

CHEMISCHE TECHNOLOGIE  
IN EINZELDARSTELLUNGEN  
HERAUSGEBER. PROF. DR. ARTHUR BINZ  
SPEZIELLE CHEMISCHE TECHNOLOGIE

Chemische Technologie  
der Leichtmetalle  
von  
F. Regelsberger



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

**CHEMISCHE TECHNOLOGIE**  
IN EINZELDARSTELLUNGEN  
HERAUSGEBER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN  
SPEZIELLE CHEMISCHE TECHNOLOGIE



1



2



3



4



5



6



7

CHEMISCHE TECHNOLOGIE  
DER  
**LEICHTMETALLE**  
UND IHRER LEGIERUNGEN

VON

**DR. FRIEDRICH REGELSBERGER**  
GEHEIMER REGIERUNGSRAT, OBERREGIERUNGSRAT UND MITGLIED DES  
REICHSPATENTAMTS A. D.

MIT 15 ABBILDUNGEN  
UND EINER BILDNISTAFEL.



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH  
1926



© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1926  
Ursprünglich erschienen bei Otto Spamer, Leipzig 1926  
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1926

ISBN 978-3-662-33730-1      ISBN 978-3-662-34128-5 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-34128-5



## Vorwort.

Als im Jahre 1910 der verstorbene Technologe *Ferdinand Fischer* an den Unterzeichneten die Aufforderung richtete, die Bearbeitung der chemischen Technologie der Leichtmetalle zu übernehmen, war die zusammenfassende Buchliteratur hierüber ziemlich veraltet. Von dem ausgezeichneten Werke des bekannten amerikanischen Metallurgen *J. W. Richards* war die letzte (3.) Auflage 1896, *Beckers* Alkalimetalle waren in der Sammlung der Monographien über angewandte Elektrochemie 1903 erschienen, in *Borchers* Elektrometallurgie (3. Aufl. 1903) und in *Neuburgers* Elektrometallurgie, 1907, bildeten die Leichtmetalle nur je einen Abschnitt.

Eine umfassende, einheitliche Darstellung der gesamten chemischen Technologie der Leichtmetalle konnte daher wohl als ein Bedürfnis gelten.

Das Bedenken des Unterzeichneten, daß er durch sein Ausscheiden aus der technischen Tätigkeit mit der lebendigen Praxis nicht mehr genügend vertraut sei, um Fachleuten Neues bieten und Außenstehende belehren zu können, hielt *Fischer* nicht für ausschlaggebend und gerechtfertigt. Denn Praktiker wie Außenstehende haben das Bedürfnis, sich über die in der Literatur wie in den Patentschriften niedergelegten Forschungen, neuen Vorschläge und Fortschritte in zusammenfassenden Darstellungen rasch zu unterrichten, da ihnen die Zeit fehlt, die zerstreute Literatur regelmäßig zu verfolgen, zu sichten und im einzelnen zu studieren.

Das war — aus eigener Erfahrung — wohl zuzugeben. Immerhin konnte der Unterzeichnete, schon mit Rücksicht auf seine berufliche Stellung, ein bindendes Versprechen nicht abgeben, doch hat er sich von da an mit dieser Aufgabe beschäftigt, zumal ihm die reiche Bibliothek des Patentamtes und deren unbeschränkte Benutzung die notwendigen literarischen Hilfsmittel in einer Weise bot, daß es ihm geradezu als Pflicht erschien, diese Möglichkeit auch im allgemeinen Nutzen auszuwerten.

So war bis zur Mitte des Jahres 1914 der größte Teil des Manuskripts fertiggestellt, und nur die eigentlichen metallographischen und mechanisch-technischen Teile fehlten noch, als der Weltkrieg losbrach. Da dieser sämtliche Kräfte, sei es im Feldheer, sei es in der Heimat, beanspruchte, konnte vorläufig an eine Beendigung des Buches nicht gedacht, lediglich die Sammlung der Literatur konnte und mußte, oft unter großen Schwierigkeiten und mit

häufigen, monatelangen Unterbrechungen, fortgesetzt werden, bis wieder ruhigere Zeiten eintraten.

Leider konnte dann der Unterzeichnete seine Absicht, den metallographischen und metalltechnischen Teil von einem metallographisch durchgebildeten Techniker bearbeiten zu lassen, nicht zur Ausführung bringen und mußte sich, wohl oder übel, entschließen, diesen Teil selbst zu übernehmen und das Manuskript von Grund aus umzuarbeiten. So mußte auf vieles, was wünschenswert erschien, wie Aufnahme der Schliff- und Gefügebilder und Zustandsdiagramme, verzichtet werden. Doch ist im Buch durch reichliche und möglichst vollständige Literaturhinweise dem Suchenden die Möglichkeit zur weiteren Aufklärung auch in dieser Hinsicht geboten.

Inzwischen sind allerdings nach Kriegsende einige mehr oder weniger eingehende Werke über den gleichen Gegenstand oder Teile desselben erschienen, und der Unterzeichnete hat sich gefragt, ob denen gegenüber das vorliegende Buch noch eine Daseinsberechtigung habe, glaubt aber diese Frage bejahen zu dürfen. Denn abgesehen davon, daß die seit Erscheinen jener Werke verstrichene Zeit schon wieder mancherlei beachtenswerte Neuerungen und Aufklärungen gebracht hat, sind auch die Gesichtspunkte, unter denen jene Werke und das vorliegende Buch behandelt sind, vielfach verschieden, so daß jedes in seiner Eigenart neben dem notwendig Gemeinsamen doch auch Abweichendes und Besonderes aufweist. So hat sich der Verfasser bei der Bearbeitung des vorliegenden Buches die Aufgabe gestellt, möglichst alles, was auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Leichtmetalle seit ihrem Auffinden jeweils Neues gefunden oder vorgeschlagen ist, systematisch geordnet aufzuzeichnen. Denn es lehrte ihn eigene Erfahrung — und er fand seine Ansicht bestätigt im Gespräche mit hervorragenden Fachmännern —, daß jeder einmal kundgegebene ernsthafte Gedanke, auch wenn er sich in der Folgezeit nicht bewährt hat und uns heute als gänzlich veraltet erscheint, unter Umständen spätere Forscher und Praktiker zu weiteren fruchttragenden Gedanken anzuregen vermag.

Die Einteilung des Buches hat sich folgegemaß aus der Sache selbst ergeben, nur für einige Gegenstände war die Zuteilung zu einem Kapitel zweifelhaft. Vor allem waren es die Legierungen, über deren Unterbringung der Verfasser lange geschwankt hat, bis er sich entschloß, sie als ein Kapitel für sich zu behandeln. Wenn auch so Wiederholungen nicht immer zu vermeiden waren, so hofft er doch hierdurch der Übersichtlichkeit und dem Verständnis für die Bedeutung der Leichtmetalle für sich und ihrer zahlreichen Legierungen genützt zu haben.

In der geschichtlichen Darstellung hofft der Verfasser endlich mit der gerade in Deutschland hartnäckig festgehaltenen Legende aufgeräumt zu haben, die stets *Hérault* statt richtig *Kiliani* als ersten Darsteller technischen Rein-Aluminiums auf elektrolytischem Wege bezeichnet. Abgesehen von der gewiß entscheidenden Erklärung *Héraults* selbst über diese Frage möge hier noch eine Äußerung *Barlatiers* in „La Semaphore, Marseille“ (ref. durch die

Zeitschrift Aluminium 1925, H. 2) wiedergegeben sein, die lautet: „Die deutsche Beteiligung vor dem Kriege (nämlich an der 1888 gegründeten Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft Neuhausen a. Rh. Anm. des Verf.) war notwendig zur Erlangung einer Lizenz zur Herstellung von Feinaluminium auf elektrolytischem Wege, die nicht zu entbehren war“ (weil das Verfahren im Besitze seines Erfinders *Kiliani* und der *A. E. G.* war. Anm. des Verf.).

Was die Legierungen anlangt, so würde die Aufnahme metallographischer Darstellungen zweifelsohne die Übersichtlichkeit und Klarheit gefördert haben, es mußte aber auch im Interesse des durch den Titel umgrenzten Umfangs des Buches darauf verzichtet und auf die allgemeinen Werke über Legierungen verwiesen werden.

Wenn auch nach Möglichkeit alle bekannten Legierungsmischungen aufgenommen worden sind, sei es im Text oder in den Tabellen, so war doch nicht zu vermeiden, daß nicht die eine oder andere vermißt wird, oder daß hier und da Wiederholungen nahestehender Zusammensetzungen zu finden sind.

Die Vorschläge zur Herstellung der Metalle sind, wie schon erwähnt, möglichst vollständig aufgenommen. Daß die Beschreibung der technischen Herstellung mit einigem Vorbehalt gegeben werden mußte, ist Schuld der hier mehr als auf anderen metallurgischen Gebieten auftretenden Geheimniskrämerei der Fabriken. Ob der Verfasser überall das Richtige getroffen hat, muß er dem Urteil der Fachleute überlassen; aber auch im verneinenden Falle würde dies von keiner allzu großen Bedeutung sein, denn das Buch soll nicht eine Anleitung zur Fabrikation sein, sondern nur unter Darlegung der bekannten Tatsachen und Gesichtspunkte die technologische Sachlage nach Möglichkeit aufklären.

Ähnliches gilt auch für die Vorschläge zur Herstellung und Reinigung der Rohstoffe, zur Behandlung und Bearbeitung der fertigen Metalle und deren Legierungen.

Der Verfasser ist sich bewußt, daß man vieles anders und vielleicht zweckmäßiger darstellen konnte, daß dem Buche noch manche Mängel anhaften und daß ihm das Werk nicht so gelungen ist, wie es ihm vorgeschwebt hat; aber er hofft und wünscht, daß es auch in seiner jetzigen Gestalt den am besprochenen Gebiet Interessierten, und deren sind heute bei der wachsenden Bedeutung der behandelten Metalle für die verschiedensten Tätigkeitsgebiete der Menschheit, eine sehr große Zahl, nützen werde und sich so der aufgewandten Zeit und Mühe auch wert zeigt.

Für Mitteilung von begründeten Wünschen und Verbesserungsvorschlägen sowie für gerechte, die Schwierigkeiten würdigende Kritik wird der Verfasser dankbar sein.

Hinsichtlich der Abbildungen ist noch folgendes zu bemerken: Die nur schematisch gehaltenen Abbildungen im Text sind entweder aus Patentschriften entnommen oder sind Zeichnungen des Verfas-

sers, die zum Teil schon in früheren Veröffentlichungen gegeben worden sind.

Zu dem Titelbild wurde das Bild von *Davy* dem Buche von *John Ayrton Paris, the life of Sir Humphrey Davy*, 1831, das Bild von *Wöhler* dem Buche von *A. W. v. Hofmann, Justus von Liebig, Friedrich Wöhler, 2 Gedächtnisreden* 1891, das Bild von *Bunsen* dem Werk von *Ostwald, Männer der Wissenschaft*, 1905, das Bild von *Deville* dem Buche von *Jules Gay, Henry St. Claire-Deville*, 1889, das Bild von *Hérault* dem *Bulletin de la société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 1921, Bd. 133, das Bild von *Hall* dem *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 1915 entnommen. Das Bild von *Kiliani* ist nach einer Photographie im Besitze des Verfassers angefertigt.

Die Literatur ist bis zum Schlusse des Jahres 1924, zum Teil noch weiter, berücksichtigt.

Nürnberg, den 7. Juli 1925.

**Dr. F. Regelsberger.**

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort . . . . .	V
Inhaltsverzeichnis . . . . .	IX
Zusammenstellung der benutzten und berücksichtigten Buch- und Zeitschriften- Literatur . . . . .	XIII

## Kapitel I.

A. Definition und Aufzählung der zu besprechenden Metalle . . . . .	1
B. Natürliches Vorkommen der Leichtmetalle . . . . .	2
C. Geschichtliches . . . . .	6

## Kapitel II.

### Eigenschaften und Verhalten der Leichtmetalle.

Allgemeines . . . . .	21
A. Physikalische Eigenschaften der Reinetalle . . . . .	22
B. Chemisches Verhalten. . . . .	29
1. Gegen Wasser . . . . .	29
2. Gegen Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak, in trockenem und feuchtem Zustand . . . . .	30
3. Verhalten gegen Metalloide (S, Se, Te; Fl, Cl, Br, I; P, B, C) und deren Verbindungen mit Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff (Oxyde, Nitride, Hydride) in wasserfreiem Zustand . . . . .	33
4. Verhalten gegen Oxyde (Hydroxyde), Sulfide und Salze der Metalle, sämtlich in trockenem, wasserfreiem Zustand . . . . .	37
5. Verhalten gegen Säuren, Basen und Salze in wässriger Lösung . . . . .	40
6. Verhalten gegen verschiedene organische Verbindungen. . . . .	42
7. Chemische Widerstandsfähigkeit des Aluminiums unter den Gebrauchs- bedingungen . . . . .	43

## Kapitel III.

### Legierungen.

A. Allgemeines . . . . .	46
B. Alkalimetallelegierungen . . . . .	50
C. Erdalkalimetallelegierungen . . . . .	57
D. Magnesiumlegierungen . . . . .	61
E. Beryllium . . . . .	68
F. Die Aluminiumlegierungen . . . . .	69
1. Mit den Alkalimetallen . . . . .	71
2. Mit den Erdalkalimetallen . . . . .	72
3. Kupfer-Aluminium-Legierungen . . . . .	72
4. Mit Silber und Gold . . . . .	82

	Seite
5. Beryllium-Aluminium-Legierungen . . . . .	83
6. Legierungen des Aluminiums mit Magnesium . . . . .	84
7. Legierungen mit Zink und Cadmium . . . . .	87
8. Mit Quecksilber . . . . .	91
9. Mit Thallium . . . . .	92
10. Mit Gallium . . . . .	93
11. Mit Titan . . . . .	93
12. Mit Zirkon . . . . .	94
13. Mit Cerium . . . . .	94
14. Silicium-Aluminium-Legierungen . . . . .	95
15. Mit Zinn und Blei . . . . .	98
16. Mit Vanad . . . . .	101
17. Mit Tantal und Niob . . . . .	102
18. Mit Antimon, Wismut und Arsen . . . . .	102
19. Mit Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran . . . . .	104
20. Mit Mangan . . . . .	107
21. Mit Eisen . . . . .	108
22. Mit Nickel und Kobalt . . . . .	111
23. Mit den Metallen der Platingruppe . . . . .	115

#### Legierungstabellen:

I. Schwere Aluminiumlegierungen mit Kupfer als vorwiegendem Metall . .	116
II. Schwere Aluminiumlegierungen mit Zink als vorwiegendem Metall . . .	120
III. Schwere Aluminiumlegierungen mit Zinn oder Blei . . . . .	121
IV. Schwere Aluminiumlegierungen mit Titan, Silicium, Zirkon, Chrom oder Uran als vorwiegendem Metall . . . . .	122
V. Schwere Aluminiumlegierungen mit Mangan, Eisen, Nickel oder Kobalt als vorwiegendem Metall . . . . .	122
VI. Leichte Aluminiumlegierungen mit Magnesium als vorwiegendem Zusatz- metall . . . . .	124
VII. Leichte Aluminiumlegierungen mit Silber als vorwiegendem Zusatzmetall	124
VIII. Leichte Aluminiumlegierungen mit Kupfer als vorwiegendem Zusatzmetall	125
IX. Leichte Aluminiumlegierungen mit Zink und Cadmium als vorwiegendem Zusatzmetall . . . . .	129
X. Leichte Aluminiumlegierungen mit Titan oder Silicium als vorwiegendem Zusatzmetall . . . . .	131
XI. Leichte Aluminiumlegierungen mit Zinn als vorwiegendem Zusatzmetall .	132
XII. Leichte Aluminiumlegierungen mit einem anderen Schwermetall (Pb, Sb, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni, Co) als vorwiegendem Zusatzmetall . . . . .	133

### Kapitel IV.

A. Die technisch wichtigen chemischen Verbindungen . . . . .	134
Oxyde und Hydroxyde . . . . .	134
Salze . . . . .	137
B. Analytisches . . . . .	140
Untersuchung und Wertbestimmung der Leichtmetalle und ihrer Legierungen .	140
1. Alkalimetalle . . . . .	140
2. Erdalkalimetalle . . . . .	141
3. Magnesium . . . . .	142
4. Beryllium . . . . .	142
5. Aluminium . . . . .	143
6. Analytisch-chemische Untersuchung des Handelsaluminiums . . . . .	149
7. Aluminiumlegierungen . . . . .	155

	Seite
8. Untersuchung von Aluminiumpulver und -abfällen, wie Aluminiumasche und -krätze . . . . .	158
9. Weitere Hilfsmittel zur Vorbereitung und Ergänzung der chemischen Analyse . . . . .	159
10. Untersuchung der Rohstoffe . . . . .	160

## Kapitel V.

### Gewinnung der Leichtmetalle.

A. Allgemeines und Theoretisches . . . . .	163
B. Vorschläge zur Herstellung der Leichtmetalle und ihrer Legierungen	169
1. Chemisch-thermische Verfahren . . . . .	169
a) Alkalimetalle . . . . .	169
b) Erdalkalimetalle . . . . .	177
c) Magnesium . . . . .	181
d) Beryllium . . . . .	183
e) Aluminium . . . . .	184
f) Herstellung von Legierungen . . . . .	195
2. Kaltflüssige Elektrolyse . . . . .	199
3. Schmelzelektrolyse . . . . .	206
I. Alkalimetalle . . . . .	206
a) Elektrolyse der Oxyde und Hydroxyde . . . . .	206
b) Elektrolyse von schmelzflüssigen Chloriden mit unangreifbaren Elektroden	211
c) Schmelzelektrolyse verschiedener Alkaliverbindungen . . . . .	216
d) Einrichtungen für die Schmelzelektrolyse . . . . .	217
e) Schmelzelektrolyse mit Metallkathoden (Legierungen) . . . . .	220
f) Schmelzelektrolyse mit Doppelzelle . . . . .	221
II. Erdalkalimetalle . . . . .	224
III. Magnesiumgewinnung durch Schmelzelektrolyse . . . . .	228
IV. Beryllium, schmelzelektrolytische Herstellung . . . . .	233
V. Aluminium-Schmelzelektrolyse . . . . .	234
VI. Herstellung von Legierungen der Leichtmetalle durch Schmelzelektrolyse	244
C. Technische Herstellung der Leichtmetalle . . . . .	247
Alkalimetalle . . . . .	248
Erdalkalimetalle . . . . .	253
Magnesium . . . . .	255
Beryllium . . . . .	257
Aluminium . . . . .	257
D. Die Rohmetalle und ihre Reinigung; Aufarbeitung von Abfällen, Spänen u. dgl. . . . .	262
E. Die Rohstoffe für die technische Herstellung . . . . .	267
Natrium- und Calciumverbindungen . . . . .	267
Magnesiumverbindungen . . . . .	267
Berylliumverbindungen . . . . .	268
Aluminiumfluoride . . . . .	268
Tonerde aus Bauxiten . . . . .	270
Tonerde aus Aluminiumsilikaten . . . . .	275
Elektrodenkohlen . . . . .	281

## Kapitel VI.

### Vorbereitung der Leichtmetalle und ihrer Legierungen für die Verwendung.

A. Zerkleinerung . . . . .	283
B. Oberflächenbehandlung zum Schutze gegen chemische Angriffe (Witterungseinflüsse) oder zur Verzierung . . . . .	285



	Seite
1. Allgemeines . . . . .	285
2. Oberflächenschutz durch chemische Einwirkung . . . . .	285
3. Oberflächenverzierung (Mattieren, Brunieren, Färben) besonders auf chemischem Wege . . . . .	286
4. Herstellung von Metallüberzügen auf Aluminium (Galvanisierung) . . . . .	289
C. Mechanische Bearbeitung. . . . .	305
1. Schmelzen und Gießen . . . . .	307
2. Walzen, Ziehen, Drücken, Pressen, Prägen . . . . .	309
3. Behandlung mit schneidenden Werkzeugen (Schneiden, Drehen, Bohren, Fräsen, Feilen, Stanzen) . . . . .	310
4. Zusammenfügungsarbeiten (Nieten, Schrauben, Löten und Schweißen) . . . . .	310
5. Wärmebehandlung (Anlassen, Glühen) . . . . .	327

### Kapitel VII.

#### Verwendung der Leichtmetalle und ihrer Legierungen.

A. Die Alkalimetalle . . . . .	328
B. Die Erdalkalimetalle . . . . .	330
C. Das Magnesium . . . . .	330
D. Das Aluminium . . . . .	332

### Kapitel VIII.

Statistisches und Wirtschaftliches. . . . .	346
Verzeichnis der im Buche erwähnten Patentschriften . . . . .	352
Alphabetisches Namenregister . . . . .	362
Alphabetisches Sachregister . . . . .	374

---

## Zusammenstellung der berücksichtigten oder im Buche erwähnten Literatur

(unter Angabe der gebrauchten Abkürzungen)<sup>1</sup>.

### Büchliteratur und Dissertationen.

- Althen*: Versuche zur Herstellung von metallischem Beryllium. Dissert. München, techn. Hochschule 1911.
- Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft* (Neuhausen, Schweiz). Die Anlagen der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, ihre Produkte, deren Behandlung und Verwendung. Januar 1890.
- Andersen*: Darstellung von Calcium und Calciumlegierungen. Dissert. Darmstadt, techn. Hochschule 1911.
- Askenasy*: Einführung in die technische Elektrochemie **2** (1916). Aluminium.
- Austin*: Heuslersche Mangan-Aluminium-Legierungen. 1904.
- Barth*: Erhöhung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Legierungen. Dissert. Aachen 1912.
- Becker*: Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle. 1903. (Aus Sammlung der Monographien über angewandte Elektrochemie.)
- Behrens-Kley*: Mikrochemische Analyse. I. Teil. 1915.
- Berg*: Aluminium und Aluminiumlegierungen, ihre Werte für Technik und Wirtschaft. 1924.
- Berge*: Die Fabrikation der Tonerde. 1913. (Aus Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden.)
- Billiter*: Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie **3** (1918).
- Borchers*: Elektrometallurgie. 3. Aufl. 1903.
- Borchers*: Aluminium. 1921.
- Bornemann*: Die binären Metallegierungen. 2 Teile, 1909 und 1912.
- Brandt*: Über das metallische Calcium und seine Anwendung in der Gasanalyse. Dissert. Leipzig 1915.
- Buchner*: Metallfärbung. 1920.
- Buschlinger*: Die Entwicklung der Aluminium-Industrie unter besonderer Berücksichtigung Deutschlands. Dissert. Hamburg 1924 (nur in Maschinenschrift).
- Contributions à l'étude des alliages. Paris 1901.
- Czochralski* und *Walter*: Lagermetalle und ihre technologische Bewertung. 1920.
- Dessau*: Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Legierungen. 1910.
- Deville, St. Claire*: De l'Aluminium. Paris 1859.
- Dyes*: Weltwirtschaftschemie **1** (1921).
- Eger*: Ternäre Magnesium-Aluminium-Zink-Legierungen. Dissert. Dresden-Freiberg 1913.
- Gay, Henri St. Claire-Deville*: Sa vie et ses travaux. Paris 1889.
- Gieren*: Beiträge zur Kenntnis der gegossenen Zinklegierungen unter besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung als Lagermetall. Dissert. techn. Hochschule Berlin 1919.

---

<sup>1</sup> Eine umfangreiche Zusammenstellung der Literatur über Aluminium und seine leichten Legierungen hat *Merica* im Chem. Met. Eng. 1918, S. 718ff. gegeben; desgl. *Guillet* in Rev. Met. 1921, S. 517 und 1922, Nr. 3.

#### XIV Zusammenstellung der berücksichtigten oder im Buche erwähnten Literatur.

- Gmelin-Kraut*: Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Aufl.  
*Gniadek*: Über Darstellung und Verhalten des Aluminiumcarbids. Dissert. techn. Hochschule München 1913.  
*Guertler*: Metallographie (im Erscheinen).  
— Metalltechnischer Kalender 1923 und 1924.  
*Hanemann*: Einführung in die Metallographie und Wärmebehandlung. 1915.  
*Von Hevesy*: Über die schmelzelektrolytische Abscheidung der Alkalimetalle aus Ätzalkalien und die Löslichkeit dieser Metalle in der Schmelze. Dissert. Freiburg i. B. 1908.  
*Hiller*: Laboratoriumsbuch für die Tonerde- und Aluminiumindustrie. 1922. (Aus Sammlung: Laboratoriumsbücher für die chem. und verwandte Industrien).  
— Lehrbuch der Chemie. 1863.  
*Hoffmann*: Lexikon der anorganischen Verbindungen **1—3**, 1914—1919.  
*Hohler*: Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung des Magnesiums und Darstellung einer geeigneten Schmelze. Dissert. Univ. Zürich. 1904.  
*Jaenecke*: Kurze Übersicht über sämtliche Legierungen. 1910.  
*Kohn-Abrest*: Recherches sur l'Aluminium. Paris 1911.  
*Koßmann*: Über die wirtschaftliche Entwicklung der Aluminiumindustrie. 1911.  
*Krafft*: Anorganische Chemie. 2 Bände, 1900 bis 1905.  
*Krause*: Das Aluminium und seine Legierungen. 2 Bände. 1921.  
*Kremann*: Elektrochemische Metallkunde. 1922.  
*Krupp*: Die Legierungen. 1922.  
*Kunze*: Über schmelzflüssigen Karnallit. Dissert. Berlin 1922.  
*Landolt-Börnstein*: Physikalisch-Chemische Tabellen. 2 Bände. 1923. (abgek. L. B. 23.)  
*Ledebur-Bauer*: Die Legierungen. 1924.  
*Le Verrier*: Note sur la métallurgie de l'aluminium. Paris 1891.  
*Liebrich*: Bauxit vom Vogelsberg. Dissert. Zürich 1892.  
*Lunge-Berl*: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, **2**. (1922).  
*Martens*: Handbuch der Materialienkunde. 2. Teil (von *E. Heyn*). Die technisch wichtigsten Eigenschaften der Metalle und ihrer Legierungen. 1912.  
*Mamlock und Caspari*: Der Aluminiumguß. 1917.  
*Metzger*: Das Calcium und seine Legierungen. Dissert. techn. Hochschule München 1906.  
*Michel*: Über einige kristallisierte Verbindungen des Aluminiums mit Metallen. Dissert. Göttingen. 1860.  
*Michel*: Versuche über Darstellung der Magnesium-Barium-Legierungen durch Schmelzelektrolyse. Dissert. München 1908.  
*Michel-Rousset*: Coloration des métaux. 1912.  
*Minet*: L'Aluminium. Paris 1890/91, 2 Bände.  
*Minet-Abel*: Die Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie. 1902. (Aus Sammlung der Monographien über angewandte Elektrochemie.)  
Mitteilungen des Chemischen Fachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute. 1924. I. Teil: Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen.  
*Moissonnier*: L'Aluminium. Paris 1903.  
*W. Nernst*: Festschrift zum 25. jähr. Doktorjubiläum von *W. Nernst*. 1912.  
*Neuburger*: Elektrometallurgie. 1907.  
*Neumann*: Die Metalle. 1904.  
*A. Oettel*: Über elektrolytische Abscheidung des Magnesiums. Dissert. techn. Hochschule, Dresden 1908.  
*Parsons*: The chemistry and literature of Beryllium. London 1909.  
*Pattison*: The manufacture of aluminium. London. (Zur Zeit nicht erhältlich).  
*Pfanhauser*: Elektrolytische Metallniederschläge. 1922.  
*Reinglaß*: Chemische Technologie der Legierungen. 1919.  
*Reinhardt*: Die Wirkung des Walzens, Reckens und Glühens, sowie der Einfluß der Reinheitsgrade auf die elektrische Leitfähigkeit, die Elastizitäts- und Festigkeitseigenschaften sowie die Härte von Aluminium.

