

VI. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 25. bis 27. Mai 1899 in Göttingen.

Zweite Sitzung, Sonnabend, den 27. Mai.

(Fortsetzung und Schluss.)

Herr Dr. A. Dietzel-Pforzheim:

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE SCHEIDUNG ARMEN GÜLDISCHEN SILBERS.

Verehrte Anwesende! Für die elektrolytische Scheidung von Legierungen bestehen mehrere Arbeitsweisen. Am einfachsten ist die Ausführung, wenn es möglich ist, einen Legierungsbestandteil anodisch unter Zurücklassung der übrigen zu lösen und ihn gleichzeitig an der Kathode im ungeteilten Zellraum abzuschcheiden. Goldhaltiges Silber z. B. lässt sich bekanntlich in dieser Weise scheiden. In saurer Silbernitratlösung bleibt das Gold unverändert an der Anode zurück, während das Silber zur Kathode übergeht. Der Elektrolyt bewahrt seine Konzentration und Zusammensetzung, weil die anodische Stromarbeit in der Zuführung derselben Silbermenge besteht, welche der Lösung an der Kathode entrissen wird.

In der Mehrzahl der Fälle liegen die Verhältnisse verwickelter. Bleiben die Nebenbestandteile der Anode nicht chemisch unverändert, sondern werden sie in unlösliche Verbindungen verwandelt, so ändert der Elektrolyt seinen Metallgehalt, event. seine Acidität. Er verarmt an Metallionen, da ihm diese anodisch in geringerer Zahl zugeführt als kathodisch entzogen werden. Die Goldsilberscheidung der Norddeutschen Affinerie ist ein Beispiel für diesen Fall. Der Elektrolyt, eine salzsaure Goldchlorid-Chlornatriumlösung, bedingt anodisch neben der Lösung des Goldes Bildung unlöslichen Chlorsilbers. An der Kathode wird lediglich Gold abgeschieden, der Elektrolyt verarmt dadurch um eine Goldmenge, welche dem Silbergehalt der Legierung elektrochemisch gleichwertig ist. Der Ausfall muss durch anderweitige Zufuhr gedeckt werden.

Gehen die Nebenbestandteile der Anode hingegen mit in Lösung, so bewahrt der Elektro-

lyt zwar seinen Metallgehalt und seine Acidität, ändert aber seine chemische Zusammensetzung, denn es werden ihm zwar ebensoviel Metallionen kathodisch entzogen wie anodisch zugeführt; aber da die zugeführten Ionen verschiedenen Metallen angehören, während an der Kathode nur eines derselben abgeschieden wird, so verarmt der Elektrolyt an dem zur Fällung bestimmten Metall und wird an den andern Legierungsbestandteilen reicher. Seine Erneuerung wird um so eher erfolgen müssen, je grösser der Bruchteil der Stromarbeit ist, welchen die Auflösung der Nebenbestandteile an der Anode in Beschlag nimmt und je kleiner der Unterschied in den Haftintensitäten der Kationen ist. Für die Scheidung eines Silbers, dem geringe Mengen Kupfer beigemengt sind, ist der Umstand, dass Kupfer mit dem Silber in Lösung geht, bekanntlich zwar eine Erschwerung, aber kein erhebliches Hindernis. Es lässt sich eine grosse Menge Silber von der Anode zur Kathode übertragen, bevor der Elektrolyt jenen Kupfergehalt erreicht, welcher ein Mitfallen von Kupfer an der Kathode und damit Erneuerung der Lauge bedingt.

