260.
 K.-S.-Seewasserlegierung 278, 284.
 Kubische Raumgitter 118.
 Kuhnheimmetall 304.
 Kupfer, anodisches Verhalten 327.
 —, anodische Zerstäubung 328.
 — -Berylliumlegierungen 195.
 —, Eigenschaften und Verwendung 360.
 —, Leitfähigkeit 360.
 —, Normalpotential 48.
 —, Potential 360.
 —, Ventilwirkung 329.
 —, Wasserstoffüberspannung 72.
 —, Weltproduktion 361.
 —, Weltverbrauch 361.
 —, wirtschaftliches 360.
 Kupferabfallösungen, Aufarbeitung 337.
 Kupferabscheidung 321.
 — aus zyankalischen Lösungen 324.
 —, feinverteilte 323.
 — mit Kolloiden 325.
 —, Literatur 362.
 — aus nichtwässrigen Lösungen 326.
 — aus Schmelzen 327.
 —, Stromdichtepotentialkurven 322.
 Kupferbäder 358.
 Kupferbad, zyankalisches 359.
 Kupferbestimmung, elektroanalytische 326.
 Kupfercoulometer 55.
 Kupferfällung aus Kuprosalzlösungen 328.
 Kupfergewinnung aus Chloridlaugen 331, 336.
 Kupfergewinnung 2.
 Kupfergewinnung, Elektrolysebedingungen 334.
 — aus Erzlaugen, Verunreinigungen 334.
 —, Stromverbrauch 334.
 —, technische aus Erzlaugen 329.
 Kupferhandel 361.
 Kupferlösung, anodische, Reaktionswiderstände 328.
 Kupferpreise 361.
 Kupferraffination 2, 338.
 —, Anoden 343.
 —, Anodenschlamm 355.
 —, Bäder 342.
 —, Betrieb 345.
 — in Chloridlösungen 356.
 —, Elektrolyt 340.
 —, Energiebedarf und Schaltung der Bäder 346.
 —, Energieverbrauch des Seriensystems 353.
 —, Erneuerung der Bäder 354.
 —, Kathoden 344.
 —, Laugenkontrolle und Erneuerung 353.
 —, Verunreinigungen 338.
 Kupferraffinerie Brixlegg 362.
 — Wilhelmsburg bei Hamburg 362.
 — Mitterberg 362.
 Kupfersilizium-Anoden 145.
 Kupferstein, anodische Lösung 330.
 Kupfertrennung, elektroanalytische 326.
 Kupferzementation 337.
 Kupri-Kupro-Gleichgewicht 55, 327.
 La Croix-Bäder zur Goldraffination 385.
 — -Zelle 373, 385.
 Ladungseinheit 5.
 Lanthan, Potentiale 304.
 Lanthanabscheidung aus Schmelzen 299.
 Lautal 278.
 Legierungen, kathodische Abscheidung 87, 88.
 — -Abscheidungspotential 88.
 —, anodisches Verhalten 105.
 —, korrosionsfreie 117.
 — mit Kupfer und Zinn 88.
 —, Potentiale 51.
 —, ternäre, Elektrolyse 135.
 —, Überspannung 74.
 Legierungsanoden, mehrphasige 106.

- Legierungsbildung beim galvanischen Niederschlagen 317.
 Legierungselektroden, anodische Stromspannungskurve 105.
 Legierungen, Verhalten bezüglich der Korrosion 116.
 Leichtmetalle, galvanisches Überziehen 320.
 Leiter erster Klasse 3.
 — zweiter Klasse 3.
 Leitfähigkeit des Aluminiumbades in Abhängigkeit des Tonerdegehaltes 261.
 — und Dissoziationsgrad von Salzschnmelzen 141.
 —, elektrische 6.
 —, — der Elektrolyte 9.
 —, Grenzwert 10.
 — des Kubikzentimeterwürfels 10.
 —, spezifische der Elektrolyte 10.
 Lithium-Abscheidungszone 155.
 — -Bleilegierung 158.
 — als Legierungsmetall 156.
 — -Magnesiumlegierung 209.
 —, Normalpotential 48.
 Lithium-Verwendung und Eigenschaften 157.
 Lithiumchlorid 157.
 —, Schmelzpunkt 156.
 Lithiumgewinnung, technische 156.
 Lochfraß 113.
 Lokalketten 100.
 Luftpotentiale 118.
 — von Chrom 499.
 — des Eisens 528.
 Lurgimetal 238, 242.
 Lösliche Anoden 89.
 Löslichkeit von Magnesiumoxyd in Fluoridschnmelzen 207.
 — von Natrium in geschm. NaOH 162.
 Löslichkeitsbestimmungen, elektro-metrische 24.
 Lösung von Wasserstoff im Kathodenmetall 87.
 Lösungsdruck, elektrolytischer 19.
 Lösungsgeschwindigkeit von Aluminium 281.
 Massenwirkungsbruch 11.
 Massenwirkungsgesetz 6.
 —, Nichtanwendbarkeit aufstarke Elektrolyse 12.
 Magnalium 209, 226, 278.
 Magnesit, Verarbeitung auf Magnesiumchlorid 212.
 Magnesium, Abscheidung aus Lösungen 201.
 —, — aus nichtwässerigen Lösungen 202.
 Magnesium, Abscheidungspotential aus nichtwässerigen Lösungen 224.
 — -Aluminiumlegierungen 209.
 —, anodisches Verhalten 227.
 — als Desoxydationsmittel 225.
 —, Dichte 225.
 —, Eigenschaften 224.
 —, Passivierung 225.
 —, Patentliteratur 227.
 — -Quecksilberlegierung 224.
 — als Reduktionsmittel 225.
 —, schützende Oxydschichten 226.
 —, technische Gewinnung von 210.
 —, Wirtschaftliches 227.
 Magnesiumabscheidung in festem Zustande 220.
 — an geschmolzenem Blei 218.
 —, Oxydbildung 204.
 Magnesiumabscheidungen aus Schnmelzen 202.
 Magnesiumbäder, Chloridzusatz 204.
 Magnesiumbromid, Elektrolyse von 205.
 Magnesiumchlorid als Elektrolyt 210.
 —, Entwässerung 210.
 Magnesiumchloridbad, amerikanisches 216.
 Magnesiumchloridbäder 214.
 —, Induktionsheizung 215.
 Magnesiumchloridelektrolyse, Berührungskathoden bei der 217.
 —, Dreisalzgemisch 210.
 Magnesiumchloridgewinnung 211.
 — aus Magnesit 212.
 Magnesiumchlorid-Kaliumchloridgemische, Schmelzpunkte 215.
 Magnesiumchloridzelle nach Graetz 214.
 Magnesiumerzeugung 2.
 Magnesiumfabrik, Hemmelingen, Dreisalzgemisch 210.
 Magnesiumfluoridbad 208, 221.
 — von Seward 222.
 Magnesiumfluorid, Zersetzungsspannung 206.
 Magnesiumgewinnung aus Chloridschnmelzen, Energieaufwand bei der 219.
 —, Doppelzellen 218, 219.
 — aus Fluoridschnmelzen 206, 221.
 — über eine Magnesium-Bleilegierung 218.
 —, Stromausbeute 204.
 Magnesiumlegierungen, Abscheidung 209.
 —, technische 226.
 Magnesiumoxyd, Elektrolyse von 205.
 Magnesiumpotential 224.
 Magnesiumpreis 227.
 Magnesiumreinigung 223.
 Magnesiumsulfid, Elektrolyse von 205.

