

## Dritter Abschnitt.

## Schmelzflußelektrolyse.

## Allgemeines.

Einige Metalle, die aus wässriger Lösung nicht abgeschieden werden können, lassen sich durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Salze gewinnen. So stellt man Aluminium, Magnesium, Natrium und auch Kalzium her.

Die hohe Temperatur, die erforderlich ist, um den Elektrolyten flüssig zu erhalten, begünstigt das Auftreten chemischer Nebenvorgänge, z. B. Oxydation, in hohem Grade. An der Kathode scheidet sich das Metall bei unreiner Schmelze oder zu hoher Temperatur nicht zusammenhängend ab, sondern verteilt sich als feiner Nebel in der Schmelze. Temperaturunterschiede zwischen den verschiedenen Teilen der Schmelze begünstigen die Entstehung heftiger Strömungen, die ebenfalls zu großen Verlusten führen können.

Eine weitere Schwierigkeit liegt hier in der Wahl des Tiegelmaterials, da Schamotte und andere Kieselsäureverbindungen von alkalischen Schmelzen stark angegriffen werden. Man kann sich helfen, indem man einen eisernen Tiegel nimmt, der gleichzeitig als Kathode dienen kann. Benutzt man den Elektrolysestrom unter Verzicht auf äußere Heizung als Wärmequelle, so hat man den großen Vorteil, daß die Tiegelwandungen kühler bleiben als die Schmelze und weniger angegriffen werden. Kühlt man das Gefäß von außen durch strömendes Wasser, so überzieht sich seine Innenwand mit einer Kruste des Elektrolyten; die Schmelze ist dann in vollkommenster Weise vor der Verunreinigung durch das Tiegelmaterial geschützt.

## Aluminium.

Zur Aluminiumgewinnung wird als Elektrolyt geschmolzener Kryolith (Aluminiumnatriumfluorid) genommen, in dem Tonerde (Aluminiumoxyd) aufgelöst ist. Als Elektroden dienen in dem Ofen von Rinet (Fig. 11) dicke Kohlenplatten. Der Elektrolyt wird durch die Stromwärme flüssig gehalten. Der Ofen besteht aus einem Eisenmantel *VV*, der mit Kohle *GG* ausgekleidet ist. Das abgeschiedene Aluminium tropft von der Kathode *O* ab und sammelt sich am Boden des Schmelzraumes, von wo es durch die Rinne *t* abgezogen werden kann. Zur Her-

stellung von 1 kg Aluminium sind etwa 30 Kilowattstunden nötig. An verschiedenen Orten, wo billige Wasserkraft zu Gebote steht, z. B. am Rheinfall bei Neuhausen, in Savoyen, am Niagara-fall usw., wird Aluminium in großen Mengen hergestellt.

Im Jahre 1892 wurden noch nicht 500 000, 1907 dagegen angeblich 18 000 000 kg Aluminium hergestellt, wovon ein großer Teil auf die Aluminium-industrie-A.-G. in Neuhausen, Rheinfelden und Lenz-Gastein entfällt.

Das reine Aluminium wird wegen seiner Leichtigkeit, seiner verhältnismäßig großen Widerstandsfähigkeit und seiner guten Leitfähigkeit vielfach zu Geräten und Maschinenteilen verwandt. Als Reduktionsmittel dient es bei der Stahlbereitung<sup>1)</sup>. Mit einer Sauerstoff abgebenden Substanz, z. B. Eisenoxyd, innig gemischt und durch einen brennenden Magnesiumdraht entzündet, liefert es eine gewaltige Hitze, die zu Schmelzungen und Schweißungen nach dem „Thermitverfahren“ von Goldschmidt dient<sup>2)</sup>. Von den Legierungen des Aluminiums spielt die Aluminiumbronze wegen ihrer Zähigkeit eine erhebliche Rolle.

Das Kilogramm Aluminium kostet gegenwärtig weniger als 2 Mk.

### Magnesium.

Das Magnesiummetall wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Karnallit (Kaliummagnesiumchlorid) gewonnen. Da es ein wenig

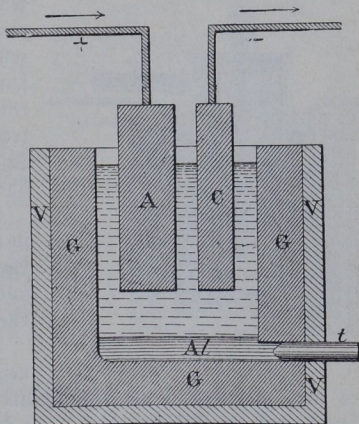


Fig. 11.