- Richards*: Aluminium. 3. Aufl. 1896.  
*Richter*: Autogene Metallbearbeitung. 1917.  
*Rüdisüle*: Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente. Bd. IV, V, VI. 1916 bis 1923.  
*Sack*: Über die Entstehung und Bedeutung von Natriumlegierungen bei der kathodischen Polarisation. Dissert. Karlsruhe. 1903.  
*Sack*: Bibliographie der Legierungen. 1903.  
*Schirmeister*: Beiträge zur Kenntnis der binären Aluminiumlegierungen hinsichtlich ihrer technischen Eigenschaften. Dissert. Aachen. 1914.  
*Schlegel*: Über das metallische Calcium. Dissert. Leipzig. 1906.  
*Schupp*: Studien zum Bayerschen Verfahren der Herstellung von Tonerdehydrat. Dissert. Darmstadt. 1915.  
*Von Schwarz*: Legierungen. 1920.  
*Tammann*: Lehrbuch der Metallographie. 1921.  
*Tissier, Ch. Alex.*: Guide pratique de la recherche, de l'extraction et de la fabrication de l'aluminium et des métaux alcalins. Paris 1858.  
*Treadwell*: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 6. Aufl. 2 Bände.  
*Uhlenhuth*: Die Darstellung des Aluminiums (und anderer Leichtmetalle). Quedlinburg 1858 u. 1859.  
*Wagner-Fischer*: Handbuch der chemischen Technologie. 1886.  
*Von Wartburg*: Über die elektrolytische Darstellung von metallischem Natrium. Dissert. techn. Hochschule München 1912.  
*Weber*: Versuche zur elektrolytischen Darstellung von Magnesium. Dissert. Darmstadt 1907.  
*Wendehorst*: Beitrag zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Aluminiums. 1921.  
*Winteler*: Die Aluminium-Industrie. 1903.  
*Winter*: Beiträge zur Kenntnis der Amalgame. Dissert. Göttingen 1899.  
*Wislicenus*: Über aktivierte Metalle und die Verwendung des aktivierten Aluminiums zur Reduktion neutraler Lösungen. Leipzig 1896.

## Zeitschriftenliteratur.

Allgemeine Zeitung für die Bierbrauerei	Allg. Z. f. d. Bierbrauerei.
Aluminium. Fach-Zeitschrift, Berlin	
American Chemical Journal	Am. Chem. J.
American Journal of science (Silliman)	Am. J. Sill.
The Analyst	
Annalen der Chemie (Liebig's)	Ann. Ch.
Annales de chimie analytique et appliquée	Ann. chim. anal. appl.
Annales de chimie et de physique	Ann. chim. phys.
Annales des mines (Paris)	Ann. d. Min.
Apotheker-Zeitung	Apotheker-Z.
Autotechnik	
Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt	Bayr. Ind.bl.
Beiblätter zu Poggendorfs Annalen der Physik	Pogg. Beibl.
Berg- und hüttenmännische Zeitung	Berg-hütt. Z.
Berichte der Akademie der Wissenschaften in Wien	Ber. Akad. Wiss. Wien.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	Berl. Ber.
Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft	Ber. D. Pharm. Ges.
The Brass World and the Platers Guide	
Bulletin de la société d'encouragement pour l'industrie nationale	Bull. soc. d'encour.
Bulletin de la société chimique de France	Bull. soc. chim. Fr.
Bulletin de la société industrielle de Rouen	Bull. Rouen.
Bureau of Standards, Washington, Rundschreiben	
Chemical Abstracts	Chem. Abstr.
Chemical and Metallurgical Engineering	Chem. Met. Eng.
Chemical News	Chem. News
Chemical Trade Journal	Chem. Trade J.
Chemiker-Zeitung	Ch. Z.
Chemiker-Zeitung, Repertorium oder Übersicht	Ch. Z. Rep.
Chemische Apparatur	Chem. App.
Chemisches Centralblatt	Cbtt.
(Die) Chemische Industrie	Chem. Ind.
Comptes rendus hebdomad. des séances de l'académie des sciences	C. r.
Comptes rendus du congrès des sociétés savantes	
Cosmos (Les Mondes)	
Dinglers polytechnisches Journal	Dingl. pol. J.
Electrical Review	El. Rev.
(The) Electrical World and Engineer	Electr. World
Electrician	
L'Electricien	
Electrochemical and metallurgical industry	Elch. Met. Ind.
Elektrochemische Zeitschrift	Elch. Z.
Elektrotechnischer Anzeiger	Eltechn. Anz.

Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin)	ETZ.
(The) Engineer	Eng.
Engineering (London)	
Engineering and Mining Journal	Eng. Min. J.
Ferrum	
Forschungsarbeiten zur Metallkunde (Guertler)	
(The) Foundry	
(The) Foundry Trade Journal	
Gazzetta chimica italiana	Gazz. chim. ital.
Genie civil	
Gesundheits-Ingenieur	Gesundh. Ing.
Gießerei-Zeitung	
Gilberts Annalen der Physik	Gilberts Ann.
Glasers Annalen	
(Die) Glasindustrie	
Glückauf	
Helvetica chimica acta	Helv. chim. acta
Jahrbuch für Radioaktivität und Elektronik	
Jahresberichte über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie	Jber.
Internationale Zeitschrift für Metallographie	Int. Z. Metallogr.
The Institute of Mechanical Engineers Proceedings	The Inst. Mech. Eng. Proc.
Institute of Metals (London)	
Institute of Metals (New York)	
Journal of the American Chemical Society	J. Am. Ch. Soc.
Journal of the Chemical Society	J. Ch. Soc.
Journal of the Franklin Institute	J. Franklin Inst.
Journal of the Industrial and Engineering Chemistry	J. Ind. Eng. Chem.
Journal de pharmacie et de chimie	J. pharm. ch.
Journal of Physical Chemistry	J. Phys. Ch.
Journal für praktische Chemie	J. pr. Ch.
Journal of the Society of Chemical Industry	J. Soc. Ch. Ind.
(The) Iron Age	
Mechanical World	Mech. World.
(Das) Metall	
(Der) Metallarbeiter	Metallarb.
Metallbörse	
Metal Industry, London	Met. Ind. Lond.
Metal Industry, New York	Met. Ind. New Y.
Metall und Erz	Met. Erz.
Metallurgical and Chemical Engineering	Met. Chem. Eng.
Metalltechnik	
Metallurgie	Met.
(The) Mineral Industry	
(Der) Mineralwasser-Fabrikant	
Mining and Scientific Press	Min. Scient. Press.
Mitteilungen des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Metall- forschung	Mitt. Kais. Wilh. Inst. f. Metall- forsch.
Mitteilungen des Material-Prüfungsamts Groß-Lichter- felde W.	Mitt. Mat. Pr. Amt.
Mitteilungen der Material-Prüfungs-Anstalt am schweizer. Polytechnikum Zürich	
Mitteilungen des Vereins der Elektrizitätswerke	
Monatshefte für Chemie	Monatsh. Ch.

Moniteur scientifique (Quesneville)	Mont. scient.
La Nature	
(Die) Naturwissenschaften	Naturwissensch.
Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	Öst. Z. Berg- u. H.W.
Patentschriften:	
Deutsches Patent	D. P.
Amerikanisches Patent	Am. P.
Britisches Patent	Br. P.
Französisches Patent	Fr. P.
Österreichisches Patent	Ö. P.
Schweizerisches Patent	Schwz. P.
Niederländisches Patent	Holl. P.
Norwegisches Patent	Norw. P.
Schwedisches Patent	Schwed. P.
Pharmazeutische Zeitung	Pharm. Z.
(The) Philosophical Magazine	Phil. Mag.
Philosophical Transactions of the Royal Society of London	Phil. Transact.
Physikalische Zeitschrift	Phys. Z.
Poggendorfs (Wiedemanns, Drudes) Annalen der Physik	Pogg. (Wied., Drude) Ann.
Poggendorfs Annalen, Beiblätter zu	Pogg. Ann. Beibl.
Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers	Proc. Inst. Mech. Eng.
Proceedings of the Royal Society, London	Proc. Roy. Soc. Lond.
Prometheus	
Repertorium der analytischen Chemie	Repert. anal. Ch.
Révue de chimie industrielle	
Révue d'Electrochimie et d'Electrometallurgie	Rév. d'Elch. d'Elmét.
Révue de l'Aluminium et de ses applications	
Révue générale des sciences	Rév. gén. sciences.
Révue de Métallurgie	Rév. Mét.
Révue de la Soudure Autogène	
Révue universelle des mines et de métallurgie	Rév. univ. d. min. mét.
Schweizerische Bauzeitung	Schweiz. Bauzeitung
Scientific American, mit Supplement	Scient. Amer. (Suppl.)
Sillimans American Journal of Science	Silliman Am. J.
Stahl und Eisen	St. u. E.
Transactions of the American Chemical Society	Transact. Am. Ch. Soc.
Transactions of the American Electrochemical Society	Trans. Am. Elch. Soc.
Transactions of the American Institute of Mining Engineers	Trans. Am. Inst. Min. Eng.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Far. Soc.
(Die) Umschau	
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft	Verh. D. Phys. Ges.
Verhandlungen des Vereins für Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen	Verh. Ver. f. Gew. Fleiß.
Wagners Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie	Wagners J.
Werkstattstechnik	
Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt	Wissensch. Abh. Phys. T. R.
Wissenschaftliche Veröffentlichungen des Siemens-Konzerns	
Wochenschrift für Brauerei	Wochenschr. Brauerei.
Zeitschrift für analytische Chemie	Z. anal. Ch.

Zeitschrift für angewandte Chemie	Z. angew. Ch.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. Ch.
Zeitschrift für Chemie	
Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft	Z. D. Geol. Ges.
Zeitschrift für das gesamte Brauwesen (Der Bierbrauer)	Z. ges. Brauwesen.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elch.
Zeitschrift für Elektrotechnik, Wien	
Zeitschrift für die gesamte Gießereipraxis	
Zeitschrift für die gesamte Kohlensäureindustrie	Z. f. d. ges. Kohlensäureindustrie
Zeitschrift für Instrumentenkunde	Z. Instrum.kde.
Zeitschrift für den praktischen Maschinenbau	Z. prakt. Masch.bau
Zeitschrift für Metallkunde	Z. Mkde.
Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoff- wesen.	
Zeitschrift für physikalische Chemie	Z. phys. Ch.
Zeitschrift für die Spiritusindustrie	Z. Spirit. Ind.
Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure	Z. Ver. D. Ing.
Zentralzeitung für Optik und Mechanik	Z. Opt. u. Mech.

Als weitere Abkürzungen sind noch gelegentlich gebraucht: Amp. für Ampère; V. für Volt;  $D_a$  für Anodenstromdichte;  $D_k$  für Kathodenstromdichte; LMe für Leichtmetalle; Leg. u. Leg'n für Legierung und Legierungen; P. S. St. = Pferdestärke in der Stunde; Verb. für Verbindung; Sdp. für Siedepunkt; Smp. für Schmelzpunkt; Sp. G. für spezifisches Gewicht; Zf. für Zugfestigkeit; Bruchf. für Bruchfestigkeit; el. Lf. für elektrische Leitfähigkeit; d. für durch; ref. für referiert; Ref. für Referat.

In den Tabellen bedeutet  $\infty$  = etwa; R. = Rest; + = geringe Mengen des in der Spalte angegebenen Metalls; [...] = nach Belieben geringer Zusatz.

Für Firmen: Agfa = Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin;  
 A. I. A. G. = Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft in Neuhausen  
 (Schweiz);  
 B. A. S. F. = Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.;  
 Griesheim = Chemische Fabrik Griesheim-Elektron.



## Kapitel I.

### A. Definition und Aufzählung der zu besprechenden Metalle.

Vor wenig mehr als einem Jahrhundert waren die Stoffe, die wir heute unter dem Begriff der Leichtmetalle zusammenfassen, noch gänzlich unbekannt<sup>1</sup>. Die Metalle, die man bis dahin gediegen in der Natur gefunden oder aus ihren Erzen darzustellen gelernt hatte, zeichneten sich neben dem ihnen eigentümlichen Glanz gegenüber anderen Stoffen, insbesondere gegenüber ihren Erzen, durch ihre Schwere aus. Sie waren von beträchtlicher Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse sowie gegen die Beanspruchungen bei ihrem Gebrauch und hatten (mit Ausnahme des flüssigen Quecksilbers) hohe Schmelz- und Siedepunkte und ziemliche Festigkeit.

Es ist daher begreiflich, daß man die zuerst von *Davy* 1807 durch Elektrolyse von feuchtem Ätzkali und Ätznatron erhaltenen silberglänzenden Kügelchen, die man auch nach den damaligen chemischen Anschauungen wohl schon als Metalle hätte ansprechen müssen, die aber auf Wasser schwammen und dabei unter Schmelzen mehr oder weniger explosionsartig mit Flammerscheinung verbrannten, trotz *Davys* Autorität lange nicht als Metalle anerkennen wollte, sondern als Metalloide (metallähnlich) oder als Halbmetalle bezeichnete, bis man, durch die fortschreitende Erkenntnis des chemischen Wesens der Dinge und durch weitere Entdeckung ähnlicher leichter metallischer Urstoffe gezwungen, von der lediglich nach der äußeren Erscheinung urteilenden Einteilungsweise abging und vor allem dem chemischen Verhalten der Stoffe Rechnung trug.

Immerhin blieb auch unter diesen Gesichtspunkten neben einer sehr geringen Haltbarkeit gegen oxydierende Einflüsse als hervorstechendste abweichende Eigenschaft das niedrige spezifische Gewicht, so daß man mit Recht diese neuen Stoffe als Gruppe der Leichtmetalle den übrigen ihnen sonst chemisch nahestehenden metallischen Stoffen gegenüberstellen konnte. Freilich ergibt sich hierdurch allein keine strenge Scheidung, denn die gesamten Metalle lassen sich in eine Reihe mit allmählich, ohne größeren Sprung steigenden spez. Gewichten ordnen. Man ist daher gezwungen, eine willkürliche Grenze anzunehmen, die man früher und teilweise auch jetzt noch, bei

---

<sup>1</sup> In römischen Schriftstellern der Kaiserzeit wird zwar gelegentlich erzählt von einem Pokal aus leichtem, unzerbrechlichem Stoff, dessen Verfertiger vom Kaiser Tiberius zum Tode verurteilt wurde, weil dieser befürchtete, hierdurch den Wert des Goldes zu erniedrigen, und *Deville* hat in einer Vorlesung in den „Soirées scientifiques de la Sorbonne“ 1864. auf die Autorität des Generals *de Bévill*e gestützt, die Masse des Pokals als aus Aluminium bestehend erklärt (s. *L. Franck*, Ch. Z. 1897, S. 816), aber *v. Lippmann* hat diese Annahme zweifellos als einen Irrtum dargetan (Ch. Z. Rep. 1897, S. 857).

einem spez. Gewicht 5 gesetzt hat. Dadurch würden eine Reihe von neuerdings erst hergestellten Metallen, die Edelerdmetalle, mit darunter fallen, chemisch allerdings nicht mit Unrecht, denn in ihren Eigenschaften schließen sie sich zum Teil eng an das Aluminium an. Da jedoch ihre technische Bedeutung zur Zeit auf anderem Gebiete liegt, ist es zweckmäßig, sie hier auszuschließen und die Grenze etwas tiefer zu setzen<sup>1</sup>.

Demnach versteht man unter Leichtmetallen diejenigen metallischen Elemente, deren spez. Gewicht unter 3,8 liegt. Bemerkenswert ist, daß die Oxyde der Leichtmetalle schwerer, die der Schwermetalle leichter als die zugehörigen Metalle sind<sup>2</sup>. Anscheinend trifft dies auch für die Edelerden, nicht aber z. B. für Silicium zu. Unter ihnen werden wieder jeweils mehrere, die in ihrem chemischen Verhalten größere Ähnlichkeit zeigen, zu einer besonderen Gruppe zusammengefaßt.

Man unterscheidet darnach (jeweils nach den Atomgewichten geordnet):

1. die einwertigen Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium;
2. die zweiwertigen Erdalkalimetalle Calcium, Strontium, Barium;
3. das ebenfalls zweiwertige Magnesium;
4. die Erdmetalle Beryllium und Aluminium, von denen das erstere zwei-, das andere dreiwertig ist.

Die nachstehende Tabelle zeigt die LME, nach dem spez. Gewicht geordnet, mit Angabe der Atomzeichen und Atomgewichte (O = 16,0).

	Atomgewicht	Spez. Gewicht in festem Zustande
Lithium . . . . . Li	6,94	0,59
Kalium . . . . . K	39,10	0,86
Natrium . . . . . Na	23,00	0,97
Rubidium . . . . . Rb	85,5	1,52
Calcium . . . . . Ca	40,07	1,55
Magnesium . . . . . Mg	24,32	1,75
Caesium . . . . . Cs	132,8	1,83
Beryllium . . . . . Be	9,02	2,1
Strontium . . . . . Sr	87,6	2,5
Aluminium . . . . . Al	26,97	2,65—2,77
Barium . . . . . Ba	137,4	3,78

## B. Natürliches Vorkommen der Leichtmetalle<sup>3</sup>.

Wie bereits angegeben und nach ihrer geringen Oxydationsbeständigkeit auch nicht anders zu erwarten ist, kommt keines dieser Metalle im gediegenen Zustand, also frei, in der Natur vor. Ja, auch ihre einfachen Verbindungen

<sup>1</sup> Auch das Silicium wäre mit seinem spez. Gewicht von (rund) 2,5 hierher zu stellen; es steht aber selbst in seinem chemischen Verhalten den Nichtmetallen näher und spielt auch für sich allein in der Metallurgie zur Zeit keine Rolle, sondern nur als legierungsbildender Zusatz.

<sup>2</sup> *Fuchs* und *Erdmann*: J. pr. Ch. 7, 353 (1836).

<sup>3</sup> Eine Zusammenstellung der wichtigsten Mineralien findet sich bei den einzelnen Metallen in *Gmelin-Kraut's* Handbuch der anorganischen Chemie Bd. 2, 7. Auflage; außerdem wurden benutzt: *Beck-Tschermak*: Mineralogie 1921 und *v. Dechend-Bruhns*: Die nutzbaren Mineralien und Gebirgsarten im deutschen Reiche. 1906.

mit säurebildenden Elementen, wie die Oxyde und Sulfide, finden sich, mit einziger Ausnahme des Aluminiumoxyds und -hydroxyds, nicht in der Natur. Sie treten aber, zum Teil massenhaft, in der Form beständiger Salze, insbesondere mit den Halogenen und der Kieselsäure auf, die einer Veränderung nur in langen Zeiträumen und unter dem Einfluß verschiedener geologischer und petrogenetischer Faktoren unterliegen. Der Gewichtsmenge nach machen diese Verbindungen einen sehr beträchtlichen Teil der festen Erdkruste, auf den metallischen Zustand berechnet fast ein Fünftel derselben aus. Im einzelnen hat man berechnet, daß Al 8,1, Ca 3,6, Na 2,8, Mg 2,11, K 2,6, Ba 0,048, Sr 0,018, Li 0,003, Be 0,01 gegen Fe 5,1, Ni 0,02, Cu 0,002, Zn 0,0001, Ag 0,000 001 und Au 0,000 000 1 Proz. der Masse der Erdrinde bilden<sup>1</sup>.

Das Kalium findet sich in großen Mengen in den Staßfurter Abraumsalzen, vor allem als Chlorid [im Sylvin (KCl) und im Carnallit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )] und als Sulfat (im Kainit, Polyhalit u. a.); es ist ein wesentlicher Bestandteil der wichtigsten gesteinsbildenden Silicate, besonders der Kalifeldspate und der diese enthaltenden Gesteine; es ist ferner ein nie fehlender Bestandteil des Pflanzen- und Tierkörpers und findet sich daher in deren Aschen, sowie sehr stark angereichert im Schweiß der Schafwolle und in den entzuckerten Rückstandsäften der Zuckerrüben (Schlempe), aus deren Asche es auch als Carbonat gewonnen wird. In kleinerer Menge findet es sich im Meerwasser und in einigen Quell- und Mineralwässern.

Das Natrium kommt in noch größeren Mengen als das Kalium als Chlorid (Steinsalz) in großen Ablagerungen vor, ferner als Carbonat, Sulfat, Borat, als Kryolith mit Aluminiumfluorid zusammen; in den Silicaten tritt es für Kalium auf; als Chlorid findet es sich im Meerwasser, Salzsolen, regelmäßig in Pflanzen, besonders in Meerespflanzen; es ist auch regelmäßiger Bestandteil tierischer Gewebsteile und des Blutes.

Lithium, Rubidium und Caesium finden sich zwar weit verbreitet in Gesteinen und in Wässern, aber — abgesehen von einigen immer nur in kleineren Mengen auftretenden mineralischen Vorkommen — meist nur in sehr geringen Mengen. Von da aus gehen sie gelegentlich auch in Pflanzen über. Lithiumhaltige Mineralien sind: Triphylin, ein bis zu 3,7 Proz. Li enthaltendes Phosphat, Amblygonit, ein fluorhaltiges Phosphat mit bis zu 4,7 Proz. Li, die Silicate Petalit mit 1,7 Proz., Spodumen mit 2,7 Proz. und Lepidolith mit 0,6 bis 2,7 Proz. Li; reich an Lithiumchlorid sind die Mineralquellen von Karlsbad, Franzensbad und Baden-Baden, sowie die Solmutterlaugen von Dürkheim und Kreuznach. Rubidium und Caesium kommen meist mit Lithium zusammen, wenn auch in kleineren Mengen als dieses, vor. Ein Caesiummineral (Caesium-Tonerdesilicat) mit 34,07 Proz.  $\text{Cs}_2\text{O}$  ist der Pollux von der Insel Elba.

Das Barium findet sich zum Teil in großen Lagern als Carbonat (Witherit) und als Sulfat (Schwerspat); es ist wesentlicher Bestandteil vieler Silicate, findet sich auch spurenweise in Mineralwässern, im Meerwasser sowie in Seepflanzen und in den Schalen vieler Seetiere. In Deutschland findet sich

<sup>1</sup> Nach *Tamman*: Z. anorg. Ch. **131**, 96 (1923).

Schwerspat in größeren Mengen, und zwar in verhältnismäßig reinen Lagern, nur bei Meggen in Westf., sonst vielfach in Erzgängen.

Das Strontium kommt vor in großen Lagern als Sulfat (Cölestin) und Carbonat (Strontianit), sonst zerstreut in manchen Kalkspaten und Aragoniten, als Sulfat in einigen Solquellen. Cölestinlager finden sich bei Dornburg, Lobeda, Wogau (Thür.), Giershagen i. W. Der Strontianit findet sich in Schlesien bei Kotschau Nester bildend und zwischen Münster i. W. und Hamm i. W. in Gängen im Kreidemergel.

Das Calcium findet sich massig und in verschiedenen Formen als Carbonat (Kalk, Marmor, mit Magnesium zusammen als Dolomit), auch als Sulfat (Gips und Anhydrit), als Borat, als Fluorid (Flußspat), als Chlorid in den Abraumsalzen und im Meerwasser. Es ist Bestandteil fast aller Silicatgesteine, findet sich in den meisten Wässern als Bicarbonat oder auch als Sulfat gelöst und ist ein wichtiger Grundstoff für den Aufbau pflanzlicher und tierischer Organe (Knochen, Muschelschalen u. a.).

Das Magnesium findet sich allgemein verbreitet in den verschiedensten Mineralien und Gesteinen, massig als Carbonat allein (Magnesit) oder mit Calcium zusammen den Dolomit bildend, als wesentlicher Bestandteil vieler Silicate, als Chlorid, zusammen mit Kaliumchlorid als Carnallit oder mit Calciumchlorid als Tachydit, als Sulfat (im Kieserit und vielen anderen Verbindungen), in den Staßfurter Abraumsalzen, als Chlorid auch in Mineralwässern und im Seewasser, im Wasser des Toten Meeres (vorwiegend vor Natriumchlorid), in geringer Menge in den Pflanzen.

Beryllium kommt nur in geringen Mengen an vereinzelt Stellen vor in Verbindung mit Tonerde im Chrysoberyll (mit etwa 19 Proz. BeO), mit Kieselsäure im Phenakit, sowie in einigen anderen Silicaten neben Tonerde [Beryll (mit 14 Proz. BeO), Euklas] oder neben Kalk und Natron (Melinophan mit 13 Proz. BeO, Leukophan mit 10 Proz. BeO). Der gewöhnliche Beryll findet sich in Deutschland als Gemengteil im Granit bei Bodenmais, Ehrenfriedersdorf, Schlaggenwald. Bei der Verwitterung soll er nach *Damour* in Kaolin übergehen.

Das Aluminium ist in der Natur weit verbreitet und kommt vielfach in sehr großen Mengen vor, so als Oxyd im Korund oder Schmirgel, als Hydroxyd im Hydrargillit und mit Eisenoxyd und Kieselsäure zusammen im Bauxit (Verwitterungsprodukt der Feldspate und des Tons), mit Magnesium und anderen Metallen in den Spinellen, mit Beryllium im Chrysoberyll, als Phosphat, Sulfat (Alunit), als Fluorid zusammen mit Natriumfluorid im Kryolith, in zahlreichen Silicaten, z. B. den Feldspaten und deren Verwitterungsprodukten, den Tonen, deren reinsten die Kaoline sind, in manchen Mineralwässern, dagegen wenig oder nicht in der Asche von Landpflanzen.

Von diesen natürlich vorkommenden Aluminiumerzen ist nur der Kryolith ( $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6 \text{NaF}$ ) rein genug, um nach mechanischer Absonderung der Beimengungen ohne weiteres der Aluminiumfabrikation dienstbar gemacht zu werden; alle übrigen bedürfen zuvor einer chemischen Umarbeitung zur Gewinnung des zur Zeit für die Fabrikation unentbehrlichen reinen Aluminiumoxyds.

Der Kryolith findet sich in Ivigtut auf Grönland, wo er trotz der Ausbeutung seit dem 17. Jahrhundert (für Soda und seit der Mitte des vorigen Jahr-

hunderts auch für Aluminium) in gewaltigen Massen, von quarziger Gangart durchzogen und mit Einsprengungen von Eisenkies, ansteht; in geringeren und zur Zeit unbedeutenden Lagern findet er sich auch in Miask (Ural). Eine ausschlaggebende Bedeutung für die Aluminiumgewinnung besitzen diese Lager nicht mehr, da man jetzt das hierfür erforderliche Aluminiumnatriumfluorid (künstlicher Kryolith) in großen Mengen fabrikmäßig herstellen kann.

Der Bauxit, so genannt nach seinem ersten Fundort Baux bei Arles in Südfrankreich, hat bisher zur Gewinnung der Tonerde für die Aluminiumfabrikation fast ausschließlich gedient. Er besteht seiner Zusammensetzung und Bildung nach im wesentlichen aus einem innigen Gemenge hydratischer Oxyde des Aluminiums (mit 55 bis 76 Proz.  $Al_2O_3$ ) mit sehr verschiedenen Mengen von Eisenoxyd und Kieselsäure, dazu manchmal noch Oxyde des Titans, Mangans, Vanads, Chroms, Phosphors. Er findet sich, außer in den wichtigen und bedeutenden Lagern in Südfrankreich, in mehr oder weniger großen Lagern in den Vereinigten Staaten von Nordamerika (Arkansas, Georgia, Alabama, Tennessee und Carolina), in Lagern geringer Mächtigkeit auf Irland (bei Belfast), reichlich in Brit.-Guayana und in Indien (dort auch als Laterit), in Holländisch-Guyana (Surinam), in Spanien, in Italien, in der Wochein (Krain), in Dalmatien (bei Sebenico), in Kroatien (Gemeinde Bruvno), in der Herzegowina und wurde kurze Zeit vor dem Weltkriege auch in großen Lagern im Bihargebirge (früh. Ost-Ungarn) aufgefunden. In Deutschland findet er sich in weniger mächtigen Lagern besonders am Vogelsberg<sup>1</sup> in der Rhön, versprengt auch im Rheinland und Westfalen.

Ein Bild der wechselnden Zusammensetzung und der damit verbundenen äußeren Erscheinung, wobei jedoch zu beachten ist, daß diese Zahlen durchschnittlich sind, gibt die nachstehende Tabelle:

	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$ (mit $TiO_2$ )	$H_2O$
Südfranz. B., weiß, ungegl. . . . .	63,9	6,4	12,7	16
Derselbe, gegläht . . . . .	76,9	7,7	15,3	—
Derselbe, weiß, ungegläht . . . . .	59,0 bis 73,3	1,5 bis 8,0	16,5 bis 16,6	9,0
Derselbe, rot, ungegläht . . . . .	61	24	1,6	12,7
Derselbe, rot, ungegläht . . . . .	60 bis 65	18,25	3,0	12 bis 14
Amerikan. B. (Georgia) . . . . .	58,7	1,5	3,0 $SiO_2$ + 4,5 $TiO_2$	32,3
Ungar. B. <sup>2</sup> . . . . .	52,5	32,12	4,0	11,1
Deutscher B. . . . .	von 49,0 bis 58,6	+ 0,12 CaO 3,1 bis 19,1	0,10 MgO 0,9 bis 5,5 $SiO_2$ u. 0,3 bis 3,3 $TiO_2$	(Glühverlust) 25,1 bis 31,7 (Glühverlust)
Mittel aus 9 verschied. Prob.	52,7	3,2	3,2 $SiO_2$ u. 2,2 $TiO_2$	27,7 Glühverlust
Laterit (Zentral-Ind.) . . . . .	26,3 bis 54,8	13,7 bis 56,0	wenig $SiO_2$ außerdem $TiO_2$ , CaO, MgO	11,8 bis 26,8
Hydrargillit (rein)				
( $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ ) . . . . .	65,4	—	—	34,6
Diaspor (rein) ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) . . . . .	85,0	—	—	15,0

<sup>1</sup>) Vgl. hierzu Ch. Z. 1920, S. 785 u. 1921, S. 546, Metall u. Erz 1916, S. 486, Z. angew. Ch. Beil. Die chem. Ind. 1921, S. 443.