Bei der Scheidung armen güldischen Silbers, in welchem ein erheblicher Prozentsatz Kupfer sich findet, würde der Elektrolyt an Kupfer sehr bald so reich werden, dass die Fällung reinen Silbers an der Kathode unmöglich wäre. Wollte man daran festhalten, das Silber, dessen Salz die kleinere Zersetzungsspannung zukommt, an der Kathode zu fällen, so müsste eine chemische Zwischenoperation eingeschaltet werden, um den stets rasch anschwellenden Kupfergehalt der Lauge herabzudrücken, und ausserdem müsste zur Aufrechterhaltung eines regelrechten Betriebes die fortwährende Zufuhr von Silbernitrat-

lösung erfolgen. Dieser Zwischenprozess würde das Verfahren zu seinem Nachteile von den Methoden der Möbiusschen Brandsilberscheidung, der Goldplatinscheidung, der Kupferraffination u. a. unterscheiden, mit denen es in Rücksicht auf die Anoden- und Kathodenvorgänge in nächster Verwandtschaft wäre. In der Durchführung würde der Prozess nicht einfach, im Resultat nicht wirtschaftlich sein. Viel bequemer hingegen gestaltet sich die Arbeit, wenn man umgekehrt das Salz mit der höheren Zersetzungsspannung zum Elektrolyten macht, also Kupfer an der Kathode ausscheidet und das mit ihm gemeinsam anodisch in Lösung gehende Silber vor der Kupferfällung in einer Zwischenoperation gegen die äquivalente Menge Kupfer austauscht. Durch diesen Kunstgriff, der meines Wissens sonst nur bei den Metallraffinationen für die Reinigung der Laugen einige Bedeutung gewonnen hat, erreicht man den Vorteil, dass sowohl die Konzentration der zur kathodischen Abscheidung bestimmten Kupferionen, als überhaupt die Zusammensetzung des Elektrolyten dauernd fast unverändert bleibt. Mit einem einfachen Kreislauf des Elektrolyten lassen sich auf diese Weise die beiden anodisch in Lösung gehenden Hauptbestandteile des armen güldischen Silbers, nämlich Silber und Kupfer, rein gewinnen. Ich glaube, dass sich dieser Kunstgriff auch für die Scheidung anderer Legierungen mit Nutzen anwenden liesse, beispielsweise für die neuerdings in den Vordergrund des Interesses getretene Nickelkupferscheidung. Auch manche Erze lassen sich vielleicht nach diesem Prinzip mit Vorteil zu gute machen.

Ich begnüge mich, heute von den Ergebnissen dieser Methode bei der Scheidung armen güldischen Silbers zu sprechen. Zwar ist das Verfahren, welches ich im Anfange dieses Decenniums ausgearbeitet habe, 1896 in Borchers' Elektrometallurgie und 1898 in Habers Technischer Elektrochemie im Auszuge beschrieben worden, doch glaube ich, Ihnen die einschlägigen Verhältnisse nochmals hier etwas näher vorführen zu sollen, weil sich diese Methode nunmehr seit sechs Jahren praktisch bewährt hat. Durchgeführt wird sie in der Allgemeinen Gold- und Silber-Scheideanstalt zu Pforzheim, vorläufig nur mit einer Tagesmenge von rund 60 kg Güldisch. Die ungefähre Zusammen-

setzung der aus Bijouterie- und anderen güldischen Abfällen, zeitweise auch aus Hüttenprodukten erschmolzenen und naturgemäss stark wechselnden Legierung von meist gelblicher, bronzeartiger Farbe, ersehen Sie aus dieser Tabelle:

5—7%	Au,	Zn, Sn, Pb	etwa 5%
22—50	„ Ag,	Cd, Fe, Ni,	} Spuren!
40—65	„ Cu,	Pt	

Es handelt sich also hauptsächlich darum, die drei Komponenten Gold, Silber und Kupfer in metallischem Zustande zu gewinnen. Dies wird mit einer schwach sauren Kupfernitratlösung als Elektrolyten erreicht. Im wesentlichen gehen Kupfer und Silber anodisch in Lösung, Gold bleibt ungelöst, Kupfer wird an der Kathode, Silber ausserhalb der Zelle ausgeschieden.

