

Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie (II)

Von Prof. Dr. FRIEDRICH MÜLLER, Domat / Ems

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Holzverzuckerungs-AG.

Nachdem in einer früheren Abhandlung* Entwicklung und Aufgaben eines der wichtigsten elektrochemischen Teilgebiete, der kathodischen Metallabscheidung, ausführlich geschildert wurden, soll sich dieser zweite Teil darauf beschränken, aus den übrigen Gebieten der Elektrolyse (und der Elektrothermie) einige besonders wichtige Beispiele herauszugreifen. In einem Schlußteil werden dann die Methoden der galvanischen Stromerzeugung bei der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie in ihrer neuesten Entwicklung skizziert werden.

Elektrometallurgie in wäßrigen Lösungen

Fast auf allen Gebieten der elektrochemischen Industrie brachten die Erfordernisse des Zweiten Weltkrieges eine außerordentliche Produktionssteigerung, so auch in der Elektrometallurgie, deren wissenschaftliche Grundlagen bereits in Teil I erörtert wurden, ebenso teilweise ihre Anwendungen. Zu erwähnen sind hier die Fortschritte bei der Herstellung von *Elektrolytmangan*, in kleinem Maßstab in Deutschland, in großem vor allem in den USA, welche im Krieg gezwungen waren, auch geringprozentige Erze aufzuarbeiten. Die Entwicklungsarbeiten erfolgten hauptsächlich unter der Leitung des Bureau of Mines¹. 1947 produzierte die *Electromanganese Corporation* rund 1600 Tonnen². In Diaphragmencellen wird eine Mangansulfatlösung mit starkem Ammonsulfatzusatz und 0,1 g SO₂/l an Bleianoden (mit Zinn-, Antimon- und Kobaltzusatz)³ und rostfreien Stahlkathoden (mit 18 % Cr, 12 % Ni und 2 % Mo) bei 35—40 °C elektrolysiert; die Badspannung beträgt 5 V, die Stromausbeute 65—70 %, man benötigt etwa 9·2—10·2 kWh/kg. Die Ausgangslösungen müssen sehr rein, die Betriebsüberwachung der Bäder sehr sorgfältig sein.

Man kann ein Produkt von 99,97 % und mehr Reinheit erhalten, was auf elektrothermischem Wege nicht zu erzielen ist. Den Einfluß von verschiedenen Zusätzen, insbesondere von SO₂, und nicht schwefelhaltigen, wie z. B. Hypophosphiten und Hypoboriten, untersucht KOSTER⁴ in einer neueren Arbeit. Es hatte sich früher schon gezeigt⁵, daß das Mangan in den Elektrolytlösungen mit 0,1 g SO₂/l nur zuerst in dünner Schicht als γ -Mangan, im weiteren Verlauf der Elektrolyse aber als α -Mangan abgeschieden wird. SCHLAIN und PRATER untersuchten dies in einer neueren Arbeit systematisch⁶ und konnten in Mangan-Ammonsulfatlösungen, die frei von SO₂ und kolloidalem Schwefel waren, auf Kupferkathoden ausgezeichnete Niederschläge von flexiblem Mangan abscheiden. Diese eignen sich auch sehr gut als Mutterbleche für die Abscheidung von α -Mangan. Auch aus Manganchlorid-Ammonchlorid-Lösungen läßt sich Mangan elektrolytisch mit niedrigerer Spannung als aus Sulfatlösungen abscheiden⁷, wobei die MnO₂-Bildung an den (Mangan-) Anoden unterbleibt; allerdings sind hier Schwierigkeiten wegen leichter Korrodierbarkeit usw. zu überwinden.

Interessante Arbeiten wurden in Deutschland zur Gewinnung reinen Mangans durch Umsetzung gereinigter Manganchloridlösungen mit elektrolytisch hergestelltem Natriumamalgam und Abdestillieren des Quecksilbers vom gebildeten Manganamalgam durchgeführt. Die *Duisburger Kupferhütte* gewann übrigens ebenfalls durch Amalgamverfahren ein 99,999prozentiges Zink durch Elektrolyse einer gereinigten Zinkchloridlösung zwischen Graphitanoden und Quecksilberkathoden. Das gebildete Zinkamalgam wird in einer zweiten mit schwefelsaurer Zinksulfatlösung beschickten Zelle als Anode elektrolytisch aufgelöst und auf einer Al-Kathode niedergeschlagen⁸. Neben der großen Reinheit des

* Teil I, siehe *Chimia* **1**, 213—23 (1947).

¹ JACOBS, HUNTER, YARROLL, CHURCHWARD und KNICKERBOCKER, *Amer. Inst. Min. Met. Eng.* **159**, 408 (1944); JACOBS, *Trans. Electrochem. Soc.* **90**, 211 (1946); *Eng. Min. J.* **145**, 88 (1944); *Bur. Min. Bull.* **463** (1946).

² KOSTER und SHELTON, *Eng. Min. J.* **137**, 510 (1936); HAMMERQUIST, *Steel* **105**, 42 (1939); SHELTON und ROYER, *Trans. Electrochem. Soc.* **74**, 447 (1938); JACOBS und Mitarbeiter, *Amer. Inst. Min. Eng. Techn. Publ. No.* 1717 (1944); WANAMAKER, *Amer. Inst. Min. Met. Eng.* **159**, 428 (1944); MANTELL, *J. Electrochem. Soc.* **91**, 232 (1948).

³ Nach FINK und KOLODNY, *Trans. Electrochem. Soc.* **76**, 401 (1940).

⁴ KOSTER, *Trans. Electrochem. Soc.* **89**, 467 (1946).

⁵ DEAN, *Amer. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ.* 1721 (1944).

⁶ SCHLAIN und PRATER, *J. Electrochem. Soc.* **94**, 58 (1948); siehe auch POTTER, LUKENS und HUBER, *J. Metals* **1**, No. 7, *Trans. Electrochem. Soc.* **399** (1949).

⁷ JACOBS und CHURCHWARD, *J. Electrochem. Soc.* **94**, 108 (1948).

⁸ EMERT, *Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen* **2**, 47 (1949); ferner: FIAT Final Report No. 821; HOHN, *Österr. Chem.-Ztg.* **49**, 103 (1948).

Kathodenmetalls hat man noch den Vorteil der gleichzeitigen Chlorgewinnung. Das Amalgamverfahren eignet sich auch zur Aufarbeitung von Mischoxyden⁹.

Das in hohem Reinheitsgrad gewonnene Mangan findet steigende Verwendung zur Herstellung wichtiger Legierungen mit Cu, Al, Fe, Mg, Zn usw., als Zusatz zu Messing, Bronzen, Silber usw., ferner als Mittel zum Reinigen, Desoxydieren und Entgasen von hochtemperaturbeständigen Edelstählen. Mangan/Nickel/Chrom/Eisen- und Mangan/Chrom/Eisen-Legierungen sind von besonderer Bedeutung, und auch in den Sintermetallen findet Mangan in steigendem Maße Eingang. Viele der bereits bekannten Manganlegierungen werden durch Verwendung reinsten Elektrolytmangans in ihren Eigenschaften verbessert.