<sup>2</sup>) Ton-IndustrieZ. 1916, S. 739.

Da durch den Weltkrieg Deutschlands Aluminiumfabrikation von der gewohnten ausländischen Bauxitbeschaffung abgeschnitten wurde, haben sich die Bestrebungen, die Verwitterungsprodukte der Feldspatgesteine, die Aluminiumhydrosilicate, Ton und dessen eisenfreie Abart Kaolin (Porzellanerde) der Tonerdefabrikation dienstbar zu machen, immer mehr verdichtet, um die bedeutenden Lager hiervon im Inlande auszunutzen. Kaoline finden sich z. B. bei Aschaffenburg, Halle, Meißen, in Oberfranken und in der Oberpfalz, in Schlesien, in der Rheinpfalz. Nachstehende Analysen geben ein Bild von ihrer Zusammensetzung:

Kaolin von	Zettlitz <sup>1</sup>	Lettowitz <sup>1</sup>	Rheinpfalz <sup>2</sup>
	SiO <sub>2</sub> 45,54 u. 45,72	44,29	47,33 bis 47,69
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 38,77 u. 39,10	38,55	35,05 bis 38,15
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,61 u. 0,42	0,65	0,77 bis 2,30
	FeO	1,50	
	MnO	0,04	bis 1,11
	CaO 0,74 0,49	0,60	0,16 bis 0,58
	MgO 0,10 0,20	0,21	bis 1,11
	Na(K <sub>2</sub> )O 0,62 0,50	0,31	1,17 bis 3,18
	SO <sub>3</sub>		0,90
	H <sub>2</sub> O 13,62 13,57	13,00	10,51 bis 12,36
	und organ. Substanz		

### C. Geschichtliches.

Wie man die elementaren Leichtmetalle erst spät darzustellen lernte, so ist auch die nähere Kenntnis ihrer Verbindungen, von denen einzelne teilweise schon sehr früh benutzt waren, nicht viel früher entstanden.

Eine dieser Verbindungen, der Kalk, aus dessen lateinischer Bezeichnung calx sich der Name des Metalls Calcium ableitet, war allerdings schon im grauen Altertum bekannt; von seiner medizinischen Anwendung berichtet bereits *Plinius*, aber erst 1722 lehrte *Hoffmann* die Kalkerde von der Magnesia zu unterscheiden, und erst 1808 gelang es *Davy*, das metallische Calcium selbst durch Elektrolyse aus Ätzkalk und anderen Kalkverbindungen in Gegenwart von Quecksilber, also zunächst als Amalgam abzuscheiden.

Die Tonerde erkannte *Pott* 1746 als besondere Erde, die er „thonichte Erde“ nannte. 1754 wies *Marggraff* nach, daß sie mit Kieselsäure zusammen den Ton bildete, wenig später fand man dann auch, daß sie den basischen Bestandteil des Alauns (Alumen) ausmachte, in dem man bald danach als Metall das viel später erst isolierte und nach diesem Vorkommen benannte Metall Aluminium annahm. *Davy*, der 1807 auch seine Darstellung versuchte, gelang dies nicht, weder durch Elektrolyse der feuchten Tonerde, noch durch Zersetzung der Tonerde mit Kalium. (Bei einem Versuche, mit 1000 gal-

<sup>1</sup> Ch. Z. 1893, S. 1002.

<sup>2</sup> St. u. E. 1894, S. 449.

<sup>3</sup> Mit verdünnter Salzsäure läßt sich das Eisen bis 0,6 Proz. und auch das an SO<sub>3</sub> als Gips gebundene Calcium ausziehen.

vanischen Elementen Tonerde bei sehr hoher Temperatur zu zersetzen, erhielt *Davy* am kathodischen Eisendraht weiße Färbung, offenbar durch Bildung von Ferroaluminium<sup>1</sup>. Dagegen will *Oerstedt* 1824 durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf Aluminiumchlorid Aluminiumamalgam und daraus Aluminium selbst erhalten haben, was jedoch *Wöhler* nicht bestätigen konnte<sup>2</sup>. Dieser Forscher erhielt Aluminium aber 1827 durch Einwirkung von Kalium auf Aluminiumchlorid zunächst als graues Pulver, 1845 (durch Überleiten von Chloraluminiumdampf über Kalium) in zinnweißen, hämmerbaren Metallkügelchen.

Die Alkalien (oxydische Verbindungen der Alkalimetalle) kannte man als solche, freilich ohne nähere Einsicht in ihre Natur und Zusammensetzung, schon lange. Für das, was wir heute Soda nennen, hatte man die Bezeichnung Nitrum, wofür erst seit dem 15. Jahrhundert Natrum gebräuchlich wurde. Schon in den alchemistischen Schriften von *Geber* ist das aus der Asche der See- und Strandpflanzen erhaltene laugenartige Produkt, das wir jetzt als Natriumcarbonat oder Soda kennen, als Alkali (arab.: al kaljun) bezeichnet, worunter man damals und weiterhin aber auch den aus der Asche der Landpflanzen zu gewinnenden, noch nicht als wesentlich verschieden erkannten alkalischen Stoff (unser heutiges Kaliumcarbonat oder Pottasche) verstand. Erst *Duhamel du Monceau* stellte 1736 einen Unterschied fest zwischen dem Alkali aus der Asche der Landpflanzen und dem im Steinsalz aufgefundenen Alkali, das man bald auch als übereinstimmend mit dem Alkali aus der Asche der Seepflanzen fand; man nannte sonach das erstere wegen seines pflanzlichen Ursprungs das vegetabilische, das andere das mineralische Alkali. Als aber *Klaproth* 1796 das „vegetabilische Alkali“ auch in Gesteinen nachwies, wurde hierfür allein der Name Kali (woher das Metall bei uns Kalium heißt, im Französischen aber potasse, im Englischen potassium von der Pottasche) angenommen, während sich für das „mineralische Alkali“ (aus dem Steinsalz und der Seepflanzenasche) die alte Bezeichnung Natron (s. oben), daraus bei uns für das Metall der Name Natrium, im Französischen dagegen soude, im Englischen sodium von der späteren Bezeichnung der Soda, einbürgerte. Noch lange aber hielt man die Alkalien für einfache Stoffe und erst *Lavoisier* stellte die Vermutung auf, daß es Metalloxyde wären, eine Vermutung, die durch die Herstellung der Metalle aus ihnen, die 1807 *Davy* gelungen war, Bestätigung fand.

Von den übrigen Leichtmetalloxyden wurde die schon von *Hope* 1792, von *Klaproth* 1793 als besondere Erde erkannte Strontianerde, nach der später das zugehörige Metall *Strontium* benannt wurde, von *Kirwan* und *Higgins* 1795 als die mit Kohlensäure den Strontianit (nach seinem Fundort Strontian in England so benannt) bildende Erde festgestellt. Die Schwererde oder *Baryterde* (nach dem griech. barüs = schwer, daraus Barium<sup>3</sup> für das

<sup>1</sup> Nach *Chandler*, J. Ind. Eng. Chem. 1911, S. 144.

<sup>2</sup> Vgl. dagegen *Fogh*, Ch. Z. 1921, S. 104.

<sup>3</sup> Nicht Baryum, wie es irrtümlich vielfach geschrieben wird; denn der Stamm des griechischen Wortes ist bar-, an den die übliche Endsilbe „ium“ hängt ist.

Metall) wurde als eigentümliche Erde 1774 von *Scheele* festgestellt, 1808 versuchte *Davy* wie Kalkhydrat auch Barythydrat durch Elektrolyse in Gegenwart von Quecksilber zu zerlegen, jedoch gelang es erst 1810 den Bemühungen von *Berzelius* und *Pontin*<sup>1</sup>, das Bariumamalgam zu erhalten.

Das Oxyd des Magnesiums nannte man anfangs Bittererde, weil es gegen Ende des 17. Jahrhunderts in dem in den bitteren Wässern von Epsom enthaltenen Salz aufgefunden worden war. Das Metall selbst wurde erst 1830 von *Bussy*<sup>2</sup> aus Chlormagnesium und Kaliumdampf erhalten.

Die Beryllerde hatte 1798 *Vauquelin* in Beryll entdeckt, aber erst 1828 isolierten *Wöhler* und *Bussy* daraus das Metall Beryllium (franz. u. engl. Glucinium).

Im Petalit fand 1817 *Arfvedson* das Lithion (aus dem griech. lithos = Stein, so benannt nach seinem mineralischen Vorkommen), 1820 isolierten hieraus *Davy* und *Brand* das Lithiummetall auf elektrischem Wege.

Caesium und Rubidium wurden 1860 und 1861 von *Bunsen* und *Kirchhoff* zunächst nur durch die Spektralanalyse als besondere Elemente festgestellt und dem einen nach den charakteristischen blauen Spektrallinien der Name Caesium (von caesius = himmelblau), dem andern nach den dunkelroten Linien der Name Rubidium (von rubidus = dunkelrot) gegeben.

So war denn seit *Davys* Entdeckung beinahe ein halbes Jahrhundert vergangen; man hatte nun zwar eine Anzahl neuer metallischer Grundstoffe mit ganz merkwürdigen Eigenschaften kennengelernt, aber ihre Darstellung war so schwierig und mit derartigen Kosten verknüpft, daß man noch nicht daran denken konnte, sie irgendwie zu verwerten. Die Grundlegung zu ihrer fabrikmäßigen Gewinnung, die uns heute zu so billigem Preise die meisten dieser Metalle verschafft, haben wir in erster Linie einem Manne zu verdanken, der ein ebenso scharfsinniger und aufmerksamer Forscher wie praktischer und vor keinem Hindernis zurückschreckender Denker war, und wenn man die Namen der Männer nennt, mit denen die erste Geschichte der Leichtmetalle unauflöslich verknüpft ist, *Davy*, *Wöhler* und *Bunsen*, so muß man ihnen noch den Namen *St. Claire-Deville* hinzufügen.

*Deville* hatte sich, angezogen durch die hierüber vorliegenden Arbeiten insbesondere *Wöhlers* (1827 und 1845) über Aluminium, dessen Verdienste er stets neidlos anerkannte und überall hervorhob<sup>3</sup>, mit diesem Metall beschäftigt, es rein dargestellt und so dessen auffallende Eigenschaften kennengelernt und daraus seine Wichtigkeit für die gesamte Metalltechnik erkannt. Er beschäftigte sich daher seit 1854 eifrig mit seiner fabrikmäßigen Herstellung.

Es ist bemerkenswert, daß er schon damals, ohne von der kurz vorher von *Bunsen* bekanntgegebenen Darstellung von Magnesium durch Elektrolyse des geschmolzenen Magnesiumchlorids zu wissen, die elektrolytische Zerlegung des geschmolzenen wasserfreien Aluminiumchlorids ins Auge faßte,

<sup>1</sup> Gilbert Ann. **36**, 255 (1810).

<sup>2</sup> Pogg. Ann. **18**, 140 (1830).

<sup>3</sup> Vgl. z. B. *Deville's* Bericht über die Londoner Ausstellung 1862 an die Pariser Akademie in *Wagners* Jb. 1864, S. 19.



sie aber wieder aufgab, weil die Kosten des mit Hilfe einer galvanischen Zink-Kohle-Batterie — andere nutzbare Stromquellen kannte man damals noch nicht — erzeugten elektrischen Stromes wegen des infolge der ungünstigen Äquivalentenverhältnisse (theoretisch auf 54 Teile Aluminium 189 Teile Zink) starken Zinkverbrauchs sich zu hoch stellten.

So ging er auf die *Wöhlersche* Methode der Zerlegung des Aluminiumchlorids mit Alkalimetall zurück, benutzte aber — zunächst wegen des niedrigeren Äquivalentgewichtes des Natriums — dieses an Stelle des von den bisherigen Forschern angewendeten Kaliums, ein Umstand, der, wie sich bald zeigte, noch weitere Vorteile wegen der leichteren und billigeren Herstellung des Natriums im Gefolge hatte. Da aber das Natrium damals noch einen Preis von 2000 Mark das Kilogramm hatte, so war es zunächst notwendig, dafür eine billigere technische Darstellungsweise ausfindig zu machen, zu welchem Zweck ihm die *Gebr. Rousseau* einen Schuppen in ihrer Fabrik in Javel bei Paris zur Verfügung stellten. Die guten Erfolge dieser Versuche erregten durch Vermittlung der Akademie der Wissenschaften in Paris die Aufmerksamkeit Kaiser Napoleons III., der sich von dem neuen, dem Silber vielfach ähnlichen, aber so sehr viel leichteren Aluminium Vorteile für die Heeresbewaffnung, z. B. für die Kürasse und Helme der Kürassiere, versprach und ihm für weitere Versuche reichliche Geldmittel zur Verfügung stellen ließ. Dies war sehr wichtig, denn *Deville* hatte als damaliger Professor an der Ecole Normale nur ein schmales Gehalt und ein zu solchen Versuchen nicht ausreichendes Laboratorium und war somit auf weitgehende Beihilfe anderer angewiesen.

Bereits im Jahre 1855 konnte *Deville* auf der damaligen Pariser Weltausstellung Gegenstände (bekannt ist hiervon u. a. die für den kleinen Prinzen Lulu aus Aluminium gefertigte Kinderklapper) aus Aluminium zeigen, das man damals emphatisch als „Silber aus Lehm“ bezeichnete und von dem man sich gewaltige Umwälzungen in der gesamten Metalltechnik versprach, Erwartungen, die allerdings jahrzehntelang sich nicht erfüllen wollten und eigentlich erst in den letzten Jahren, durch die Erfahrungen des Weltkriegs veranlaßt, sich zu verwirklichen beginnen.

Um die Arbeit in größerem Maßstab durchführen zu können, wurde 1855 die Fabrikation nach Amfreville-la-Mi-Voie bei Rouen verlegt, wo ihm *Chanu* eine Anlage hergestellt hatte. Dort arbeiteten die *Gebr. Tissier*<sup>1</sup>, die *Deville* bereits als Assistenten in Paris unterstützt hatten, eifrig mit und lenkten auch seine Aufmerksamkeit auf den damals in großen Mengen nach Dänemark und Deutschland zur Sodafabrikation eingeführten Kryolith, das natürliche Doppelfluorid von Aluminium und Natrium, aus welchem bereits im Mai 1855 *Rose* in Berlin und *Percy* in London mit Natrium in kleinen Mengen Aluminium gemacht hatten.

Als im Frühjahr 1856 die Fabrik in Rouen geschlossen wurde (sie wurde später von *Martin* in Gemeinschaft mit den *Gebr. Tissier*, die sich von *Deville*

<sup>1</sup> S. deren Veröffentlichung: *Ch. et Alex. Tissier: Guide pratique de la Recherche, de l'Extraction et de la Fabrication de l'Aluminium et des Métaux Alcalins*, Paris 1858.

Zwistigkeiten halber getrennt hatten, wieder aufgemacht), begründete *Deville* mit Freunden und Verwandten in La Glacière, einem Vorort von Paris, eine neue Fabrik, die jedoch wegen der die Umgebung belästigenden Chlor- und Salzdämpfe bald wieder aufgegeben werden mußte. Die Fabrikation wurde nun nach Nanterre, dann teilweise und schließlich ganz nach Salindres verlegt, an welchen Plätzen ihm *Morin*, *Eichthal*, *Le Chatelier* und *Jacquemart*, später *Péchiney* zur Seite standen.

In diesen Jahren hatte *Deville* in klarer Erwägung, daß nur reine und billige Ausgangsmaterialien zu einem brauchbaren und billigen Endprodukt führen können, sich um die Verbesserung der Herstellung des Aluminiumchlorids und in erster Linie der hierzu erforderlichen Tonerde und des Natriums bemüht. Die Tonerde stellte er sich aus Ammoniumalaun durch Glühen her, mischte sie mit Kohle, im großen mit Teer, und erhitzte im Porzellanrohr unter gleichzeitigem Überleiten von trockenem Chlorgas; das in einer Vorlage kondensierte Chlorid reinigte er noch durch Erhitzen mit Eisenstückchen. Natrium stellte er nach *Brunners* Methode durch Glühen von Soda mit Kohle her, nahm aber an Stelle der Kohle Öl und mischte noch Kreide zu; die Erhitzung des Gemenges führte er in eisernen, außen mit Ton beschlagenen Zylindern aus, wobei die Natriumdämpfe abzogen und unter Luftabschluß in einem eisernen luftgekühlten Gefäß kondensiert wurden. Für die Aluminiumgewinnung selbst benutzte er zuletzt statt des einfachen Aluminiumchlorids das durch Zusammenschmelzen von Aluminiumchlorid und Natriumchlorid zu erhaltende, leicht schmelzbare, höher als das einfache Chlorid siedende und auch sonst beständigere Doppelchlorid, dem außerdem noch ein Flußmittel, wie Chlorcalcium oder Kryolith, zugesetzt wurde. Auf den Kryolith allein wollte *Deville* wegen dessen einzigen, wenig erforschten und von äußeren Zufälligkeiten abhängigen Vorkommens die Fabrikation nicht aufbauen. So war es denn möglich, daß bereits 1859 zu Nanterre 60 kg Al monatlich hergestellt wurden, und zwar zu einem Preise von 200 Mark (gegen früher 800 Mark und mehr) das Kilogramm<sup>1</sup>.

Auf den Erfahrungen *Devilles* baute sich 1860 auch die Fabrik von *Gebr. Bell* in Newcastle on Tyne auf, die bis 1874 bestand. Von da bis 1882 war die französische Gesellschaft, die unter *Merle & Co.* die Fabrikation des Metalls selbst ganz nach Salindres verlegt hatte, die einzige, dann gründete *Webster* in Hollywood bei Birmingham eine neue Gesellschaft, die Aluminium Crown Metal Company, zum Zwecke der Aluminiumfabrikation, der *Webster* einige Verbesserungen und Verbilligungen in der Gewinnung der Tonerde und des Aluminiumchlorids verschaffte. Bis 1888 wurden nach *Deville* jährlich 5000 Pfund Aluminium hergestellt. Der Preis, der 1855 90 Dollar das Pfund, 1856 27 Dollar, 1857 22,50 Dollar betragen hatte, sank 1862 auf 12 Dollar, worauf er sich bis 1886 hielt. Weitere Verbilligung wurde erzielt um 1886 durch die Verbesserung und Verbilligung der Natriumherstellung, die *Castner* und *Netto* gelungen war.

<sup>1</sup> S. *Sainte-Claire Deville*: De l'Aluminium, Paris 1859; sowie *Gay*: Henri Sainte Claire Deville, Sa vie et ses Travaux, Paris 1889.

Wenn nun auch in diesem Zeitraum von *Wöhlers* erstem Erfolg an noch mannigfache Vorschläge zu Verbesserungen in der Aluminiumgewinnung auftauchten, so blieb die tatsächliche technische Durchführung doch bis 1889 im wesentlichen in den ihr von *Deville* gewiesenen Bahnen.

Dies änderte sich erst, als der Fortschritt der Elektrotechnik billige und brauchbare dynamoelektrische Gleichstrommaschinen von niedriger Spannung und hoher Stromstärke zur Verfügung stellte. Damit wurden dann auch frühere elektrolytische Versuche wieder als wirtschaftlich möglich von den Technikern in den Kreis ihrer Erwägungen gezogen und es reihte sich, wie auf anderen Gebieten, so auch auf dem Gebiete der Leichtmetalle bald Erfindung an Erfindung. Zunächst war es wieder die Aluminiumindustrie, die Nutzen hiervon zog.

Dem Beispiele *Bunsens* (1854) und *Devilles* (1855) folgend, benutzte man zunächst das Doppelchlorid des Aluminiums und Natriums als Elektrolyt, dem *Lechatelier* (Br. P. 1214/61) nach einem Vorschlag *Devilles* Tonerde stetig zuführte, indem er diese der Kohlenanode von vornherein beimischte; auch machte er schon auf die Erhöhung des Schmelzpunktes des Bades durch Zusatz von Kryolith aufmerksam, ein Gedanke, den 1869 *Gaudouin* nochmals aufgriff.

Der erste, der die neugeschaffene Dynamomaschine zur Aluminiumgewinnung (durch Elektrolyse des geschmolzenen Aluminiumnatriumchlorids) empfahl, war wohl *Lontin* (Br. P. 473/75). Nach *Cl. Winkler*<sup>1</sup> geschah die erste elektrolytische Darstellung von Aluminium in Verbindung mit Kupfer in der Chemischen Fabrik von E. Schering in Berlin 1877, später nach *Grätzel* in Hemelingen. Die *Gebr. Cowles* in Pittsburgh benutzten 1885 (z. B. D. P. 35 579) den Dynamostrom, um ein Gemenge von Tonerde, Kohle und Metallstückchen bis zur Reduktion der ersteren zu erhitzen und so — allerdings auf thermischem, nicht elektrolytischem Weg — Aluminiumlegierungen herzustellen. *Kleiner-Fiertz* (D. P. 42 022) versuchte 1886 Kryolith mittels des elektrischen Lichtbogens, also auch durch sehr hohe Temperatur — nach seiner Meinung übrigens elektrolytisch — zu zersetzen.

1886 meldete *Ch. M. Hall* in den Vereinigten Staaten Nordamerikas mehrere Patente an (Am. P. 400 664 bis 400 667 und 400 766) auf Elektrolyse einer Lösung von Aluminiumoxyd in einem geschmolzenen Fluoridbad, zunächst mit Außenheizung, die er erst nach einem 1892 angemeldeten Patent (Am. P. 503 929) durch die Heizwirkung des Elektrolysestroms ersetzte (s. auch S. 14). Es gründete sich daraufhin die Pittsburgh Reduction Company, die angeblich bereits Ende 1889 eine tägliche Produktion von 34 kg Reinaluminium zu 19 Mark das Kilogramm, 1892 von 450 kg zu 4,20 Mark das Kilogramm erreichte, dann nach den Niagarafällen übersiedelte, wo sie 1912 eine Anlage von etwa 40 000 kW betrieb, und die jetzt durch Aufnahme anderer Gesellschaften als Aluminium Company of America die gesamte amerikanische Aluminiumerzeugung beherrscht. 1887 und 1888 erhielt *A. Minet* bzw. für ihn die *Gebr. Bernard*, welche ihm Fabrikanlagen zur Verfügung gestellt hatten,

<sup>1</sup> Ch. Z. 1892, S. 349.

französische Patente (183 651, 185 765 und 188 014) auf Verfahren der elektrolytischen Zerlegung von in einem Schmelzfluß aus Fluoriden und Chloriden (besonders Aluminiumfluorid und Natriumchlorid) gelöster Tonerde, wonach in späterhin verschiedentlich abgeänderten Apparaten Reinaluminium gewonnen werden sollte. Die 1890 nach St. Michel in Savoyen verlegte Anlage besteht heute noch dort in größerem Maßstab, wenn auch mit anderen Bädern und Öfen.

Um die gleiche Zeit wie *Hall* und *Minet* hatte *P. T. Héroult* den Gedanken an die Zersetzung der Tonerde durch die elektrische Stromenergie geprüft und dabei ebenfalls gefunden, daß eine Elektrolyse derselben zum Zwecke der Reinmetallgewinnung sich nur durchführen lasse, wenn man den Schmelzpunkt des Tonerdebades durch Zusatz leichter schmelzender Verbindungen beträchtlich herunterdrücke, daß aber die hohe Schmelztemperatur des Bades kein Hindernis mehr sei, wenn man das entstehende Aluminium sofort den Wirkungen des Bades entziehe, indem man es an andere Metalle binde. Der erstere Gedanke ist als Br. P. im Jahre 1887 angemeldet und unter Nr. 7426 erteilt worden; in ihm kommt zum ersten Male klar zum Ausdruck, daß man zum Zweck der Reinaluminiumgewinnung ein geschmolzenes Bad aus Kryolith, dem so viel Tonerde zugesetzt ist, als sich darin löst, der Elektrolyse unterwerfen soll, eine Maßnahme, die, wie sich späterhin gezeigt hat, wesentliche Vorzüge bietet vor der früher schon von *Hall* und unabhängig von ihm von *Minet* erkannten und benutzten Löslichkeit der Tonerde in Alkalihaloiden und künstlichem Aluminiumfluorid. Nebenbei ist gesagt, daß hierbei, wie *Héroult* meinte, durch Verbrennung der Anodenkohle genügende Wärme entsteht, um das Bad geschmolzen zu halten, die erste Andeutung, daß man die Außenheizung vermeiden könne, weil bei geeignetem Vorgehen und unter Anwendung genügend hoher Spannung und Stromstärke der Widerstand des Bades selbst die erforderliche Wärme erzeugt. *Héroult* selbst hat jedoch das beschriebene Verfahren nicht praktisch durchgeführt, sondern sich auf *Péchineys* Anraten auf die unmittelbare Erzeugung von Aluminiumlegierungen beschränkt, wie er selbst in seinem Vortrag vor dem internationalen metallurgischen Kongreß von 1900 in Paris berichtet. Dafür diente ihm die andere der oben von ihm ins Auge gefaßten Möglichkeiten: die Bindung des Aluminiums an ein Metall. Hierzu brachte er in einem mit Kohle dicht ausgelegten Ofen [entsprechend dem von *W. Siemens* angegebenen<sup>1</sup>] Tonerde mit dem Lichtbogen zum Schmelzen. Den Lichtbogen erzeugte er durch Einsenkung einer von oben hereinhängenden, als Anode dienenden Kohlenelektrode gegen den mit dem Legierungsmetall überdeckten, als Kathode dienenden Boden des Ofens, während der Ofen selbst mit Tonerde, deren fortschreitenden Schmelzung entsprechend, bis obenhin angefüllt wurde. Die entstehende Legierung wurde zeitweilig durch ein Loch am Boden abgelassen, die verbrauchte Tonerde und das Metall dem Strom entsprechend ergänzt. Das Verfahren ist im wesentlichen niedergelegt in dem D. P. 47 165 (angemeldet am 8. Dezember 1887, erteilt am 3. Juni 1889) und wurde im

<sup>1</sup> Siehe *Borchers*: Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 122, 1903.

Juli 1888 von der Schweizerischen Metallurgischen Gesellschaft, die sich ursprünglich zur Ausbeutung des *Kleiner-Fiertschen* Verfahrens (in Lauffen, jetzt Neuhausen am Rheinfall bei Schaffhausen) gebildet hatte, übernommen und bis Ende des Jahres mit befriedigendem Erfolg ausgeführt.

In den Jahren 1887 und 1888 beschäftigte sich auch in Berlin auf Anregung von *E. Rathenau*, des Direktors der damaligen Deutschen Edison-Gesellschaft, die sich bald darauf Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft nannte, deren Chemiker und Elektrometallurg *M. Kiliani* mit dem Problem der Aluminiumgewinnung, dessen weittragende Wichtigkeit *Rathenau* mit scharfem Blick erkannt hatte. Auch er löste die Aufgabe der Reinformgewinnung auf gleichem Wege, wie *Hérault* in seinem Br. P. 7426/1887 vorgeschlagen hatte, jedoch mit zielbewußter Ersetzung der Außenheizung durch die Wärmewirkung des Stromes selbst.

Ende 1888 ging die Schweizer. Metallurg. Gesellschaft unter Beteiligung der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft und einer Anzahl schweizerischer und deutscher Industrieller und Finanzleute in die *Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft* über und baute unter der Leitung *Kilianis* das bisherige Werk in Neuhausen für die Aluminiumfabrikation nach dessen Verfahren um und aus. Gleichzeitig gründete sich in Froges (Isère) unter Leitung von *Hérault* die *Société Electrométallurgique Française*, die das Verfahren von *Kiliani* übernahm.

Gegen Ende 1889 wurde jedoch die unmittelbare Erzeugung der Legierungen im elektrischen Ofen wegen der Unmöglichkeit, die Legierungen auf bestimmtem Aluminiumgehalt zu erhalten, aufgegeben und von da an nunmehr nur noch Reinaluminium hergestellt.