Die Anordnung der Elektroden und Hilfsapparate geht aus der Fig. 9 hervor, die links den Querschnitt einer Lösezelle darstellt. *K* sind die cylindrischen, rotierenden Kathoden von leicht getettetem oder graphitiertem Kupferblech, auf welchen sich das Kupfer abscheidet. Es wird, sobald es zur Dendritenform neigt, abgeschlagen, und, weil es etwas Sauerstoff enthält, mit Holzkohle auf Kornkupfer verschmolzen. Wie Sie sehen, hängen die Kupfercylinder auf flanschenartigen Kontaktrollen und werden durch die Drehung derselben einfach peripherisch langsam mitgenommen. Dadurch erreicht man den Vorteil, den Antrieb und die Drehachsen ausserhalb der Lauge anordnen, die Lager schmieren und sie als kathodische Stromzuführungen benutzen zu können. *A* sind aushebbare Unterlagen für das anodische Scheidegut. Sie bestehen aus Hartgummi, Celluloid oder einfach aus Holzrahmen, die mit Glasplatten ausgelegt sind. Nötigenfalls können diese Unterlagen auf Porzellanrollen und Schienen beweglich gemacht werden. Sie sind mit Platindrähten oder mit einem geeigneten stromleitenden, aber unlöslichen Material, z. B. mit widerstandsfähigen Kohleplatten oder vielleicht mit Chromstreifen, versehen, in welchen die isolierte Stromzuleitung einmündet. Dass Chrom die Rolle eines edlen Metalles übernehmen kann, ist ja gestern so schön von Herrn Geheimrat Hittorf nachgewiesen worden. Diese verkehrt dachförmigen Träger sind nun mit dem anodischen Scheidegut bedeckt, welches z. Z. in handliche

Platten von 3 bis 5 mm Dicke gegossen wird. Wegen der mehr horizontalen als vertikalen Gegenüberstellung der Elektroden ist die Ausnutzung des Raumes im Vergleich zu anderen Lösezellen naturgemäss eine etwas ungünstige. Eine anodische Unterlage nimmt nicht viel mehr als 5 bis 8 kg Guldisch, eine Bodenfläche von 2 qm also höchstens 1 Centner Scheidegut auf, welches annähernd sechs Tage dem Strome ausgesetzt bleibt. *D* sind durchlässige Leinwandfilter, welche die unteren dachförmigen Abgrenzungen der kastenartigen Kathodenräume bilden, von denen in der neu hinzugekommenen

Scheidegut, löst hier Kupfer, Silber und einige Nebenbestandteile und fliesst durch Schlitzte an der Firstlinie der Rahmen *A* hinunter zu einem seitlich gelochten Glasrohr, welches mit einem regulierbaren Niveauheber zusammengekuppelt ist, so dass ebenso viel Lauge ab- wie zufliesst. Bei etwaigen Unfällen mitgerissener Goldschlamm wird sodann in einfachen Filtern zurückgehalten. Die geringe, von den Anodenrahmen abgeschwemmte Schlammmenge wird jährlich einmal vom Gefässboden ausgehoben. *R* sind mehrere tiefer liegende, hier nur in einem Exemplar skizzierte, zum Teil nach dem Gegenstromprinzip