In der elektrolytischen Gewinnung anderer Metalle sind die Fortschritte meist bereits in Teil I skizziert worden; ergänzend ist noch auf folgendes hinzuweisen:

Chrom wurde in einer größeren Versuchsanlage direkt aus geringwertigen Chromerzen durch Auslaugen mit Schwefelsäure, Reinigung der Lösung von Verunreinigungen und Abscheiden an Kathoden aus Aluminiumbronze oder rostfreiem Stahl mit Stromausbeuten bis zu 60 % gewonnen¹⁰.

Ebenfalls in halbertechnischen Versuchsanlagen wurde Kobalt aus aufgearbeiteten Erzen mit Stromausbeuten von 70–85 % aus aufgearbeiteten Erzen aus stark sauren CoSO_4 -Lösungen bei 60 °C abgeschieden¹¹.

Blei wird neuerdings im technischen Maßstab in einer italienischen Anlage aus Sulfamatbädern raffiniert¹². Bei einer mittleren Badspannung von 0,55 V bei 30 °C und einer Stromdichte von 100 A/m² benötigt man 0,135 kWh/kg raffiniertes Blei. Über die Bleiabscheidung aus p-Toluensulfatlösungen berichten MATHERS und GRIESS¹³.

Neuere Arbeiten über die elektrolytische Abscheidung des Eisens aus Chloridbädern zeigen den starken Einfluß des pH-Wertes auf die mechanischen Eigenschaften des Elektrolyteisens bei höheren Elektrolyttemperaturen (90–104 °C, pH-Werte 0,6–0,9)¹⁴.

⁹ SPANDAU, *Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946*, **27**, V, 254 (1948); HOHN, siehe ⁸.

¹⁰ LLOYD, ROSENBAUM, HOMME und DAVIS, *J. Electrochem. Soc.* **94**, 122 (1948).

¹¹ SHELTON, CHURCHWARD, STAHL und DAVIS, *Trans. Electrochem. Soc.* **91**, 115 (1947); siehe auch FEDOTOV, *Trans. Electrochem. Soc.* **87**, 547 (1945).

¹² PIONTELLI, *J. Electrochem. Soc.* **94**, 106 (1948).

¹³ MATHERS und GRIESS, *J. Electrochem. Soc.* **94**, 46 N (1948).

¹⁴ FR. MÜLLER, HEUER und WITNES, *Z. Elektrochem.* **47**, 135 (1941); LARSON, MOULTON und PUTNAM, *J. Electrochem. Soc.* **95**, 86 C (1949).

Über die Raffination von Antimon in Elektrolyten aus Antimontrifluorid und Schwefelsäure mit niedriger Stromdichte liegt ebenfalls eine neuere Untersuchung vor¹⁵, ebenso über die Elektrochemie des Indiums¹⁶.

Germanium läßt sich vorläufig aus wäßriger Lösung nicht kontinuierlich abscheiden, da an dem ersten dünnen Metallfilm nur noch Wasserstoffionen entladen werden. Man kann es aber mit anderen Metallen zusammen abscheiden; zu erwähnen ist hier besonders eine wichtige Kupferlegierung Cu_3Ge (mit 27,6 % Ge). Aus geeigneten nichtwäßrigen Elektrolyten (z. B. Germaniumtetraiodid in Äthylenglykol bei 140–150 °C) ist dagegen eine Abscheidung in dicken Schichten möglich, ebenso durch Elektrolyse von in geschmolzenem Natriumtetraborat aufgelöstem Germaniumdioxid¹⁷.

Das wichtige Metall Tantal läßt sich aus wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen noch nicht abscheiden¹⁸, dagegen Molybdän als Metall und als Legierung aus wäßrigen Lösungen, die andere Salze in hohen Konzentrationen enthalten¹⁹.

Nichtmetallische wäßrige Elektrolyse

Hier wurde die elektrolytische Gewinnung des Chlors infolge der Erfordernisse des Zweiten Weltkrieges gewaltig gesteigert²⁰. Die *Dow-Chemical Company*, welche vor kurzem auf eine fünfzigjährige Entwicklung zurückblicken konnte, verdoppelte ihre Produktion innert fünf Jahren und stellt heute allein 28 % des amerikanischen Elektrolytchlors her²¹, dessen Menge 1944 etwa 1 300 000 Tonnen betrug. Seit 1940 überstieg auch in den USA die Menge des elektrolytisch gewonnenen Ätznatrons die des auf chemischem Wege erzeugten. Die *Diamond Alkali Company* erstellte kürzlich eine neue Anlage in Texas mit einer täglichen Produktionskapazität von 200 Tonnen flüssigen Chlors und 240 Tonnen Ätznatron — wobei täglich gegen 57 000 m³ Wasserstoff an der Kathode anfallen, von denen ein kleiner Teil katalytisch zu Salzsäure (10 Tonnen

¹⁵ SCHLAIN, PRATER und RAVITZ, *J. Electrochem. Soc.* **95**, 145 (1949).

¹⁶ MOELLER und HOPKINS, *J. Electrochem. Soc.* **93**, 84 (1948).

¹⁷ FINK und DOKRA, *J. Electrochem. Soc.* **95**, 80 (1949); JAFFEE, McMULLEN und GONSER (Technologie), *Trans. Electrochem. Soc.* **89**, 277 (1946); elektronische Verwendung von Ge siehe *J. Electrochem. Soc.* **94**, 21 N (1948), und PERLSTAIN, *Bull. Ass. Suisse Electricité* **40**, 337 (1949).

¹⁸ SEIM und HOLT, *J. Electrochem. Soc.* **96**, 43 (1949).

¹⁹ KSVYCKI und YUTAMA, *J. Electrochem. Soc.* **96**, 48 (1949).

²⁰ HAMMOND, *Trans. Electrochem. Soc.* **87**, 8 (1945); KIRKPATRICK, *Trans. Electrochem. Soc.* **87**, 70 (1945); COTTRELL, *Trans. Electrochem. Soc.* **89**, 37 (1946); McMULLEN, *J. Electrochem. Soc.* **96**, 21 C (1949); *Chem. Ind.* **61**, 41 (1947); **62**, 581 (1948); SKEN, *Chem. Eng. News* **26**, 2194 (1948).

²¹ HUNTER, *J. Electrochem. Soc.* **93**, 4 N (1948).

täglich) verbraucht wird^{22, 23}. Über neuere Zellenkonstruktionen ist wenig veröffentlicht worden (in den USA sind VORCE- und HOOKER-Zellen²⁴ in verschiedenen Varianten sehr viel in Betrieb); es werden Quecksilberzellen — nach METHINON, KREBS, DE NORA, I.G.) und Diaphragmenzellen (HOOKER, BILLITER, *Diamond*) verwendet. Die Zellenbelastungen sind weiter vergrößert worden; amerikanische Diaphragmenzellen werden mit etwa 10 000 A gefahren (HOOKER-Zellen bis zu 20 000 A), deutsche Quecksilberzellen wurden bis zu 30 000 A, KREBS-Zellen bis 36 000 A gebaut. Bei den Quecksilberverfahren ist eine deutsche Konstruktion mit vertikal rotierender Kathode bemerkenswert. Über eine neuere amerikanische zylindrische Mehrdiaphragmenzelle berichten WENZEL, STUBER und COTTRELL²⁵.