Nachdem 1890 auch die erst 1889 in England gegründete Alliance Aluminium Company zur Ausnutzung der von *Netto* bzw. *Netto* und *Salamon* sowie von *Cunningham* ausgearbeiteten Verfahren nach der Natriummethode diese Arbeit wegen unzureichender Konkurrenzfähigkeit aufgegeben hatte, arbeiteten von da an tatsächlich sämtliche Aluminiumfabriken der Welt nach dem elektrolytischen Verfahren, das sich bei den einzelnen Werken nur durch Einzelheiten in der Badzusammensetzung unterschied. Zwar wurden im Laufe der nun folgenden Jahrzehnte noch eine große Anzahl von Abänderungen im Verfahren und in der Apparatur vorgeschlagen, auch die Frage der unmittelbaren thermischen Erzeugung nach Art des Hochofenprozesses beschäftigte die Erfinder, aber ohne daß alle diese Bemühungen bis heute eine wesentliche Änderung in der technischen Durchführung der Aluminiumerzeugung gebracht hätten. Hat sich somit die Aluminiumindustrie in den 35 Jahren bis 1924 — im Gegensatz zu den vorangegangenen etwa 40 Entwicklungsjahren — ihren Charakter bewahrt, so ist sie doch andererseits an Umfang und Macht gewachsen, wie sich daraus ergibt, daß für 1922 die Weltproduktion an Aluminium auf etwa 150 000 metr. Tonnen geschätzt wurde, während sie 1890 = 175, 1895 = 1427, 1900 = 7300, 1905 = 11 500, 1910 = 32 100 Tonnen betrug. Der vermehrten Produktion entsprechend ist auch der Gesteigniswert des Aluminiums zurückgegangen, so daß der Verkaufspreis 1909 teilweise

nur 1,15 Mark für 1 kg betrug, entgegen einem Preis von noch 100 Mark in den Jahren 1857—1886, 70 Mark 1886, 47,50 Mark 1888, 15,20 Mark 1890, 5 Mark 1891.

Der seltene Umstand, daß die auf die Elektrolyse aufgebaute Aluminiumindustrie diese Weltbedeutung erlangen konnte ohne wesentliche Änderungen technischer Natur, läßt — ohne daß dadurch die Leistungen der einzelnen herabgesetzt werden sollen oder brauchen — die Frage berechtigt erscheinen, welcher von den im vorstehenden genannten Männern, *Hall*, *Minet*, *Hérault* oder *Kiliani*, als derjenige zu gelten habe, der die heute noch gültigen Grundzüge für das Verfahren und seine Einrichtung angegeben hat.

Wie *Hall* selbst (bei Gelegenheit der Überreichung der Perkinmedaille durch die American Electrochemical Society am 20. Januar 1911) berichtet<sup>1</sup>, hat er bis zum Juli 1888 nur in kleinstem Maßstab gearbeitet, und zwar mit Bädern verschiedener Zusammensetzung, zuletzt mit einer Schmelze von Aluminiumoxyd in Calciumfluorid mit Calciumchlorid, und mit Metall- wie Kohlelektroden, immer aber mit ungenügender und unsicherer Ausbeute. Dies wurde erst besser, als er von da ab mit einem Ofen von größerer Kapazität arbeiten und an ihm auch feststellen konnte, daß es einer äußeren Heizung zur Flüssighaltung des Bades nicht bedürfe<sup>2</sup>.

*Minet*, der sehr wohl die Übelstände der bisher vorgeschlagenen Badzusammensetzungen, namentlich der so nahe aneinanderliegenden Schmelz- und Verflüchtigungstemperaturen der benutzten Haloide und Doppelhaloide, erkannt hat, hat nach seinen eigenen Angaben<sup>3</sup> bis 1890 nur in kurzdauernden Operationen (7 bis 30 Stunden) und mit verhältnismäßig geringer Stromstärke (650 bis 800 Amp.) arbeiten können. Dabei hat er zum Flüssighalten des Bades Außenheizung benutzt, wie *Spiral* in seinem von *Minet* in dessen gen. Buche selbst angezogenen Vortrag in der Sitzung der „Société des Ingénieurs civils“ vom April 1891 angibt, und wie auch weiterhin daraus hervorgeht, daß er bei der Besprechung des *Hérault*-Verfahrens dieses ausdrücklich als gemischtes, elektrolytisch und elektrothermisch, bezeichnet<sup>4</sup>. Auch der geringe Spannungsverbrauch von 5,5 bis 5,8 V., den *Minet* für seine ersten Versuche bis 1890 angibt, deutet darauf hin, daß die zur Schmelzung des Bades erforderliche Wärme nicht durch den Elektrolysisierstrom geliefert wurde. (Vgl. auch die Versuche in Creil von April 1888 bis Oktober 1891, wonach mit 1000 Amp. in drei hintereinandergeschalteten Bädern bei 16 V. Spannung täglich 10 kg Reinaluminium und 5 bis 6 kg legiertes Aluminium gemacht wurden.)

*Héraults* Br. P. 7426/1887 enthält zwar bereits die wesentlichen Teile des heutigen Verfahrens, Kryolith-Tonerdeschmelze ohne äußere Heizung;

<sup>1</sup> Met. Chem. Eng. 1911, S. 69.

<sup>2</sup> Nach seinem Br. P. 5670 von 1889 benutzte *Hall* noch Außenheizung; die *Electrical World* **14**, 198 (1889 (21. IX. 89) erwähnt bei der Beschreibung des *Hall*-Verfahrens, daß das Bad durch den Strom beheizt werde.

<sup>3</sup> *Minet*, L'Aluminium, Paris, ohne Jahreszahl, jedoch, wie aus dem Text hervorgeht, nicht vor 1891 erschienen.

<sup>4</sup> Vgl. auch *Le Verrier*: Note sur la métallurgie de l'Aluminium, S. 29 oben. Paris 1891.

*Hérault* hat aber trotzdem 1888 im Werke der Schweiz. Metallurgischen Gesellschaft in Neuhausen a. Rh. nur Legierungen (Aluminiumbronze und Ferroaluminium) hergestellt, und zwar auf einem Wege (D. P. 47 165), der sich für Reinaluminium als ungeeignet erwies. Das ihm in England patentierte Verfahren hat er nach eigenen Angaben selbst niemals probiert. Wenn sich auch dessen Grundgedanke allerdings nachträglich als richtig herausstellte, so bot seine Ausführung doch die größten Schwierigkeiten, deren Überwindung aber *Kiliani* schon vorher bei der Deutschen Edisongesellschaft gelungen war<sup>1</sup>. *Kiliani*, der offenbar zu lange mit der Anmeldung zögerte und daher andere sich zuvorkommen sehen mußte, hat ein Patent auf das Verfahren selbst nicht erhalten. Allerdings hatte *Kiliani*, nachdem die Schweizerische Metallurgische Gesellschaft in die Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft aufgegangen war, deren Leitung ihm übertragen wurde, sich in Neuhausen ebenfalls zuerst mit der Herstellung von Legierungen beschäftigt, jedoch — abweichend von *Hérault* — schon unter Benutzung des Tonerde-Kryolith-Bades, war aber, nachdem die Reinaluminiumgewinnung nach seinem Verfahren sich auch im größeren Versuchsbetrieb bewährt hatte, schon gegen Ende des Jahres 1889 ganz dazu übergegangen. So kann man zwar *Kiliani* nicht die literarische Priorität für sein Verfahren zuerkennen, muß ihn aber gerechterweise als denjenigen bezeichnen, der zuerst den praktisch allein brauchbaren Weg der elektrolytischen Reinaluminiumgewinnung mit Erfolg beschrift, und muß ihn somit als den Begründer der neueren Aluminiumindustrie ansehen<sup>2</sup>.

Eng verknüpft mit dem Aluminium ist, wie wir im vorstehenden gesehen haben, die Geschichte der technischen Herstellung des Natriums, wenigstens in der Zeit vor Einführung der Elektrolyse in die Großfabrikation; auch für sie muß *Deville* als Begründer gelten.

Wie schon eingangs erwähnt, hatte *Davy* 1807 zum erstenmal die in den Alkaliverbindungen vermuteten Metalle durch elektrolytische Zerlegung der Alkalihydrate dargestellt. Sein Bericht darüber, den er in den „*Philosophical Transactions*“ für 1808 u. folg. veröffentlichte, ist auch in *Gilberts Ann.* **31** (Neue Folge 1. Bd.), 113ff. (1809) enthalten; seines großen geschichtlichen

<sup>1</sup> Vgl. z. B. die von *Borchers* noch in der zweiten Auflage von 1896 seiner Elektrometallurgie ausgesprochenen Zweifel gegen die Verwendbarkeit eines Kohlenbodens als Kathode.

<sup>2</sup> *Kiliani*, *Dr. Martin*, starb schon am 21. Januar 1895 auf einer Geschäftsreise in München; er war geboren zu Würzburg am 22. April 1858. — *Hérault*, *Dr. Paul Toussaint*, starb am 9. Mai 1914; er war geboren am 10. April 1863 in Thury-Harcourt, Normandie. — *Hall*, *Charles M.*, starb am 27. Dezember 1914 in Daytona, Fla., er war geboren in Ohio, Ver. Staaten v. Nord-Amerika, am 6. Januar 1863.

Vgl. auch zur Geschichte der Aluminiumgewinnung durch Elektrolyse *Askenasy*: Einführung in die techn. Elektrochemie **2**, 252 bis 255 (1916). Frühere Darsteller der Geschichte der Aluminiumfabrikation werden dem oben dargestellten Sachverhalt nicht gerecht. Die Angabe von *Winteler* [in seinem Buche „Die Aluminium-Industrie“ S. 13 (1903)], daß *Hérault* „zuerst in großen Mengen Aluminium herstellte“, ist hiernach nur insofern richtig, als er es in Form von Legierungen erhielt. Reinaluminium hat zuerst *Kiliani* hergestellt.

Interesses wegen möge ein kleiner, auf das zuerst dargestellte Kalium bezüglicher Teil hier wiedergegeben sein:

„Ich nahm ein kleines Stück reines Kali, ließ es einige Sekunden lang mit der Atmosphäre in Berührung, wodurch es an der Oberfläche leitend wurde, legte es auf eine isolierte Platinscheibe, die mit dem negativen Ende einer in ihrer größten Wirksamkeit befindlichen Batterie von 250 6- und 4zölligen Plattenpaaren verbunden war und berührte die Oberfläche des Kalis mit dem positiven Platindrahte. Der ganze Apparat stand an freier Luft. Sogleich zeigte sich eine sehr lebhaft wirkung. Das Kali begann an den beiden Punkten, wo es elektrisiert wurde, zu schmelzen. An der oberen Oberfläche sah man ein heftiges Aufbrausen; an der unteren, oder der negativen, war kein Entbinden einer elastischen Flüssigkeit wahrzunehmen, ich entdeckte aber kleine Kügelchen, die einen sehr lebhaften Metallglanz hatten und völlig wie Quecksilber aussahen. Einige verbrannten in dem Augenblick, in welchem sie gebildet wurden, mit Explosion und lebhafter Flamme; andere blieben bestehen, liefen aber an und bedeckten sich zuletzt mit einer weißen Rinde, die sich an ihrer Oberfläche bildete.

Eine Menge von Versuchen bewiesen mir bald, daß diese Kügelchen die Substanz waren, die ich suchte: ein verbrennlicher Körper eigentümlicher Art und die Basis des Kali.“

In gleicher Weise vermochte *Davy*, wenn auch etwas schwieriger, aus Ätznatron das Natrium darzustellen. Diese Versuche wurden von *Gay-Lussac* und *Thénard* sowie von *Berzelius* später bestätigt und teilweise weiter ausgebildet. Bald darauf gelang es *Curaudau*<sup>1</sup>, durch Erhitzen einer innigen Mischung von Alkalicarbonat mit Kohle (er wandte verkohlten Weinstein an), Kalium bzw. Natrium herzustellen. Dieses Verfahren wurde von *Brunner* und *Wöhler*, dann von *Mareska* und *Donny* verbessert und diente *Deville* als Grundlage für die von ihm und seinen Mitarbeitern ausgearbeitete technische Natriumherstellung. *Deville* hatte das Natrium für seine Aluminiumfabrikation zunächst nur aus wirtschaftlichen Überlegungen gewählt, da es ein kleineres Äquivalentgewicht als Kalium — 23 gegen 39 — hat und seine Salze billiger zu haben waren, fand aber bald, daß es auch in chemischer und technischer Hinsicht wesentliche Vorzüge vor dem Kalium bot, insbesondere zeigte es sich weniger entzündlich und seine Darstellung und Handhabung weniger gefahrvoll. Auf diesem Wege wurde nun Natrium in durch den Verbrauch von Aluminium bedingten Mengen in denselben Fabriken wie dieses, zuletzt in Salindres durch *Péchiney & Co.*, bis gegen Ende der achtziger Jahre hergestellt. Nachdem dieses Verfahren über 25 Jahre hindurch in grundsätzlich gleicher, lediglich in praktischer Hinsicht verbesserter Weise ausgeübt worden war, wurde ihm gleichzeitig durch mehrere Umstände ein jähes Ende bereitet. 1886 hatten nämlich *Castner* (D. P. 40 415) und ungefähr gleichzeitig auch *Netto*, dieser teilweise zusammen mit *Salamon* (D. P. 45 105 und 52 555) Verfahren aufgefunden, die die Herstellung des Natriums zu wesentlich niedrigerem Preise gestatteten. Beide gingen vom geschmolzenen Ätznatron aus, das der erstere mit Eisencarbid, der andere durch Überlaufen über glühenden Koks zersetzte. Bald darauf trat aber auch die durch Einführung der Elektrolyse in die Aluminiumindustrie bewirkte Umwälzung ein, die von weittragender Bedeutung auch für die Natriumindustrie war, einmal weil diese

<sup>1</sup> Gilberts Ann. 29, 85 (1808).



hierdurch ihrer Hauptverbrauchsstelle beraubt wurde, sodann weil natürlich jetzt die Frage der elektrolytischen Natriumgewinnung, die man wegen der hohen Stromkosten bisher in den Hintergrund gestellt hatte<sup>1</sup>, sich wieder aufdrängte. Neben *Grabau*, der, durch wirtschaftliche Erwägungen verlockt, das Natriumchlorid elektrolytisch zu zersetzen versuchte, aber an der schwierigen Apparatefrage scheiterte, war es wieder *Castner*, der sich mit Glück damit beschäftigte und 1890 (D. P. 58 121) ein für die industrielle Herstellung brauchbares Verfahren der Natriumgewinnung durch Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron der Öffentlichkeit mitteilte<sup>2</sup>.

Dieses trat nun völlig an die Stelle der alten chemischen Methoden.

Der von *Castner* angegebene Apparat wurde in der Folge noch mehrfach abgeändert, so zunächst von *Rathenau* und *Suter* (D. P. 96 672) und von der Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft in Neuhausen (Br. P. 21 027/1896), deren wesentlicher Unterschied von dem *Castnerschen* Verfahren hauptsächlich in der Anwendung der sog. „Berührungselektroden“ gipfelt. Weitere Abänderungen, deren allerletzte sich erst noch zu bewähren haben werden, folgten, so von *Becker* (D. P. 104 955), von der Soc. an. des Usines de Riou-péroux (Fr. P. 334 229 und 390 596) und ihrer Konkurrentin, der Soc. d'Electrochimie in Paris zusammen mit *Paul Hulin* (D. P. 224 853 und 229 325), *Loisel* und *Nacivet* (Fr. P. 456 688 und Zusatz 18 058), von *Scheitlin* (D. P. 248 873), vom *Österr. Verein* für chemische und metallurgische Produktion in Aussig (D. P. 267 897), *Chemische Fabrik von Heyden A.-G.* (D. P. 269 712), der *Badischen Anilin- u. Sodafabrik* u. a.

Der nie ganz versiegte Wunsch, an Stelle des teuren Ätznatrons, das ja selbst erst, und zwar ebenfalls elektrolytisch, aus Chlornatrium hergestellt wird, dieses selbst unmittelbar zu elektrolysieren, wurde trotz der früheren Mißerfolge (wie *Grabau*, *Jablochkoff*, *Höpfner*, *Borchers*) in den letzten 10 Jahren besonders lebhaft wieder verfolgt und es scheint einzelnen tatsächlich gelungen zu sein, die Schwierigkeiten, welche die Rücksicht auf die hier angreifende Wirkung des geschmolzenen Salzes und der im Bade frei werdenden Bestandteile aufeinander und auf die Apparateile für die Materialfrage darbietet, zu überwinden. Es sei hier nur auf die später eingehender zu besprechenden Vorschläge der Virginia-Laboratory-Company und ihrer Mitarbeiter, der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, des Elektrizitätswerks Lonza in Basel hingewiesen. Insbesondere ist es eine Methode, welche die Aufgabe in von der üblichen abweichenden Weise zu lösen versucht. Sie ist aus der wässrigen Elektrolyse der Alkalichloride übernommen. Dort hatte man (*Castner*, *Kellner* und viele andere), um die Anwendung eines Diaphragmas zu umgehen, sich des Quecksilbers als Kathode bedient, wobei eine Legierung des Alkalimetalls mit dem Quecksilber, ein Amalgam, entsteht. Wenn man dieses rechtzeitig und möglichst kontinuierlich aus dem Elektrolysierapparat entfernt und in einem be-

<sup>1</sup> Bereits *Linnemann* hatte 1848 Kaliumcyanid, 1851 *Watt* die Chloride zu elektrolysieren vorgeschlagen.

<sup>2</sup> Der ausgezeichnete Forscher und Techniker ist, wie *Kiliani*, im kräftigsten Mannesalter (40 Jahre) 1899 verstorben.

nachbarten Behälter in Alkalilauge einer Eisenkathode gegenüberbringt, so dient das Quecksilber hier als Anode und das Alkalimetall wird herausgelöst, aber da es sich in wässriger Lösung als solches nicht halten kann, in Alkalilauge übergeführt. Wenn man hierbei in den ersten Apparat, der Primärzelle, die über dem Quecksilber eintauchende Kohleanode an den andern Pol derselben Stromquelle anschließt, an deren negativem Pol die Eisenkathode des zweiten Apparates, der Sekundärzelle, liegt, so dient das Quecksilber in diesem Doppelapparat als Doppelektrode, in der Primärzelle als Kathode, in der Sekundärzelle als Anode. Nun läßt sich allerdings wegen des Verhaltens der Alkalimetalle gegen Wasser dieser Gedanke nicht ohne weiteres zur Gewinnung dieser Metalle verwerten. Wenn man aber sich in beiden Apparaten geschmolzener Elektrolyte und an Stelle des flüchtigen Quecksilbers eines leicht schmelzbaren Metalls wie Blei, das, wie *Hulin* (D. P. 79 435) gezeigt hat, sich mit Natrium legieren kann, bedient, so gelingt es in der Primärzelle, das Natrium aus dem geschmolzenen Natriumchlorid ohne besondere Schwierigkeiten an das Blei zu binden, das nun nur gleichmäßig und rechtzeitig nach der Sekundärzelle geschafft werden muß, wo es in einem anderen wasserfreien Elektrolyten, beispielsweise Ätznatron, als Anode dient und seinen Alkali-gehalt abgibt, um in regelmäßigem Wechsel wieder nach der Primärzelle zu weiterer Aufnahme zurückzukehren. Das in der zweiten Zelle in Lösung gegangene Natrium wird im gleichen Maße dort an der Kathode wieder abgeschieden, der Elektrolyt dient hier lediglich als Überträger und bedarf theoretisch keiner Erneuerung, so daß hier tatsächlich der ideale Prozeß der Zerlegung von Natriumchlorid ohne jeden anderen Verbrauch vorliegen würde.

Dieser Gedanke ist nun von verschiedenen, wie insbesondere von *Ashcroft* (D. P. 158 574 und viele ausländische Patente) verfolgt und durchgearbeitet worden und scheint vorliegenden Nachrichten zufolge<sup>1</sup>, wonach 1913 eine große Anlage für Natrium und Natriumperoxyd in Frederickstad in Norwegen im Bau war, aus dem reinen Versuchsstadium getreten zu sein. Aber auch die rein chemischen Methoden blieben nicht auf der Seite liegen; neue von der fortschreitenden Technik, insbesondere nach Ausbildung der elektrischen Öfen, dargebotene Reduktionsmittel, wie Calciumcarbid, wurden zur Zersetzung von Alkaliverbindungen benutzt (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. P. 138 368 und 239 106).

Daß aber die Natriumindustrie dieses Interesse finden und so vorwärts kommen konnte, verdankt sie — nach Wegfall des Verbrauchs für die Aluminium-Industrie — verschiedenen günstigen Umständen. Zunächst wurden ungefähr um die gleiche Zeit in Transvaal reiche Goldlager aufgefunden, zu deren Extraktion man sich statt der Amalgamierung der Cyanidlaugerei bediente. Dadurch wurden große Mengen von Cyanid benötigt, wofür man bald statt des teuren Cyankaliums das billigere Cyannatrium anwendete, für welches damals auch eine vorteilhafte Herstellung unter Zuhilfenahme von metallischem Natrium gefunden worden war. Sodann werden seit längerer Zeit bedeutende Mengen von Natrium für die Herstellung von Superoxyden (für Wasch- und Bleichzwecke sowie Sauerstofflieferung) gebraucht.

<sup>1</sup> Met. Chem. Eng. 1913, S. 274.

Für das Kalium, von dessen anfänglicher Bevorzugung vor dem Natrium oben schon gesprochen wurde, hat sich ein wesentlicher Bedarf neben dem Natrium bisher nicht gezeigt. Seine Darstellung, die sowohl thermisch wie elektrolytisch der des Natriums ähnlich, aber infolge einiger besonderer chemischer und physikalischer Eigentümlichkeiten (niedrigerer Siedepunkt und Schmelzpunkt, leichtere Verbindbarkeit mit Kohlenstoff zu explosiblen Verbindungen) schwieriger ist, hat daher bis jetzt nur wissenschaftliches Interesse.

Auch von den übrigen Alkalimetallen hat bisher keines technische Bedeutung erlangt. Das Rubidium hat zuerst *Bunsen*<sup>1</sup> durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids, das Caesium hat *Hackspill*<sup>2</sup> durch Einwirkung von metallischem Calcium auf Caesiumchlorid hergestellt.

Das Lithium wurde 1855 von *Bunsen* und *Matthiessen*<sup>3</sup> durch Elektrolyse seines Chlorids erhalten; um seine Herstellung hat sich später besonders *Guntz*<sup>4</sup> verdient gemacht.

In der geschichtlichen Reihenfolge ihrer Darstellungen kommt nach dem Aluminium und Natrium das Magnesium zunächst in Betracht. *Davy* hatte es zwar 1808 als Amalgam erhalten, jedoch nicht rein darzustellen vermocht, erst *Bussy*<sup>5</sup> gelang dies 1830 durch Überleiten von Kaliumdampf über erhitztes Magnesiumchlorid, *Deville* und *Caron* erhielten es 1863<sup>6</sup> durch Reduktion des Chlorids mit Natrium, *Bunsen* 1852<sup>7</sup> und ziemlich gleichzeitig auch *Deville* und *Caron* durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorid. Mit dem Aufkommen der elektrolytischen Prozesse in den achtziger Jahren war dies einer der ersten, der im größeren Maßstabe durchgeführt wurde, und zwar lange Jahre neben *E. Scherings* Chemischer Fabrik in Berlin hauptsächlich von der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen bei Bremen, die jedoch an Stelle des Magnesiumchlorids — einem früheren Vorschlag *Matthiessens* folgend — bei dem im wesentlichen gleich gebliebenen Verfahren dessen Doppelsalz mit Chlorkalium, den Carnallit, verwandte (D. P. 115 015) und wohl noch heute verwendet.

Nach diesen Erfolgen lag auch der Versuch zur technischen Gewinnung des Calciums auf elektrolytischem Wege nahe.

Auch hierfür hatten die Arbeiten von *Bunsen* und *Matthiessen* den Weg gewiesen<sup>8</sup>; zu einem erfolgreichen Ausbringen konnten sie jedoch nicht kommen, da der von ihnen gewählte Elektrolyt seinen Schmelzpunkt zu nahe an dem des Metalls hat, bei welcher Temperatur das leichtere Calcium an der Oberfläche des Bades verbrennt. *Borchers* und *Stockem*<sup>9</sup> (und später *Ruff* und *Plato*<sup>10</sup>) gelang es jedoch durch Änderungen in der Zusammensetzung des Bades unter Anwendung der schon von *Bunsen* vorgeschlagenen hohen Kathodenstromdichte größere Mengen reinen Calciums herzustellen. Doch erst *Rathenau* (D. P. 155 433) gab mit *Suter* zusammen eine für die fabrik-

<sup>1</sup> Pogg. Ann. **113**, 344 (1861). — <sup>2</sup> C. r. **141**, 106 (1905). — <sup>3</sup> Ann. Ch. **94**, 107 (1855).  
<sup>4</sup> C. r. **117**, 732 (1893); Z. angew. Ch. 578 (1903). — <sup>5</sup> Pogg. Ann. **18**, 140. — <sup>6</sup> Ann. Chim. Phys. (3) **67**, 340. — <sup>7</sup> Ann. Ch. **82**, 137 (1852). — <sup>8</sup> Ann. Ch. **93**, 277 (1855).  
<sup>9</sup> Z. Elch. **8**, 757 (1902). — <sup>10</sup> Z. Elch. **14**, 216 (1908).

mäßige Herstellung geeignete Arbeitsweise an, die, auf den Erfahrungen der Vorgänger fußend, das allmähliche und gleichmäßige Herausheben des sich an der Kathode ansetzenden Metalls aus dem Bade, wodurch eine starke Abkühlung unter der äußeren Hülle einer Chlorcalciumkruste stattfindet, zum Hauptkennzeichen hat. Demgegenüber konnten andere Vorschläge, wie Zersetzung des Chlorids oder Jodids mit Natrium, Aluminium oder Zink oder die Elektrolyse des Jodcalciums, außer acht bleiben.

Strontium und Barium, die ähnliche Bildungsweisen zeigen und tatsächlich bereits von *Davy* u. a. auf ähnliche Weise erhalten sind, haben technische Bedeutung bisher nicht erlangt, doch scheinen sie wertvoll als Legierungsmetalle zu sein. Um die Herstellung des Bariums hat sich insbesondere *Guntz*<sup>1</sup> bemüht.

Das Beryllium schließlich ist von *Wöhler* und *Bussy* (1828) durch Zersetzung des Chlorids mit Kalium, von *Reynolds* (1877) mit Natrium, von *Debray* (1855) durch Überleiten des Chloriddampfes über Natrium gewonnen worden. Die erstere Methode ist noch etwas von *Nilson* und *Pettersson* (1877) verbessert worden, ohne jedoch zu einer fabrikmäßigen Anwendung zu führen. Dazu führten bis heute auch nicht die Vorschläge *Lebeaus*<sup>2</sup>, der die Doppelfluoride, ähnlich wie bei Aluminium, elektrolysieren wollte, und *Liebmanns*, der zuerst die Reduktion der Beryllerde mit Kohle im Lichtbogen (D. P. 94 507) und dann die Elektrolyse in einem Fluoridbad (D. P. 101 326, 104 632) empfahl. Auch die Reduktion des Berylliumoxyds mit Aluminium ist mehrfach empfohlen worden.

---

<sup>1</sup> Z. Elch. 8, 130 (1902). — <sup>2</sup> C. r. 126, 744 (1898).

## Kapitel II.

### Eigenschaften und Verhalten der Leichtmetalle.

#### Allgemeines.

Die LMe sind bei gewöhnlicher Temperatur starr und bieten in reinem, frischem Zustand durch ihren Metallglanz mit mehr oder weniger ins Fläuliche oder Gelbliche gehender silberähnlicher Färbung den von den Metallen her gewohnten Anblick. Sie lassen sich auch (vorläufig mit Ausnahme des Berylliums) bearbeiten, z. B. schneiden, pressen, ziehen, schmelzen und gießen, zeigen aber hierbei unter sich beträchtliche Abstufungen, je nachdem sie der Gruppe der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle oder der Erdmetalle angehören. Sie sind ferner ziemlich gute Leiter der Elektrizität und der Wärme.

In der elektrochemischen Spannungsreihe bilden sie die elektropositivsten Metalle; in ihrem chemischen Verhalten zeigen sie sich dementsprechend äußerst reaktionsfähig, ein Umstand, der ihre späte Auffindung und Gewinnung erklärt, und weichen darin von den Schwermetallen vielfach sehr ab. Mit den meisten Elementen gehen sie leicht, mit den elektronegativen oft unter explosionsartigen Erscheinungen chemische Verbindungen ein; daher sind sie auch imstande, die meisten salzartigen oder oxydischen chemischen Verbindungen zu zerlegen, wobei sie deren elektropositive Bestandteile ausscheiden. Dadurch ist auch ihre Haltbarkeit gegen Atmosphärien, gegen Wasser, verdünnte Säuren, Alkalien und Salzlösungen bedingt, und zwar zeigen sich hierbei, je nach ihrer Stellung in der Reihe, wie im physikalischen Verhalten, von der größten Angreifbarkeit und Unbeständigkeit, z. B. gegen Wasser und Luft, wie Natrium und Kalium, allmähliche Übergänge bis zu einer den Schwermetallen, wie Zinn, Zink, Blei gleichkommenden Beständigkeit und Benutzbarkeit (Magnesium, Beryllium und Aluminium).

