

die Rinne zur Hälfte geleert, so dass der Widerstand der Rinne auf das Doppelte steigen musste.

Die Versuche werden so ausgeführt, dass die Spannung E_0 und E_1 angegeben wird, ferner das aus der Lage des Voltmeteranschlusses abzunehmende Längenverhältnis der Leitungsabschnitte AB , woraus sich das Verhältnis der Widerstände W_1 und W_2 berechnen lässt. Der Abmessung dieser Längenabschnitte haftet eine ziemliche Ungenauigkeit an, da die mittlere Länge nicht sorgfältig genug herausgerechnet wurde und der Einfluss der räumlichen Ausdehnung der Voltmeterendverbindungen in der Flüssigkeit nicht besonders berücksichtigt wurde. Eine ähnliche Messreihe wie für die Flüssigkeitswindung wurde nebenbei zum Vergleich für die Windung aus Konstantendraht ausgeführt. Es werden als Resultate einerseits die nach der Formel berechneten Quotienten E_0/E_1 gegenübergestellt den beobachteten, woraus eben die Uebereinstimmung des beobachteten Stromverlaufs mit dem unter der Voraussetzung metallischer Leiter berechneten gefolgert werden soll. Als Resultat ergibt sich unter Berücksichtigung der verschiedenen Ungenauigkeiten zum mindesten ein qualitativ gleiches Verhalten des elektrolytischen Leiters ohne Elektroden mit einem metallischen.

A. Flüssigkeitswindung:

$$W_1 + W_2 = 9,7 \Omega. \quad \text{a) } W = 23,4 \Omega.$$

$$\text{b) } W = 0,36 \Omega.$$

$$\text{I. } W_1 = W_2 = 4,85 \Omega \text{ (angenähert),}$$

$$\text{II. } W_1 = 3,6 \cdot W_2 = 7,6 \Omega \text{ (angenähert),}$$

$$\text{III. } W_1 = \frac{W_2}{3,6} = 2,1 \Omega \text{ (angenähert).}$$

	$\frac{W_1}{W_2}$	E_0	$E_{1a)}$	$E_{1b)}$	$\frac{E_0}{E_1}$	$\frac{E_0}{E_1}$	Bemerkungen
					beob.	ber.	
I	8,1	3,6	—	—	2,25	2,2	Voltmeterenden Drahtstäbe
I	4,4	1,95	—	—	2,25	2,2	Querstehende Platten
I	7	3,2	—	—	2,19	2,2	" "
I	8,1	3,9	—	—	2,07	2,2	" "
I	8,1	3,8	—	—	2,12	2,2	Längsstehende Platten, aussen
I	8,1	3,7	—	—	2,19	2,2	Längsstehende Platten, innen
I	8,1	—	0,5	16,2	15,5	15,5	Querstehende Platten
I	8,1	—	0,5	16,2	15,5	15,5	Längsstehende Platten, aussen
I	8,1	—	0,45	18	15,5	15,5	Längsstehende Platten, innen
I	8,1	—	0,4	20	15,5	15,5	Querstehende Platten
I	6,6	3	—	2	2,4	2,4	$W_1 + W_2 = 20 \Omega$
	3,6	6,7	1,1	—	6,1	4,9	Drahtstäbe
	3,6	6,7	—	0,15	45	26	"
	3,6	8	1,8	—	4,5	4,9	Platten, querstehend
	3,6	5	1,1	—	4,6	4,9	" "
	3,6	7,9	1,7	—	4,7	4,9	" "
	3,6	5,1	1,1	—	4,6	4,9	" "
	0,28	7,2	4,7	—	1,5	1,4	Drahtstäbe
	0,28	6,7	—	0,7	9,5	7,1	"

B. Konstantendrahtwindung:

$$W_1 + W_2 = 10. \quad \text{I. } W_1 + W_2 = 5 \text{ (angenähert).}$$

$$\text{II. } W_1 = 3,6 \cdot W_2 \text{ (angenähert).}$$

	$\frac{W_1}{W_2}$	E_0	$E_{1a)}$	$E_{1b)}$	$\frac{E_0}{E_1}$	$\frac{E_0}{E_1}$
					beob.	berechn.
I	4,3	1,8	—	—	2,38	2,21
I	7,1	3,15	—	—	2,25	2,21
3,6	7,9	1,9	—	—	4,15	4,9
3,6	5,1	1,2	—	—	4,26	4,9

Zürich, den 10. Dezember 1898.