Der große Chlorbedarf (so z. B. für Äthylglykol und Äthylenoxyd, viele chlorierte Lösungsmittel, Kunststoffe usw.) führt heute in den USA zu einer schwer abzusetzenden Überproduktion des gleichzeitig entstehenden Ätznatrons²⁶, so daß man versucht, auch auf anderem Wege Chlor ohne gleichzeitig anfallendes Ätznatron herzustellen, z. B. durch Elektrolyse geschmolzenen Natriumchlorids und Magnesiumchlorids. Letztere Elektrolyse wird auch verwendet für die Herstellung von Titan-tetrachlorid und Magnesium. Auf rein chemischem Wege hat man versucht, das alte DEACON-Verfahren zu verbessern. Trotzdem wird in den USA heute immer noch mehr Chlor als im Kriege erzeugt; die Produktion in Dezember 1948 betrug rund 155 000 Tonnen in 67 Anlagen. Von dieser Produktion gehen etwa 75 % in die chemische Chlorierung (von diesen wieder etwa 90 % organische Produkte).

Wenige Arbeiten nur sind über die elektrolytische Gewinnung von Chlorat²⁷ und Perchlorat²⁸, dessen Produktion in den USA im Zweiten Weltkrieg verzwanzigfacht wurde, erschienen.

Ozon läßt sich in besserer Reinheit als durch stille elektrische Entladungen durch Elektrolyse tiefgekühlter Perchlorsäure mit Ausbeuten von über 10 g/kWh gewinnen²⁹.

Erwähnenswert ist die elektrolytische Aufarbeitung von Natriumsulfatlösungen, welche in großen Mengen in der Zellwolle-, Kunstseide- usw. -industrie abfallen, zu Schwefelsäure und Natronlauge, nach einem I.G.-Verfahren am besten in Zellen mit senkrechten Quecksilberkathoden, mit 10 % Silber legierten Bleianoden und «Mipor»-(mikroporöser Kautschuk)-Diaphragmen bei 40—50 °C³⁰.

Über die kriegswichtig so bedeutende Erzeugung von hochkonzentriertem Wasserstoffsuperoxyd sind aus Gründen der Geheimhaltung lange Zeit keine Einzelheiten veröffentlicht worden. In Deutschland erreichte die Produktion von 80—95-prozentigem H₂O₂ als Kraftquelle für V-Waffen, U-Boote, Torpedos usw. eine außerordentliche Rekordhöhe³¹, in Amerika wurde in großem Umfange ein 90prozentiges Produkt hergestellt³². Neuerdings erschien auf Grund von Nachkriegsbefragungen ein ausführlicher Bericht über die in Deutschland verwendeten Verfahren³³, worin die einzelnen Stufen — Elektrolyse von Ammonbisulfat zu Ammonpersulfat, Umsetzung von diesem Produkt zu Kaliumpersulfat, Hydrolyse des Kaliumpersulfates zu 35-prozentigem H₂O₂ und Konzentrierung dieses Produktes zu einem 80—85prozentigem — beschrieben werden. Die Elektrolyse — nach dem bekannten PIETSCH-ADOLF-Verfahren — geschieht bei 38—40 °C zwischen Platinanoden (mit 0,1 % Ir) und Graphitkathoden, Zellenspannung 5,6—6 V, anodische Stromdichte 1,25 A/cm², kathodische 0,5 A/cm², Stromausbeute etwa 82 %. Das in der nächsten Stufe bei der Umsetzung entstehende Ammonbisulfat geht in die Elektrolyse zurück. Nach der Hydrolyse erfolgt die in langer Entwicklungsarbeit sehr gut durchgebildete Hochkonzentrierung in einer zweistufigen Vakuumdestillation, wobei in der ersten Stufe vor allem die Verunreinigungen ausgeschieden werden und in der zweiten das Produkt auf eine Konzentration von 80—85 % (Spitzenkonzentration 95 %) gebracht wird. Die Destillationsgefäße bestehen aus

chem. Soc. **93**, 211 (1948); BRINER und YALDA, *Helv. Chim. Acta* **24**, 1328 (1941).

³⁰ Siehe FIAT Final Report No. 831; ferner VOM HOVE, *Chem. Techn.* **15**, 19 (1942); GRUBE und STEINOFF, *Z. Elektrochem.* **44**, 640 (1938); VOM HOVE und FR. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.* **250**, 377 (1943), **253**, 251 (1947); STENDAR und SECRAK, *Trans. Electrochem. Soc.* **68**, 493 (1935); HEISE, *Trans. Electrochem. Soc.* **75**, 151 (1939); TABOURIN, *Franz. Pat.* 904637 (1945); KATO, *Report Tokyo Ind. Testing Lab.* **37**, 219, 245 (1941).

³¹ SIMARD, *Eng. J. (Canada)* **31**, 219 (1948).

³² SHANLEY und GREENSPAN, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 1536 (1947); BRETSCHGER und SHANLEY, *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 67 (1947); HIGHTOWER, *Chem. Eng. News* **55**, 112 (1948); SLATER und WOOD, *J. Brit. Interplanet Soc.* **7**, 137 (1948), *Ref. Chem. Abstr.* **42**, 7953 (1948).

³³ BRETSCHGER, CREWSON und CUSHING, *Chem. Eng. News* **55**, 102 (1948), *Ref. in Chem. Ing. Techn.* **21**, 275 (1949).

²² HUNTER, *J. Electrochem. Soc.* **95**, 28 C (1949).

²³ Bericht über deutsche Anlagen siehe FIAT Final Report No. 431; ferner: SHEARON, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 2002 (1948).

²⁴ STUART, LYSTER und MURRAY, *Chem. Met. Eng.* **45**, 354 (1938); *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* **36**, 445 (1940).

²⁵ WENZEL, STUBER und COTTRELL, *Trans. Electrochem. Soc.* **89**, 455 (1946).

²⁶ ZABEL, *Chem. Ind.* **64**, 936 (1949).

²⁷ WHITE, *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 15 (1947); JANES, *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 23 (1947); ferner: CIOS Rep. XXIV—22, 23.

²⁸ SCHUMACHER, *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 45 (1947); HAMPEL und LEIPPLA, *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 55 (1947).

²⁹ PUTNAM, MOULTON, FILLMORE und CLARK, *J. Electro-*

Steingut, die Heizschlangen aus V14A-Stahl (17,5 Cr, 12,5 Ni, 4,7 Mo, 0,07 C max.). Die Kolonnen enthalten Porzellan-RASCHIG-Ringe. Das hochkonzentrierte Produkt wird nach dem Verlassen der Kolonne in V14A-Schlangen gekühlt und in Aluminiumtanks aufbewahrt und auch in solchen verladen. Bei der Destillation müssen Druck und Temperatur genauestes eingehalten werden. Die gefahrlose Handhabung und Versendung ist heute durch Auswahl geeigneter Gefäßmaterialien und Zusatz von Stabilisierungsmitteln durchaus gesichert. 90prozentiges H_2O_2 hat eine Dichte von 1,393, eine Dielektrizitätskonstante von 95 ($0^\circ C$) und siedet unter Zersetzung bei $140^\circ C$.