- Magnesiumverwendung 224.
 Magnesiumwelterzeugung 227.
 Magnesiumwerke 227.
 Magnetitanoden 146.
 Mangan, allgemeine Abscheidungsbedingungen 505.
 —, anodisches Verhalten 506.
 —, Normalpotential 49.
 Manganabscheidung aus Schmelzen 506.
 Mathesiussche Legierung 238.
 Mechanische Passivität 45, 95.
 Mechanismus der Stromleitung 4.
 Mehrphasige Legierungsanoden 106.
 Meßinstrumente, elektrostatische 37.
 Messung elektromotorischer Kräfte 36.
 — von Metallpotentialen 45.
 — der Polarisations- oder Zersetzungsspannung 61.
 — der Strommenge mittels Coulometer 53.
 — des Widerstandes 9.
 Metalle mit amphoteren Eigenschaften 111.
 Metalle, edle 109.
 —, Form der Abscheidung 309.
 — -Nebelbildung 142.
 — als Anoden 107.
 —, Spannungsreihe 15.
 —, unedle 109.
 Metallabscheidung, Einfluß von Fremdstoffen und Kolloiden 313.
 —, elektrolytische und elektrochemische Eigenschaften 141.
 — in feinverteilter Zustand 312.
 —, Wirkung der Anionen 312.
 —, Wirkung von Komplexsalzen 312.
 Metallaussteuer 83.
 Metallbank, Magnesiumlegierungen 209.
 Metalldämpfe, Diffusion aus der Schmelze 142.
 Metallfällung 15.
 Metallhydroxyde, kolloidale, Wirkung auf Metallniederschläge 314.
 Metallische unangreifbare Elektroden 144.
 Metalllegierungen, Elektrolyse 123.
 — -Elektrolyse, Einfluß der Zusammensetzung 133.
 —, geschmolzene, elektrolytische Stromleitung 127.
 Metallnebel 53.
 — bei der Kaliumabscheidung 181.
 Metallniederschläge, Einfluß der Unterlage 315.
 —, Einwirkung von elektrischen Feldern 315.
 —, Spannungen 316.
 —, Haften auf der Unterlage 316.
 —, Wirkung von hochmolekularen Stoffen 315.
 Metallniederschläge, Wirkung kolloider Metallhydroxyde 314.
 Metallpotentiale, Messung 45.
 Metallraffination 106.
 Metallumwandlungstheorie 105.
 Metallverbindungen, Energiegehalt 110.
 Metall-Wasserstofflegierungen kathodische Bildung 85.
 Merкуро-Merkurgleichgewicht 435.
 Messingabscheidung 412.
 — -Stromdichtepotentialkurven 88.
 Messingraffination 356.
 Minimale Überspannungen 73.
 Mischkristalle, Raumgitterstruktur 117.
 Mitabscheidung von Nichtmetallen 554.
 — schwerer entladbarer Ionen 80.
 — des Wasserstoffes 80.
 Modifikationen, allotrope 103.
 Möbiusverfahren 366.
 Molekülbau 14.
 Molybdän, Abscheidung 502.
 —, Amalgamabscheidung 502.
 —, anodisches Verhalten 502.
 Molybdänbestimmung, elektroanalytische 502.
 Monazitsand 300.
 Montegal 278.
 Multiplesystem 347.
 Natrium, Allgemeine Abscheidungsbedingungen 158.
 —, Darstellung von Natriumverbindungen 180.
 —, Eigenschaften 179.
 — -Kaliumlegierung 179.
 —, Löslichkeit in geschm. NaOH 162.
 —, Normalpotential 48.
 —, Potentiale 179.
 —, technische Gewinnung 161.
 —, Verwendung 179.
 —, Weltproduktion 180.
 Natriumabscheidung aus Glas 161.
 — aus NaNH_2 161.
 — aus Soda 163.
 Natriumamid als Elektrolyt 161.
 —, Gewinnung aus Natriumlegierungen 178.
 Natriumchloridbäder 171.
 Natriumchloridzelle der Ciba 175.
 — von Danneel 172.
 — von Downs 176.
 — von Kügelgen, Seward u. Bidder 174.
 — der Roessler u. Hasslacher Chemical Co 176.
 Natriumelektrolyse, Ausbeute u. Verunreinigungen 165.
 —, Badtemperatur 165.
 —, Knallgasbildung 165.
 Natriumfabriken 181.
 Natriumgewinnung in Doppelzellen 177.