BEMERKUNGEN ZU EINEM VORTRAGE DES HERRN DR. C. HÖPFNER ÜBER ELEKTROLYTISCHE GEWINNUNG VON METALLEN DIREKT AUS ERZEN¹⁾.

Lin Vortrag von C. Höpfner gehalten auf der 6. Jahresversammlung des Verbandes deutscher Elektrotechniker zu Frankfurt a. M., betreffend elektrolytische Gewinnung von Metallen direkt aus Erzen gibt dem unterzeichneten Referenten zu einigen Bemerkungen und Fragen Veranlassung:

Auf die einleitenden Mitteilungen und Angaben des Herrn Vortragenden brauche ich nicht näher einzugehen. Gegen die darin enthaltenen Vorwürfe gegen seine früheren Mitarbeiter mögen sich die Angegriffenen selbst wehren. Wenn aber Höpfner den Schmelzmetallurgen, wenigstens den europäischen, beschuldigt, Nachteile seiner verschwenderischen Arbeitsweise gern zu übersehen und zu beschönigen, und besonders denjenigen Hydrometallurgen mit

1) Elektrot. Ztschr. 1898, Nr. 44 vom 3. II. 98.

Misstrauen zu betrachten, welcher behauptet, direkt aus rohen Erzen ohne jedes Rösten und Schmelzen auf elektrolytischem Wege Reinformetall herstellen zu können, so musste man in den darauffolgenden Ausführungen über seine eigenen Projekte einige, wenn auch nur ganz flüchtige Angaben erwarten, wie die der Ausführung der Höpfnerschen Verfahren bisher entgegenstehenden Schwierigkeiten überwunden worden sind.

Niemand wird mir den Vorwurf machen können, dem Höpfnerschen Verfahren mit irgend welchen Vorurteilen gegenüber zu stehen; habe ich dasselbe doch gleich in der ersten Auflage meiner Elektrometallurgie als ein vom praktischen Gesichtspunkte aus wohldurchdachtes und durchaus originelles bezeichnet. Wenn nun Versuche, welche in grösserem Maassstabe nach Höpfners Ideen ausgeführt wurden, an verschiedenen Punkten auf Schwierigkeiten stiessen, so liegt darin durchaus kein Vorwurf gegen den Urheber des Verfahrens; der Grundgedanke bleibt deswegen immer noch ein guter; es kann aber kaum, weder dem Erfinder, noch demjenigen, welcher sich zur Uebertragung der Erfindung in die Wirklichkeit eines grossen Betriebes entschliesst, zum Vorteil gereichen, wenn man den Schwierigkeiten gegenüber die Augen schliesst, statt durch vollständige Klarstellung derselben ihre Beseitigung zu erleichtern. Wenn Höpfner dem Schmelzmetallurgen keine Beschönigung gestatten will, so sollte er in seinen eigenen Angaben, in seinem und seiner Mitarbeiter Interesse gerade diesem Schmelzmetallurgen mit gutem Beispiele vorangehen. Ueber eine der im Bau begriffenen Anlagen sagt er folgendes:

„Die Papenburger Neuanlage wird im Herbst dieses Jahres (1898) in Betrieb sein und zunächst täglich etwa 1000 kg Kupfer erzeugen.“

Die Papenburger Anlage ist heute noch nicht in Betrieb. Er fährt dann fort:

„Die Erze werden in einer Kruppschen Kugelmühle fein gemahlen, danach mit heisser Kupferchloridlauge in einer Laugentrommel behandelt, wodurch Kupfer und Silber, Blei und Nickel gelöst werden, während aus Kupferchlorid Chlorür entsteht.“