Es ist jedoch einleuchtend und von den Schwermetallen her durchaus bekannt, daß das physikalische und chemische Verhalten der Metalle außerordentlich von ihrer Reinheit abhängt. Die Eigenschaftsangaben müssen daher bei solchen Metallen, die, wie Aluminium, infolge ihrer technischen Herstellungsweise stets mehr oder weniger mit andern Stoffen (Metalle, Metalloide, Oxyde, Gaseinschlüsse) verunreinigt sind, in beträchtlichen Grenzen schwanken. Aber nicht nur von den Beimengungen, sondern auch von mechanischen und thermischen Einflüssen, im Gebrauch oder durch besondere Vorbehandlung, werden die Eigenschaften, mechanische, physikalische und chemische, stark beeinflusst, was sich allerdings nur bei den härteren, Magnesium und Alu-

minium, nicht aber bei den weicheren Alkali- und Erdalkalimetallen bemerklich macht<sup>1</sup>. Damit erklären sich auch die mannigfachen Abweichungen in den Angaben verschiedener Forscher.

Wie bei den Metallen überhaupt, so sind auch bei den Leichtmetallen deren Mischungen mit anderen Metallen — Legierungen — im allgemeinen technisch wichtiger als die reinen Metalle selbst. Es soll sich daher an die Besprechung der Eigenschaften und des Verhaltens der Reinetalle die Beschreibung der bisher bekanntgewordenen Legierungen und Legierungsmöglichkeiten, ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens anschließen.

Je genauer wir dieses Verhalten unter den in der Natur und in der Technik gegebenen Bedingungen und Einflüssen kennen, desto leichter wird sich dann auch die für den Technologen wichtige Frage nach der Verwendbarkeit der Leichtmetalle oder ihrer Legierungen bzw. deren günstigster Zusammensetzung sowie deren Behandlung für jeden Fall beantworten lassen und so jedem metallverbrauchenden Techniker, Chemiker, Apparate- und Maschinenkonstrukteur, Baufachmann, Elektrotechniker ein Mittel an die Hand gegeben sein, sich die für seine Zwecke geeignetste Metallkomposition jeweils auszuwählen. Es wird sich im folgenden zeigen, daß gerade die Leichtmetalle in Legierungen Eigenschaften aufweisen, die sie erfolgreich in Wettbewerb treten lassen mit solchen Metallen und deren Legierungen, zu deren Beschaffung Deutschland jetzt noch mehr als vorher auf das Ausland angewiesen und deren Ersatz daher von allergrößter volkswirtschaftlicher Bedeutung ist.

---

Die Stellung der Leichtmetalle zueinander und zu den übrigen elementaren Stoffen, die sie nach ihrem ganzen Verhalten einnehmen, läßt sich am übersichtlichsten an der Hand des periodischen Systems der Elemente erkennen. Doch muß dieserhalb auf die besseren Lehrbücher der Chemie verwiesen werden.

Mit der Zunahme der Wertigkeit und der atomaren Verbindungsfähigkeit mit Sauerstoff (ausgedrückt durch  $R_2O$ ,  $RO$  usw.) nimmt der basische Charakter der Leichtmetalle ab, der allerdings innerhalb der einzelnen Vertikalreihen mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Damit hängt auch das Verhalten der Leichtmetalle mit Wasser zusammen, sowie ihr elektrochemisches Verhalten, ausgedrückt in ihrer Abscheidbarkeit durch den elektrischen Strom, zahlenmäßig gegeben durch die zu ihrer Ausscheidung erforderliche elektromotorische Kraft oder der mit dieser in enger Beziehung stehenden Wärmetönung ihrer Verbindungen.

### A. Physikalische Eigenschaften der Reinetalle.

**Äußere Erscheinung.** Die Farbe ist wegen der mehr oder weniger raschen Oberflächenveränderung durch Oxydierung nur auf frischen Schnittflächen die ursprüngliche und reine, wie sie eingangs schon beschrieben ist. Sie wird durch Beimischungen anderer Metalle beeinflusst und verändert.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. *Brislee*: Trans. Far. Soc. 9. Mai 1916.

Die Leichtmetalle erstarren krystallinisch, wie sich an ihren Bruchflächen, gelegentlich auch, wie beim Aluminium, an der Oberfläche selbst erkennen läßt. Auf frischen Schnittflächen zeigen Kalium und Natrium würfelförmig krystallinische Bildung. In Leuchtgas geschmolzen hinterbleibt bei langsamem Erkalten und Abgießen vor vollständigem Erstarren Kalium in tetragonalen, stumpfen Oktaedern von grünlichem Schimmer, Natrium in tetragonalen spitzen Oktaedern von rosarotem Schimmer. Beim Sublimieren krystallisiert Kalium in Würfeln. Strontium krystallisiert in länglichen Prismen, die blumenkohlartig sich anordnen. Calcium bildet hexagonale Tafeln oder verzerrte Rhomboeder, zuweilen dendritisch oder in Form sechseitiger Sterne, wie die Schneekristalle. Magnesium ist auf frischem Bruch gelegentlich krystallinisch großblättrig bis feinkörnig und fadenartig; im Vakuum erhitzt sublimiert es in meßbaren hexagonalen (?) Krystallen. Aluminium zeigt in gußeisernen Formen erstarrt das Bild eines Netzwerks von großen Krystallnadeln auf der Oberfläche und grobkrystallinischen, gehämmert feinkörnigen Bruch und sehnig-seidenglänzendes Gefüge.

Bei einigen der Leichtmetalle sind die Dämpfe gefärbt. So sind die Kaliumdämpfe grün, in dicken Schichten violett, der Natriumdampf ist in dicken Schichten purpurfarben, im glühenden Zustand gelb mit blauer Fluorescenz.

Verhalten gegen mechanische Einflüsse. Härte. Die sowohl für die Bearbeitung als auch für die mechanische Beanspruchung wichtige Eigenschaft der Härte nimmt zu von den Alkalimetallen nach den Erdalkali- und Erdmetallen hin. Das Kalium ist (alles bei gewöhnlicher Temperatur) härter als das Natrium, aber weicher als Lithium, Calcium und Blei, Natrium ist weicher als Lithium, wird aber, wie dieses, von Calcium, Strontium und Blei geritzt. Strontium und Barium sind härter als Blei und Calcium, das Calcium auch härter als Zinn, jedoch weicher als Zink und noch mit dem Messer schneidbar. Magnesium hat etwa die Härte zwischen Gips und Kalkspat. Aluminium ist — abgesehen von dem seltenen Beryllium, welches, von Korundhärte, Glas ritzt — das härteste von den Leichtmetallen; gegossen ist es an Härte gleich dem gegossenen Silber, durch Hämmern wird es noch härter. Chemisch reines Aluminium ist aber weicher als gewöhnliches Handelsaluminium. In der *Mohs'schen* Härteskala sind nach *Rydberg*<sup>1</sup> die Härten: Cs 0,2; Rb 0,3; Na 0,4; K 0,5; Li 0,6; Ca 1,5; (Pb 1,5); (Cu 1,8); Mg 2,0; (Zn 2,5); Al 2,9; (Fe 4,5).

Natürlich werden die Härte und auch die anderen mechanischen Eigenschaften — außer von den aus ihrer Herstellung herrührenden Verunreinigungen und Beimischungen anderer Metalle — bei den teilweise niedrig liegenden Schmelzpunkten sehr von der Temperatur beeinflußt. Das Kalium ist bei 0° brüchig, wird aber schon bei 19° wachsw weich, bei 25° unvollkommen, bei 58° vollkommen flüssig; das Rubidium ist schon bei -10° weich wie Wachs; Cesium ist auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr weich. Lithium ist bei gewöhnlicher Temperatur zähe, so daß es, wie Blei, zu Draht ausgezogen

<sup>1</sup> Z. phys. Ch. **33**, 353 (1900).

und zu Blech gewalzt werden kann. Das Strontium läßt sich zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu Draht ziehen. Calcium kann seiner Härte entsprechend noch weiter bearbeitet werden, z. B. mit Holzraspeln oder auf der Drehbank; Feile und Säge verschmiert es. Besser verhält sich in der Bearbeitung Magnesium, das in reinem Zustand geschmeidig und gut walzbar ist, sich auch hämmern, feilen, bohren und sägen läßt, aber nicht genug Zähigkeit besitzt, um sich zu so dünnen Drähten, wie etwa Aluminium, ausziehen zu lassen. In geschmolzenem Zustand ist Magnesium teigig, wenig beweglich und daher auch wenig geeignet für Formguß. Über Beryllium sind die Angaben nach neueren Forschungen abweichend von den früheren, die es gut bearbeitbar, walz- und schmiedbar nannten; wahrscheinlich lag diesen ein weniger reines Metall zugrunde. Das Aluminium ist geschmeidig, läßt sich fein walzen, zu ganz dünnem Draht ausziehen und zu feinsten Blättchen (sog. Aluminiumbronze, nicht zu verwechseln mit der gleichbenannten Kupferlegierung) ausschlagen; es läßt sich schmieden, stanzen, pressen, aber schlecht sägen, feilen und fräsen, weil es die Werkzeuge verschmiert.

Nach den Festigkeitszahlen kommen für den Gebrauch bei mechanischer Beanspruchung nur Magnesium und Aluminium in Frage. Ersteres muß aber ausscheiden, weil seine chemische Widerstandsfähigkeit hierfür nicht ausreicht. Dagegen läßt sich Aluminium in wenig beanspruchten Gußteilen und besonders in Blechform weitgehend und in immer noch steigendem Maße verwenden. Die Bruchgrenze ist für reinstes gegossenes Hüttenaluminium, etwa 99,5 Proz. Reinheit, 6 bis 7 kg/qmm gegen 9 des Magnesiums, 5 des Calciums und 16 des Kupfers (gegossen). Durch mechanische Behandlung (nach dem Ausglühen auf etwa 400°) z. B. durch Walzen oder Schmieden steigt aber seine Festigkeit auf etwa 20 kg/qmm, die Dehnung vermindert sich von 25 Proz. auf 2 Proz. Außerdem haben

Magnesium einen Elastizitätsmodul von 4000 kg/qmm und einen Torsionsmodul von 1180 bis 1700 kg/qmm,  
 Aluminium einen Elastizitätsmodul von 6300 bis 7500 kg/qmm und einen Torsionsmodul von 2300 bis 2700 kg/qmm,  
 dagegen Stahl einen Elastizitätsmodul von 20 000 bis 22 000 kg/qmm und einen Torsionsmodul von 8000 bis 8300 kg/qmm,  
 Zink einen Elastizitätsmodul von 8000 bis 13 000 kg/qmm und einen Torsionsmodul von 4000 kg/qmm.

Wie sehr die Festigkeit des Aluminiums von seiner Reinheit abhängt, zeigen nachstehende, von *Jaeger* und *Scheel* (ETZ. S. 150. 1919) für Aluminiumdraht von 99,4 Proz. (IV), 98,8 Proz. (III) und 98,4 Proz. (II) Reinheit ermittelten Werte:

		Zerreißfestigkeit (kg/qmm)		Dehnung in Proz.		
		II	III	II	III	IV
Bei 20° C Temperatur	. .	13,2	13,2	8,0	8,2	—
„ 100° C	„ . .	11,2	10,6	—	9,1	15,3
„ 200° C	„ . .	—	6,7	—	13,7	17,8

Die Zahlen zeigen zugleich auch die Abnahme der Festigkeit und die Zunahme der Dehnung in der Wärme. Durch Glühen bei verschiedenen



Temperaturen und mit verschiedener Glühdauer kann man die Festigkeitseigenschaften des Aluminiums erheblich beeinflussen<sup>1</sup>.

Bei weiterem Erhitzen werden Magnesium und Aluminium immer weicher, schließlich körnig und spröde. Kurz unterhalb ihres Schmelzpunktes verlieren beide den Zusammenhang, ein Umstand, der ihre Herstellung in Pulverform ermöglicht (s. Br. P. 15 959/1895).

Schmelz- und Verflüchtigungstemperaturen. Nach den Schmelzpunkten ordnen sich die Leichtmetalle in folgender Reihe: Cs, Rb, K, Na, Li, Mg, Al, Ca, Sr, Ba, Be. Die näheren Zahlen gibt nachstehende Tabelle.

Metall	Schmelzpunkte		Siedepunkte
	nach Guertler und Pirani <sup>2</sup>	nach anderen Autoren	
Caesium .	26°	28,2° <sup>3</sup> , 26,5° <sup>4</sup> , 28,4° <sup>5</sup>	670° <sup>6</sup>
Rubidium .	38°	37,0° <sup>3</sup> , 38,1° <sup>11</sup> , 39,0° <sup>5</sup>	696° <sup>6</sup>
Kalium . .	62,4°	63,5° <sup>5</sup>	757,5° <sup>6</sup> , 667° <sup>8</sup>
Natrium .	97,5°	97,9° <sup>5</sup>	877,5° <sup>7</sup> , 742° <sup>8</sup>
Lithium .	186°	180° <sup>9</sup> , 186° <sup>10</sup>	Verflüchtigt sich schon merklich kurz über seinem Schmelzpunkt; destilliert leicht im Vakuum. Oberhalb 1400° <sup>7</sup> ; im Wasserstoffstrom bei heller Rotglut.
Calcium . .	808°	800° <sup>6</sup> , 800° <sup>12</sup> 790° bis 795° <sup>13</sup>	Verdampft schwer bei gewöhnlichem Luftdruck, leichter im Vakuum.
Barium . .	850°	850° <sup>14</sup>	Verflüchtigt sich schon bei 950°, verdampft schnell bei 1150° und kann zum Sieden gebracht werden.
Strontium	zwischen Calcium und Barium	gegen 800° <sup>15</sup>	Verdampft schon beträchtlich bei 950°.
Magnesium	651°	633° <sup>16</sup>	Bei 1100 bis 1200°; 1120° <sup>17</sup> . Verflüchtigt sich schon vor dem Schmelzen etwas, sublimiert im Vakuum in Krystallen.
Beryllium	1300°	1278° ± 5° <sup>18</sup>	Verflüchtigt sich schon in der Nähe seines Schmelzpunktes beträchtlich.
Aluminium	658°	657° (reinstes) <sup>19</sup> metall. Verunreinigungen erhöhen den Schmelzpunkt	1800° <sup>17</sup> ; verdampft im hohen Vakuum bei 1100° <sup>20</sup> . Diese hohe Verflüchtigungstemperatur ermöglicht die Reduktion der leichter flüchtigen Alkali- und Erdalkalimetalle aus ihren Carbonaten durch Aluminium.

<sup>1</sup> Röhrig, Z. Mkde. 16, 265 und 398 (1924); siehe ebenda S. 369 (nach Martin); ferner Br. P. 213 575 (Metallbank).

<sup>2</sup> Z. Mkde. 1920, S. 66. — <sup>3</sup> Guntz und Broniewski 1909. — <sup>4</sup> Hevesy 1913. — <sup>5</sup> Rengade 1909 und 1914. — <sup>6</sup> Ruff und Plato 1903. — <sup>7</sup> Ruff und Johannsen 1905. — <sup>8</sup> Perman 1889. — <sup>9</sup> Bunsen 1855. — <sup>10</sup> Ruff 1906. — <sup>11</sup> Bunsen 1863. — <sup>12</sup> Arndt 1904. — <sup>13</sup> Moissan 1905. — <sup>14</sup> Guntz 1903. — <sup>15</sup> Guntz 1906. — <sup>16</sup> Heycock und Neville. — <sup>17</sup> Greenwood 1912. — <sup>18</sup> Oesterheld 1916. — <sup>19</sup> Erckelens 1923. — <sup>20</sup> Kohn-Abrest 1910.

Spezifisches Gewicht oder Dichte. Das leichteste Metall und zugleich der leichteste feste Stoff ist das Lithium, das auf Steinölschwimmt. Sein spez. Gewicht ist 0,534<sup>1</sup>. Dann kommen Kalium mit 0,862 bei 20° und 0,83 geschmolzen, Natrium mit 0,971 bei 20°, 0,9287 geschmolzen, Rubidium 1,522<sup>3</sup>, Calcium mit 1,55<sup>1</sup> (1,52 destilliert nach *Arndt*, 1,415 mit 99,44 Proz. Reinheit nach *Muthmann*<sup>8</sup>, 1,58 mit 97,75 Proz. Ca nach *Setlik*<sup>2</sup>), Magnesium mit 1,74<sup>1</sup> bei 20°, 1,478 bei 822° (geschmolzen)<sup>7</sup>, Caesium mit 1,87<sup>1</sup>, Beryllium mit 1,84<sup>1</sup>, Strontium 2,54<sup>1</sup> und Barium mit 3,6<sup>1</sup> (3,78 nach *Guntz*).

Die Dichte des Aluminiums bei gewöhnlicher Temperatur schwankt je nach seiner Reinheit und Vorbehandlung zwischen 2,56 und 2,79 (2,70). Nach *Edwards* und *Moormann*<sup>9</sup> sind die Zahlen für verschiedene Temperaturen folgende:

	Für 99,75 Proz. Al	99,4 Proz. Al	98,25 Proz. Al	
20°	2,703	2,706	2,727	Diese Zahlen entsprechen den Zahlen von <i>Brislee</i> <sup>4</sup> und gelten für gegossenes Metall; gezogen, gewalzt oder nach dem Erhitzen auf 450° C ist die Dichte für 99,64 Proz. Al = 2,71. 99,37 Proz. Al zeigte hart gewalzt u. gezogen die Dichte bei 4° . <i>D</i> = 2,7098 als hartes Blech . . . . . <i>D</i> = 2,7076 nach 2std. Glühen bei 560° <i>D</i> = 2,7186 nach 22std. Glühen bei 560° <i>D</i> = 2,7085 <i>Edwards</i> und <i>Moorman</i> <sup>5</sup> fanden etwas abweichende Werte.
658,7° (fest)	2,55	—	—	
(flüssig)	2,382	2,384	—	
700°	2,371	2,373	2,394	
800°	2,343	2,345	2,366	
900°	2,316	2,318	2,339	
1000°	2,289	2,291	2,311	
1100°	2,262	2,264	2,285	

Nach *Pascal* und *Journiaux*<sup>6</sup> ist die Dichte von geschmolzenem Aluminium bei = 658° 2,46.

Die Änderungen der Dichte durch Wärme und mechanische Bearbeitung hat *Brislee* untersucht (Trans. Far. Soc. 1912).

Ausdehnung. Die linearen Ausdehnungskoeffizienten sind (nach L. B. 23) für 1 bis 100°: Caesium 0,0003948 (kub. Ausd.); Kalium 0,000083 (fest) 0 bis 50°) und 0,0002991 (flüssig, kub. Ausd. für 70 bis 100°), die Volumänderung beim Schmelzen ist 2,6 Proz., die Zusammenziehung beim Erstarren 2,5 Proz.; Lithium 0,0000600, Volumänderung beim Schmelzen 1,51 Proz. Natrium 0,000072 (fest 0 bis 50°) und 0,0002781 flüssig (101 bis 168°, kub. Ausd.), Volumänderung beim Schmelzen 2,03 Proz.; Magnesium 0,0000261; Aluminium 0,0000274 (0 bis 500°). Die Volumausdehnung beim Schmelzen ist darnach 4,8 Proz. entsprechend 4,5 Proz. Zusammenziehung beim Erstarren (nach anderen 6,6 Proz.).

Spezifische Wärme (L. B. 23). Mit steigender spez. Wärme ergibt sich folgende Reihe: Caesium 0,0482 (Atomwärme 6,406); Barium 0,068;

<sup>1</sup> *Landolt-Börnstein*: Physikal.-chem. Tabellen 1923. — <sup>2</sup> Ch. Z. 1905, S. 218. — <sup>3</sup> Über die Dichte der Alkalimetalle siehe auch *Hackspill*: C. r. 152, 259 (1911). — <sup>4</sup> Trans. Far. Soc. 1913, S. 162; Z. angew. Ch. 1915, II, S. 36. — <sup>5</sup> Chem. Met. Eng. 1921, 12. Januar. — <sup>6</sup> Z. Elch. 1916, S. 71. — <sup>7</sup> *Edwards* und *Taylor*: St. u. E. 1923, S. 980. — <sup>8</sup> Ann. Ch. 355, 137 (1907). — <sup>9</sup> Z. Mdk. 1921, S. 384.

Rubidium 0,07923; Calcium 0,1704 (0 bis 100°); Kalium 0,1728 (0 bis 56°); flüssig 0,250; Aluminium 0,2189 (15 bis 185°), 0,308 (650°). Atomwärme: 5,91 bei 60°. Nach *Brislee*<sup>1</sup> ist die mittl. spez. Wärme von geglühtem Aluminium von 99,6 Proz. bei 300°: 0,2354, von hart bearbeitetem bei 100°: 0,2220; Magnesium 0,2475 bei 17 bis 100°; Natrium 0,2970 (0 bis 20°); 0,21 (flüssig); Beryllium 0,4246 (0 bis 100°); Lithium 0,9408 (26 bis 100°).

Die spez. Wärme und Atomwärme beträgt bei 50° absoluter Temperatur (— 223°) nach *Dewar*<sup>2</sup>: Li 0,1924, Atw. 1,35; Na 0,1519, Atw. 3,50; K 0,1280, Atw. 5,01; Rb 0,0711, Atw. 6,05; Cs 0,0513, Atw. 6,82. Die latenten Schmelzwärmen sind nach *Richards*<sup>3</sup> in Wärmeeinheiten bei Kalium 16, Natrium 32, Calcium 53, Magnesium 58, Aluminium 100. Vgl. hierzu auch *Rengade*<sup>4</sup> und *Roos*<sup>5</sup> (Schmelzwärme des Al).

Für Beryllium gibt *Oesterheld*<sup>6</sup> die Schmelzwärme zu 341 an.

Die hohe Schmelzwärme des Aluminiums erklärt die zum Schmelzen erforderliche Zeit und bedingt auch nach dem Schmelzen ein längeres Stehen des Metalls vor dem Guß.

Wärmeleitung. Die Leichtmetalle gehören zu den guten Wärmeleitern, ihre Leitfähigkeit ist etwa ein Drittel des Silbers. Sie beträgt in Calorien auf 1 cm/sek (L. B. 23) bei Natrium 0,317 bei 21°, Magnesium 0,3760 zwischen 0 und 100°, Aluminium 0,461 bei 0° und 0,4923 bei 100°.

Die Dampfspannungen der Alkalimetalle (Na, K, Rb, Cs) hat *Hackspill* [C. r. **154**, 877 (1912)], der Erdalkalimetalle *Ruff* und *Hartmann* [Z. anorg. Ch. **133**, 29 (1914)] bestimmt.

Elektrizitätsleitung. Sie geht im wesentlichen konform mit der Wärmeleitung. Kalium leitet weniger als Natrium, Natrium, Calcium, Magnesium weniger als Silber oder Kupfer, Magnesium auch schwächer als Zink. Aluminium leitet halb so gut wie Kupfer, ein Drittel so gut als Silber, doppelt so gut als Zink und viermal so gut als Eisen<sup>7</sup>. Die Zahlen sind (nach L. B. 23):

Strontium	3,3	(jeweils $\times 10^{-4}$ ) bei 20°,
Caesium	5,18	bei 0° (fest) und 2,70 bei 37° (geschmolzen),
Rubidium	8,62	bei 0°,
Calcium	9,5	bei 20° (99,5 Proz. Ca),
Lithium	11,7	bei 0°, 7,88 bei 89° und 2,21 bei 230° (geschmolzen),
Kalium	14,3	bei 0°, 11,6 bei 50° und 6,06 bei 100° (flüssig),
Natrium	23,3	bei 0°, 18,8 bei 50° und 11,42 bei 120° (flüssig),
Magnesium	23,0	bei 0°, 16,7 bei 98,5° und 20,8 bei 19° (kalt gehämmert),
Aluminium	39,0	bei 0° (99 Proz. Al) und 28,3 bei 92,2° (99 Proz. Al),
	37,5	bei 0° (97,5 Proz. Al) und 20,4 bei 193,0° (97,5 Proz. Al),
	31,2	bei 18° für Draht mit 0,5 Proz. Fe und 0,4 Proz. Cu,
	24,2	bei 100° desgl. <sup>8</sup>

Beryllium ist etwa wie Silber leitend.

<sup>1</sup> J. Soc. Ch. Ind. 1916, S. 636; s. auch J. Am. Ch. Soc. **46**, 1178 (1924): Die spez. W. von Mg, Ca, Zn, Al, Ag bei höheren Temperaturen. — <sup>2</sup> Proc. Roy. Soc. Lond. A. **89**, 158 (1913). — <sup>3</sup> St. u. E. 1912, S. 493. — <sup>4</sup> Bull. soc. chim. **15**, 130 (1914). — <sup>5</sup> Z. anorg. Ch. **97**, 1 (1916). — <sup>6</sup> Z. anorg. Ch. **94**, 329 (1916).

<sup>7</sup> Von *Wentzke* angegebenes Merkmal für die Leitfähigkeit des Aluminiums im Verhältnis zu Kupfer, Zink, Eisen ist *Kaze* (nach den Anfangsbuchstaben der Metalle).

<sup>8</sup> S. Z. Mkde. **16**, 353 (1924).

Über den Einfluß des Reinheitsgrades und der Bearbeitung bei Aluminium haben schon *Richards* und *Thomsen*<sup>1</sup>, sowie *Jaeger* und *Scheel*<sup>2</sup> und schließlich *A. Schulze*<sup>3</sup> berichtet (Messungen der Physik.-Techn. Reichsanstalt).

Durch Erhitzen wird, wie bei Kupfer, die Leitfähigkeit des Aluminiums, allerdings auf Kosten der mechanischen Eigenschaften, etwas gesteigert, z. B. nach  $\frac{1}{2}$ - bis 2stündigem Erhitzen auf 160 bis 270° um 1 bis 7 Proz.

Der spez. elektrische Widerstand (in Ohm/ccm) und der Temperaturkoeffizient sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen<sup>4</sup>:

	Widerstand	Temp.-Koeff. $\times 10^{-3}$ für 1° C		Widerstand	Temp.-Koeff.
Aluminium . . .	2,69 bei 0°	4,26	Barium . . .	fehlt	fehlt
Beryllium . . .	25 bei 18°	—	Caesium . . .	18,12 bei 0°	—
Kalium . . . . .	7,10 bei 0°	5,81	Calcium . . .	10,5 bei 20°	—
Lithium . . . .	8,55 bei 0°	4,5	Rubidium . . .	11,6 bei 0°	—
Magnesium . . .	4,35 bei 0°	3,9	Strontium . . .	24,75 bei 0°	—
Natrium . . . .	4,28 bei 0°	4,34			

Magnetismus. Ganz schwach zeigt nur das Aluminium Magnetismus, stärkeren seine Legierungen mit Mangan.

Den Aufbau und das Gefüge des technischen Aluminiums haben *Merica*, *Waltenberg* und *Freeman*<sup>5</sup> untersucht und dabei das Vorhandensein von Verbindungen als Legierungsbestandteile, wie  $Al_3Fe$ ,  $Al_2Cu$ , festgestellt.

*Rassow* und *Velde* haben das Rekristallisationsschaubild des technischen Aluminiums erforscht<sup>6</sup>, desgl. auch *Carpenter* und *Elam*<sup>7</sup>. Über Einzelkristalle aus Aluminium und ihr Verhalten bei Zugbeanspruchung berichtet *Gomperz* (Z. Mkde. 1922, S. 434).

Die elektrolytischen Potentiale einer Anzahl von Metallen, darunter auch der Leichtmetalle, gibt *Palmaer*<sup>8</sup>: K — 3,2; Na — 2,8; Ba — 2,8; Sr — 2,8; Ca — 2,6<sup>9</sup>; Mg — 1,55; Al — 1,28 (?); Li zwischen — 1,8 und — 1,2; Be zwischen — 0,5 und 0,0, sämtlich in Volt, bezogen auf Wasserstoffelektrode = 0; Zn — 0,76; Fe — 0,43; Pb — 0,12; Sn — 0,10; Cu + 0,47; Ag + 0,80; Cl + 1,35.