Das Gebiet der organischen Elektrochemie — die in der Schweiz durch F. FICHTER eine so intensive und erfolgreiche Durchforschung erfuhr³⁴ — besitzt zweifellos erhebliche Entwicklungsmöglichkeiten, deren Durchführung in Amerika intensiver als in Europa betrieben wird³⁵. Dort hat man technisch erstmalig 1937 (nach CREIGHTON) Zucker, vor allem Glucose, elektrolitisch zu den entsprechenden Alkoholen reduziert, vorwiegend in alkalischen Natriumsulfatlösungen — aber auch in schwach sauren (jedoch mit alkalischem Kathodenfilm³⁶) an amalgamierten Bleikathoden und Alundindiaphragmen³⁷. Die Produktion dieses ersten großtechnischen organisch-elektrochemischen Verfahrens beträgt einige hundert Monatstonnen.

Elektrometallurgie in schmelzflüssigen Elektrolyten

Die elektrolytische Gewinnung der Leichtmetalle im Schmelzfluß gehört neben den elektrothermischen Verfahren zu den größten Stromverbrauchern, und die sich schon vor Kriegsbeginn anbahnende Produktionssteigerung erreichte im Krieg ungewöhnliche Ausmaße, welche mit einigen Zahlen der Haupterzeuger (Amerika und Deutschland) belegt seien³⁸. Diese Zahlen sind nicht absolut zuver-

lässig, sondern angenäherte Mittelwerte aus verschiedenen Angaben.

Deutschland stellte 1933 etwa 19 000 t Aluminium her, Amerika 39 000 t. 1939 hatte Deutschland seine Produktion auf 199 000 t erhöht, also verzehnfacht, seinen Anteil an der Weltproduktion von 13 auf 30 % erhöht und die amerikanische Produktion (1939: 149 000 t) überflügelt. Für Kanada lauten die Zahlen: 1933: 16 000 t, 1939: 75 000 t. 1943 produzierte Deutschland rund 270 000 t Al, Amerika aber 835 000 t (mit einem Stromverbrauch von fast 20 Md. kWh!) und Kanada 450 000 t. Die Weltproduktion 1943 lag in der Größenordnung von 2 Mill. t, fiel bis 1946 auf etwa 0,75 Mill. t und dürfte heute wieder fast 1 Mill. t betragen. Der im Hinblick auf die Kriegsvorräte, großen Schrottmengen und wegfallenden Kriegsbedarf nach Kriegsende vorauszu sehende Produktionsrückgang blieb wesentlich geringer als erwartet, weil sich für Aluminium immer weitere Verwendungsgebiete erschließen. In Deutschland ist das ursprüngliche Verbot der Aluminiumerzeugung inzwischen gelockert worden.

In der elektrolytischen (und elektrothermischen) Magnesiumerzeugung war Deutschland vor dem Krieg absolut führend und produzierte 1939 etwa 18 000 t (USA etwa 2500 t, Welterzeugung 1939 rund 30 000 t). Bis 1943 erhöhte sich die deutsche Magnesiumerzeugung auf 35—40 000 Jalrestonnen, während die amerikanische Produktion um fast das Hundertfache, also auf über 200 000 t — mit einem Stromaufwand von etwa $5 \cdot 10^9$ kWh — gesteigert wurde! Im Nachkriegsdeutschland sind sämtliche Magnesiumwerke demontiert worden, so daß dort zurzeit keine Weiterproduktion möglich ist.

Aluminium wird heute im Prinzip noch nach der gleichen Methode gewonnen wie vor fünfzig Jahren. Freilich ist der Prozeß durch laufende technische und konstruktive Durcharbeitung wesentlich verbessert worden³⁹, vor allem in bezug auf die Ver-

³⁴ FR. FICHTER, Organische Elektrochemie (Dresden 1942).

³⁵ Siehe z. B. SWANN, Trans. Electrochem. Soc. 69, 287 (1936), 77, 459 (1940), 88, 103 (1945); Univ. Illinois, Eng. Exper. Stat. Circ. Ser. No. 50 (1948); ROSSMANN, Trans. Electrochem. Soc. 84, 122 (1943); siehe auch Trans. Electrochem. Soc. 75, 289 ff. (1939); 77, 28 (1940), 79, 28 (1941), 80, 99 ff. (1941), und verschiedene Abhandlungen in Trans. Electrochem. Soc. 92 (1947).

³⁶ PARKER und SWANN, Trans. Electrochem. Soc. 92, 343 (1947).

³⁷ CREIGHTON, Trans. Electrochem. Soc. 75, 289 (1939); SWANN, Trans. Electrochem. Soc. 90, 8 (1946); TAYLOR, Chem. Met. Eng. 44, 588 (1937); CREIGHTON und HALES, USA-Pat. 2 458 895 (1949); SPIEGELBERG, USA-Pat. 2 457 933 (1949); SANDERS und HALES, J. Electrochem. Soc. 96, 241 (1949).

³⁸ Siehe hierzu: KLAGSBRUNN, Ind. Eng. Chem. 37, 608 (1945); HEAD, Eng. Min. J. 148, 89 (1947); v. MICKWITZ,

Chem. Ing. Techn. 21, 157 (1949); STRUSS, Chem. Ing. Techn. 21, 75 (1949); ferner: Ind. Eng. Chem. 37, 608 (1945).

³⁹ Neuere Übersichtsberichte: siehe z. B. CIOS Rep. XXV—17, XXXII—59, XXIV—22, XXIX—19; FIAT Final Rep. No. 524, 31, 993; BIOS Final Rep. No. 158, 974, 279; BIOS Misc. Rep. No. 5; SCHNEIDER Metall u. Erz 39, 5 (1942); SAGE, Metallurgia 35, 193 (1947); SULLIVAN, Min. & Metallurgy 28, 63 (1947); WELCH, Annu. Rep. Progr. Chem. 43, 133 (1947) [auch Tonerdegewinnungsmethoden]; VON ZEERLEDER, Chimia 2, 69 (1948) [schweizerische Al-Erzeugung]; RAMUZ, Chimia 2, 75 (1948); FRARY, J. Electrochem. Soc. 94, 31 (1948); FISCHER, Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946, 27, V, 286 (1948); weitere, auch über die theoretischen Vorgänge: siehe z. B. GRÜNERT, Z. Elektrochem. 48, 393 (1942); PEARSON und WADINGTON, Disc. Trans. Faraday Soc. 1, 307 (1947); FISCHER, Angew. Chem. B 20, 17 (1948); PIONTELLI, Chim. e Ind. (Milano) 22, 501 (1940); TREADWELL und TEREBESI, Helv. Chim. Acta 16, 922 (1933); TEREBESI, Helv. Chim.