1) Man wirft in den geschmolzenen Stahl eine kleine Menge Aluminium; es löst sich auf, verbindet sich mit Verunreinigungen des Eisens und steigt als Schlacke an die Oberfläche der so gereinigten Schmelze.

2) Das Aluminium entzieht dem Eisenoxyd den Sauerstoff; es bildet sich flüssiges Eisen, das bei passender Anordnung in Löcher oder Spalten des auszuflickenden Eisenteiles fließt und den Schaden auf das vollkommenste ausbessert. Auf diese Weise können z. B. gebrochene Wellen an Ort und Stelle repariert werden.

leichter als die Schmelze ist, so erscheint es bei der Elektrolyse an der Oberfläche und muß vor dem Sauerstoff der Luft geschützt werden. Graetzsch schloß deshalb das Elektrolysegefäß, einen großen gußeisernen Tiegel, den Fig. 12 im Längsschnitt zeigt, mit einem Schamottedeckel und leitete über die Schmelze ein reduzierendes Gas (z. B. Leuchtgas). Der Tiegel dient gleichzeitig als Kathode; die Kohlenanode *K* ist von einem Porzellanrohr umgeben, das in seinem unteren Teil Öffnungen enthält, um die Schmelze eintreten zu lassen; das an der Anode entwickelte Chlorgas wird durch ein Auszugsrohr *P* fortgeleitet.

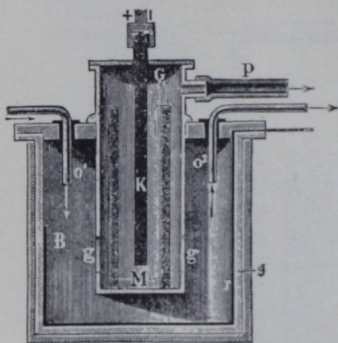


Fig. 12.

In Deutschland wird Magnesium von der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen und von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld hergestellt.

Die Verwendung des Magnesiums ist beschränkt. Trotzdem

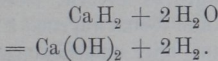
es noch viel leichter als Aluminium ist, oxydiert es sich doch zu leicht, um zu Gefäßen dienen zu können. Das blendende, an chemisch wirksamen Strahlen reiche Licht, das es beim Verbrennen gibt, wird in der Photographie und sonst zu gelegentlicher greller Beleuchtung verwertet. Seine Legierung mit Aluminium, das Magnalium, wird im Instrumentenbau benutzt, weil sie sehr leicht ist und sich besser als reines Aluminium bearbeiten läßt.

### Kalzium.

Die Gewinnung des Kalziums, dessen Verbindung mit Sauerstoff der Kalk ist, galt früher als sehr schwierig. Seit einigen Jahren weiß man aber dies Metall mit Hilfe eines Kunstgriffes aus seinem geschmolzenen Chlorid in beliebigen Mengen bei guter Ausbeute herzustellen. Man läßt nämlich die Kathode eine Spur in die Schmelze tauchen und hebt sie während der Elektrolyse entsprechend der Verlängerung, welche die Kathode durch das anwachsende Kalzium erfährt. So erhält man eine lange Stange von Kalziummetall, die durch eine dünne Decke von erstarrtem Chlorkalzium vor der Luft geschützt wird.

Das gleiche Verfahren soll jetzt auch in Bitterfeld bei der Magnesiumgewinnung angewandt werden.

Bis jetzt hat man für das Kalzium noch keine rechte Verwendung gefunden. Ausblickreich ist vielleicht für die Luftschiffahrt seine Eigenschaft, sich mit Wasserstoff zu Kalziumhydrür  $\text{CaH}_2$  zu verbinden, das sich mit Wasser zu gelöschtem Kalk und Wasserstoff umsetzt:



1 kg Kalziumhydrür gibt über 1100 Liter Wasserstoffgas. Auch als Zusatz zu geschmolzenem Eisen ist das Kalzium empfohlen worden, weil es sich mit allen Gasen (außer den Edelgasen Argon usw.) vereinigt und daher blasenfreien Guß begünstigen soll.