- Natriumgewinnung, Pyrosolbildung 171.
 — nach Rathenau und Suter 168.
 —, Wirtschaftliches 180.
 Natriumhydroxyd als Elektrolyt 161.
 Natriumhydroxydbad von Castner 163.
 Natriumhydroxydbäder 163.
 Natriumhydroxydschmelzen, Einfluß des Wassers 161.
 —, Stromspannungskurven 161.
 Natriumlegierungen, elektrolytische Abscheidung 177.
 — zur Erzeugung von Natriumverbindungen 178.
 — als Lagermetalle 180.
 —, säurebeständige 180.
 Natriummetall als elektrisches Leitungsmaterial 180.
 Natriumofen der AG. f. chem. u. metallurgische Produktion Karlsbad 170.
 — von Becker 167.
 — von Bölsterli 168.
 — von Castner 164.
 — von Danneel 172.
 — von Hulin 167.
 — nach v. Kugelgen u. Seward 170.
 Natriumpotential, theoretisches 180.
 Natriumverbindungen, Darstellung aus Natrium 180.
 —, Erzeugung aus Natriumlegierungen 178.
 Natriumzyanid, Gewinnung aus Natriumlegierungen 178.
 Nebelbildung der Metalle 142.
 Neonium 278.
 Nernstsche Theorie der galvanischen Stromerzeugung 18.
 Nernstsches Wärmetheorem 18.
 Nichtmetalle, Abscheidung 552.
 — Mitabscheidung in Metallniederschlägen 554.
 Nichols Copper Co, New York 362.
 Nickel, allgemeine Abscheidungsbedingungen 532.
 — als Anodenmaterial 145.
 —, anodisches Verhalten 536.
 —, Eigenschaften 547.
 —, elektroanalytische Trennung, Literatur 536.
 —, Normalpotential 49.
 —, Passivierung 537.
 —, Schnellelektrolyse 536.
 —, Überziehen mit 544.
 —, Wasserstoffüberspannung 72.
 —, Wirtschaftliches 543.
 Nickelabscheidung, Stromausbeute 535.
 — aus Schmelzen 536.
 —, Stromspannungskurve 534.
 Nickelbäder 544.
 Nickelbestimmung, elektroanalytische 535.
 Nickelbronze, galvanische Abscheidung 457.
 Nিকেelektrolyse, Literatur 548.
 —, technische 537.
 Nickelgewinnung aus Erzlaugen 537.
 Nickellegierungen, Abscheidung von 546.
 Nickelniederschlag, Abblättern 533.
 —, mechanische Spannungen 316, 534.
 —, Struktur 533.
 Nickelpulver als Anodenmaterial 545.
 Nickelraffination, Elektrolyt 542.
 —, elektrolytische 539.
 —, Hybinettezelle 541.
 Niederschlagsstruktur, Kolloidwirkung 314.
 Niob 307.
 —, Überziehen mit 307.
 Norddeutsche Raffinerie in Hamburg 338, 362.
 Normalelektrode 43, 66.
 —, basische mit Quecksilberoxyd und Natronlauge 45.
 — von Ostwald-Luther-Drucker 45.
 Normalelement 39, 40.
 Normalpotentiale der Anionenbildner 49.
 — der Elektrodenvorgänge 47.
 — der Kationenbildner 48.
 Normalpotential, elektrolytisches 22.
 Nullinstrument 38.
 Ofen von Castner 164.
 Osmotischer Druck 21, 23.
 Oxydation 14.
 —, anodische von Aluminium 285.
 Oxydationen und Reduktionen 122.
 Oxydations-Reduktionsketten 33.
 — und Reduktionsvorgänge 14.
 Oxydationsreduktionsketten 32.
 Oxydieren von Metallgegenständen mit Arsenniederschlägen 469.
 Oxydhaut, anodische Erzeugung auf Aluminium 285.
 Oxydschichten, schützende 226.
 Pachuca-Tank, Zinkerzlaugung 397.
 Palladium, Abscheidung von 549.
 —, anodisches Verhalten 551.
 Palladiumelektrode, übersättigt mit Wasserstoff 86.
 Palladium-Kathoden 85.
 Palladium, Normalpotential 49.
 — -Wasserstofflegierungen, Potentiale 86.
 —, Wasserstoffüberspannung 72.
 Passivierung 46.
 —, anodische, Stromspannungskurve 98.
 Passivierende Stromdichte 104.
 Passivierungserscheinungen 47.
 Passivität von Aluminium 285.

- Passivität, chemische 97.
 —, mechanische 45, 95.
 — der Platinmetalle 549.
 —, Theorien 101.
 Passivitätserscheinungen 94.
 Passivitätsvermindernde Wirkung der Halogenionen 101.
 Periodisches System der Elemente 141.
 Permanganatbildung, anodische 507.
 Platin, Abscheidung von 548.
 —, elektroanalytische Trennung, Literatur 549.
 —, platinirt, Wasserstoffüberspannung 72.
 Platinbestimmung, elektroanalytische 549.
 Platinkathoden, Zerstörung von 86.
 Platinlösung, anodische mit Wechselstrom 550.
 Platinmetalle 144.
 —, Abscheidung aus Schmelzen 549.
 —, Abscheidungsverhältnisse 548.
 —, anodisches Verhalten 549.
 —, galvanische Überzüge 549.
 Platin schwarz, Abscheidung 548.
 Polarisation, chemische 69.
 — und Elektrolyse 51.
 —, elektrolytische 58.
 Polarisationsspannung 59.
 —, Messung 61.
 Polonium, Abscheidung von 553.
 —, Normalpotential 49.
 Positive Elementarladungen 4.
 Potential des Eisens 528.
 — des Kaliums 182.
 — des Wasserstoffes 29.
 — einer Wasserstoffelektrode 43.
 Potentiale der Legierungen 51.
 — der Palladium-Wasserstofflegierungen 86.
 — der Reduktions- und Oxydationsmittel 34.
 — aus thermischen Daten berechnet 18.
 Potentialdifferenz der Flüssigkeiten 24.
 Potentialsammlung 49.
 Primäroxyde 102.
 Pulverförmige Metallabscheidung 310.
 Pyrophore Legierungen 304.
 Pyrosolbildung bei der Natriumgewinnung 171.

 Quadrantenelektrometer v. Thomson 37.
 Quecksilber, Abscheidung aus wässrigen Lösungen 435.
 —, anodisches Verhalten 436.
 —, depolarisierende Wirkung 88.
 —, elektroanalytische Bestimmung 435.
 — -Normalpotential 48.
 —, schnellelektrolytische Bestimmung, Literatur 436.

 Quecksilber, technische Gewinnung 437.
 —, Wasserstoffüberspannung 72.
 —, Wirkung auf Aluminium 284.
 Quecksilberabscheidung aus nicht-wässrigen Lösungen und Schmelzen 436.
 Quecksilbercoulometer 55, 56.
 Quecksilberzementation 437.

 Radiumamalgam, Abscheidung 240.
 Raffination von Altzink 410.
 —, elektrolytische des Aluminiums 274.
 — des Kupfers 2.
 — der Metalle 106.
 Raumbgitter, kubische 118.
 Raumbgitterstruktur der Mischkristalle 117.
 Raritan Copper Works, Perth Amboy 362.
 Reaktion, stromliefernde 14.
 Reaktionswiderstände bei der anodischen Kupferlösung 328.
 Reduktion 14.
 Reduktionen und Oxydationen 122.
 Reduktions- und Oxydationsmittel, Potentiale 34.
 — und Oxydationsvorgänge 14.
 Reinigen und Vorbereiten beim galvanischen Überziehen 317.
 Reinigung von Beryllium 194.
 — des Magnesiums 223.
 Reststrom 62, 142.
 Retortenkohle, Wasserstoffüberspannung 72.
 Rhodiumabscheidung, elektroanalytische 549.
 Röhrenpotentiometer 39.
 Rohaluminium 273.
 Rohblei, Verunreinigungen 465.
 Rohwismut, Verunreinigung 480.
 Rostfreier Stahl 117.
 — — als Anodenmaterial 145.
 Rostschutz durch Kadmium 432.
 Rubidium 182.
 —, Normalpotential 48.
 Rubidiumpotential 183.
 Rutil, Elektrolyse des 305.