ringerung von Wärmeverlusten, bessere Beherrschung des Anodeneffekts, Abziehen des Aluminiums aus dem Bad, Erhöhung der Badbelastbarkeit, Einführung der SÖDERBERG-Elektrode, Verbesserung des Reinheitsgrades von Ausgangsmaterialien, Kohlelektroden usw. Nach wie vor ist der elektrische Energiebedarf der Aluminiumerzeugung ein sehr gewichtiger Faktor; man muß für mittlere Ofengrößen noch mit 20 000 kWh/t, für die größten Einheiten mit 18 000 kWh/t rechnen. Ferner benötigt man für 1 t Aluminium rund 2 t Tonerde (zu deren Erzeugung 4 t Bauxit verarbeitet werden müssen), etwa 600 kg Elektrodensubstanz und etwa 80 kg Kryolith. Die Badtemperatur beträgt 950—1000 °C, die Badspannung 5—6,5 V. Die Badbelastungen sind stark in die Höhe getrieben worden; es gibt heute Öfen mit SÖDERBERG-Elektroden von 60 000 A, und versuchsweise ist man schon mit 100 000 A gefahren. Die verbesserte Technik der Aluminiumöfen erlaubt die Gewinnung eines Metalls von 99,8 % Reinheitsgrad. Zur Herstellung eines noch reineren Aluminiums raffiniert man nach dem bekannten Dreischichtenverfahren und kann damit Reinheitsgrade bis zu 99,998 %⁴⁰ erzielen. Ein solches Aluminium ist für sich und als Legierungsbestandteil von hervorragender Qualität, wobei noch seine Oberflächenstruktur eine wichtige Rolle spielt⁴¹. Wegen des höheren Preises werden häufig Werkstücke nur mit Reinaluminium plattiert. Auf die mannigfachen Verfahren der Aufarbeitung von großen Mengen Aluminiumschrott, die vor allem in Deutschland im Zweiten Weltkrieg zu größter technischer Bedeutung gelangte, und die Methoden zur Weiterverarbeitung von thermisch erzeugten Aluminiumlegierungen auf Reinaluminium kann hier nicht eingegangen werden⁴²; von besonderem Interesse sind dabei die neue-

ren Methoden, Fremdmetalle durch Quecksilber unter Druck herauszulösen^{42a}.

Seit der Einführung der kontinuierlichen SÖDERBERG-Elektroden als Anode in der Aluminiumelektrolyse vor etwa fünfundsiebzig Jahren sind deren Dimensionen und konstruktive Durchbildung dauernd verbessert worden. Die jetzt meist rechteckigen Elektroden werden bis zu Belastungen von 60 000 A, versuchsweise bis 100 000 A gebaut und enthalten

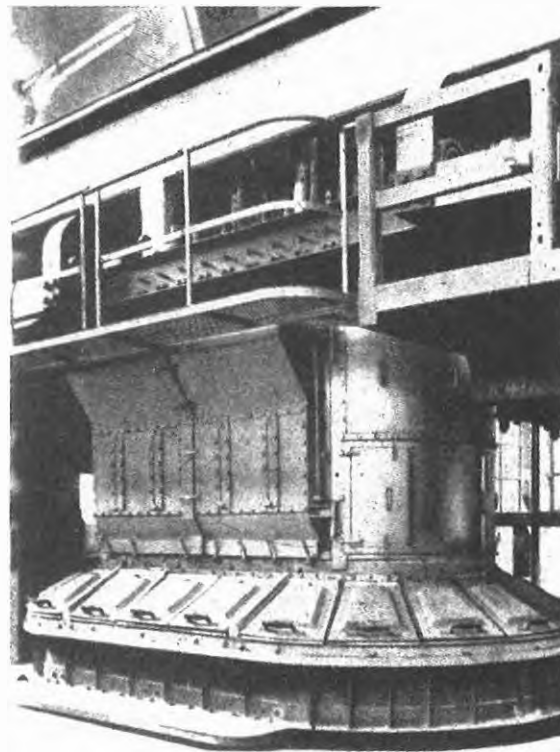


Abb. 1

Acta 18, 166 (1934); TREADWELL und COHEN, Helv. Chim. Acta 22, 1341 (1939); TREADWELL, Schweiz. Arch. 6, 69 (1940).

⁴⁰ GINSBERG, Aluminium 23, 131 (1941); RÖNTGEN, Aluminium 23, 121 (1941); GRUBE und HANTELMANN, Z. Elektrochem. 48, 399, 469 (1942); FIAT Final Rep. No. 524, 32; 907; WAHRER, Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwesen 1, 251 (1948); VON ZEERLEDER (Referat), Chimia 3, 152 (1949); Aluminium-Industrie AG.: Schweiz. Pat. 239 056, 241 459.

⁴¹ VON ZEERLEDER, Technologie der Leichtmetalle (Zürich 1947); ZURBRÜGG, Chimia 1, 74 (1947); STREICHER, J. Electrochem. Soc. 93, 285 (1948), 96, 170 (1949) [Auflösung von Handelsaluminium]; STRAUMANIS und BRAKSS, J. Electrochem. Soc. 96, 21 (1949) [Auflösung von reinstem Aluminium in Laugen]; CHAUDRON, Helv. Chim. Acta 31, 1553 (1948); über das neue Sinteraluminiumpulver («SAP») der Aluminium-Industrie AG.: Schweiz. Pat. 250 118, 259 878, siehe auch Techn. Rdsch. Nr. 36, 19 (1948).

⁴² RÖNTGEN, Aluminium 23, 121 (1941); Referat über deutsche Arbeitsmethoden: Chimia 1, 184 (1947); SCHNEIDER, Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939 bis 1946, 27, V, 299 (1948); Metall (Berlin) 3, 1, 10 (1949); ferner: Metal Ind. 69, 220, 235 (1946); WADDINGTON (Referat), Nature 164, 435 (1949) [Möglichkeiten zur physikalischen Aufarbeitung].

neuerdings die Stromzuführungsstangen in die zu brennende Elektrodenmasse in senkrechter Anordnung. Die großen SÖDERBERG-Öfen werden auch in geschlossener Bauweise verwendet⁴³ (siehe Abb. 1, entnommen aus ⁴⁴), wodurch die lästigen Gase von Fluor, Kohlenoxyd und Teerdämpfe (vom Backen der Elektrodenmasse) weder in den Elektrolyse-raum noch in die Umgebung gelangen. In einem Wäscher befreit man die Abgase von ihren schädlichen Bestandteilen und gewinnt gleichzeitig Flugstaub zurück. Eine neuere Zusammenstellung über die Vorzüge neuerzeitlicher SÖDERBERG-Elektroden findet sich bei SEM, SEJERSTAD und BÖCKMANN⁴⁴. Man kann in großen Öfen mit einem Energiebedarf von

^{42a} SCHMIDT, Metall 3, 10 (1949); MESSNER, Metall 3, 14 (1949); HOHN, siehe ⁸, S. 106.

⁴³ VON ZEERLEDER, Chimia 2, 72, Abb. 4 (1948).