In diesem Satze ist viel gesagt, aber noch viel mehr verschwiegen. Der Feinheitsgrad, auf

welchen die Erze gebracht werden müssen, um die Auslaugung zu einer annähernd vollständigen zu machen, ist ein sehr hoher und erfordert nicht unbeträchtliche Kosten. Die Arbeit mit heisser Chloridlauge ist mit sehr vielen Uebelständen verknüpft, welche sich besonders in dem Mangel an Haltbarkeit der meisten Apparatbaumaterialien vereinigen. Metalle sind zur Herstellung der Laugentrommeln an allen Stellen ausgeschlossen, wo eine Berührung mit der Kupferchloridlauge unvermeidlich ist; grosse Gefässe aus Glas, Steinzeug u. s. w. sind sehr leicht zerbrechlich, besonders wenn die Kupferchloridlauge heiss angewandt werden muss. Das Auskleiden von Metalltrommeln mit natürlichen oder künstlichen säurefesten Steinen bringt wieder grosse Schwierigkeiten bei der Dichtung der Fugen und Verschlüsse mit sich. — Wie steht es nun endlich mit dem nach Beendigung der Umsetzung verbleibenden überschüssigen Kupferchlorid? Soll die Umsetzung, selbst bei allerfeinster Zerkleinerung des Erzes eine vollständige sein, so ist nach allen bisherigen Erfahrungen ein nicht unbeträchtlicher Ueberschuss an Kupferchlorid nötig; für die Elektrolyse ist es aber erforderlich, dass in die Kathodenzellen eine chloridfreie Lösung einläuft. Es ist ja klar, dass die systematische Behandlung einer bestimmten Laugenmenge mit mehreren Posten Erz, und dieser Erzposten wieder, soweit ihre Auslaugung noch keine vollständige ist, mit frischer Chloridlauge, also eine Laugerei nach dem bekannten Gegenstrom-Prinzip nicht nur möglich, sondern sogar unumgänglich ist, aber es ist zu berücksichtigen, dass in diesem Falle auch mehrmalige Scheidung von Schlamm und Lösung nötig ist, eine Arbeit, welche nach den früheren Erfahrungen zeitraubend und kostspielig war. — Ueber die weitere Verarbeitung sagt Höpfner dann folgendes:

„Die Lösung wird abfiltriert, zunächst von den etwa gelösten schädlichen Stoffen Arsen, Antimon, Wismut und Eisen durch Kalk gereinigt, dann von Silber befreit.“

Die Filtration der Laugen war nach früheren Berichten über Versuche, welche man über die Verarbeitung von Kupferstein durch Laugerei mit Ferrisalzen vornahm, auch mit mancherlei Hindernissen verbunden; doch wird die Beseitigung der-

selben wohl ohne zu erhebliche Schwierigkeit möglich gewesen sein. — Hören wir also weiter:

„Die derartig gereinigte Lösung durchfließt in geteiltem Strom ein durch Diaphragmen in Anoden- und Kathodenzellen geteiltes Bad verbesserter Konstruktion, in welchem die Anoden aus Kohle, die Kathoden aus Kupfer bestehen.“

Hier müssen wir wieder die Diaphragmenfrage berühren. Für viele Zwecke sind die von Höpfner empfohlenen Diaphragmen aus nitrirten Geweben ganz vorzüglich; ihre Haltbarkeit in einer so stark reduzierend wirkenden Lauge, wie es die Kupferchlorürlauge ist, muss aber stark angezweifelt werden. — Zu den nächsten Sätzen wäre nichts zu bemerken:

„An den Kathoden wird die Lauge von Kupfer befreit, welches sich in glänzend rosaroter feinkrystallinischer Form niederschlägt. Der zu den Anoden geführte Laugenstrom nimmt das in Freiheit gesetzte Chlor in statu nascendi auf, damit wieder Kupferchlorid bildend, welches nach vorheriger Erhitzung wieder zum Auslaugen von Erzen verwendet wird. Der Prozess ist ein vollständiger Kreislauf ohne Abwässer und ohne Säureverbrauch.“

Die Angaben über die Laugerei zeigen recht gute Ergebnisse, doch muss wiederholt auf die Schwierigkeiten der Apparaturfrage bei der Laugerei mit heissen Kupferchloridlaugen hingewiesen werden:

„Versuche haben ergeben, dass aus rohen Riotintokiesen mit 3,37% Kupfer in 4 Stunden schon 91% des enthaltenen Kupfers gelaugt war, während nur etwa 3% des im Erz enthaltenen Eisens gelöst waren.