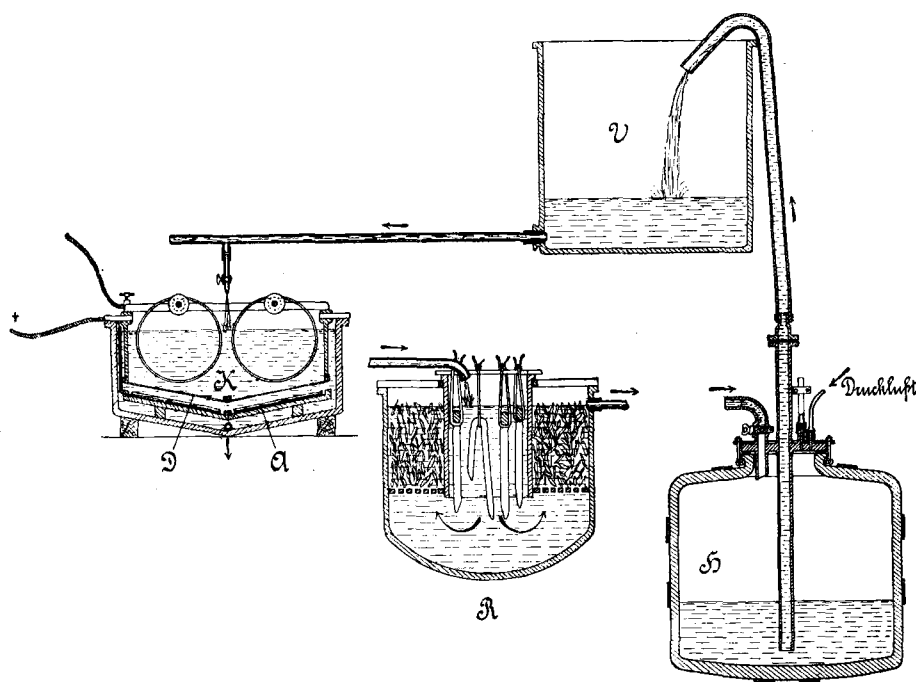


Fig. 9.

Anlage eine grössere Anzahl hintereinander in ein nach der Firstlinie langgestrecktes Lösegefäss beweglich eingehängt sind, und zwar so, dass noch ein genügender Raum zum Ausheben eines Anodenträgers frei bleibt, und dass über jedem Anodenrahmen eine Kathodenkammer sitzt. Diese Leinwandfilter sollen etwa abfallende Kupferdendriten zurückhalten und die beim Ausheben des anodischen Goldschlammes oder durch etwaige Sauerstoffentwicklung entstehenden Flüssigkeitswirbel brechen, so dass keine anodische Silberlösung zu den Kupferkathoden emporsteigen kann. Ueber den Cylindern *K* tropft der entsilberte Elektrolyt in den Kathodenraum ein, geht durch die Leinwand zu dem

gebaute Gefässe, in welchen die Silberlösung mit Altkupfer in Berührung kommt, so dass schliesslich alles Silber in reinen Krystallblättchen gewonnen und der Flüssigkeit die äquivalente Menge Kupfer wieder zugeführt wird.

Das Gewichtsverhältnis des gelösten Silbers zum gelösten Kupfer ist, wie aus der Tabelle ersichtlich, rund $= 1:1,5$. Der Ersatz des *Ag* in einer Zwischenoperation durch Kupfer erfordert also, da das Silberäquivalent 3,4 mal höher als das des Kupfers ist, einen durchschnittlichen Aufwand an letzterem im Verhältnis von $\frac{1}{3,4} : 1,5$ oder rund 20% vom *Cu*-Gewicht der Legierung oder 7% des Gewichts der ganzen

Legierung. Die Zersetzungsspannung der *Cu*-Salze ist nach Feststellung von Le Blanc u. a. 0,44 Volt höher als die der Silbersalze. Dieser grosse Unterschied bedingt zwar, dass die Badspannung um etwa $\frac{1}{2}$ Volt höher sein muss, als wenn der Prozess mit dem gleichen Anodenmaterial auf kathodische Silberabscheidung eingerichtet wäre. Aber dieser Nachteil ist verschwindend gegen den erwähnten Vorteil, ausserhalb der Zelle, entsprechend der grossen Spannungsdifferenz, das Silber quantitativ und schnell durch Kupfer ohne Zufuhr eines Hilfsstromes fällen zu können. Schon im vorletzten der (hier nur in einem Exemplar skizzierten) Kessel *R* lässt sich bei einiger Aufmerksamkeit auf den Kreislauf des Elektrolyten in letzterem kein Silber mehr mit Salzsäure nachweisen. Indessen ist es bis jetzt noch nicht gelungen, die Silber Spuren, welche sich im Kornkupfer schliesslich dennoch nachweisen lassen, gänzlich zu vermeiden. Auf 0,03% Silber wird man sich in der Praxis fassen machen müssen. Bei eigenen Versuchen betrug der Silbergehalt des Kupfers durchschnittlich nur 1 g Silber in 10 kg Kupfer.