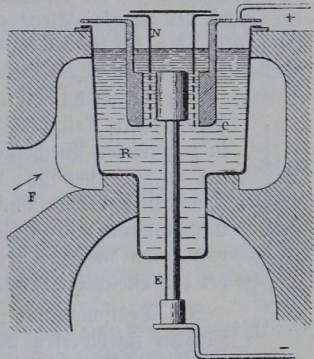


Fig. 13.

### Natrium.

Während das Kalzium bis jetzt noch keine technische Bedeutung hat, wird das noch leichter oxydierbare Natriummetall durch verschiedene Fabriken in bedeutenden Mengen hergestellt. Man hat zu diesem Zwecke zahlreiche Apparate erfunden. Fig. 13 zeigt die Vorrichtung, mit der man nach dem Verfahren von Castner am Niagara Natrium gewinnt. Der eiserne Ziegel *R*, der sich in seinem unteren Teile verengt, ist eingemauert und wird von *F* her durch Flammgase geheizt. Als Elektrolyt dient Ätznatron ( $\text{NaOH}$ , Natriumhydroxyd), das schon bei etwa  $300^\circ$  schmilzt. Die Kathode *E* ist von unten eingeführt; ihren dickeren oberen Teil umgibt der Nickelzylinder *C*, der als Anode dient.

Über der Kathode hängt eine zylindrische Glocke *N*, in die das abgeschiedene Metall aufsteigt. Nach unten setzt sich die Glocke in ein Diaphragma aus Drahtgaze fort, das sich zwischen die Elektroden einschleibt und verhüten soll, daß Natrium zur Anode hinüberschwimmt. Von Zeit zu Zeit wird der Deckel der Glocke abgenommen und das angesammelte Metall mit einem durchlöcherten Löffel ausgeschöpft. Das mitgenommene Ätznatron fließt

durch die Löcher aus, während das geschmolzene Natrium im Löffel bleibt.

Jeder Schmelztiegel wird mit über 100 kg Ätznatron beschickt und erhält einen Strom von 1200 Amp. bei 5 Volt. Die Ausbeute an Natrium beträgt, wenn die Temperatur der Schmelze die richtige Höhe hat ( $315^{\circ}$ ), bis zu 90% der theoretischen Menge. In der Fabrik der Niagara Electrochemical Co. sind 120 solcher Tiegel aufgestellt, die zu je 30 hintereinander geschaltet sind; täglich können bis zu 3000 kg Natrium hergestellt werden; jedes Kilogramm erfordert etwa 9 PS-Stunden und kommt auf etwa 1 Mk. zu stehen. Ein Teil des Natriums wird umgeschmolzen und in zugelöteten Blechbüchsen versandt (er findet namentlich für organischchemische Arbeiten als sehr kräftiges Reduktionsmittel Verwendung); das meiste Metall wird zu Cyan-natrium und zu Natriumsuperoxyd weiter verarbeitet, von denen das eine bei der Goldgewinnung, das andere bei der Bleicherei verwandt wird.

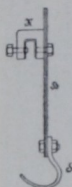


Fig. 14.

In Deutschland wird metallisches Natrium von den Höchster Farbwerken in Höchst am Main und von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron in Rheinfelden und Bitterfeld hergestellt. In der letzteren Fabrik wird seit 1895 nach einem Verfahren gearbeitet, das dem beim Kalzium beschriebenen ähnlich ist. Als Kathode dient ein hakenförmig gebogener Eisenschuh (Fig. 14), der an einem federnden Kupferblech hängt und die Schmelze berührt. So oft sich an der Berührungsstelle zwischen Kathode und Schmelze ein großer Tropfen geschmolzenen Natriums gebildet hat, schiebt ein Arbeiter den Schuh zur Seite und schöpft das Natrium mit einem Löffel ab.

## Vierter Abschnitt.

### Alkalichloridelektrolyse.

Während die im vorigen Abschnitt behandelte Fabrikation von metallischem Natrium durch die beschränkte Nachfrage in engeren Grenzen gehalten und Kaliummetall von der Technik bis jetzt gar nicht verlangt wird, werden Alkali und Ätznatron, Natriumhypochlorit und Kaliumchlorat in gewaltigen Mengen durch Elektrolyse wässriger Lösungen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid hergestellt.