Bei längerer Laugezeit wurden 98,5% des enthaltenen Kupfers gelöst, wobei nur ca. 4% des enthaltenen Eisens gelöst waren.“

Die folgenden Behauptungen werden natürlich erst nach Inbetriebsetzung der Papenburger Anlage praktisch bewiesen werden müssen:

„Das nach der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers in der Kathodenlauge etwa noch vorhandene Blei und Nickel wird dann ebenfalls abgeschieden, ersteres schwammig, letzteres absolut kupferfrei und in festen Platten. Dasselbe war früher nicht ganz blei- und eisenfrei zu erhalten, wird aber jetzt absolut rein, nur etwas Kobalt enthaltend.“

Der Wortlaut des eben Angeführten berech-

tigt wohl zu der Annahme, dass Blei und Nickel ebenfalls elektrolytisch abgeschieden werden. Es blieb hier noch die Frage zu erwägen, ob es nicht einen sehr grossen Arbeitsaufwand erfordert, die Kupferlaugen in den Kathodenzellen vollständig zu entkupfern, um dann der Reihe nach ebenfalls das Blei und das Nickel elektrolytisch zu fällen. Mit der Abnahme des Gehaltes der Laugen an den zu fallenden Metallen wird begreiflicherweise ein stets wachsender Teil der Stromarbeit auf andere, meist nicht nutzbar zu machende Reaktionen verschwendet. Es werden also bei der Durchführung dieser Arbeiten nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten auftreten, und vielleicht unvorhergesehene, recht empfindliche Kosten entstehen.

Der Vortragende ging dann auf Vergleiche zwischen dem Siemenschen und seinem eigenen Verfahren ein, welche ja, vorausgesetzt, für beide dieser Verfahren wären die oben bezeichneten Schwierigkeiten bereits gelöst, in vielen Punkten zutreffen. Im allgemeinen werden ja auch die Vorzüge des Kupferchlorür-Verfahrens vor der Ferrisulfat-Laugerei Anerkennung gefunden haben, so dass ich bezüglich der von Höpfner in seinen Vergleichen angezogenen Einzelheiten auf den Originalbericht über den Vortrag und andere Veröffentlichungen über die Siemenschen und Höpfnerschen Verfahren verweisen kann. Wenn aber Höpfner zum Schlusse dieser Ausführung sagt: „Der Beweis sei jetzt geliefert, dass die elektrometallurgische Gewinnung von Reinkupfer direkt aus seinen Erzen nach dem Chlorürverfahren durchweg auf gesunden wissenschaftlichen und besonders technischen Grundlagen beruhe,“ so glaube ich, dass dies zu viel gesagt ist, der Beweis, dass die Grundlagen für die technische Durchführbarkeit des Chlorürverfahrens jetzt vorhanden sind, ist besonders durch die Ergebnisse der Papenburger Anlage erst zu liefern.

Die Ausführungen Höpfners über die hüttenmännische und elektrolytische Zinkgewinnung bedürfen auch noch einiger Berichtigungen. Zinkverluste von 15 bis 20% in den Hüttenwerken können doch nicht als Norm angesehen werden; in gut geleiteten Werken wird ein Verlust von 10% kaum überschritten. Diese Verluste werden aber auch bei der Laugerei für die elektrolytische Verarbeitung durchweg

erreicht und vielfach überschritten. Vollständig richtig war es aber von Höpfner, darauf hinzuweisen, dass die hüttenmännischen Anlagen nur reiche Erze verarbeiten können, und dass bei der Angabe der hier stattfindenden Metallverluste nie darauf Rücksicht genommen wird, dass schon bei der mechanischen Aufbereitung der Erze 10 bis 20% des darin enthaltenen Zinkes wegen des verlangten hohen Anreicherungsgrades verloren gehen.

Nach Ermessen des Referenten unterliegt es

in Uebereinstimmung mit Höpfner keinem Zweifel, dass die Verarbeitung armer Zinkerze durch Rösten, Laugerei und Elektrolyse trotz der Misserfolge in Duisburg und Fürfurth praktisch und besonders auch ökonomisch durchführbar ist. Worin die Ursache der bisherigen Misserfolge in Duisburg und Fürfurth zu suchen ist, entzieht sich natürlich, da die Betriebsbücher der genannten Anlagen der Öffentlichkeit nicht zugänglich sind, der Möglichkeit einer Erörterung. Borchers.