Von Kessel zu Kessel *R* wird die Lauge schliesslich fast neutral. In diesem Zustande setzt sie gelöstes Eisen als basisches Oxydsalz ab. Sollten die Güldische ausnahmsweise viel Eisen enthalten, so wird dies in einem hier nicht skizzierten Lüfter mit Flügelwelle fast quantitativ gefällt und durch ein Filter zurückgehalten. Die Lauge fliesst nun in ein Sammelgefäss *H*. Aus diesem gelangt sie durch eine Pumpe oder einfacher durch Luftdruck in den Vorratsbehälter *V*, wird mit Salpetersäure schwach angesäuert und dann weiter durch Glasrohre wieder in die Kathodenräume geführt. Der Gehalt der Lösung an Kupfer schwankt zwischen 2 und 5%, der an freier Salpetersäure zwischen 0,05 und 0,4%. Die Stromdichte beträgt durchschnittlich etwa 150 Amp/qm bei einer mittleren Badspannung von $2\frac{1}{2}$ bis 3 Volt. Auf den Anodenträgern *A* bleibt ein spezifisch schweres Gemenge von Gold und Silber und meist auch Spuren von Kupfer zurück. Die Rückstände haben eine dunkelbraune bis tiefschwarze Farbe und eine groberdige bis feinschlammige Struktur. Eine derartig weitgehende Erschöpfung des Güldisch erklärt sich daraus, dass es nicht frei hängt, sondern auf stromführenden Unterlagen

ruht. Hier und da zurückbleibende Stücke ungenügend zerfressener Legierung von allzu grosser Dicke werden bei der nächsten Beschickung den neuen Platten beigelegt. Von den Nebenbestandteilen der Legierung gesellen sich hauptsächlich noch Blei als Bleisuperoxyd und Zinn als basisches Nitrat, bzw. Zinnsäure, dem Schlamm bei, während Zink, Kadmium, Nickel, Eisen und dergleichen in Lösung gehen und, das Eisen ausgenommen, zum grössten Teile darin verharren. Durch Auskochen des Schlammes in verdünnter Salpetersäure, Lösen des Rückstandes in Königswasser, Abfiltrieren des Chlorbleies, Chlorsilbers und der Zinnsäure, und Fällen mit Eisenchlorür wird das Gold rein gewonnen. Platin wird bei der Regeneration der Eisenlösung durch Eisen gefällt.

Je grösser nun die Menge der kathodisch nicht fällbaren und anodisch in unlösliche Form übergehenden Begleitmetalle ist, desto schwieriger gestaltet sich nach früheren Ausführungen die Scheidung. Unter diesen zieht namentlich das Zink einen merklichen Bruchteil der anodischen Stromarbeit auf sich und bedingt einen äquivalenten Ausfall an Kupfer. Dieser Verarmung des Elektrolyts begegnet man dadurch, dass man die Acidität der entsilberten Vorratslauge etwas höher greift, als es im Interesse einer späteren vollkommenen Entsilberung zweckmässig wäre, nämlich auf durchschnittlich nicht unter 0,2%. Kupfer geht dann an der Kathode und in den Gefässen *R* nach der Silberfällung noch chemisch in Lösung, und ferner entsteht ein geringer Gehalt der Lauge an salpetriger Säure, welche die kathodische Fällung des Kupfers unter Bildung von Stickoxyd, Stickoxydul und Stickstoff so weit verzögert, dass sie die anodisch zugeführte Menge nicht überschreitet, dass der Elektrolyt also nicht an Kupfer verarmt. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Gegenwart von Kupfernitrat die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak verhindert. Wenigstens lässt sich bei den hier in Frage kommenden geringen Stromdichten kein Ammoniak in der Lauge nachweisen. Nach Jahresfrist ist die Lauge an Zink und anderen nicht fällbaren Metallen so reich, dass sie aufgearbeitet und durch eine neue ersetzt werden muss.