 Säurebeständige Natriumlegierung 180.
 Salzschnmelzen, Leitfähigkeit u. Dissoziationsgrad 141.
 Sauerstoffdepolarisationsströme 120.
 Sauerstoffelektroden als Vergleichselektroden 67.
 Sauerstofftheorie der Passivität 102.
 Schaumbeton 289.
 Schmelzdiagramm, Aluminiumoxyd-Kryolith 258.
 Schmelzflüssige galvanische Bäder 317.
 Schmelzflußelektrolyse 2, 141.

- Schmelzpunkt des Lithiumchlorids 156.
 Schmelzpunkte von Magnesiumchlorid-Kaliumchloridgemischen 215.
 Schnellvernickelung 545.
 Schwammisen 520.
 Schwammförmige Metallabscheidung 310.
 Schwarze Metalle 312.
 Schwefel, Normalpotential 49.
 Schwefelabscheidung 552.
 — aus flüssigem Schwefeldioxyd 552.
 Schutzhaut, anod. auf Aluminium 285.
 Schutzwirkung des Chroms 118.
 Schutzüberzüge, anodische auf seltenen Erdmetallen 307.
 — aus Hydroxyden 140.
 Selenabscheidung 552.
 Seltene Erden, Abscheidung 299.
 — Erdmetalle, Gewinnung 298.
 — —, Potentiale 304.
 Seriensystem 350.
 Serpekverfahren 256.
 Skleron 278.
 Silber, anodisches Verhalten 365.
 — -Kalomelektroden 44.
 —, Normalpotential 48.
 —, Wasserstoffüberspannung 72.
 Silberabscheidung 363.
 — aus nichtwässrigen Lösungen 364.
 — aus Schmelzen 364.
 —, Stromspannungskurven 363.
 Silbroulometer 54.
 Silberhaloidoulometer 54.
 Silberlegierungen, galvanische Niederschläge 378.
 —, Raffination 372.
 Silberniederschläge, galvanische 376.
 Silberrefination, Anoden 369.
 —, Anodenschlamm 369.
 —, Ausgangsmaterial 368.
 —, Bäder 368.
 —, Kraftverbrauch 368.
 —, Kolloidzusatz 371.
 —, technische 366.
 Silbersubionen 365.
 Silbersuperoxyd, anodische Bildungen 365.
 Silberzementation 376.
 Silizium-Elektroden 145.
 Silumin 180, 278, 284.
 Soda, Natriumgewinnung aus 163.
 Sodaschmelzverfahren 254.
 Söderbergelektroden 150, 266.
 Solvation der Aluminiumionen 243.
 Spannung 13, 17.
 — eines galvanischen Elementes 16.
 — galvanischer Elemente aus thermischen Daten berechnet 16.
 — der Westonelemente, Temperaturabhängigkeit 42.
 Müller, Elektrometallurgie.
- Spannungen in Metallniederschlägen 316.
 —, elektrische, rechnerische Ermittlung 16.
 Spannungsreihe 27, 50, 109.
 — bei der Abscheidung der Erdalkalimetalle 184.
 — der Anionenbildner 50.
 — der Ionisierungsspannungen 134.
 — der Kationenbildner 50.
 — der Metalle 15.
 Sperrfähigkeit von Aluminiumanoden 97.
 —, anodische von Magnesium 227.
 — von Tantalnanoden 97.
 Sperrfähigkeit von Anoden 95.
 Spezifische Leitfähigkeit der Elektrolyte 10.
 Stahl, rostfreier 117.
 Starke Elektrolyte 12.
 Stiazähler 437.
 Stöchiometrisches Gesetz 5.
 Stromausbeute bei gleichzeitiger Abscheidung zweier Metalle 79.
 — bei der Elektrolyse 57.
 Strömende Elektrizität 3.
 Stromdichte, passivierende 104.
 Stromdichtepotentialkurven 67, 77.
 — der Abscheidung zweier Metalle, begünstigt durch chemische Polarisation 78.
 — bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Kationen 76.
 — komplexer Kupfer und Zinksalzlösungen 70.
 — der Kupferabscheidung 322.
 — der Messingabscheidung 88.
 —, verhinderte Mitabscheidung des zweiten Metalles 78.
 — der Wasserstoffentwicklung an verschiedenen Metallkathoden 72.
 Stromdichtepotentialkurve der anodischen Auflösung von Nickel 90.
 — bei anodischer Passivierung 98.
 — bei durch chemische Polarisation begünstigter gleichzeitiger Abscheidung zweier Metalle 78.
 Stromerzeugung in galvanischen Elementen 13.
 Stromleitung, elektrolytische in geschmolzenen Metalllegierungen 127.
 — und Grundzüge der Ionenlehre 3.
 —, Mechanismus 4.
 Stromliefernde Reaktion 14.
 Strommenge, Messung mit Coulometer 53.
 Stromspannungskurve 62.
 Stromspannungskurven, anodische von Legierungselektroden 105.
 — der Natriumabscheidung 161.