⁴⁴ SEM, SEJERSTAD und BÖCKMANN, J. Electrochem. Soc. 94, 220 (1948); CHRISTIANSEN und YDSTIE, J. Iron Steel Inst. (London) 162, 98 (1949); siehe auch FRARY³⁰.

18 000 kWh/t Al rechnen und hofft, diesen in günstigsten Fällen bis auf 15 000 kWh reduzieren zu können. Um die noch relativ ungünstige Energieausbeute zu steigern, müßte man die Wärmeisolation der Öfen verbessern und könnte dadurch mit geringerem Anoden-Kathoden-Abstand und damit niedrigerer Badspannung arbeiten. Da aber damit die Stromausbeute sinkt, kann man den Spannungsabfall nur durch Herabsetzung der Stromdichte verkleinern, was andererseits eine Vergrößerung der Öfen bedeutet. Solche Versuchsofen mit niedriger Stromdichte haben eine Badspannung von nur 4 V, die eventuell noch weiter herabgesetzt werden kann, womit eine wesentliche Erhöhung der Energieausbeute verbunden sein würde.

Die Unterteilung der Elektrolyse in viele Einzelöfen, der starke Elektrodenverbrauch, die hohe Arbeitstemperatur und die erheblichen Aufarbeitungskosten für das Ausgangsmaterial waren seit langem ein Anreiz zur Erprobung anderer Gewinnungsmethoden für Aluminium, ohne daß sich bisher eine günstige Lösung gefunden hätte. Die direkte thermische Reduktion von Tonerde ließ sich nicht realisieren (siehe Abschnitt «Elektrothermische Verfahren»). Naheliegender ist der Versuch, Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumchlorid/Natriumchlorid-Gemischen zu gewinnen, weil man so in viel niedrigeren Temperaturgebieten ohne merklichen Elektrodenverschleiß arbeiten und mit dem gleichzeitig entstehenden Anodenchlor unreine Aluminiumverbindungen billig zu AlCl_3 aufschließen könnte. Doch sind bis zur technischen Durchführung dieses Verfahrens große Schwierigkeiten zu überwinden, die durch die Hygroskopizität des AlCl_3 und andere Faktoren bedingt sind, wie dies auch vom Verfasser in eigenen (unveröffentlichten) Versuchsreihen festgestellt wurde. Besonders nachteilig wirkt sich aus, daß die Stromdichte im Interesse einer guten Abscheidungsform nur relativ niedrig ist. Viele Arbeiten und halbtechnische Versuche — auch in der Schweiz — sind dazu durchgeführt worden, ohne daß es bisher zu einer technischen Anwendung gekommen wäre. Andererseits haben in neuester Zeit FINK und SOLANKI⁴⁵ laboratorienmäßig in einer wertvollen Arbeit Fortschritte bei der Elektrolyse einer $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Mischung im molaren Verhältnis 1 : 1 erzielt, wobei sie als Gefäß- und gleichzeitig Kathodenmaterial Nickel verwendeten. Bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C, einer Kathodenstromdichte von 10 A/dm², Badspannung 5–6 Volt und Hartkohleanoden erhielten sie ein sehr reines Aluminium mit 90 % Stromausbeute und einem Energieaufwand von 19·7 kWh/kg Al. Der Verbrauch an Anodenmaterial war praktisch gleich Null.

⁴⁵ FINK und SOLANKI, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 203 (1947).

Kurz erwähnt werden soll noch, daß die anodische Oxydation des Aluminiums («Eloxierung» usw.) grundlagenmäßig und technisch weiterhin entwickelt worden⁴⁶ und die Struktur der Deckschichten mit verschiedenen Methoden weiter erforscht worden ist⁴⁷, auch der Färbevorgang der erzeugten Schichten⁴⁸. Eine bemerkenswerte Arbeit über das «Ematal-Verfahren», bei welchem während der Schichtbildung wasser- und säureunlösliche weiße Pigmente, vorzugsweise Titandioxyd, eingelagert werden und zu opaken deckenden Schichten führen, ist von VON ZEERLEDER und HÜBNER durchgeführt worden⁴⁹, wobei die Eigenschaften der Schicht in Abhängigkeit von der Formierungsspannung und der Elektrolytzusammensetzung kritisch untersucht werden. Eine neuere Arbeit über die anodische Oxydation von Aluminiumdrähten und Streifen findet sich bei PULLEN⁵⁰.

Bei der elektrolytischen Herstellung von Magnesium ist vor allem das interessante, in größtem Maßstabe durchgeführte Verfahren zu erwähnen, als Rohstoffquelle für das Magnesium Seewasser zu verwenden, wie es besonders im Dow-Prozeß in Texas betrieben wird⁵¹. Die Schwierigkeiten der Behandlung so großer Mengen verdünnter Ausgangslösungen — das Seewasser enthält nur etwa 0,13 % Mg, dessen Gewinnung nur durch die sehr geringe Löslichkeit von Magnesiumhydroxyd ermöglicht wird, — sind überwunden. In Texas wird aus dem gefilterten Seewasser mit überschüssigem Calciumhydroxyd (aus calcinierten und dann abgelöschten Austernschalen) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ausgefällt, eingedickt und abfiltriert. Das Hydroxyd wird dann mit Salzsäure

⁴⁶ JENNY, Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen (Dresden und Leipzig 1938); EDWARDS, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 341 (1942); HERINGUEL und SEGOND, Metal Ind. (London) **70**, 3 (1947); SCHENK, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation (Francke, Bern 1948).

⁴⁷ LIECHTI und TREADWELL, Helv. Chim. Acta **30**, 1204 (1947); TREADWELL und OBRIST, Helv. Chim. Acta **24**, 998 (1941), **26**, 1816 (1943); KRONSBEIN, J. Electrochem. Soc. **94**, 353 (1948); HUBER, Helv. Chim. Acta **28**, 1416 (1945); Chimia **2**, 121 (1948); J. Coll. Sci. **3**, 197 (1948); HUBER und GANGLER, Experientia **3**, 277 (1947); MASON und SLUNDER, Ind. Eng. Chem. **39**, 1602 (1947); HASS, Z. anorg. allg. Chem. **254**, 96 (1947); BURWELL und MAY, J. Electrochem. Soc. **94**, 195 (1948); über das anodische Verhalten von Cu in NaOH: siehe FEITKNECHT und LENEL, Helv. Chim. Acta **27**, 775 (1944).

⁴⁸ GILL, Metal Ind. (London) **70**, 286, 340 (1947); COLEGATE, Metal Treatment **13**, 48, 248 (1947).

⁴⁹ VON ZEERLEDER und HÜBNER, Chimia **3**, 77 (1949); über Zusatz kleiner Mengen BeSO_4 : siehe PIATTI, Schweiz. Pat. 240 467 (1946).

⁵⁰ PULLEN, Electroplating **3**, 3 (1949).