Zur Frage über die Stellung der Erdalkali- und Alkalimetalle in der Spannungsreihe bei höherer Temperatur haben *Danneel* und *Stockem*<sup>10</sup> beigetragen, wonach sich diese bei Temperaturen über 800° umkehrt, so daß dann Calcium Natrium abscheidet. Das elektromotorische Verhalten von Aluminium und Magnesium haben *Smits* und *de Gruyter*<sup>11</sup> untersucht.

<sup>1</sup> Elch. Z. 4, 56 (1897).

<sup>2</sup> ETZ 1919, S. 150.

<sup>3</sup> Z. Mkde. 1923, S. 155.

<sup>4</sup> Für die Alkalimetalle haben auch *Guntz* und *Broniewski* [C. r. 147, 1474 (1908)] und *Hackspill* [C. r. 151, 305 (1910)] den elektrischen Widerstand bestimmt.

<sup>5</sup> Siehe Z. Mkde. 1921, S. 575. — <sup>6</sup> Z. Mkde. 1921, S. 545 bzw. 557. — <sup>7</sup> Z. Mkde. 1922, S. 77. — <sup>8</sup> Festschrift für *W. Nernst*: S. 332 (1912).

<sup>9</sup> Nach *J. Phys. Ch.* 28, 502 (1924): — 2,758 V. — <sup>10</sup> Z. Elch. 1905, S. 209. <sup>11</sup> Cbtt. III, 1109 (1921).

Die (auf  $\beta$ -Strahlung beschränkte) Radioaktivität von Rubidium und Kalium ( $= 1/1000$  des Urans) haben *Elster* und *Geitel*<sup>1</sup> bestätigt; bei Caesium, Natrium und Lithium war keine Strahlung nachzuweisen. Nach *Fredenhagen*<sup>2</sup> geben Kalium und Natrium im Vakuum erhitzt Elektronen ab; auch bei Reaktionen verschiedener gasförmiger Stoffe mit Alkalimetallen werden negativ geladene Teilchen frei, wie *Just*<sup>3</sup> gezeigt hat. Einer längeren elektrischen Entladung ausgesetzt, sollen Kalium, Natrium, Lithium Helium abspalten, das Aluminium Neon.

Daß Aluminium Röntgenstrahlen absorbiert ( $1/10$  des Kupfers), hat *Williams* nachgewiesen<sup>4</sup>; Beryllium ist durchlässig für diese Strahlen<sup>5</sup>.

Bemerkenswert ist die als „Ventilwirkung“ bezeichnete Eigenschaft des Aluminiums, in gewissen Salzlösungen, z. B. Natriumphosphat, als Anode geschaltet, nach kurzer Zeit kaum noch Strom durchzulassen, anscheinend auf der Bildung isolierender Oxydhäutchen beruhend. Man benutzt sie für Akkumulatorbatterien zum Schutz gegen unbeabsichtigte Entladung oder zur Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom<sup>6</sup>.

Wichtig wegen der schädlichen Wirkung auf die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Aluminiums ist dessen Neigung, im geschmolzenen Zustand Gase aufzunehmen und bei der Erstarrung einzuschließen<sup>7</sup>. Da diese Gasaufnahme erst von  $900^\circ$  ab merklich eintritt, so läßt sie sich durch sorgfältige Temperaturbeachtung im Betriebe vermeiden.

Zu erwähnen sind noch zwei Eigenschaften des Aluminiums, nämlich die von *Spring*<sup>8</sup> entdeckte, daß zwei eben geschliffene Aluminiumplatten fest aufeinandergepreßt und etwa 8 Stunden einer Temperatur von  $330^\circ$  ausgesetzt, untrennbar fest aneinanderhaften, und die andere von *Margot*<sup>9</sup> gefundene, daß ein mit Aluminium auf Glas u. a. Flächen erzeugter Strich bleibt und mit Kali behandelt noch eine matte Zeichnung hinterläßt (auch für Magnesium und Zink angegeben).

## B. Chemisches Verhalten.

### 1. Gegen Wasser.

Die Alkalimetalle setzen sich mit Wasser schon in der Kälte (auch auf Eis) unter Wasserstoffentwicklung und Bildung des Hydroxyds stürmisch um, Kalium, Rubidium und Caesium entzünden sich dabei und der explosionsartig entwickelte Wasserstoff verbrennt mit der dem Metall eigentümlichen Flammenfärbung (s. S. 139). Natrium löst sich unter Luftabschluß in viel Wasser ruhig auf; an der Luft schmilzt es zu rotierenden Kugeln, die beim Anstoßen unter Entzündung des Wasserstoffs heftig explodieren können.

<sup>1</sup> Jahrb. f. Radioaktivität und Elektronik 1913, S. 323. — <sup>2</sup> Physik. Z. **12**, 398. — <sup>3</sup> Z. Elch. 1914, S. 483. — <sup>4</sup> Proc. Roy. Soc. Lond. A **94**, 567 (1918). — <sup>5</sup> *Benoist* und *Copaux*: Ch. Z. 1914, S. 773. — <sup>6</sup> Siehe Z. Elch. 1912, S. 22, 1914, S. 307, 1915, S. 46, 1924, S. 423. — <sup>7</sup> Vgl. hierzu *Guichard* und *Roger-Jourdain*: C. r. **155**, 160 (1912) und Bull. soc. chim. Fr. **11**, 921 (1912), sowie *Czochralski*, Z. Mkde. 1922, S. 277. — <sup>8</sup> Glück-auf 1895, S. 1265. — <sup>9</sup> Ch. Z. 1894, S. 1008.

Von Wasserdampf wird Natrium unter Aufglühen oxydiert. Das Lithium schwimmt und oxydiert sich auf Wasser wie Natrium, jedoch ohne zu schmelzen. Der Angriff der Alkalimetalle auf Wasser beginnt nach *Hackspill*<sup>1</sup> bei ungefähr  $-100^{\circ}$  und erfolgt in der Reihenfolge Cs, Rb, K, Na.

Die Erdalkalimetalle geben mit Wasser mehr oder weniger starke, durch das entstehende feste Hydroxyd allmählich gemilderte Gasentwicklung und sinken dabei unter. Auf Magnesium ist in dichtem Zustand ausgekochtes Wasser infolge einer oberflächlich sich bildenden schützenden Oxydschicht ohne weitere Wirkung, kochendes entwickelt etwas Wasserstoff. In fein verteiltem Zustand wird es, besonders in Gegenwart von Palladiumchlorür infolge katalytischer Wirkung ausgeschiedenen Palladiums, rasch unter starker Temperaturerhöhung angegriffen. Brennendes Magnesium brennt in kochendem Wasser fort unter gleichzeitigem Auftreten von brennendem Wasserstoff. Durch Wasserdampf wird Magnesium unter Glüherscheinung oxydiert.

Beryllium verändert sich weder in kaltem noch in kochendem Wasser, auch nicht in Wasserdampf bei heller Rotglut.

Aluminium wird in dichtem Zustand von reinem luftfreien Wasser auch bei Dunkelrotglut nicht verändert; wohl aber, wenn andere Stoffe, insbesondere Salze, zugegen sind; Aluminiumpulver sowie Blattaluminium zersetzen jedoch bei  $100^{\circ}$  langsam das Wasser unter Hydroxydbildung. Wasserdampf wird durch Aluminiumpulver unter glänzender Lichterscheinung zersetzt.

Dies Verfahren gilt jedoch nur für reines Aluminium; unreines oder mit andern Metallen, wie Na, Zn, Cu, Mg, insbesondere Hg, legiertes Aluminium verhält sich z. T. viel aktiver, wohl infolge der Ausbildung örtlicher galvanischer Elemente zwischen verschiedenen Metallbestandteilen. Hierauf beruht auch das verschiedene Verhalten, das das gewöhnliche Aluminium noch Änderungen seiner physikalischen Beschaffenheit zeigt; so ist z. B. ausgeglühtes Metall widerstandsfähiger als nicht ausgeglühtes.

## 2. Gegen Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak, in trockenem und feuchtem Zustand.

Anganz trockener kohlenstofffreier Luft verändern sich die Leichtmetalle, in der Kälte nicht; Barium und Strontium sollen allerdings in fein verteiltem Zustand entzündlich sein, ebenso (nach *Guntz*) wenn man feste Stücke mit harten Werkzeugen behandelt. An gewöhnlicher Luft, die stets etwas Feuchtigkeit enthält, findet bei allen Angriff statt, der sich bei Magnesium, Beryllium und Aluminium allerdings nur in dem Mattwerden und Verfärben der Oberfläche durch Bildung einer Oxydhaut zeigt, während die übrigen sich, je nach ihrer Natur, schneller oder langsamer mit einer Hydroxydkruste überziehen, weswegen sie auch nur durch sofortiges Unterbringen in Petroleum oder Paraffinöl oder eingeschmolzen in luftfreien mit Wasserstoff oder Stickstoff (nicht bei Lithium) gefüllten Glasröhren blank gehalten werden können. Calcium

<sup>1</sup> C. r. **152**, 874 (1911).

läßt sich, geschützt durch die oberflächliche Oxydschicht auch ohne Petroleum in gut schließenden Gefäßen aufbewahren; offen an feuchter Luft zerfallen Calcium und Barium zu grüulichem oder durch Eisengehalt rötlichem Pulver.

Beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff verbrennen die Leichtmetalle. Kalium entzündet sich bereits bei  $65^{\circ}$  und brennt dann weiter unter Bildung von verschiedenen Oxyden,  $K_2O$ ,  $K_2O_2$  u. a. In flüssigem Ammoniak gelöst, wird es auch durch eingeleiteten Sauerstoff oxydiert. Rubidium und Cesium entzünden sich leichter als Kalium. Man kann aber Rubidium bei genügend langsamem Sauerstoffstrom ohne Entzündung oxydieren (nach *Erdmann* und *Köthner*<sup>1</sup> zu  $RbO_2$ ). Natrium verbrennt beim Erwärmen an der Luft nahe seinem Siedepunkte zu  $Na_2O$  oder  $Na_2O_2$ , wobei es ein starkes, weißes Licht ausstrahlt. (Auf dieser Reaktion beruht die Darstellung von Natriumsuperoxyd.) Lithium wird auch bei seinem Schmelzpunkt ( $180^{\circ}$ ) von trockenem Sauerstoff nicht angegriffen und entzündet sich erst weit darüber an der Luft mit weißem intensiven Licht und ohne Funkensprühen. Barium verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit rötlichem Licht, im Knallgasgebläse mit grünlicher Flamme. Strontium verbrennt beim Erhitzen in trockenem Sauerstoff. Calcium oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft schnell, die Oxydschicht schützt es dann aber vor weiterer Verbrennung; bei Rotglut verbrennt es jedoch mit Flamme unter Bildung von Calciumnitrid neben Calciumoxyd. Calciumgries, in eine Flamme eingebracht, verbrennt unter Funkensprühen mit glänzendem Licht. Von dem oberflächlich oxydierten Calcium lassen sich auch mit einem schnell rotierenden Schmirgelscheibchen Funken absprengen.

Magnesium verbrennt, wenn es an der Luft etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, mit starkem und blendend weißem Licht und Flamme unter Entwicklung eines dichten Rauches von Magnesiumoxyd. Die Intensität des Lichtes und seine chemische Wirksamkeit ist sehr bedeutend, beispielsweise bringt es Chlorknallgas zur Explosion. In Form von Bandmagnesium angezündet, verbrennt es an der Luft mit blendendem Lichte weiter; Einstreuen von Magnesiumstaub in die Flamme erzeugt ebenfalls eine blendende Lichterscheinung (Gebrauch für Blitzlichtlampen). Das Licht kann den Augen sehr gefährlich werden. Nach einem Bericht der Österreichischen Gewerbeinspektion erblindete in einer Papierfabrik 1888 ein Mann, der bei starkem Magnesiumlicht Qualität und Farbe der fertigen Papiersorten zu untersuchen und zu beaufsichtigen hatte. Gepulvertes Magnesium geht nach *Erdmann* und *Moser* an der Luft stark erhitzt äußerlich zwar in Oxyd, im Innern aber in Nitrid über. Bei  $620^{\circ}$  ist nach *Matignon* und *Lassieur* die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft vollkommen, so daß reiner Stickstoff zurückbleibt.

Aluminium oxydiert sich in dichtem Zustand nur oberflächlich beim Schmelzen an der Luft, die entstehende graue Haut behält ihren Zusammenhang und schließt geschmolzenes Metall ein. Wenn man stärkeren Aluminium-

<sup>1</sup> Ann. Ch. **294**, 55 (1896).

draht oder -blech an der Luft elektrisch erhitzt, so überziehen sie sich mit einer grauen zusammenhängenden Haut, in deren Innern das Metall sich geschmolzen erhält und die einen bemerkenswerten Zusammenhang bewahren. Beim Erhitzen in reinem Sauerstoff verbrennt Aluminium mit starkem Glanz und großer Wärmeentwicklung vollständig. Aluminiumpulver beginnt erst bei  $400^\circ$  sich langsam, aber andauernd zu oxydieren, Blattaluminium verbrennt schon in der Lichtflamme, Draht läßt sich, wenn er sehr fein ist, zwar in Sauerstoff entzünden, brennt aber für sich nicht darin fort; in der Luft bildet sich dabei auch Nitrid.

Beryllium ändert sich auch in fein verteiltem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, bei Glühhitze verbrennt es mit lebhafter Feuererscheinung zu Berylliumoxyd. Dichtes Beryllium entzündet sich beim Erhitzen in Sauerstoff nicht, sondern bedeckt sich nur mit dünner Oxydschicht.

Stickstoff verbindet sich nicht unmittelbar mit Kalium. Trockenes Ammoniak bildet beim Erwärmen damit unter Wasserstoffentwicklung das Amid. Auch Rubidium bildet im Ammoniakstrom das Amid. Im flüssigen Ammoniak löst sich Kalium. Ähnlich verhält sich auch Natrium dem Stickstoff und Ammoniak gegenüber. Sie absorbieren auch Ammoniakgas, ebenso ihre Amalgame. Lithium nimmt Stickstoff schon in der Kälte auf, weit unter Rotglut geht diese Nitridbildung unter Feuererscheinung vor sich. Lithium verbindet sich auch mit allen Edelgasen außer Argon; von flüssigem Ammoniak wird es wenig gelöst, Magnesium und Aluminium überhaupt nicht. Die Lösungen sind stark gefärbt: von Natrium und Kalium konzentriert kupferrot, verdünnt blau, von Lithium blau.

Nach *Gehlhoff* absorbieren Alkalimetalle bei der Glimmentladung Gase, wie Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff, nicht aber die Edelgase, so daß sie zu deren Reinigung dienen können.

Barium und Strontium bilden beim Erhitzen mit Stickstoff ein Nitrid, mit Ammoniak oberhalb  $28^\circ$  Barium- (Strontium-) Ammonium. Strontium bildet mit flüssigem Ammoniak eine Ammoniakverbindung. Calcium absorbiert Stickstoff schon in der Kälte, schnell und quantitativ beim Erhitzen bei 400 bis  $500^\circ$ . Mit trockenem Ammoniakgas gibt es Nitrid neben Hydrid. Magnesium verbindet sich mit Stickstoff beim Erhitzen und glüht darin weiter, das gleiche Nitrid entsteht auch bei Einwirkung von gasförmigem Ammoniak. Erhitzt man es mit stickstoffhaltigen organischen Stoffen, so bildet sich das Nitrid,  $Mg_3N_2$ .

Aluminium nimmt beim Glühen in Stickstoff nur wenig davon unter oberflächiger Nitridbildung auf, ebenso mit gasförmigem Ammoniak.

Beryllium nimmt in Stickstoff oder Ammoniak bei  $1000^\circ$  Stickstoff auf zu Nitrid,  $Be_3N_2$ , welches sublimiert.

In Wasserstoffgas nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, absorbiert Kalium ein Viertel seines Äquivalentes an Wasserstoff zu Hydrid. In strömendem Wasserstoff erhitzt, bildet sich die Verbindung KH.

Rubidium und Caesium bilden wie Kalium ein Hydrid, RbH bzw. CsH bei  $300^\circ$ .



Auch Natrium und Lithium bilden beim Erhitzen im Wasserstoffstrom das entsprechende Hydrid, NaH bzw. LiH, letzteres unter Feuererscheinung. Es wird berichtet, daß Natrium häufig hartnäckig Wasserstoff eingeschlossen enthalte.

Die Erdalkalimetalle bilden ebenfalls Hydride,  $BaH_2$ ,  $SrH_2$ ,  $CaH_2$ , besonders beim Erhitzen im Wasserstoffstrom. *Doermer*<sup>1</sup> beobachtete, daß elektrolytisch gewonnenes Calcium beim Bearbeiten, z. B. Hämmern mit rostigen Werkzeugen, kleine Explosionen gab, die er auf einen Einschluß von Wasserstoff im Metall zurückführte. Die Amalgame nehmen Wasserstoff auf unter Hydridbildung und Ausscheidung des Quecksilbers, das sich abdestillieren läßt und so das Hydrid zurückläßt (Untersuchungen von *Guntz*). Leichter geht die Hydridbildung vor sich beim Erwärmen der Legierungen der Erdalkalimetalle mit Cadmium auf dunkle Rotglut im Wasserstoffstrom (nach *Gautier*).

Von Magnesium, Beryllium und Aluminium ist die Bildung eines Hydrids bisher nicht sicher gelungen.

### 3. Verhalten gegen Metalloide (S, Se, Te; Fl, Cl, Br, J; P, B, C) und deren Verbindungen mit Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff (Oxyde, Nitride, Hydride) in wasserfreiem Zustand.

Mit Schwefel verbindet sich Kalium schon in der Kälte, bei gelindem Erhitzen auch mit Selen, rasch und energisch aber und unter Feuererscheinung beim Erwärmen; im Schwefeldampf brennt es mit leuchtender Flamme. Schwefelwasserstoff wird durch Kalium und Natrium zersetzt, wie überhaupt alle schwefelhaltigen Verbindungen damit erhitzt deren Sulfide bilden.

Rubidium verhält sich ähnlich wie Kalium gegen Schwefel. Auch Natrium und Lithium verhalten sich gegen Schwefel wie Kalium; ebenso vereinigt sich beim Erhitzen Natrium mit Selen unter Feuererscheinung.

Calcium verbrennt auf kochendem Schwefel oder in Schwefeldampf mit glänzendem, blendend weißem Licht; auch mit Selen und Tellur verbindet es sich schon von dunkler Rotglut an. Ähnlich verhalten sich Barium und Strontium. Schwefelwasserstoff reagiert auf die Erdalkalimetalle bei Rotglut unter Sulfidbildung.

Magnesium verbrennt im Schwefeldampf.

Beryllium verbindet sich mit Schwefel und Selen bei deren Verdampfungstemperatur unter lebhafter Feuererscheinung.

Auf Aluminium ist Schwefel in der Kälte fast ohne Einwirkung; bei Entzündung oder auf glühendes Aluminium geworfen verbindet er sich damit unter heftiger Reaktion. Mit Wasserdampf über glühendes Al geleitet verbindet er sich mit Aluminium. Mit Selen gibt Aluminium bei Glühhitze unter Feuererscheinung Verbindung. Die anhydrischen Oxyde von Schwefel, Selen und Tellur werden — genauere Untersuchungen fehlen für die meisten — in höherer Temperatur unter Bildung der Leichtmetalloxyde und -sulfide

<sup>1</sup> Berl. Ber. 1906, S. 211; auch *Goodwin* beobachtete diese Erscheinung.

reduziert; mit Calcium gibt Schwefligsäureanhydrid Calciumoxyd neben Calciumsulfid und gelegentlich freien Schwefel. Magnesium brennt in Schwefligsäuregas bei dunkler Rotglut mit Lichterscheinung weiter. Brennendes Aluminiumpulver verbrennt darin weiter zu Aluminiumoxyd und Aluminiumsulfid. Trockener Schwefelwasserstoff wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei mäßiger Wärme auf Aluminium ein, in wässriger Lösung entspricht die Einwirkung derjenigen des Wassers und der Atmosphärien; auch Schwefelammonium und Schwefelkalium wirken nicht auf Aluminium.

Die Vereinigung mit den Halogenen<sup>1</sup> erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur meist träge oder gar nicht, erst beim Erhitzen setzt eine stärkere Reaktion ein, die sich bis zur blendenden Lichtentwicklung und explosionsartigen Heftigkeit steigern kann. Nach *Moissan* verwandelt Fluor das Kalium und Natrium unter lebhaftem Erglühen in die Fluoride. Das gleiche gilt für Beryllium. Calcium und Magnesium werden nach *Moissan* von Fluor bei gewöhnlicher Temperatur nicht, nach anderen unter Erglühen angegriffen. Kalium und Natrium bilden auch mit wasserfreiem Fluorwasserstoffgas die Fluoride unter Gasentwicklung. Blankes Kalium bedeckt sich in einem Strom von trockenem Chlorgas mit einer purpurroten Schicht, wahrscheinlich Subchlorid, die es vor weiterem Angriff schützt; im überschüssigen Chlorgas geschüttelt, entzündet es sich und verbrennt mit roter Flamme, lebhafter als in Sauerstoff. Bei  $-80^{\circ}$  ist Cl ohne Wirkung; auch Natrium behält bei dieser Temperatur in flüssigem Chlor seinen Glanz.

Rubidium, Caesium, Lithium verbrennen im Chlorgas mit leuchtender Flamme. Auf Natrium, Calcium, Strontium, Magnesium wirkt trockenes Chlorgas erst in der Hitze, dann aber unter großer Wärme- und Lichtentwicklung ein. Brennendes Magnesiumband brennt in Chlorgas weiter. Magnesium entzündet sich auch in feuchtem Chlorgas. Trockenes Chlor greift es in der Kälte nicht an, flüssiges Chlor ist ohne Wirkung. Chlorwasserstoffgas wird von Natrium in der Hitze unter Wasserstoffentwicklung reduziert, ebenso wirken Calcium und Strontium.

Brennendes Aluminiumpulver brennt in Halogenen und gasförmigem Halogenwasserstoff (hierbei sublimiert  $\text{AlCl}_3$  ab) weiter. Erhitztes Aluminiumblech kommt im Chlorstrom zum Glühen und verbrennt darin mit blendend leuchtender Flamme.

Mit Brom vereinigt sich Kalium unter heftiger Feuerentwicklung und Verpuffung; ebenso Rubidium. Mit Jod vereinigt sich Kalium bei geringem Druck schon in der Kälte unter Entwicklung von Wärme und violetter Licht, beim Erhitzen unter heftiger Explosion. Mit Bromwasserstoffgas verbindet es sich beim Erhitzen. Lithium verbrennt in Brom- und Joddampf, wie in Chlorgas, mit glänzendem weißen Licht.

Natrium wirkt bis zu einer Temperatur von  $200^{\circ}$  nicht auf Brom und hält sich jahrelang unter Brom aufbewahrt, mit Jod läßt es sich ohne Einwirkung zusammenschmelzen. Gegen die Chloride verhält es sich verschieden.

<sup>1</sup> Auf die Stoßempfindlichkeit von Mischungen der Alkalimetalle sei ausdrücklich hingewiesen!

Während es Phosphortrichlorid ( $\text{PCl}_3$ ) und Phosphorpentachlorid ( $\text{PCl}_5$ ) bei seinem Schmelzpunkt und in Überschuß explosivartig zersetzt, auch Fluorbor, Fluorsilicium und Metallfluoride beim Erhitzen reduziert, reagiert es mit Sulfurylchlorid ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) nur schwach, wird von Thionylchlorid ( $\text{SOCl}_2$ ), das fast zum Schmelzen erhitzt ist, absorbiert, ist aber auf Chlorschwefel auch bei Siedetemperatur ohne Wirkung. Chlordioxyd wird von Natrium reduziert.

Die Erdalkalimetalle verbrennen, jedoch erst bei höherer Temperatur, in Chlorgas, Brom- und Joddampf mit blendend weißem Licht. In trockenem Chlorwasserstoffgas erglüht Calcium und gibt das Chlorid.

Magnesium entzündet sich in feuchtem Chlorgas, ganz trockenes Chlor ist ohne Wirkung, ebenso flüssiges Chlor. Das gleiche gilt von flüssigem Brom (trocken); Bromdampf greift schwieriger an als Chlorgas, Joddampf unter lebhafter Verbrennung. In flüssigem Chlorwasserstoff wird Magnesium matt ohne weitere Veränderung. Bromwasser gibt damit regelmäßige Wasserstoffentwicklung. Ätherische oder alkoholische Jodlösung wirkt langsam ein.

In Joddampf verändert sich kompaktes Aluminium nicht; in fein verteiltem Zustand reagiert es mit flüssigem Brom und mit Jod sehr heftig. Mit flüssigem Brom erwärmt es sich und brennt dann ab. Brennendes Aluminium brennt weiter in Halogenen, gasförmigen Halogenwasserstoffen und Halogenverbindungen der Metalloide unter Aluminiumchloridbildung. Von flüssigem Chlor wird es in der Kälte anscheinend nicht angegriffen. In Chlorwasserstoff wird Aluminium matt, in flüssiger Säure löst es sich rasch unter Gasentwicklung.

In Fluorgas bedeckt sich Aluminium mit einer dünnen Schicht, die vor weiterem Angriff schützt.

Blattaluminium wird von Schwefelchlorür angegriffen.

Von Stickoxydgasen werden die Alkalimetalle bis zu Nitrit oxydiert. Calcium und Strontium verbrennen darin unter Bildung der Nitride. Brennendes Magnesium brennt in den niedrigen Stickoxydgasen weiter, Stickstofftetroxyd ( $\text{NO}_2$ ) reagiert mit Magnesiumfeile erst bei dunkler Rotglut; Stickstoffpentoxyd ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) wirkt nur wenig ein.

Aluminium in Pulverform verbrennt in allen Stickoxydgasen; nach *Sabatier* soll jedoch Stickoxyd Aluminiumfeile beim Erhitzen nicht angreifen. Nitrosylchlorid greift schon in der Kälte Aluminium an.

Mit Phosphor vereinigt sich Calcium unter Erglühen bei geringerer Erhitzung als mit Stickstoff. Erhitztes Kalium entzieht dem Phosphorwasserstoff den Phosphor. Eine Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak setzt sich mit rotem Phosphor um.

Lithium verbindet sich in der Hitze, wie mit Wasserstoff, auch mit Arsen und Antimon; auch Kalium verbindet sich mit Antimon und Wismut. Natrium verbindet sich mit Phosphor unter erwärmtem Steinöl.

Calcium und Strontium verbinden sich in der Hitze unter weiterer Erwärmung mit Phosphor und Arsen. Phosphorsäureanhydrid wird von Calcium unter explosionsartiger Reaktion und Bildung von Phosphorcalcium reduziert. Aus Metaphosphorsäure und deren Salzen machen Erdalkalimetalle oder Aluminium Phosphor frei, der dabei abdestilliert.

Mit Bor vereinigt sich Kalium ohne Feuererscheinung (*Davy*). Borsäureanhydrid wird von Alkalimetallen unter starker Wärmeentwicklung reduziert, wobei Legierung mit Bor entsteht; auch Calcium, Magnesium und Aluminium reduzieren es unter Legierung mit Bor. Von den genannten Metallen wird auch die Kieselsäure reduziert, und zwar von Magnesium und Aluminium unter Silicidbildung. Mit Borsulfid geben Magnesium und Aluminium die Sulfide, ersteres unter Freiwerden von Bor, letzteres unter Bildung eines Borids.

In Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid oxydiert sich Kalium bei Rotglut unter Kohlenstoffabscheidung, bei niedrigerer Temperatur (etwa Schmelzhitze) bildet es mit Kohlenoxyd eine explosible Verbindung. Kohlendioxyd und Kaliumdampf reagieren unter heftigem Erglühen. Bei Glühhitze verbindet es sich auch mit Kohlenstoff. In Acetylen entflammt schmelzendes Kalium unter Explosion und Kohleabscheidung. Bei  $-50^{\circ}$  in Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak eingeleitetes Kohlenoxyd bildet eine Verbindung  $KCO$ .

Natrium verhält sich gegen beide Gase ähnlich; es entsteht dabei Natriumcarbonat und bei Kohlensäureeinwirkung auch Natriumoxyd. Flüssige Kohlensäure überzieht Natrium in kurzer Zeit mit einer Bicarbonatschicht. Schwefelkohlenstoff greift es bereits in der Kälte an.

Lithium verbrennt in trockener Kohlensäure beim Erhitzen.

Die Erdalkalimetalle geben beim Erhitzen mit Kohle Carbide; sie verbrennen lebhaft, z. T. unter Kohleabscheidung, in trockenem Kohlenmono- und -dioxyd. Mit Schwefelkohlenstoff bildet Calcium unter Kohleabscheidung bei sehr hoher Temperatur Kohlenstoffmonosulfid.