- Stromtransport 4.
 Stromzuführungen zu den Aluminiumbädern 265.
 Strontium, Abscheidungsspannung 240.
 Strontiumabscheidung 239.
 — aus nichtwässrigen Lösungen 239.
 — aus Schmelzen 239.
 Strontiumamalgamabscheidung 239.
 Strontiumchlorid, Zersetzungsspannung 240.
 Strontiumpotential 240.
 Superoxydelektroden 34.
- Taintonverfahren 405.
 —, Anoden 408.
 —, Erzlaugung 406.
 —, Schema des 408.
 —, Stromverbrauch 409.
 Tantal, anodisches Verhalten 308.
 —, Eigenschaften 308.
 — als Kathodenmaterial 145.
 — als Rahmen und Stützmaterial für dünne Platinelektroden 145.
 Tantalanoden, Sperrfähigkeit 97.
 Technische Elektrochemie 1.
 Tellur, Normalpotential 49.
 Tellurbestimmung, elektroanalytische 553.
 Tellurüberzüge 553.
 Temperaturkoeffizient der Spannung 17.
 Temperaturabhängigkeit der Spannung der Westonelemente 42.
 Thallium, Abscheidung von 438.
 —, anodisches Verhalten 439.
 —, Normalpotential 48.
 Thalliumbestimmung, elektroanalytische 439.
 Theoretische Grundlagen der Elektrometallurgie 3.
 Theorie, elektrochemische, der Korrosion 116.
 — der Metallumwandlung 105.
 Theorien der Passivität 101.
 Thermische Energie 13.
 — Erzeugung der Aluminiumanodenlegierung zur Aluminiumraffination 276.
 Thermit 289.
 Thermodynamik, dritter Hauptsatz 18.
 Thomsonsche Regel 17.
 Thorium 305.
 Thoriumabscheidung aus Salzlösungen 306.
 — aus Schmelzen 306.
 Tiefenwirkung des Bades 12.
 Titan 305.
 Titaneisenlegierungen 305.
 Titangewinnung aus Rutil 305.
 Titankupferlegierungen 305.
 Tonerdedarstellung 254.
- Tonerdefällung 256.
 Tonerdegehalt und Leitfähigkeit des Bades 261.
 Tonerdegewinnung nach Bayer 255.
 Tonerdereinigung, weitere Methoden 258.
 Trennung, anodische 107.
 Tonerdeverbrauch bei der Aluminiumelektrolyse 269.
 Torf-Entwässerung 140.
- Überführungszahlen 9, 11.
 Überführung nicht gelöster Stoffe 139.
 Überlagerter Wechselstrom 122.
 Übersättigte Palladium-Wasserstoffelektrode 86.
 Überspannung 80.
 — an Legierungen 74.
 —, minimale 73.
 — des Wasserstoffes 71, 82.
 — der Wasserstoffentwicklung und Korrosion 112.
 Überziehen durch Anreiben 321.
 —, galvanisches 2, 316.
 Umladungsvorgänge von Ionen 32.
 Umsetzungen, doppelte 14.
 Unangreifbare Elektroden 28, 33, 100, 144.
 — Kathoden 144.
 Unedle Metalle 109.
 Unterbrecher von Siemens 61.
 Uran, Abscheidung von 505.
 —, elektroanalytische Bestimmung 505.
 Uranabscheidung aus Schmelzen 505.
 Uranoxydabscheidung 505.
 Ursachen der Korrosion 110.
 U. S. Metals Refining Co. Cartered 362.
- Vanadin 307.
 Vanadinabscheidung aus Schmelzen 307.
 Vanadinoxid, Reduktion beim Stromdurchgang 307.
 Vanadium usw., anodisches Verhalten 307.
 Ventile, elektrische 97.
 Ventilwirkung 97.
 — von Berylliumanoden 198.
 — an Kupfer 329.
 Verbleien 465.
 Verchromen 489.
 —, anodische Vorbehandlung 496.
 —, Fehler 498.
 —, Nickelunterlage 497.
 —, Zwischenschichten 496.
 Vergolden 387.
 Vergütbare Berylliumlegierungen 200.
 Verkadmieren 426.
 Verkupfern, galvanisches 358.
 — von Stahl 360.
 Vernickeln 544.

- Verquicken 320.
 Versilbern 376.
 — durch Eintauchen 378.
 Verstählen 525.
 Verwandlung chemischer Energie in elektrische Energie 13.
 Verzinken 410.
 Verzinnen 454.
 Verzögerung der Eisenabscheidung 513.
 Voltmeter 36.
 Vorbereiten und Reinigen beim galvanischen Überziehen 317.
 Vorlegierungen mit Beryllium 201.

 Wässrige Lösungen, Elektrolyse 309.
 Walkerschaltung 348.
 Walzhaut 108.
 Wanderungsgeschwindigkeit 7, 11, 24.
 Wanderungssinn der Komponenten bei der Elektrolyse von Metalllegierungen 134.
 Wasserbildungsenergie 32.
 Wasser, Einfluß auf NaOH-Schmelzen 161.
 Wasserreinigung 140.
 Wasserstoff-Abscheidungspotential 71.
 —, Mitabscheidung 80.
 — -Metallverbindungen 87.
 —, Normalpotential 48.
 — -Überspannung 82.
 Wasserstoffabscheidung, elektrolytische 71.
 —, Überspannung 71.
 Wasserstoffauflösung im Kathodenmaterial 81.
 Wasserstoffelektrode, Potential 43.
 Wasserstoffionenkonzentration 31.
 Wasserstoffkern 4.
 Wasserstoffmitabscheidung bei der Eisenabscheidung 508.
 Wasserstoffnormalelektrode 43.
 Wasserstoffpotential 29.
 Wasserstoffüberspannung von Verunreinigungen bei der Zinkabscheidung 391.
 Wasserzersetzung 2.
 Wechselstrom zur Oberflächenreinigung 319.
 —, überlagerter 122.
 Wechselstromüberlagerung bei der anodischen Oxydation von Aluminium 287.
 — bei der Goldraffination 385.
 Weißblechzinnung, elektrolytische 451.
 Weltenergieverbrauch der wichtigsten elektrolytischen Prozesse 2.
 Westonelement 40.
 Westonelemente, Temperaturabhängigkeit der Spannung 42.

 Wheatstonsche Brückenordnung 9.
 Widerstandsmessungen 9.
 Wippe von Poggendorff 61.
 Wismut, allgemeine Abscheidungsbedingungen 476.
 —, anodisches Verhalten 478.
 —, elektrolytische Trennung u. Schnellbestimmung, Literatur 477.
 —, Normalpotential 48.
 Wismutabscheidung aus nichtwässrigen Lösungen 478.
 — aus Schmelzen 478.
 —, Stromspannungskurve 477.
 Wismutbestimmung, elektroanalytische 477.
 Wismutelektrolyse, technische 479.
 Wismutisotope, Abscheidung von 478.
 Wismutraffination 479.
 — mit Balbach-Thumzellen 481.
 Wolfram, allgemeine Abscheidungsbedingungen 503.
 —, anodisches Verhalten 504.
 —, Abscheidungen aus Schmelzen 504.
 —, Abscheidung aus nichtwässrigen Lösungen 504.
 Wolframamalgamabscheidung 503.
 Wolframbronzen, Abscheidung von 503.
 Wolframnickellegierung, Abscheidung einer 503.
 Wolframüberzüge 503.

 Zäsium 182.
 Zäsiumpotential 183.
 Zeiteinfluß auf den Elektrolyseeffekt bei der Elektrolyse von Metalllegierungen 130.
 Zementation 15, 321.
 — von Kupfer 337.
 — des Silbers 376.
 Zer, Abscheidung aus Chloridschmelzen 298.
 —, Potentiale 304.
 Zerbäder 302.
 Zerelektrolyse, Ausgangsprodukte 300.
 —, Badtemperatur 302.
 Zereisen, Gewinnung 304.
 —, Verwendung 304.
 Zereisenindustrie 304.
 Zereisenweltproduktion 305.
 Zeritchlorid, Gewinnung 301.
 —, Entwässerung 301.
 Zeritmetalle in Aluminiumlegierungen 279.
 Zermischmetall 299.
 —, Eigenschaften und Verwendung 303.
 —, Preis 305.
 —, Schmelzpunkt 304.
 —, technische Gewinnung 300.
 —, Wirtschaftliches 304.
 —, Zusammensetzung 303.