⁵¹ SCHAMBRA, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. **41**, 35 (1945); SHIGLEY, Amer. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ. 1845 (1949); Sammelreferat, auch über andere Mg-Gewinnungsverfahren: siehe WELCH, Annu. Rep. Progr. Chem. **43**, 129 (1947).

in das Chlorid übergeführt. Dieses liefert nach verschiedenen Zwischenoperationen schließlich ein Endprodukt von der ungefähren Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, welches den Elektrolysezellen direkt zugeführt wird. Dort wird die Elektrolyse bei $700\text{--}750^\circ\text{C}$ unter Zusatz von CaCl_2 und NaCl durchgeführt und Magnesium von mindestens 99,9 % Reinheitsgrad gewonnen. Das anodisch entstehende Chlor wird mit Dampf und Naturgas in HCl verwandelt, welches in den Prozeß zur Umwandlung von Magnesiumhydroxyd in Chlorid zurückwandert.

Bei einer Variante des *Dow*-Prozesses⁵² wird das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aus Seewasser mit calciniertem und gelöschtem Dolomit, also einer Mischung von Calcium- und Magnesiumhydroxyd, gefällt. Dabei wird der Magnesiumanteil des Dolomits mit dem aus dem Seewasser gefällten $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zurückgehalten und somit nutzbar gemacht. In England befinden sich auf dieser Grundlage zwei größere Anlagen in West Hartlepool und Cumberland, wo Magnesia einmal als Ausgangsprodukt für zu elektrolysierendes MgCl_2 , zum anderen für feuerfeste Magnesitsteine hergestellt wird⁵³.

Dolomit ist ja überhaupt ein wichtiges Ausgangsprodukt für die Magnesiumgewinnung (auch die elektrothermische) — nur einzelne Magnesiumgewinnungsanlagen, wie z.B. Wintershall in Deutschland, verwendeten noch Carnallit. Die Verarbeitungsmethoden weisen verschiedene Varianten auf. Man kann den gebrannten Dolomit mit MgCl_2 -Lauge zu MgO und CaCl_2 umsetzen, das MgO mit weiterer CaCl_2 -Lauge zu Magnesiumoxychlorid und dieses in Form von Preßlingen mit dem bei der nachfolgenden Elektrolyse anfallenden Anodenchlor in wasserfreies MgCl_2 umwandeln. Eine neuere Variante der Dolomitverarbeitung⁵⁴ behandelt das durch Calcinieren und Ablöschen erhaltene Gemisch von Calcium- und Magnesiumhydroxyd durch Kochen mit einer Lösung von Ammonchlorid, wobei nur Ca als Chlorid in Lösung geht, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nicht. Letzteres wird dann durch Erhitzen in MgO übergeführt und in Chlorid wie beim *Dow*-Prozeß umgewandelt. Man kann auch das Gemisch von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und CaCl_2 durch Einleiten von CO_2 in CaCO_3 und MgCO_3 umsetzen.

Auch Magnesiumeisensilikate sind in den USA als Rohstoffe für die Mg-Erzeugung verwendet worden. Man extrahiert Mg und Fe durch Einwirkung von 20prozentiger Salzsäure bei $90\text{--}110^\circ\text{C}$ und trennt dann das Magnesium vom Eisen.

In den USA werden für die Elektrolyse hauptsächlich zwei Zellentypen verwendet. Die *M.E.L.*-

Zellen der *Magnesium Electron Limited* arbeiten mit wasserfreiem MgCl_2 , die *Dow*-Zellen mit $\text{MgCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Die außerordentliche Entwicklung bei der *Dow-Chemical Company* auf diesem Gebiet schildert HUNTER⁵⁵, die deutsche findet sich in CIOS- und BIOS-Berichten niedergelegt⁵⁶. In Deutschland wurden die größten Elektrolysezellen im allgemeinen mit $23\,000\text{--}32\,000\text{ A}$ belastet, in den USA bis zu $55\,000\text{ A}$. Eine neue Zelle mit kleinem Elektrodenabstand von nur $2,5\text{ cm}$ und entsprechend geringerer Badspannung und Energieverbrauch beschreibt HUNT⁵⁷. Diese Zelle arbeitet mit $10\,000\text{ A}$ Belastung, wird auf $30\,000\text{ A}$ erweitert, und liefert ein 95prozentiges Anodenchlor.

Im Zweiten Weltkrieg ging der Magnesiumbedarf sprunghaft in die Höhe (in den USA wurden übrigens bedeutende Mengen Magnesium für Brandbomben verwendet, in Deutschland waren die *Junkers-Werke* und daneben das *Volkswagenwerk* die größten Mg-Verbraucher). Die Magnesiumproduktion ist seit Kriegsende erheblich reduziert worden. Die zukünftige Entwicklung wird stark von der weiteren Durchbildung und Verbesserung der Magnesiumlegierungen abhängen⁵⁸. Wichtig geworden sind hier Zulegierungen von Cer bzw. Cer-Zink⁵⁹ und vor allem von Zirkon. Zirkon übt in Magnesium und Magnesiumlegierungen einen bedeutenden Kornverfeinerungseinfluß aus⁶⁰. Man erhält Werkstoffe von hoher Plastizität — daher gut zum Weiterverarbeiten durch Kneten, auch für direktes Walzen aus dem Guß — und Druckdichtheit; durch geeignete Wärmebehandlung erhält man hohe Streckgrenzen. Da das Legieren mit Zirkon gleichzeitig aus dem Schmelzfluß gewisse Begleitelemente ausfällt, so zeigen die Zirkon-Magnesium-Legierungen auch eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit; sie sind vor allem unempfindlich gegen Spannungskorrosion.

Weitere Mittel zur Kornverfeinerung für Magnesiumgußlegierungen sind Überhitzung, Behandlung mit Chlor, anorganischen und organischen Chloriden und anderen organischen Stoffen⁶¹.

Für den Oberflächenschutz von Magnesium ist neben den üblichen Mitteln (Chromat bzw. Bichromat) der sogenannte «Flussal»-Prozeß der *I.G. Farben* zu erwähnen, bei dem das Metall in 40prozentiger NH_4HF_2 -Lösung bei Stromdichten von 20 A/dm^2 und Spannungen bis zu 220 V elektrolysiert und der

⁵⁵ HUNTER, J. Electrochem. Soc. **93**, 4 N (1948).

⁵⁶ Siehe z. B. BIOS Misc. Rep. No. 5; CIOS Final Rep. XXIV—22.

⁵⁷ HUNT, J. Electrochem. Soc. **94**, 151 (1948).

⁵⁸ BECK, Die Technologie des Magnesiums und seiner Legierungen (1939); VON ZEERLEDER, Technologie der Leichtmetalle (Zürich 1947).

⁵⁹ McDONALD, Metal Progr. **52**, 243 (1947).

⁶⁰ SAUERWALD, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 212 (1947); Technik **4**, 201 (1949); Z. Metallkde. **40**, 41 (1949).

⁶¹ SIEBEL, Metall, 357 (1948).

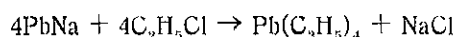
⁵² TEED, Bull. Inst. Min. Met. No. 479, 25 (1946).

⁵³ Siehe Techn. Rdsch. Nr. 21 (1949).