Wenn diese Begleitmetalle, besonders Blei und Zinn, nur wenige Prozente ausmachen, so

geht die Scheidung der Legierung in die drei Komponenten Gold, Silber und Kupfer so glatt von statten, dass der Gewinn an Kupfer nicht nur die Scheidungskosten völlig deckt, sondern dass für das Kupfer, welches noch vor wenigen Jahren anderweitig vielfach als ein höchst lästiger Begleiter der Edelmetalle empfunden wurde, jetzt nach diesem Verfahren sogar eine teilweise Vergütung angerechnet werden kann. Selbst bei recht vertrackten Legierungen betragen, eine Tagesmenge von nur 60 kg und teurer Dampf-betrieb vorausgesetzt, die Scheidungskosten für das Kilo nicht mehr als die übliche Scheidungs-taxa von etwa 1 Mark für derartige Guld-sche, wobei jedoch der Kupfergewinn nicht angesetzt ist. Je reicher die Legierungen an Edelmetall und je reiner sie sind, desto lukrativer gestaltet sich aus begreiflichen Gründen die Scheidung. Silber lässt sich ja entsprechend seinem hohen Äquivalent 3,4 mal schneller als Kupfer zu gute machen. Das Remedium der trockenen Gold-proben sichert stets einen hohen Gewinn, so dass die Raffinationskosten des Goldschlammes

nicht in Frage kommen. Dass ferner der Nutzen unverhältnismässig schnell mit der täglichen Scheidemenge und der besseren Ausnutzung der verfügbaren Kräfte wächst, braucht wohl nicht weiter ausgeführt zu werden.

Vorsitzender: Ich danke Ihnen, dass Sie der Anregung des Herrn Professors Haber gefolgt sind und uns hier den Vortrag gehalten haben, und ich glaube, wir thun am besten, die Diskussion zu verschieben. Ich möchte, damit wir alles noch erledigen können, ein vorläufiges Programm hier aufstellen. Falls wir um $\frac{1}{2}$ 12 Uhr eine Frühstückspause abhalten, haben wir jetzt noch eine Viertelstunde für den Vortrag des Herrn Dr. Cohen und können dann, falls die Frühstückspause nur eine Viertelstunde dauert, da der Vortrag des Herrn Professors Bodländer ausfällt, die drei weiteren Vorträge, die noch auf der Tagesordnung stehen, in aller Ruhe hören.

Herr Privatdozent Dr. E. Cohen-Amsterdam:

ÜBER ELEKTRISCHE REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT.

1. Schaltet man zwei Elemente gegeneinander, welche nach folgendem Schema zusammengesetzt sind:

In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode	Gesättigte Lösung eines Salzes S in Gegenwart der stabilen festen Phase dieses Salzes	In Bezug auf das Kation umkehrbare Elektrode
---	---	--

und

In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode	Gesättigte Lösung des Salzes S in Gegenwart der metastabilen festen Phase dieses Salzes	In Bezug auf das Kation umkehrbare Elektrode
---	---	--

so entsteht ein Umwandlungselement dritter Art¹⁾.

Ist das Salz z. B. Zinksulfat, so kann man die betreffende Kombination aus zwei Clarkschen Elementen aufbauen; in dem einen ist $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$, in dem anderen $ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$ als Bodenkörper zugegen, wenn man sich

innerhalb des Temperaturintervalls zwischen der kryohydratischen Temperatur des $ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$ und dem Umwandlungspunkt (39^0) befindet.

2. Die elektromotorische Kraft dieses Umwandlungselements bei einer bestimmten Temperatur T ist das Maass für die maximale Arbeit, welche die Umwandlung im Element bei T^0 leisten kann.

Ich werde später mitteilen, in welcher Weise E sich auf thermodynamischem Wege berechnen lässt.

Experimentell kann E direkt bestimmt werden oder lässt sich ableiten aus Jaegers¹⁾ Messungen, der bei verschiedenen Temperaturen die E. K. Clarkscher Elemente gemessen hat, in welchen (zwischen 0^0 und 39^0) $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ (stabile Phase), resp. $ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$ (metastabile Phase), als Bodenkörper zugegen war. Man findet dann:

1) Vergl. Cohen, Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. 25 (1898), 300.

1) Wiedemanns Annalen 63 (1897), 354.