- Zerfall der Moleküle in Ionen 5.
 Zersetzungspunkt 64.
 Zersetzungsspannung 17, 60.
 — von Aluminiumfluorid 250.
 — von Aluminiumoxyd 250, 270.
 — von Bariumchlorid 241.
 — von Berylliumfluorid 194.
 —, Definition 65.
 — des geschmolzenen Kalziumchlorid 231.
 — von NaOH 161.
 — von Strontiumchlorid 240.
 Zersetzungsspannungen von Kaliumsalzen 182.
 Zersetzung des Wassers 2.
 Zersetzungszellen zur Natriumgewinnung der AG. f. chem. u. met. Prod. Karlsbad 170.
 Zink, Abscheidungsspannung 389.
 —, anodisches Verhalten 394.
 —, Besitzverhältnisse 414.
 —, Eigenschaft und Verwendung 412.
 —, galvanische Niederschläge 410.
 —, Normalpotential 48.
 —, Wasserstoffüberspannung 72.
 —, Wirtschaftliches 413.
 —, Ventilwirkung 394.
 Zinkabsatzmöglichkeit 414.
 Zinkabscheidung mit Kolloiden 390.
 —, Literatur 415.
 — aus nichtwässrigen Lösungen 393.
 — aus Schmelzen 393.
 — aus sulfidischen Erzen 393.
 — aus wässrigen Lösungen 388.
 — und Wasserstoffüberspannung der Verunreinigungen 391.
 Zinkbäder 411.
 Zinkbestimmung, elektroanalytische 392.
 Zinkelektrolyse, Anoden und Kathoden 402.
 —, Bäder 401.
 —, Stromausbeute 404.
 —, Stromdichte und Badspannung 404.
 —, Verunreinigungen 398.
 Zinkgewinnung 2.
 — aus Erzlaugen 394.
 Zinklaugen, Reinigung 400.
 —, Verunreinigungen 398.
 Zinklegierungen, galvanische Niederschläge 412.
 Zinkpreise 413.
 Zinkraffination 410.
 Zinkschwammabildung 390.
 Zinkwelterzeugung 414.
 Zinn, Abscheidung aus wässrigen Lösungen 439.
 —, anodisches Verhalten 441.
 — -Bleilegierung, Abscheidung von 447.
 —, elektroanalytische Bestimmung 441.
 —, — und Trennung, Literatur 441.
 —, Normalpotential 48.
 — -Kupferlegierungen 88.
 —, Überziehen mit 454.
 —, Wasserstoffüberspannung 72.
 Zinnabscheidung aus Erzlaugen 444.
 — aus Schmelzen 441.
 Zinnbäder alkalische 455.
 — saure 454.
 Zinnelektrolyse, Literatur 457.
 Zinnengewinnung, technische 444.
 Zinnhaltige Bleilegierung, Aufarbeitung 444.
 Zinnlegierungen, Überziehen mit 456.
 Zinnraffination in alkalischen Lösungen 448.
 —, Bäder 449.
 —, Elektrolysebedingungen 448.
 —, Kraftverbrauch 450.
 —, Kolloidzusatz 446.
 — in sauren Lösungen 445.
 Zinnsalz 455.
 Zirkon 305.
 Zirkonabscheidung aus Schmelzen 306.
 Zirkondiaphragmen 171.
 Zirkonmineral 305.
 Zwillingsbäder 348.
 Zusammenhang zwischen Elektrizitätsmenge und transportierter Stoffmenge 51.
 Zusatz, gleichioniger 7.
 Zustandsbild, Aluminiumoxyd-Kryolith 259.

Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachleute herausgegeben von Prof. Ing.-Chem. Dr. phil. Ernst Berl, Darmstadt. Achte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

*Erster Band. Mit 583 in den Text gedruckten Abbildungen und 2 Tafeln. L, 1260 Seiten. 1931. Gebunden RM 98.—

Zweiter Band. 1. Teil. Mit 215 in den Text gedruckten Abbildungen und 3 Tafeln. LX, 878 Seiten. 1932. Gebunden RM 69.—

2. Teil. Mit 86 in den Text gedruckten Abbildungen. IV, 917 Seiten. 1932. Gebunden RM 69.—

(Der Kauf des 1. Teiles des zweiten Bandes verpflichtet auch zur Abnahme des 2. Teiles.)