⁵⁴ AVERY und EVANS, Amer. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ. 1829 (1945).

entstehende Überzug durch Eintauchen in eine 2prozentige Na_2S -Lösung abgedichtet wird.

Gegenüber Aluminium und Magnesium spielt die elektrolytische Gewinnung anderer Metalle im Schmelzfluß nur eine untergeordnete Rolle. Immerhin hat die elektrolytische Erzeugung von Natrium mengenmäßig die Nickelproduktion überholt. Im Gegensatz zu der früheren Verwendung von NaOH als Elektrolyt geht man heute allgemein von dem billigeren geschmolzenen Kochsalz trotz dessen höheren Schmelzpunktes aus. Dabei gewinnt man gleichzeitig das Anodenchlor. Das auf analoge Weise erzeugte teurere Kalium wird in wesentlich geringeren Mengen produziert. Über die Fortschritte der Natriumgewinnung, auch in Deutschland, unterrichten verschiedene Berichte⁶². Die Downs-Zellen, welche die Degussa nach verbesserten Du-Pont-Patenten betrieb, verwendeten einen Elektrolyten von 58 % CaCl_2 und 42 % NaCl bei 585—590 °C, die Spannung beträgt 7,8—8,0 V, die Stromausbeute 78 %. Die Zellenbelastung betrug 24 000, in einzelnen Fällen 32 000 A, es wurden Graphitanoden und Stahlkathoden verwendet. 24 Zellen von 24 000 A lieferten monatlich 250 t Natrium und 385 t Chlor. Von Interesse sind auch die Verfahren zur Herstellung einer Blei-Natrium-Legierung, welche direkt auf das in größten Mengen benötigte Bleitetraäthyl verarbeitet werden kann nach



Man erhält praktisch aus 1360 kg PbNa (mit 10 % Na) bis zu 460 kg Tetraäthylblei. Durch Einleiten von Dampf in die geschmolzene Legierung kann man ferner eine hochkonzentrierte Natronlauge herstellen und das Blei zurückgewinnen. Schließlich wurde auch Natrium durch Elektrolyse von Natriumamalgam aus der Chloralkalielektrolyse (als Anode) hergestellt, wozu bei einer Temperatur von 250 °C Elektrolyte von beispielsweise 53 % NaOH , 28 % NaBr und 19 % NaJ Verwendung fanden.

Natrium wird sowohl metallisch in der organischen und anorganischen synthetischen Chemie, wie auch in seinen Verbindungen, z. B. Na_2O_2 , NaCN , NaNH_2 und Natriumhydrid, in großem Umfange verwendet. Seine hervorragende elektrische Leitfähigkeit und die thermischen Eigenschaften erschließen dem Natriummetall neue Anwendungsgebiete, wie z. B. als Wärmeaustausch- bzw. Kühlmittel bei Ventilen großer Flugzeugmotoren usw.; weitere Anwendungen siehe GILBERT⁶².

Beryllium⁶³ wird heute nicht mehr wie früher aus seinem Fluorid, sondern aus dem Chlorid im Gemisch mit NaCl durch Schmelzflußelektrolyse bei

⁶² FIAT Final Rep. No. 819, 820, 830; siehe auch GILBERT, Chem. Eng. News 26, 2604, 2660 (1948).

⁶³ BIOS Final Rep. No. 945, 158; FIAT, Final Rep. No. 522; TIEN, Trans. Electrochem. Soc. 89, 239 (1946).

350—400 °C in Nickelbehältern, die gleichzeitig als Kathode dienen, gewonnen, wobei als Anodenmaterial Graphit Verwendung findet. In Deutschland wurde Beryllium fast ausschließlich von der Degussa in Frankfurt und Rheinfelden hergestellt. Seine Verarbeitung zu wertvollen Legierungen erfolgte in erster Linie durch Heraeus und die I.G. Farben, letztere stellte vor allem Leichtmetalllegierungen her (z. B. «Hydronalium 511» mit 0,2 % Be, 5 % Mn, 1 % Si, 0,3 % Mg, 0,15 % Ti, Rest Al, welches ausgezeichnete Verwendung für luftgekühlte Zylinderköpfe fand). Bekannt sind die vorzüglichen Eigenschaften von Cu-Be-Legierungen⁶⁴, welche man übrigens auch direkt durch Reduktion vom Berylliumoxyd mit Kohle bei Gegenwart von feinverteiltem Kupfer herstellen kann⁶⁵. Neuerdings wird Beryllium auch durch Reduktion von Berylliumfluorid mit Magnesium gewonnen⁶⁶ (auch Ca und Na⁶⁷). Man erhält dabei Metall mit weniger als 0,1 % Mg, daneben bis zu 0,1 % Al und Fe und wenige Hundertstelprozente Si, Cu und Mn. Be-Al-Legierungen kann man nach einem Degussa-Verfahren durch thermische Reduktion von Berylliumchlorid mit Natrium in Gegenwart von Al herstellen. Über Al-Be-Cu-Legierungen siehe HARRINGTON⁶⁸.

Von Bedeutung sind die Arbeiten, Beryllium aus anderen Metallen duktiler als bisher abzuscheiden. Dies ist z. B. auch wichtig für die Uranpile, um bei höheren Temperaturen die Uranstäbe besser vor Korrosion zu schützen.

Calcium gewinnt man durch Elektrolyse von geschmolzenem Calciumchlorid, neuerdings auch durch Reduktion von CaO mit Al in Vakuumöfen bei 1200 °C⁶⁹. Man verwendet Calcium als Legierungskomponente, ferner als Reduktions- und Entschwefelungsmittel, auch als Härtemittel für Blei. Als Reduktionsmittel wird auch Calciumwasserstoff verwendet.

Man hat auch versucht, Mangan durch Schmelzflußelektrolyse zu gewinnen. Man benutzt dazu flüssige Kathoden aus geschmolzenem Zinn oder auch Zink und trennt aus der erhaltenen Legierung das Mangan durch Destillation ab⁷⁰.

Die Schmelzflußelektrolyse ist schließlich noch von Bedeutung für die Herstellung von pulverförmigen Metallen⁷¹ als Ausgangsmaterial für die Pulvermetallurgie.

⁶⁴ KAWIECKI, Trans. Electrochem. Soc. 89, 229, 235 (1946).

⁶⁵ KJELGREN, Trans. Electrochem. Soc. 89, 250 (1946).

⁶⁶ KJELGREN, J. Electrochem. Soc. 93, 122 (1948).

⁶⁷ TIEN, Trans. Electrochem. Soc. 89, 241 (1946).

⁶⁸ HARRINGTON, Modern Metals 2, 18 (1946).

⁶⁹ Physikalisch-chemische Eigenschaften: siehe EVERTS und BAGLEY, J. Electrochem. Soc. 93, 265 (1948).

⁷⁰ CARTWRIGHT und RAVITZ, Trans. Electrochem. Soc. 89, 373 (1946).

⁷¹ KROLL, Trans. Electrochem. Soc. 87, 551 (1945); ANDRIEUX, J. Four Electr. 57, 26 (1948).