REPERTORIUM.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Elektrolyse von Chloralkalien. Oesterreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion. Engl. Pat. Nr. 16129 von 1898. Der diesem Patent zu Grunde liegende Gedanke ist der, dass eine Trennung der Anoden- und Kathodenflüssigkeit sich schon durch den Unterschied in den spez. Gewichten beider erreichen lässt. Auf diesem Prinzip beruhen eine Reihe von Verfahren, die in der Patentschrift angeführt sind, welche aber sämtlich mehr oder weniger Nachteile aufweisen. Am einfachsten begegnet man den Schwierigkeiten durch Anwendung der im folgenden beschriebenen Konstruktion (Fig. 373).

Die Anode *a* befindet sich innerhalb einer Glocke *b*, deren untere Kante in ziemlicher Tiefe unter *a* liegt. Zu beiden Seiten von *b* sind die Kathoden *c* angebracht. In dem Zwischenraum *d* zwischen *a* und der Glockenkante, der für den Erfolg des Verfahrens von grösster Bedeutung ist, bildet sich während der Elektrolyse eine Flüssigkeitsschicht in der Weise, dass die mit *Cl* gesättigte Anodenflüssigkeit über der Kathodenflüssigkeit zu liegen kommt. Letztere nimmt von oben nach unten an Stärke zu und erreicht den Höhepunkt an der Glockenöffnung und im übrigen Kathodenraum ausserhalb der Glocke. Im weiteren Verlauf der Elektrolyse nähert sich die trennende Schicht, die sowohl chlor- wie alkalifrei ist, allmählich der Anode *a*. Zur Vermeidung der hierdurch auftretenden sekundären Reaktionen wird durch das Rohr *e* kontinuierlich oder in kurzen Zwischenräumen der Elektrolyt in die Glocke geleitet. Diese Art der Zuleitung ist wesentlich verschieden von den Verfahren von Bein und anderen Erfindern. Während nach den älteren Methoden die Vermischung der Anoden- und der Kathodenflüssigkeit durch eine eingeschobene Schicht von frisch zugeführtem Elektrolyt vermieden werden sollte, wird nach diesem Verfahren durch Einführung des Elektrolyten von oben

in den Anodenraum die Flüssigkeit hierselbst auf gleichbleibender Stärke gehalten und der frische Elektrolyt mit der Flüssigkeit vermischt. Das freiwerdende Gas unterstützt diesen Mischungsprozess. Nach der Geschwindigkeit der aufwärts strebenden Alkalilösung (die sich nach der Strommenge richtet) reguliert man die Menge des bei *e* eintretenden Elektrolyten, wodurch die Lage der neutralen trennenden Schicht unverändert bleibt. Die Alkalilösung verlässt

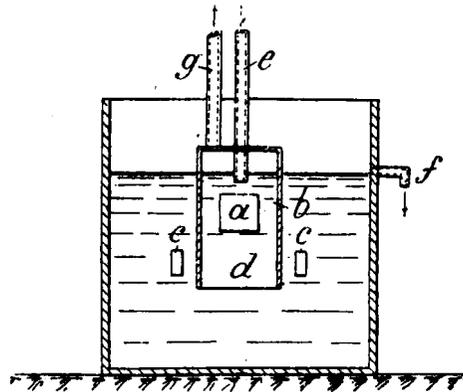


Fig. 373.

den Kathodenraum durch den Ueberlauf *f* mit derselben Geschwindigkeit, mit der der Elektrolyt zugeleitet wird. Ein event. Eindringen der mit *Cl* gesättigten Anodenflüssigkeit in den Kathodenraum hat nur geringe nachteilige Wirkungen, da das *Cl* in starker Alkalichloridlösung sehr wenig löslich ist. Das entwickelte Chlor wird durch *g* abgeleitet; der Wasserstoff an den Kathoden entweicht in die Atmosphäre.

Der Apparat ist verschiedentlich modifizierbar; so kann die Oeffnung der Glocke durch ein Diaphragma verschlossen werden, welches für den Strom und die übertretende Flüssigkeit genügend durchlässig sein muss. Auch lassen sich einzelne Teile des Apparates verschliessen und zur besseren Ableitung des Chlors evakuieren.