Inhaltsübersicht des zweiten Teiles: Bemusterung von Erzen, Metallen, Zwischenprodukten und Rückständen. (Probenahme und Herrichten des Analysenmusters.) Von Dr.-Ing. K. Wagenmann, Eisleben. — Das Wagen. Von Dr.-Ing. K. Wagenmann, Eisleben. — Elektroanalytische Bestimmungsmethoden. Von Dr.-Ing. K. Wagenmann, Eisleben. — Silber. Von Direktor Dr.-Ing. A. Graumann, Hamburg. — Die Feuerprobe auf Silber und Gold. Von Direktor Dr.-Ing. A. Graumann, Hamburg. — Aluminium. Von Privatdozent Dr. Fr. Heinrich und Chefchemiker F. Petzold, Dortmund. — Arsen. Von Chefchemiker Dr. H. Toussaint, Essen. — Gold. Von Direktor Dr.-Ing. A. Graumann, Hamburg. — Beryllium. Von Dr. H. Fischer, Abteilung für Elektrochemie der Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt. — Wismut. Von Dr.-Ing. G. Darius, Frankfurt a. M. — Calcium. Von Dr. G. Goßrau, Bitterfeld. — Cadmium. Von Dr.-Ing. G. Darius, Frankfurt a. M. — Kobalt. Von Privatdozent Dr. Fr. Heinrich und Chefchemiker F. Petzold, Dortmund. — Chrom. Von Privatdozent Dr. Fr. Heinrich und Chefchemiker F. Petzold, Dortmund. — Kupfer. Von Dr.-Ing. K. Wagenmann, Eisleben. — Eisen. Von Professor Dr. P. Aulich, Duisburg. — Quecksilber. Von Direktor Dr.-Ing. A. Graumann, Hamburg. — Analyse von Magnesium und dessen Legierungen (Elektronmetall). Von Dr. C. Hiege, Bitterfeld. — Mangan. Von Privatdozent Dr. Fr. Heinrich und Chefchemiker F. Petzold, Dortmund. — Molybdän. Von Privatdozent Dr. Fr. Heinrich und Chefchemiker F. Petzold, Dortmund. — Nickel. Von Privatdozent Dr. Fr. Heinrich und Chefchemiker F. Petzold, Dortmund. — Blei. Von Dr.-Ing. G. Darius, Frankfurt a. M. — Platin. Von Direktor Dr.-Ing. A. Graumann, Hamburg. — Iridium. Von Direktor Dr.-Ing. A. Graumann, Hamburg. — Osmium. Von Direktor Dr.-Ing. A. Graumann, Hamburg. — Palladium. Von Direktor Dr.-Ing. A. Graumann, Hamburg. — Rhodium. Von Direktor Dr.-Ing. A. Graumann, Hamburg. — Ruthenium. Von Direktor Dr.-Ing. A. Graumann, Hamburg. — Antimon. Von Chefchemiker Dr. H. Toussaint, Essen. — Zinn. Von Chefchemiker Dr. H. Toussaint, Essen. — Tantal. Von Dr. B. Fetkenheuer, Forschungslaboratorium der Siemens & Halske A.-G. und der Siemens-Schuckertwerke A.-G., Berlin-Siemensstadt. — Titan, Zirkon, Hafnium, Thorium, seltene Erden. Von Direktor Dr.-Ing. J. d'Ans, Berlin. — Uran. Von Privatdozent Dr. Fr. Heinrich und Chefchemiker F. Petzold, Dortmund. — Vanadium. Von Privatdozent Dr. Fr. Heinrich und Chefchemiker F. Petzold, Dortmund. — Wolfram. Von Privatdozent Dr. Fr. Heinrich und Chefchemiker F. Petzold, Dortmund. — Zink. Von Dr.-Ing. G. Darius, Frankfurt a. M. — Namen- und Sachverzeichnis.

***Berl-Lunge, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie.** Herausgegeben von Prof. Ing.-Chem. Dr. phil. E. Berl, Darmstadt. Siebente, umgearbeitete Auflage. 1930.

Erster Teil: Text. Mit 19 Textabbildungen. XIX, 402 Seiten. Gebunden.

Zweiter Teil: Nomogramme. Mit einem Lineal. (4 Seiten Text und 31 Tafeln.) In Mappe. Text und Nomogramme zusammen RM 37.50

Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen. Fünfte,

umgearbeitete und vermehrte Auflage. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter herausgegeben von Prof. Dr. Walther A. Roth, Braunschweig, und Prof. Dr. Karl Scheel, Charlottenburg. Mit einem Bildnis. In zwei Bänden. XIX, 1695 Seiten. 1923. Gebunden RM 106.—*

Erster Ergänzungsband mit Generalregister. X, 919 Seiten. 1927. Gebunden RM 114.—*

Zweiter Ergänzungsband. Erster Teil. VIII, 506 Seiten. 1931. Gebunden RM 75.—*

Zweiter Teil. XIV, 1201 Seiten. 1931. Gebunden RM 169.—

Physikalisches Handwörterbuch. Herausgegeben von Dr.-Ing. e. h.

Dr. phil. Arnold Berliner und Geh. Reg.-Rat Professor Dr. phil. Karl Scheel. Zweite Aufl. Mit 1114 Textfiguren. VI, 1428 S. 1932. RM 96.—; geb. RM 99.60

* Auf alle vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher wird ein Notnachlaß von 10% gewährt.

- *Elektrizitätsbewegung in festen und flüssigen Körpern.** Bearbeitet von E. Baars, A. Coehn, G. Ettisch, H. Falkenhagen, W. Gerlach, A. Güntherschulze, E. Grüneisen, B. Gudden, G. v. Hevesy, G. Laski, F. Noether, H. v. Steinwehr. Redigiert von **W. Westphal.** („Handbuch der Physik“, Band XIII.) Mit 222 Abbildungen. VII, 672 Seiten. 1928. RM 55.50; gebunden RM 58.—

Inhaltsübersicht:

Metallische Leitfähigkeit. Von Professor Dr. E. Grüneisen, Marburg/Lahn. — Berechnung von elektrischen Strömungsfeldern. Von Professor Dr. F. Noether, Breslau. — Lichtelektrische Erscheinungen. Von Professor Dr. B. Gudden, Erlangen. — Austritt von Elektronen und Ionen aus glühenden Körpern. Von Professor Dr. A. Güntherschulze, Berlin. — Thermoelektrizität. Von Dr. G. Laski, Berlin. — Die galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte in Elektronenleitern. Von Professor Dr. W. Gerlach, Tübingen. — Elektrolytische Leitung in festen Körpern. Von Professor Dr. G. von Hevesy, Freiburg i. Br. — Pyro- und Piezoelektrizität. Von Dr. H. Falkenhagen, Leipzig. — Berührungs- und Reibungselektrizität. — Wasserfallelektrizität. Von Professor Dr. A. Coehn, Göttingen. — Elektrokinetik. — Elektrokapillarität. Von Dr. G. Ettisch, Berlin. — Elektrizitätsleitung in Flüssigkeiten und Theorie der elektrolytischen Dissoziation. — Elektrolyse. Von Dr. E. Baars, Marburg/Lahn. — Elemente. Von Professor Dr. H. v. Steinwehr, Berlin.

- Die Quantenstatistik und ihre Anwendung auf die Elektronentheorie der Metalle.** Von **Léon Brillouin**, Professor der Theoretischen Physik an der Sorbonne in Paris. Aus dem Französischen übersetzt von Dr. E. Rabinowitsch, Göttingen. („Struktur der Materie“, Band XIII.) Mit 57 Abbildungen. X, 530 Seiten. 1931. RM 42.—; gebunden RM 43.80
-

Beryllium-Arbeiten.

Mit 198 Bildern im Text und auf 19 Tafeln. Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelehrten herausgegeben von der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeiten des Siemens-Konzerns. („Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern“, Band VIII, Heft 1.) V, 256 Seiten. 1929. RM 32.—

Mit 145 Bildern im Text. Unter Mitwirkung zahlreicher Mitarbeiter herausgegeben von der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeiten des Siemens-Konzerns. („Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern“, Band X, Heft 2.) IV, 196 Seiten. 1931. RM 18.—

- *Die elektrolytischen Metallniederschläge.** Lehrbuch der Galvanotechnik mit Berücksichtigung der Behandlung der Metalle vor und nach dem Elektroplattieren. Von Direktor Dr. **W. Pfanhauser.** Siebente Auflage. Mit 383 in den Text gedruckten Abbildungen. XIV, 912 Seiten. 1928. Gebunden RM 40.—
-

- *Metallurgische Berechnungen.** Praktische Anwendung thermochemischer Rechenweise für Zwecke der Feuerungskunde, der Metallurgie des Eisens und anderer Metalle. Von Professor **Jos. W. Richards**, Lehigh-Universität. Autorisierte Übersetzung nach der zweiten Auflage von Professor Dr. **B. Neumann**, Darmstadt, und Dr.-Ing. **P. Brodal**, Christiania. XV, 599 Seiten. 1913. Unveränderter Neudruck 1925. Gebunden RM 24.—

* Auf alle vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher (mit Ausnahme der als Periodica geltenden) wird ein Notnachlaß von 10% gewährt.