Brennendes Magnesium zersetzt Kohlensäureanhydrid, erlischt aber im Kohlenoxydstrom; im Glühen erhalten reduziert es beide unter glänzender Lichterscheinung und Kohleabscheidung. Schwefelkohlenstoffdämpfe geben damit bei sehr hoher Temperatur Sulfid.

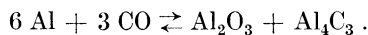
Kohlenwasserstoffe werden von Magnesium teilweise reduziert. Mit Acetylen gibt Magnesium beim Erhitzen auf  $450^{\circ}$  eine Verbindung, die mit Wasser Äthylen und Allylen entwickelt. Aus verschiedenen Kohlenstoffverbindungen entsteht mit Magnesium dessen Carbid.

Chlorkohlenoxyd wird von Kalium unter Kohleabscheidung und Bildung von Kaliumoxyd und Kaliumchlorid zersetzt.

Kohlenstofftetrachlorid wird von glühendem Calciumpulver reduziert.

Von wasserfreiem Cyanwasserstoff wird Magnesium nicht angegriffen; die Salze (Cyanide) werden aber zu Nitriden und Carbiden reduziert.

Beryllium gibt, geschmolzen, mit Kohlenstoff leicht Carbid. Auch Aluminium nimmt bei höherer Temperatur leicht Kohlenstoff auf zu Carbid. Es reduziert daher auch Kohlenoxyd und Kohlensäure beim Erhitzen, wobei sich allerdings in erster Linie das Aluminiumoxyd neben Aluminiumcarbid und freiem Kohlenstoff bildet (je nach der Temperatur); es besteht hierbei die reversible Reaktion:



Auf fester Kohlensäure verbrennt Aluminiumpulver lebhaft unter Bildung von dichter Kohle. Im Schwefelkohlenstoffdampf verbrennt Aluminium zu Sulfid unter Kohleabscheidung.

Ameisensäuredampf wird von brennendem Aluminium unter Kohleabscheidung, Wasserstoffentwicklung und Tonerdebildung zersetzt.

#### 4. Verhalten gegen Oxyde (Hydroxyde), Sulfide und Salze der Metalle, sämtlich in trockenem, wasserfreiem Zustand.

Die Alkalimetalle reduzieren beim Erhitzen viele Oxyde, Sulfide und Salze, insbesondere die der Schwermetalle ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{UO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{PtO}_2$ ) vollständig unter Metallabscheidung, die meisten unter Feuererscheinung. Natriumhydroxyd wird von Kalium, Kaliumhydroxyd von Natrium unter Bildung von Natrium-Kalium-Legierungen, je nach den verwendeten Mengenverhältnissen bei Temperaturen zwischen 200 und 300° zersetzt. Weißglühende Tonerde wird von Kaliumdampf z. T. zersetzt. Kalium und Natrium reduzieren, wie die Kieselsäure, auch die Silicate, dazu Glas, Porzellan, im Schmelzfluß. Sie zersetzen ferner die Carbonate, Sulfide, Sulfate, Arsenate u. a. unter Bildung des Oxydes oder Salzes, die Nitrate unter Alkalisuperoxydbildung. Mit Phosphaten oder phosphorhaltigen Verbindungen erhitzt gibt Natrium Phosphornatrium.

Calcium zersetzt, stärker als Magnesium, die Hydroxyde und Carbonate der Alkalimetalle (KOH und NaOH) unter Detonation. Viele Metalloxyde werden von Calcium z. T. unter Legierungsbildung, z. T. zu niederen Oxyden, z. T. bis zu Metall reduziert, so z. B., besonders im Vakuum, die Oxyde von Zr, Th, Ti, Ce, V, U, W, Me, Cr. Die Einwirkung von Calcium auf Borate und Silicate haben *Wedekind* und *Dürr* untersucht; es wird dabei deren Metall frei, bei den Silicaten unter Bildung von Siliciden neben freiem Silicium. Berylliumsilicat wird zu Berylliumsilicid reduziert.

Magnesium reduziert Caesiumhydroxyd im Wasserstoffstrom; wird Lithiumhydroxyd in einer Retorte mit Magnesium erhitzt, so entweichen unter heftiger Reaktion Lithiumdämpfe. Die Einwirkung von Magnesium auf die Alkali- und Erdalkaliverbindungen (Oxyde und Carbonate) hat besonders *Winkler* untersucht. Sie findet unter Abscheidung des Alkalimetalls, Oxydation des Magnesiums und Kohlenstoffabscheidung statt. Mit Lithiumcarbonat gibt es explosionsartige Verpuffung, auch mit Natriumcarbonat findet energische Reaktion in beiden Fällen unter Verflüchtigung des Alkalimetalls statt; ruhiger ist die Reaktion mit Kalium-, Rubidium- und Caesiumcarbonat. Die Oxyde (und Carbonate) der Erdalkalien werden von Magnesium fast vollständig reduziert.

Gemische von Aluminiumoxyd und Magnesium im Vakuumrohr erhitzt, reagieren unter Explosionserscheinung, aus einem Gemisch von Calciumoxyd und Magnesium destilliert im gleichen Falle ruhig Magnesium ab.

Ob Berylliumoxyd von Magnesium reduziert wird, steht noch nicht einwandfrei fest.

Magnesium wirkt ähnlich wie auf Kieselsäure auch auf die Silicate unter Einbeziehung der vorhandenen Metalle in die entstehende Legierung. Auf viele Oxyde wirkt es wie Calcium reduzierend;  $\text{Cu}_2\text{O}$  wird leicht und gefahrlos reduziert,  $\text{CuO}$  unter heftiger Explosion, ähnlich auch  $\text{PbO}_2$ , ruhiger ist seine Wirkung auf  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , bei  $\text{HgO}$  mit Lichterscheinung. Sulfide, z. B. von Sn, Sb, As, werden ebenfalls reduziert.

Einwirkung von Aluminium auf schmelzendes Kaliumhydroxyd findet erst bei höherer Temperatur unter Verflüchtigung von Kalium statt. Erhitzt man Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat mit Aluminiumpulver, so destilliert Kalium oder Natrium ab. Die Reduktion geht besonders leicht im Wasserstoffstrom; es bildet sich dabei unter Kohleabscheidung auch regulinisches Aluminium. Lithiumcarbonat wird von Aluminiumpulver bei Rotglut unter Entzündung und Lithiumoxydflamme reduziert, der Rückstand entwickelt mit Kalilauge Wasserstoff. Mit Natriumsuperoxyd erhitzt, oxydiert sich Aluminiumpulver explosionsartig; die kalte Mischung kann durch einen Tropfen Wasser zur Entzündung gebracht werden.

Schmelzender Salpeter wird von Aluminium reduziert. Mit Ammoniumnitrat zersetzt sich Aluminium, auch ohne Kohlezusatz, unter Detonation, mit Kohle bildet es dann den Sprengstoff „Ammonal“.

Kalk, Baryt, Strontian werden in Weißglut z. T. von Aluminium zersetzt, auch Magnesiumoxyd wird von ihm bei der Verflüchtigungstemperatur des Metalls reduziert. Aus Berylliumoxyd macht Aluminium das Beryllium frei. Die Oxyde von Blei und Kupfer werden beim Erhitzen explosionsartig zersetzt. Aus Vanadoxyd ( $\text{VdO}_3$ ) wird Vanad frei. Auch eine große Reihe anderer Metalloxyde (Fe, Mn, Ti, W, Mo, Cr, Ni, Co, Sn, der seltenen Erden) werden unter sehr beträchtlicher Wärmeentwicklung zu Metall reduziert<sup>1</sup>, eine Reaktion, die vielfach deshalb geschätzt wird, weil sie ein reines, insbesondere kohlenstoffreies Metall liefert. Diese Reaktion wird auch, da sie, einmal eingeleitet, von selbst bis zum Schmelzen der ganzen Masse weiterreitet, in dem aluminothermischen Verfahren von *Goldschmidt*<sup>2</sup> (s. auch S. 334) verwendet. Übrigens läßt sich in vielen Fällen Calcium in ähnlicher Weise verwenden.

Sulfide werden wegen der niedrigeren Bildungswärme des Aluminiumsulfids weniger leicht reduziert.

Silbersulfid wird von geschmolzenem Aluminium unter Bildung von Aluminiumsulfid und einer Legierung reduziert. Mit Silberjodid gibt Aluminium heftige Reaktion.

Phosphate werden von Magnesium und von Aluminium reduziert unter Phosphorabscheidung, z. T. auch unter Bildung von Phosphiden.

Sulfate werden beim Erhitzen gleichfalls reduziert, die Sulfate von Kalium und Natrium, von Barium und Calcium unter heftiger Detonation. Ein

<sup>1</sup> Gm. Kr. 7. Aufl., II 2, S. 581. Tabelle über den Grad der Reduzierbarkeit der Metalloxyde und Metallsulfide durch Al nach der Verbindungswärme. <sup>2</sup> Z. Elch. 1898, S. 494.

Gemenge von Kaliumbichromat oder Kaliumchlorat und Aluminium verbrennt beim Anzünden.

Von einiger technischer Wichtigkeit ist die Einwirkung der Leichtmetalle auf einige Halogenverbindungen. Fluorbor, Fluorsilicium und viele Metallfluoride werden von Kalium unter Bildung von Kaliumfluorid zersetzt.

Die reduzierende Einwirkung des Natriums auf Titanchlorid, Kohlenstoffchlorid in Schwefelkohlenstoff gelöst, Berylliumchlorid, hat *Hunter*, auf Thoriumchlorid Arsem untersucht. *Levy* und *Hamburger* haben durch Erhitzen der wasserfreien Chloride von Th, U, Zr, Ti mit Natrium im evakuierten Stahlgefäß die Metalle erhalten.

Aus Kryolith und anderen geschmolzenen Aluminiumhaloiden macht Natrium (Kalium) das Aluminium zur Hälfte frei. Auch Kaliumniob- bzw. Kaliumtantalfuorid wird von Natrium unter Bildung einer Legierung von Natrium mit Niob oder Tantal zersetzt.

Calcium reduziert einige Metallchloride, z. B. des Silbers, Kupfers, Bleis, andere, wie Chromchloride, nur zum Teil, gar nicht Eisenchlorür ( $\text{FeCl}_2$ ); mit Kryolith liefert es reines Aluminium. Leicht flüchtige Metalle lassen sich aus ihren Chloriden mit Calcium reduzieren, sogar Alkalichloride, nicht jedoch vermag es Natrium- und Kaliumjodid zu zersetzen. Barium- und Strontiumchlorid werden zu Legierungen reduziert. Viele andere Salze werden, zum Teil explosionsartig, von Calcium zersetzt.

Magnesium reduziert Kalium- und Natriumchlorid, allerdings schwierig und unvollständig, bei 950 bzw. 1200° bis 1600°, Kalium- und Natriumjodid dagegen nicht. Leichter wird, besonders im Wasserstoffstrom, Lithiumchlorid zersetzt. Die Erdalkalichloride und auch Aluminiumchlorid werden von Magnesium in der Glühhitze, Silber- und Kupferchlorid unter Bildung von Legierungen reduziert. Aus Kryolith scheidet Magnesium, wie das Natrium, Aluminium bei Rotglut aus. Siliciumchlorid greift Magnesium wenig an, ebenso Beryllium, mit Aluminium bildet es bei Rotglut Aluminiumchlorid neben freiem Silicium, ebenso verhält sich das Siliciumfluorid.

Aluminium reduziert, in umgekehrter Reaktion, beim Erhitzen Alkalifluoride, z. B. unter Bildung von Kalium und Kalium-Aluminiumfluorid. Borfluornatrium wird von Aluminium unter Bildung eines Borids reduziert. Beim Zusammenschmelzen von Calciumchlorid mit Aluminium und Natrium wird ersteres unter Legierungsbildung reduziert. Auch die Alkalidoppelfluoride werden von Aluminium unter Legierungsbildung zersetzt. Die Alkalichloride werden von ihm, wie andere Chloride, bei hoher Temperatur zersetzt, nicht aber Magnesiumchlorid.

Den Einfluß von Alkali-, Erdalkali- und Erdmetallen auf die Metallsalze im Schmelzfluß, wobei meist die Reduktion unter Legierungsbildung verläuft, hat *Kroll*<sup>1</sup> untersucht; nicht ausgeschieden werden hierbei Zink, Cadmium und die Erdmetalle.

---

<sup>1</sup> Met. Erz 1922, S. 317.

### 5. Verhalten gegen Säuren, Basen und Salze in wässriger Lösung.

Soweit dieses Verhalten auf einer vorhergehenden Umsetzung der Leichtmetalle mit dem Lösungswasser und Verbindung des hierbei entstehenden Hydroxyds des entsprechenden Leichtmetalls beruht, weicht es nicht von bekannten Verbindungen der Metalloxyde ab. Hier sollen im wesentlichen nur diejenigen Reaktionen Erwähnung finden, die von dem Bekannten mehr oder weniger, sei es in dem Chemismus oder in Art des Reaktionsverlaufs, verschieden sind. Ein gewisses Maß für die chemische Widerstandsfähigkeit der Leichtmetalle, wie der Metalle überhaupt, gibt die Spannungsreihe (s. S. 28).

Von den verdünnten wässrigen Mineralsäuren werden die Alkali metalle unter stürmischer Gasentwicklung gelöst, von rauchender und verdünnter Salpetersäure heftig, unter Schmelzen und Entzündung, teilweise (Kalium) unter Explosionen gelöst, kalte konzentrierte Schwefelsäure greift jedoch nur langsam an. Beim Betropfen von Natrium mit Vitriolöl entsteht Natriumsulfid. Auch die Erdalkalimetalle lösen sich mit verdünnten Mineralsäuren rascher als mit Wasser; kalte konzentrierte Schwefelsäure greift sie nur langsam an, sie sinken darin unter. Rauchende Salpetersäure wirkt, selbst beim Kochen, kaum auf sie ein. Im Salzsäuregasstrom erhitzt, erglüht Calcium und wird zu Calciumchlorid. Essigsäure, selbst Eisessig reagiert lebhaft (mit Strontium und Calcium) unter Wasserstoffentwicklung.

Von den Alkalien greift nur wässrige Sodalösung Calcium schwach an.

Magnesium wird von säurehaltigem Wasser unter Wasserstoffentwicklung gelöst, verdünnte Salzsäure entwickelt stürmisch Wasserstoff, dagegen greift Schwefelsäure, besonders konzentrierte, nur langsam an unter Bildung von schwefliger Säure. Auch rauchende Salpetersäure greift langsam an, verdünnte aber schnell.

Magnesium wie Aluminium werden auch von Chlorwasser (unter Wasserstoffentwicklung) angegriffen. Selbst kalte verdünnte Essigsäure löst Magnesium. Magnesiumdraht wird schon in destilliertem Wasser beim Durchleiten von Kohlensäure oxydiert. Ammoniakwasser und wässrige Alkalien wirken in der Kälte nicht ein, wässriges Ammoniumcarbonat und Ammoniumchlorid, ebenso Alkalicarbonat lösen unter Wasserstoffentwicklung. Wasserstoffsperoxydlösung oxydiert Magnesium.

Beryllium löst sich in konzentrierter Salpetersäure erst beim Kochen; in verdünnter Salzsäure und in verdünnter oder konzentrierter Schwefelsäure löst es sich, besonders beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung auf. Im Ammoniak löst es sich nicht, wohl aber in Kalilauge, und zwar in 50 proz. schon in der Kälte, in 10 proz. aber erst beim Erwärmen.

Aluminium in massiger Form wird von Salpetersäure, auch kochender, wenig angegriffen, dann unter Bildung von Stickoxyd Ammoniak und Aluminiumnitrat; Drehspäne u. dgl. werden heiß und kalt rasch angegriffen. Konzentrierte Salpetersäure von über 1,42 spez. Gewicht ist bei gewöhnlicher



Temperatur fast ohne Wirkung, ebenso die Salpetersäuregase z. B. von der Luftoxydation. Besonders widerstandsfähig ist das bis etwa 500° nachgeglühte Aluminium. Schon geringe Mengen von Schwefelsäure erhöhen die Angreifbarkeit<sup>1</sup>. Kalte konzentrierte Schwefelsäure greift für sich kaum an, heiße löst rasch unter Entwicklung von schwefliger Säure; verdünnte Schwefelsäure greift wenig an (Schutzüberzug von adsorbiertem Wasserstoff). Im Vakuum soll nach *Weeren*<sup>2</sup> Aluminium in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure leicht löslich sein. In Anwesenheit von Metallsalzen ist der Angriff durch die genannten Säuren stärker. Wässrige Salzsäure löst gewöhnliches Handelsaluminium unter stürmischer Gasentwicklung; sehr reines Aluminium aber (99,9 Proz.) ist nach *Mylius* selbst in 20proz. Salzsäure nur schwer löslich, was wohl, ähnlich wie beim Zink, am Fehlen elektromotorisch wirksamer Angriffspunkte liegt. Wässrige schweflige Säure bildet verschiedene Salze mit Aluminium, selenige und tellurige Säure werden unter Abscheiden von Selen und Tellur zersetzt. Konzentrierte und verdünnte Phosphorsäure greifen unter Wasserstoffentwicklung heftig an. Von unterchloriger Säure wird Aluminium oxydiert.

Konzentrierte Essigsäure greift Aluminium wenig an, um so stärker aber, je verdünnter sie ist und je höher die Temperatur. Die Einwirkung ist noch heftiger in Gegenwart von Natriumchlorid. Nach mehrtägigem Stehen von Essigsäure über Aluminiumspänen bildet sich eine kolloide Lösung von Aluminiumacetat<sup>3</sup>. Unter Beobachtung der hiernach gegebenen Vorsichtsmaßregeln kann man daher Essigsäure und andere Fettsäuren in Aluminiumgefäßen halten und aus solchen Kesseln abdestillieren; es wird jedoch vor der Bildung wasserfreier Fettsäuren gewarnt; deren schädliche Einwirkung soll vermieden werden können, wenn man an die gefährdeten Stellen kleine Mengen Wasser bringt. Ähnlich wie Essigsäure verhalten sich auch Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure; Milchsäure greift leichter an.

Ammoniakwasser greift auch Aluminium nur träge an, Alkalilösungen dagegen lösen es unter stürmischer Wasserstoffentwicklung und Erwärmung, geringer Zusatz von Wasserglas verzögert die Wirkung<sup>4</sup>. Barythydrat löst die äquivalente Menge.

Gegen Wasserstoffsuperoxyd verhält sich Aluminium wie Eisen wenig aktiv, auch nicht stärker in Gegenwart von Säuren<sup>5</sup>.

Aus neutralen wässrigen Lösungen vieler Metallsalze fällt Magnesium die Metalle (z. B. Sb, As, Bi, Mn, Fe, Zn, Cd, Tl, Sn, Pb, Co, Ni, Cu, Ag, Pt, Pd, Au, ferner Se, Te), aus einigen, deren Metalle elektropositiver sind, die Hydroxyde oder basischen Salze, meist unter Wasserstoffentwicklung. Kaliumchlorid beschleunigt die Lösung des Magnesiums katalytisch. Die reduzierende Wirkung von Magnesium auf Kaliumplatinchlorid und andere

<sup>1</sup> Vgl. *Seligman und Williams*: J. Soc. Ch. Ind. 1916, S. 665; ref. in Z. angew. Ch. 1917, S. 116. — <sup>2</sup> Berl. Ber. 1891, S. 1785. — <sup>3</sup> *Hodges*, Chem. News **123**, 141 und 178 (1921).

<sup>4</sup> *Haas*: Metall 1924, 9 und *Röhrig*: Ch. Z. 1923, S. 528.

<sup>5</sup> *Salkowski*: Ch. Z. 1916, S. 448; abweichend *Droste*: Ch. Z. 1913, S. 1317.

Metallsalze wird analytisch benutzt<sup>1</sup>. Nitrate werden in wässriger Lösung zu Nitriten reduziert, auch Chlorkalklösung wird reduziert.

Ammoniumnitrat ist gegen Aluminium indifferent, Ammoniumphosphat greift es an, Lösungen von Kalium- oder Natriumnitrat greifen in Platinfäßen auch kochend nur schwach, in Glasgefäßen stark an.

Alkalichloridlösungen greifen, wie Sodalösung, Aluminium um so mehr an, je weniger rein es ist; Zumischung von Kalialaun bewirkt stärkeren Angriff. Permanganatlösung oxydiert es bei Siedehitze. Neutrale Eisenchloridlösung wird zu Eisenchlorür reduziert (*Weeren*).

Nitratlösungen werden am schwierigsten, Chloridlösungen am leichtesten und unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Zusatz von Chloriden behindert die Reduktion der Nitrate.

Rotes Blutlaugensalz wird von Aluminium nicht reduziert.

Aus der Lösung vieler Metallsalze fällt Aluminium das Metall, am leichtesten in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung, dann in saurer, am schwierigsten in neutraler Lösung, häufig unter Wasserstoffentwicklung z. B. bei Gegenwart von Kupfer oder Platin, Jod, Zinkchlorid. Beim Eintauchen in Kupfer- oder Platinlösung scheidet Aluminium diese Metalle auf sich ab. Aus einigen Metallsalzlösungen (Tl, Cu, Zn, Pb) scheidet es nach *Jacquier* 1911 schon unter der Wirkung des Sonnenlichtes das Metall ab. Antimonoxyd wird in alkalischer, Arsenoxyd in saurer Lösung reduziert.

Quecksilbersalze bilden mit Aluminium Amalgam, das sich jedoch in Gegenwart von Wasser sofort oxydiert<sup>2</sup> zu dichter faseriger Tonerde (die Reaktion eignet sich nach *Minorici* und *Grozea*<sup>3</sup> 1916 zur Erkennung von Quecksilbersalzen).

Das Verhalten zu Goldeyanidlösungen benutzt *Moldenhauer* (D. P. 74 532 und 77 392) zur Fällung des Goldes aus den Cyanlaugen.

## 6. Verhalten gegen verschiedene organische Verbindungen.

Mit kaltem Alkohol von 0,823 spez. Gewicht oxydiert sich Kalium ohne Entzündung, mit Alkohol von 0,830 entzündet es sich. Auf Benzol wirkt es bei 240 bis 250° ein unter Überziehung mit einer Kohlenstoffschicht.

Natrium löst sich in Alkohol, besonders beim Erwärmen, zu einem Alkoholat. In Acetylen schmilzt es bei gelinder Erwärmung, bläht sich auf und verschluckt das Gas; bei dunkler Rotglut bildet es damit eine schwarze Masse. Schwefelkohlenstoff, Senföl und andere Schwefelverbindungen verbinden sich damit beim Erhitzen. Es dient vielfach in der organisch-chemischen Synthese als Kondensations- und Reduktionsmittel (allerdings meist in der Form des Amalgams). Petroleum und Vaselineöle

<sup>1</sup> Über die Wirkung des Magnesiums auf die Metallsalze vgl. auch *Vitali*: Ch. Z. Rep. **2**, 345 (1895); *Villier* und *Berg*: C. r. **116**, 1524 (1893); *Seubert* und *Schmidt*: Ann. Ch. **267**, 218 u. 248 (1892); *Pertusi*: Ch. Z. 1914, S. 1203, Einwirkung von Magnesium und Aluminium auf Quecksilbercyanid zur Bestimmung der Blausäure; *Getmann*: Z. angew. Ch. II, 1918, S. 298 Ref.

<sup>2</sup> *Richards*: Jber. 1897, S. 804. — <sup>3</sup> *Apotheker-Z.* 1917, S. 175.

(säurefrei) sind ohne Wirkung auf die Alkalimetalle und dienen daher zu deren Aufbewahrung.

Strontium ist löslich in absolutem Alkohol; Ligroin, Toluol, Terpentinöl sind ohne Wirkung auf Strontium.

Calcium ist ohne Wirkung auf absoluten Alkohol, dem wasserhaltigen entzieht es das Wasser.

Auch das Magnesium spielt eine wichtige Rolle in der organisch-chemischen Synthese (*Grignardsche* Reaktion), besonders mit einem Jodidüberzug (aktiviertes Magnesium<sup>1</sup>).

Aluminium verbindet sich mit Methylalkohol in Gegenwart von etwas Metallsalz. Alkohol greift nur langsam, über 92proz. schwerer als Wasser, und zwar Handelsaluminium mehr als ganz reines, besonders in Anwesenheit eines anderen Metalls an. Kalium- und Natriumalkoholat greifen nur langsam an. Entwässertes Phenol und Homologe lösen Aluminium bei Siedehitze unter heftiger Wasserstoffentwicklung; wasserhaltige Phenole sollen ohne Einwirkung sein<sup>2</sup>. Benzolspiritus greift infolge der darin vorhandenen Säuren stark an, Zusatz von Tetralin soll dies beseitigen<sup>3</sup>.

Einige chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie  $C_2H_2Cl_4$ ,  $C_2HCl_5$ , greifen in Gegenwart von Wasser Aluminium unter Salzsäureabspaltung an, Naphthensäure und Erdölsäuren greifen es fast gar nicht an<sup>4</sup>.

## 7. Chemische Widerstandsfähigkeit des Aluminiums unter den Gebrauchsbedingungen.

Schon im Januar 1890 hatte die Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft in Neuhausen<sup>5</sup>, gestützt auf im eigenen Laboratorium angestellte Prüfungen, auf die wichtigsten Verwendungsgebiete hingewiesen, für die sich das Reinaluminium vermöge seines chemischen Verhaltens gegen die hierbei in Frage kommenden Einflüsse und Bedingungen eignen konnte. Diese Angaben wurden durch zahlreiche, von wissenschaftlicher Seite insbesondere in sanitärer Hinsicht angestellte Untersuchungen bestätigt und einige ungünstige Urteile als im allgemeinen nicht zutreffend nachgewiesen<sup>6</sup>. Dennoch fanden sich immer wieder Fälle, die Anlaß zu berechtigten Klagen der Verbraucher gaben; es zeigten sich Anfressungen, weißliche Ausblühungen und Stellen mit Aufblätterungen bei den aus Blech durch Pressen und Ziehen hergestellten Geräten, die hauptsächlich in der ursprünglichen Walzrichtung verliefen.

<sup>1</sup> Siehe *Baeyer*: Berl. Ber. 1905, S. 2759. — <sup>2</sup> Vgl. *Zmerzlikar*: Z. angew. Ch. 1895, S. 468; *Seligman* und *Williams*: Cbtt. 1, 536 (1919).

<sup>3</sup> *Ostwald*: Autotechnik 11, Heft 6, S. 9 (1922).

<sup>4</sup> *Schirmowsky*: Metall 1917, S. 20.

<sup>5</sup> Siehe die Broschüre „Die Anlagen der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft“. Schaffhausen: Brodtmannsche Buchdruckerei, Januar 1890.

<sup>6</sup> Vgl. die Abhandlungen von *Rupp*: Z. angew. Ch. 1892, S. 83; *Lunge* und *Schmid*: Z. angew. Ch. 1892, S. 7; *Winkler*: Z. angew. Ch. 1892, S. 69; *Aubry*: Ch. Z. 1892, S. 1078 und 1106; *Plagge*: Ch. Z. 1892, S. 1198; *Ohlmüller* und *Heise*: Z. angew. Ch. 1892, S. 523, *Balland*: C. r. 121, 381 (1895); *L. Franck*: Ch. Z. 1897, S. 816.

Schon früher war der Gedanke ausgesprochen worden, daß diese Angriffe auf örtliche elektrolytische Wirkungen zwischen Metall und Verunreinigungen zurückzuführen seien, die entweder wie Staub-, Kohle-, Eisenteilchen beim Walzprozeß hineingekommen oder, aus dem Gußblock stammend, durch das Walzen an die Oberfläche getreten seien. Mit unter den ersten umfassenden und klärenden Versuchen in dieser Richtung sind wohl die von *Heyn* und *Bauer* im Königl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde<sup>1</sup> zu nennen. Es ergab sich hierbei die außerordentliche Verschiedenheit des Korrosionswiderstandes je nach der mechanischen und thermischen Vorbehandlung. Kalt gewalztes („hartes“) Aluminiumblech war viel weniger widerstandsfähig gegen Wässer verschiedener Zusammensetzung als zuvor geglühtes (bis 450° C). *Bailey*<sup>2</sup> kommt zu ähnlichen Ergebnissen, insbesondere ist es, wie auch schon früher<sup>3</sup> festgestellt wurde, das lufthaltige Wasser, das für sich und in Verbindung mit Salzlösungen, z. B. den im harten Wasser vorhandenen Bicarbonaten, Aluminium, besonders wenn es Kupfer oder Natrium enthält, angreift. Dabei ist im allgemeinen ein Überschuß an Silicium gegenüber Eisen weniger schädlich. Letzteres wirkt anscheinend in der Form der Verbindung  $FeAl_3$ , die sich beim Abkühlen aus dem Guß bildet und durch Kaltrecken zum Vorschein kommt, beim abgepaßten Erhitzen wieder verschwindet<sup>4</sup>.