***Materialprüfung mit Röntgenstrahlen** unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallographie. Von Dr. **Richard Glocker**, Professor für Röntgentechnik und Vorstand des Röntgenlaboratoriums an der Technischen Hochschule Stuttgart. Mit 256 Textabbildungen. VI, 377 Seiten. 1927. Gebunden RM 31.50

***Lehrbuch der Metallkunde, des Eisens und der Nichteisenmetalle.** Von Dr. phil. **Franz Sauerwald**, a. o. Professor an der Technischen Hochschule Breslau. Mit 399 Textabbildungen. XVI, 462 Seiten. 1929. Gebunden RM 29.—

Eine zusammenfassende Darstellung der gesamten Metallkunde mit besonderer Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Grundlagen und ihrer Verknüpfung mit spezifisch metallurgischen Gesichtspunkten. Einführung in die Originalliteratur.

***Physikalische Chemie der metallurgischen Reaktionen.** Ein Leitfaden der theoretischen Hüttenkunde. Von Professor Dr. phil. **Franz Sauerwald**, Breslau. Mit 76 Textabbildungen. X, 142 Seiten. 1930. RM 13.50; gebunden RM 15.—

***Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis.** Von Oberingenieur **J. Czoehralski**. Mit 298 Textabb. XIII, 292 S. 1924. Gebunden RM 12.—

Beimengungen und Verunreinigungen in Metallen. Ihr Einfluß auf Gefüge und Eigenschaften. Von **C. J. Smithells**. Erweiterte deutsche Bearbeitung von Dr.-Ing. **W. Hessenbruch**, Heraeus Vakuumschmelze A.-G., Hanau/M. Mit 248 Textabbildungen. VII, 246 Seiten. 1931. Gebunden RM 29.—

***Die Edelmetalle.** Eine Übersicht über ihre Gewinnung, Rückgewinnung und Scheidung. Von **Wilhelm Laatsch**, Hütteningenieur. Mit 53 Textabbildungen und 10 Tafeln. VI, 91 Seiten. 1925. RM 6.—; gebunden RM 7.50

***Metallniederschläge und Metallfärbungen.** Praktische Anleitung für Galvaniseure und Metallfärber der Schmuckwaren- und sonstiger Metall verarbeitenden Industrien. Von Dipl.-Ing. **F. Michel**, Direktor der Staatl. Probieranstalt, Pforzheim. Mit 13 Abbildungen. VIII, 179 S. 1927. RM 6.90

***Hilfsbuch für Metalltechniker.** Einführung in die neuzeitliche Metall- und Legierungskunde, erprobte Arbeitsverfahren und Vorschriften für die Werkstätten der Metalltechniker, Oberflächenveredlungsarbeiten u. a. nebst wissenschaftlichen Erläuterungen. Von Chemiker **Georg Buchner**. Dritte, neubearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 14 Textabbildungen. XIII, 397 Seiten. 1923. Gebunden RM 12.—

- *Das Elektrostahlverfahren.** Ofenbau, Elektrotechnik, Metallurgie und Wirtschaftliches. Nach **F. T. Sisco**, „The Manufacture of Electric Steel“ umgearbeitet und erweitert von Dr.-Ing. **St. Kriz**, Stahlwerksleiter im Stahlwerk Düsseldorf, Gebr. Böhler & Co., A.-G. Mit 123 Textabbildungen. IX, 291 Seiten. 1929. Gebunden RM 22.50

Eine knappe, zusammenfassende Darstellung des Arbeitsverfahrens selbst und seiner metallurgischen Grundlagen. Eingangs werden die verschiedenen Betriebs- und Bauarten der Elektrostahlöfen besprochen einschließlich Energieverbrauch und Energieverlustquellen. Den Hauptteil des Buches bildet die Untersuchung der metallurgischen Vorgänge, den Schluß bilden Betrachtungen über die Selbstkosten im Stahlwerk.

- *Die Edelmstähe.** Ihre metallurgischen Grundlagen. Von Dr.-Ing. **F. Rapatz**, Düsseldorf. Mit 93 Abbildungen. VI, 219 Seiten. 1925. Gebunden RM 12.—
-

- *Rostfreie Stähle.** Berechtigte deutsche Bearbeitung der Schrift „Stainless Iron and Steel“ von J. H. G. Monypenny in Sheffield von Dr.-Ing. **Rudolf Schäfer**. Mit 122 Textabbildungen. VIII, 342 Seiten. 1928. Gebunden RM 27.—
-

- *Brearley-Schäfer, Die Einsatzhärtung von Eisen und Stahl.** Berechtigte deutsche Bearbeitung der Schrift „The Case Hardening of Steel“ von Harry Brearley, Sheffield, von Dr.-Ing. **Rudolf Schäfer**. Mit 124 Textabbildungen. VIII, 250 Seiten. 1926. Gebunden RM 19.50
-

- *Die Theorie der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.** Studien über das Erstarrungs- und Umwandelungsschaubild nebst einem Anhang: Kaltrecken und Glühen nach dem Kaltrecken. Von **E. Heyn†**, weiland Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung. Herausgeber von Professor Dipl.-Ing. **E. Wetzel**. Mit 103 Textabbildungen und 16 Tafeln VIII, 185 Seiten. 1924. Gebunden RM 12.—
-

- *Metallographie der technischen Kupferlegierungen.** Von Dipl.-Ing. **A. Schimmel**. Mit 199 Abbildungen im Text, einer mehrfarbigen Tafel und 5 Diagrammtafeln. VI, 134 Seiten und 4 Seiten Anhang. 1930. RM 19.—; gebunden RM 20.50
-

- *Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen.** Von Professor Dr.-Ing. e. h. **O. Bauer** und Dr. phil. **M. Hansen**. (Sonderheft IV der „Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten“.) Mit 172 Abbildungen. IV, 150 Seiten. 1927. RM 18.—; gebunden RM 20.—
-