Man wird daher reines Aluminium von 99 Proz. zum Verwalzen und Verarbeiten nehmen, frei von allen übrigen Verunreinigungen außer Eisen und Silicium, insbesondere von Gaseinschlüssen, die, durch Gasaufnahme beim Erschmelzen der Walzplatten entstanden, beim Walzen Blasen und Hohlräume bilden, in denen sich die angreifenden Flüssigkeiten anstauen können, frei auch von durch Oxydation während des Gusses sich bildenden Tonerdeinschlüssen, die beim Walzen Haarrißchen veranlassen, durch die Flüssigkeit eindringt.

Über das Verhalten des Aluminiums in der Gärungsindustrie, Molkerei und Käserei und in der chemischen Industrie haben auf der im Mai 1921 in Paris veranstalteten Aluminiumausstellung ausführlich *Trillat* und *Guérin*<sup>5</sup> im wesentlichen durchaus günstig berichtet.

Die Erfahrungen mehrerer Jahre haben, wie *Schönfeld* und *Himmelfarb*<sup>6</sup> sowie *Rüdiger* und *Karpinski*<sup>7</sup> überzeugend dartun, die völlige Brauchbarkeit des Aluminiums für Gärbottiche und Schlempe-destillationsapparate erwiesen; vor der Benutzung als Behälter für Sprit wird dagegen gewarnt. Über die Verwendbarkeit in der Molkereipraxis hat *Utz*<sup>8</sup> sich zustimmend geäußert.

<sup>1</sup> Siehe Mitt. Mat. Pr. Amt **29**, 2ff. (1911).

<sup>2</sup> Engineering (London) **95**, 374 (1913).

<sup>3</sup> *Mylius* und *Rose*: Z. Instrum.kde Heft 3, 1893.

<sup>4</sup> Vgl. auch *Vits*: Metall 1916, S. 15.

<sup>5</sup> Siehe: Bull. soc. d'encour. **133**, Nr. 7, (1921).

<sup>6</sup> Wochenschr. Brauerei 1912, S. 609; vgl. auch die Versuche von *Habermann*, Ch. Z. Rep. 1894, S. 189, über die Widerstandsfähigkeit von Aluminium-Klärspänen gegen Bier; von *Zikes*, Allg. Z. f. d. Bierbrauerei 1913, S. 71 u. 83, über den Einfluß von Aluminium auf Hefe und Bier.

<sup>7</sup> Z. Spirit. Ind. 1913, S. 660. — <sup>8</sup> Z. angew. Ch. 1919, I, S. 345.

Das Verhalten von Aluminiumsorten verschiedener Zusammensetzung gegen Wasser, organische Säuren, Salze u. a. haben *Moskopp* und *Barth* (s. *Borchers Alum.* S. 156, 157, 1921), den Angriff harten Wassers nochmals *Seligman* und *Williams*<sup>1</sup> und *Meißner*<sup>1</sup> untersucht. Zu beachten ist bei diesen Verwendungen der schädliche Einfluß der meisten Desinfektionsmittel; ungefährlich erwies sich vor allem Formalin (nicht über 40 Proz. enthaltende Formaldehydlösung)<sup>2</sup>.

Über die an Aluminiumküchengeschirr eintretenden Schwärzungserscheinungen haben *Czochralski*<sup>3</sup> sowie *Tinklar* und *Masters*<sup>4</sup> Versuche angestellt. Ersterer führt sie zurück auf den Eisengehalt des Metalls in Verbindung mit der Alkalinität des Wassers, betont aber ihre Unbedenklichkeit. Letztere kommen im wesentlichen zu demselben Ergebnis.

In der *Chemiker-Zeitung* 1924, S. 65, sowie in der *Zeitschrift Chemische Apparatur* 1924, S. 42, sind die Antworten auf eine Rundfrage der Beratungsstelle des Metallwirtschaftsbundes über die Verwendung von Aluminium in der chemischen Industrie in ihren wesentlichen Ergebnissen veröffentlicht, die im allgemeinen sehr zufriedenstellend lauten und die große Verwendungsmöglichkeit des Metalls für chemische Zwecke zeigen, auch was das Verhältnis von Lebensdauer zu Gewicht und Preis im Vergleich zu anderen Metallen anbelangt. Als Stoffe, bei denen sich Aluminium gut verwendbar gezeigt hat, sind z. B. angeführt: Alkohol (Destillation), Ammoniak, Ammonnitrat, Kaliumnitrat und andere neutrale Salze, Rhodansalze, Citronensäure, Essig und Essigsäure, Essigäther, Fette und Fettsäuren, Öle und Harze, Paraffine, Stearin, pharmazeutische und technische Extrakte, Essenzen und Präparate, Salpetersäure und nitrose Gase, destilliertes Wasser, Zuckerlösungen (s. S. 336).

Um ein gegebenes Aluminiummaterial rasch auf seine Korrosionsbeständigkeit zu prüfen, was wegen deren Änderung je nach der Behandlung beim Gießen, Walzen und Bearbeiten wichtig und erwünscht ist, sind verschiedene Prüfungsverfahren vorgeschlagen: *Mylius* mißt die Temperaturerhöhung bei der Behandlung mit bestimmten Lösungen, *Rosenhain* die Zeit, bis ein gewisser Angriff sich zeigt, *Bailey* den Gewichtsverlust und *Wiederholt* die beim Angriff entwickelte Gasmenge<sup>5</sup>. Nach Versuchen des Materialprüfungsamts kann Aluminium durch geeignete Glühbehandlung widerstandsfähiger gemacht werden<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> Z. Mkde. 1922, S. 212.

<sup>2</sup> *Will* und *Landsblom*: Z. ges. Brauwesen **42**, 81 (1919); Ch. Z. 1920, S. 463.

<sup>3</sup> Z. Mkde. 1920, S. 430.

<sup>4</sup> *Analyst* **49**, 30; *Cbtt.* **1**, 2202 (1924).

<sup>5</sup> *Metallbörse* **14**, 677 u. 705 (1924); ref. d. *Cbtt.* **2**, 238 (1924).

<sup>6</sup> Z. Mkde. 1924, S. 133.

## Kapitel III.

# Legierungen.

### A. Allgemeines.

Die allgemeinen Tatsachen und Theorien der Legierungskunde müssen als bekannt vorausgesetzt werden. Zum besseren Verständnis des nachfolgenden muß man sich jedoch einige wichtigere Begriffe und Erscheinungen gegenwärtig halten<sup>1</sup>.

Die Legierungen entstehen, von geringen Ausnahmen abgesehen, in der Regel durch Mischen der Legierungsbestandteile, der Grundmetalle mit anderen Metallen (Zusatzmetallen) oder Metalloiden, wie Kohlenstoff, Bor, Silicium, Tellur, Phosphor, im geschmolzenen (flüssigen) Zustand. In diesem Zustand sind die meisten Metalle entweder unbegrenzt oder doch innerhalb gewisser Grenzen miteinander mischbar, so daß man von einer Lösung des oder der Zusatzmetalle im Grundmetall sprechen kann. Bei der Erstarrung verschieben sich die Lösungsverhältnisse meist sehr bedeutend; die erstarrte Lösung besteht in der Regel aus einem Gemenge aus mehr oder weniger von den Einzelmetallen mit Mischkrystallen, d. h. einheitlichen festen Lösungen, atomaren Verbindungen (Metallide) und Eutektikum, dem zuletzt erstarrenden homogenen Gemenge von konstanter Zusammensetzung und konstantem Schmelz- und Erstarrungspunkt. Der Vorgang der Ausscheidung mit sinkender Temperatur läßt sich an Hand der Erstarrungskurven (Zustandsdiagramm) verfolgen; die erstarrte Legierung zeigt, sofern sie genügende Festigkeit aufweist, im Schnitt ein mit bloßem Auge erkennbares Bild, den Bruch, und nach vorhergegangener Ätzung ein unter dem Mikroskop sichtbares, für jede Metallmischung charakteristisches Gefüge, das man mikrographisch aufnehmen

---

<sup>1</sup> Für eingehendere Studien mögen (außer den vielen im weiteren Text genannten Werken und Abhandlungen) genannt sein: *Guertlers* groß angelegtes, noch im Erscheinen begriffenes Handbuch der Metallographie und für rasche Übersicht dessen Metalltechnischer Kalender 1923 und 1924; *Tammann*: Lehrbuch der Metallographie 1921; *Hanemann*: Einführung in die Metallographie und Wärmebehandlung 1915; *Ledebur-Bauer*: Die Legierungen 1924; *Reinglass*: Chemische Technologie der Legierungen 1919; *Martens*: Handbuch der Materialkunde, 2. Teil (von *E. Heyn*), die technisch wichtigsten Eigenschaften der Metalle und ihrer Legierungen 1912; *Bornemann*: Die binären Metalllegierungen, 2 Teile, 1909 und 1911; *Jaenecke*: Kurze Übersicht der Legierungen 1910; *Krupp*: Die Legierungen 1909; für Aluminium insbesondere *Borchers*. Aluminium, 1918, und *Krause*: Das Aluminium und seine Legierungen 1923; *Sack*: Bibliographie der Legierungen 1903.

kann (Gefüge- oder Schliffbild). Mit diesem Gefüge stehen die chemischen und physikalisch-mechanischen Eigenschaften in enger Beziehung. Und da dieses Gefüge wiederum häufig infolge innerer Umwandlungen der Bestandteile in Form und Zusammensetzung durch eine nachfolgende mechanische Behandlung (Hämmern, Walzen, Ziehen), als Recken bezeichnet, und durch Wärmebehandlung (Ausglühen mit Abschrecken oder langsamem Abkühlen), ja sogar durch Lagern (Altern) beeinflusst wird, so werden auch die Eigenschaften (Korrosionswiderstand, Härte, Zerreißfestigkeit, Dehnung, elektrische und thermische Leitfähigkeit, spez. Gewicht, spez. Wärme, Ausdehnung) dadurch noch weiter abgeändert, so daß verschiedene Mengen der einzelnen Metalle in der Legierung unter Umständen außerordentlich große Unterschiede in den Eigenschaften der Legierung bedingen, die sich nicht ohne weiteres aus den bekannten Eigenschaften der Einzelmetalle ableiten lassen und nur verstanden werden können, wenn man die bei der Erstarrung und Bearbeitung stattfindenden Vorgänge durch metallographische Untersuchungen kennt und beachtet.

Zu den wichtigsten für die technische Verwendbarkeit maßgebenden Eigenschaften der Legierungen der Leichtmetalle gehören (soweit sie nicht etwa bloß ihrer chemischen Eigenschaften halber gebraucht werden) ihr niedriges spez. Gewicht, wenn sie vorwiegend aus Leichtmetallen bestehen, ihre chemischen Eigenschaften (Korrosionsfestigkeit bei technisch gebrauchten Materialien), die Härte, die Festigkeit bei Beanspruchung auf Zug, Druck, Biegung und Verwindung, im Zusammenhang damit die Geschmeidigkeit und Elastizität, die Schmelzbarkeit, die spez. und Schmelzwärme, die thermische und elektrische Leitfähigkeit.

Das spez. Gewicht (die Dichte) der Legierungen oder ihr spez. Volumen (der reziproke Wert des spez. Gewichtes) hängt im allgemeinen von den Mengenverhältnissen der Bestandteile ab und läßt sich darnach berechnen, wenn keine Kontraktionen stattfinden; in diesem Falle, der besonders bei Anwesenheit von Metalliden eintritt, erhöht es sich entsprechend. Eng zusammen hängt damit das für Gußstücke wichtige Schwindmaß, das Verhältnis des Volumens des flüssigen Metalls kurz vor der Erstarrung zum Volumen im erstarrten Zustand und wird bedingt durch die in der Regel bei der Erstarrung eintretende mehr oder weniger große Kontraktion. Dabei kann es durch Saigerung, d. h. Absonderung von Krystallen anderer Zusammensetzung als die Hauptmasse, und durch Lunkerung, Bildung von Hohlräumen im Gußstück, beeinflusst werden.

Die Korrosionsfestigkeit hängt eng mit dem inneren Aufbau (Gefüge) der Legierung zusammen; sind heterogene Krystallarten oder Metallide vorhanden, so bilden sich, je nach deren eigenem chemischen Charakter, örtliche Angriffspunkte elektrochemischer Natur aus, die zu chemischen Zersetzungen führen, während bei reinen Mischkrystallen eine größere Beständigkeit sich zeigt. Dies Verhalten gibt sich zahlenmäßig im elektrochemischen Lösungspotential kund. Die Korrosionsfestigkeit wird, wie schon eingangs gesagt, durch Veränderungen im inneren Aufbau erheblich beeinflusst.

Die Härte, d. i. der Widerstand gegen das Eindringen eines festen Körpers, wird zahlenmäßig angegeben, entweder in der von *Rydberg*<sup>1</sup> weiter ausgebildeten *Mohs*schen Härteskala oder genauer nach *Brinell* durch Prüfung des Eindrucks einer Stahlkugel von bestimmter Größe unter bestimmter Belastung, nach *Martens* durch Messung der Ritzweite u. a.

Die Festigkeit, die meist als Zug- oder Bruchfestigkeit gemessen wird, gibt — ausgedrückt in Kilogramm auf das Quadratmillimeter (kg/qmm) — den Druck an, den ein Stab von gewissen Dimensionen aushalten kann, ohne seinen Zusammenhang zu verlieren, wobei auch die Elastizitätsgrenze bis zu der nach Aufhörung der Belastung der Stab wieder in seine ursprüngliche Lage, Länge und Form zurückkehrt, zu berücksichtigen ist. Unter Dehnung versteht man die Längenveränderung (in Proz. der Länge ausgedrückt), die ein Stab bis zur Erreichung der Bruchgrenze erleidet. Im Zusammenhang damit steht die Zähigkeit und Geschmeidigkeit.

Die Schmelzbarkeit und Gießbarkeit hängt mit dem Schmelzpunkt zusammen; dieser ist bei Legierungen meist niedriger als bei den entsprechenden reinen Metallen.

Die Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität ist bei Legierungen ebenfalls meist herabgemindert.

Am günstigsten in den technisch wichtigen Eigenschaften zeigen sich hiernach die Legierungen, welche ein homogenes Gefügebild besitzen, also aus Mischkrystallen bestehen, während Ausscheidungen einzelner Krystallarten und von Metalliden die chemische Angreifbarkeit erhöhen und die Festigkeitseigenschaften herabmindern, die Metallide noch insofern, daß sie, da sie selbst spröde sind, auch die Gesamtlegierung mehr oder weniger spröde machen.

Welche Wichtigkeit unter den Legierungen den Leichtmetall-Legierungen insbesondere beigelegt wird, zeigt nicht nur die große Zahl der Untersuchungen, die hierüber in den einschlägigen metallurgischen und metallographischen Zeitschriften des In- und Auslandes jahraus jahrein veröffentlicht werden, sondern auch die Aufstellung besonderer Ausschüsse in den verschiedenen Kulturstaaten für das Studium der Leichtmetall-Legierungen und ihre Normierung, wie in England (Committee of light alloys, J. Soc. Ch. Ind. 1917, S. 388), in den Vereinigten Staaten von Nordamerika (Bureau of Standards, Washington), in Frankreich, so auch in Deutschland (durch die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde zusammen mit dem Verein Deutscher Ingenieure) und die Einrichtung metallographischer Laboratorien in den großen Metallbetrieben.

Die nebenstehende Tabelle läßt ersehen, mit welchen Metallen sich die Leichtmetalle, sei es als Grundmetalle, sei es als Zusatzmetalle mischen lassen; sie gibt naturgemäß nur Zweistoffsysteme (binäre Legierungen) an.

Von Mehrstofflegierungen finden sich Literaturangaben:

1. In *Tammann's* Metallographie für die Systeme: MgCdZn; AlMgCu; AlCuZn; AlCuSn;

2. in *Jaenecke* für: NaKHg; NaCdHg; MgPbSn; AlSnAu; AlSnCu; AlPbAg; AlPbSn; AlBiAg; AlBiSn.

<sup>1</sup> Z. phys. Ch. 1900, S. 353.





anorganische und allgemeine Chemie“, die „Zeitschrift für Metallkunde“, die Zeitschrift „Metall und Erz“.

Bei der nachfolgenden Beschreibung der Legierungen soll wegen der außerordentlichen Vielzahl der bestehenden Legierungen zur Erleichterung der Übersicht die Besprechung in der Reihenfolge der üblichen Gruppen, der Alkalimetalle (Cs, Rb, K, Na, Li), der Erdalkalimetalle (Ca, Sr, Ba), des Magnesiums, des Berylliums und des Aluminiums erfolgen, und zwar innerhalb dieser Gruppen im wesentlichen in der Ordnung des periodischen Systems der Elemente; dabei soll bei ternären und weiteren Legierungen im allgemeinen das ausschlaggebende Element vorangehen, ebenso sollen Legierungen mehrerer Leichtmetalle bei demjenigen Leichtmetall angeführt werden, das im überwiegenden Maße vorhanden ist.

### B. Alkalimetall-Legierungen<sup>1</sup>.

Sie entstehen z. T. auf elektrolytischem Wege mit dem höheren Metall als Kathode in einem Alkalibad, durch Einwirkung der Alkalimetalle auf die schmelzflüssigen Metallalkaloide oder durch Zusammenschmelzen der Alkalimetalle mit einem Metalloxyd oder Sulfid, oder dem Metall selbst. Hochschmelzende Metalle soll man zu diesem Zwecke nach *Fernholz* (D. P. 309 114) mit den leichter schmelzenden unter hohem Druck zusammenschmelzen; in der Regel bedient man sich dazu aber allgemein der leichter herstellbaren und niedriger schmelzenden Vor- oder Zwischenlegierungen.

In geringen Mengen zu anderen Metallen zugesetzt, machen die Alkalimetalle die Grundmetalle härter und spröder.

Rubidium und Caesium mischen sich etwas mit Kalium, Natrium und Quecksilber. Nach *Rév. d'Elch. d'Elmet.* 1911, S. 269, wäre Rubidium als Zusatz zu anderen Metallen sehr brauchbar, wenn sein hoher Preis nicht wäre.

Von den Legierungen des Kaliums mit Li, Na, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Tl, Sn, Pb, Bi sind die Zustandsdiagramme ermittelt<sup>2</sup>; außerdem sind noch feste Mischungen bekannt mit Rb, Ca, Au, Si, As, Sb, Fe, Pt.

Von den Legierungen des Natriums sind Zustandsdiagramme ermittelt mit K, Li, Mg, Zn, Cd, Hg, Ag, Au, Al, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi. Der Erstarrungspunkt des Natriums wird durch andere Metalle herabgesetzt.

Kalium und Natrium vereinigen sich leicht durch Zusammenschmelzen; sie bilden sich auch durch Einwirken von K auf NaOH oder von Na auf KOH beim Erhitzen auf 200 bis 300° und im Verhältnis 3 K oder 3 Na bzw. 2 Na auf 1 NaOH bzw. 1 KOH, zweckmäßig im Vakuum; nach dem Erkalten bleibt je nach dem angewandten Verhältnis eine flüssige Schicht mit 0 bis 80 Proz. K<sup>3</sup>. Nach *Williams*<sup>4</sup> bildet sich bei Einwirkung von Na auf KOH eine Legierung von 76,50 Proz. Na. Auch bei Einwirkung von Na auf K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (bei der Herstellung von Na aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Kohle sollen K-Salze zugesetzt werden,

<sup>1</sup> Über die Konstitution der Legierungen von Na und K siehe *Tammann*: Z. phys. Ch. 1889, S. 441. — <sup>2</sup> Siehe *L. B.* <sup>23</sup> I sowie *Bornemann* 1909/1911. — <sup>3</sup> *Jaubert*: D. P. 122 544 und Z. angew. Ch. 808 (1901). — <sup>4</sup> *J. prakt. Ch.* 83, 128 (1861).

wodurch eine leichter flüchtige Legierung mit 6 Proz. K entsteht)<sup>1</sup> oder auf Kaliumacetat bildet sich eine unvollkommene Legierung<sup>2</sup>, desgleichen beim Erhitzen von Kaliumtartrat mit Natrium<sup>1</sup>. Die Legierung entsteht auch schon in der Kälte beim Zusammenpressen beider Metalle<sup>3</sup>.

Über die Ausdehnung des Kaliums, Natriums und ihrer Legierungen in der Wärme berichtet *Hagen*<sup>4</sup>. Die Volumina und spez. Gewichte (sp. G.) sind.

	Spez. Vol. in cem		Sp. G.		
	bei 0°	flüss.	bei 0°	beim Smp.	Smp.
Na	1,028	1,0768	0,972	0,9287	97,6°
K	1,157	1,2051	0,864	0,8298	62,1
KNa	1,1120	1,1229	0,899	0,8905	4,5.

Die Legierung von 0,33 bis 10 Tl. K mit 1 Tl. Na sind noch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wie Hg, Erstarrungspunkt  $-8^{\circ}$  für Legierungen unter 10 Proz. Na. Sie sind sehr leicht oxydierbar und wirken häufig stärker reduzierend als Natrium. Trockener Sauerstoff wird von der flüssigen Legierung nicht absorbiert, bei Rotglut findet aber heftige Reaktion statt<sup>5</sup>.  $\text{KNa}_2$  und KNa schwimmen auf schwerem Petroleum. Flüssiges KNa bildet mit Schwefelkohlenstoff gelbbraunes, explosives Pulver. Nach *Bassett*<sup>6</sup> entsteht gelegentlich bei durch vagabundierende Ströme veranlaßter Bodenelektrolyse flüssige Kalium-Natrium-Legierung<sup>7</sup>.

Vom Lithium sind Legierungen untersucht mit K, Na, Mg, Cd, Hg und Sn<sup>8</sup>. Mit Kalium ist Lithium in den Grenzen von 3 bis 95 Proz. Li mischbar, mit Natrium umgekehrt nur innerhalb enger Grenzen, nicht aber zwischen 3 und 92 Proz. Li. Diese Legierungen bilden sich durch Zusammenschmelzen beider Elemente oder durch Einwirkung von K oder Na auf LiCl.

Mit Calcium ist Kalium mischbar, desgl. auch Natrium; man erhält die letztere Legierung durch Einwirkung von Na auf geschmolzenes  $\text{CaCl}_2$ . Beim Erhitzen der Legierung bis zur Destillation des Natriums bleibt Calcium schwammförmig zurück. Statt des Natriums ließ *Caron*<sup>9</sup> dessen Legierung mit Blei und Zinn auf die Erdalkalichloride einwirken und erhielt so die entsprechende Legierung. Bei der Schwerflüchtigkeit des Lithiums entsteht auch bei der Einwirkung von Ca auf LiCl eine Legierung<sup>10</sup>.

Mit Gold gibt Kalium nach *Guyton-Morveau* schwarzes Pulver. Natrium bildet damit intermediär Krystalle, die sehr spröde und chemisch sehr widerstandsfähig sind. Mit Silber mischt sich Natrium im flüssigen Zustand unbegrenzt und bildet keine intermediäre Krystallart. Das Zustandsdiagramm ist von *Quercigh* 1910 untersucht<sup>11</sup>. Au-Li hat *Roberts-Austen*<sup>12</sup>, die Le-

<sup>1</sup> *Warren*: Chem. News **64**, 239 (1891). — <sup>2</sup> *Wanklyn*: Chem. News 1861. S. 66. — <sup>3</sup> *Hallock*: Jber. 1891, S. 31. — <sup>4</sup> *Wiedem.* Ann. **19**, 436 (1883). — <sup>5</sup> *Jaubert*: Z. angew. Ch. 1909, S. 549, 1467 und *Johnson*: Chem. News **69**, 20 (1894). — <sup>6</sup> Z. angew. Ch. 1908, S. 549. — <sup>7</sup> Über die K-Na-Legierungen vgl. auch *Müller*: Met. 1910, S. 730; *Joannis*: C. r. **114**, 585 (1892) und *van Rosen-Hogendijk*: Z. anorg. Ch. **74**, 152 (1912). — <sup>8</sup> *Masing* und *Tammann*: Z. anorg. Ch. **67**, 183 (1910); *Faust*: Z. Elch. 1912, S. 430. — <sup>9</sup> Ann. Ch. **111**, 114 (1859) u. **115**, 355 (1860). — <sup>10</sup> *Hackspill* C. r. **141**, 106 (1905). — <sup>11</sup> *Bornemann*, Nachtrag 1911, *Tammann* 1889 und *Faust*, Z. Elch. 1912, S. 430. —

<sup>12</sup> Jber. 1888, S. 6.

gierungen von K und Li mit Au haben auch *Osmond* und *Roberts-Austen*<sup>1</sup> untersucht.

Legierungen mit Kupfer oder Eisen will *Großpeter* (D. P. 240452) durch Zusammenschmelzen der zinnhaltigen Legierung des Kupfers oder Eisens mit 5 bis 10proz. Na herstellen; dabei saigert bei der Eisenlegierung, nicht aber bei der Kupferlegierung ein Teil des Zinns aus.

Legierungen der Alkalimetalle mit Beryllium sind nicht bekannt.

Mit Magnesium ist Kalium nach *Smith* nicht mischbar, da der Smp. nicht herabgedrückt wird, Natrium vereinigt sich nach *Phipson* damit bei Weißglut; es bildet<sup>2</sup> eine silberweiße, glänzende, hämmerbare, etwas brüchige Legierung, die Wasser rasch zersetzt. Mit 2proz. Na ist der Smp. 630°, anstatt 650 des reinen Magnesiums, umgekehrt lösen sich etwa 1,6proz. Mg in Natrium bei 657°.

Eine Legierung von Lithium mit Magnesium wird nach *Le Redotte* (Br. P. 21976/96) durch Elektrolyse eines schmelzflüssigen Gemenges von MgCl und LiCl unter Luftabschluß oder Durchleiten eines indifferenten Gases erhalten; sie soll mit dem Gasstrom weggehen. Diese Legierung ist leichter als Wasser.

Nach *Faust* scheinen sich 2 Reihen Mischkrystalle zu bilden mit einer Lücke bei 85 bis 95proz. Mg.

Mit Zink und Cadmium besitzt Kalium geringere Mischbarkeit als Natrium<sup>3</sup>. Mit Zink mischen sich 0 bis 97 Atomproz. K, mit Cadmium 17 bis 100 Atomproz. Eine Verbindung  $KCd_{11}$  schmilzt bei 486°,  $KCd_7$  bei 473°.

Natrium vereinigt sich nach *Sonnenschein*<sup>4</sup> beim Zusammenschmelzen mit Cadmium unter Lichterscheinung zu einer silberweißen, sehr glänzenden, leicht schmiegbaren Legierung, die an der Luft oxydiert. Nach *Mathewson*<sup>5</sup> bestehen die Verbindungen  $NaCd_2$  und  $NaCd_{15}$  und  $NaZn_{11}$  oder  $NaZn_{12}$ . Ein Zinknatrium mit 4proz. Na hat *Rose*<sup>6</sup> erhalten. Nach *Scheurer*<sup>7</sup> ist Zinknatrium selbstentzündlich. *Rieth* und *Beilstein*<sup>8</sup> erhielten eine Legierung durch Zusammenschmelzen von 4 Teile Zink mit 1 Teil Natrium, die sie zur Herstellung von Zinkäthyl benutzten.

Lithium bildet die Verbindungen  $LiCd$  und  $LiCd_3$ ; das Maximum liegt bei 540° (50 Atom-Proz. Cd und Li) und ein weiterer Haltepunkt bei 510° =  $LiCd_2$ ; es bildet eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen. Einen Zusatz von Lithium zu Zink und Zinklegierungen empfiehlt die Metallbank (D. P. 375244): statt Li kann auch Na, K, Ca, Ba oder Be zugegeben werden, die Legierungen sollen bei besonderer Wärmebehandlung, geeignetem Abkühlen und Lagern veredelt werden.

Die Alkali amalgame. Mit Quecksilber bilden die Alkalimetalle in allen Verhältnissen Legierungen; einige davon sind feste, isolierbare Verbindungen.

<sup>1</sup> Phil. Transact. **187 A**, 417 (1896) u. Bull. soc. d'Encour (5) 1896, S. 1136, sowie Contributions à l'étude des alliages, Paris 1901, S. 71. — <sup>2</sup> *Phipson* Jber. 1864, S. 192, — <sup>3</sup> S. hierzu *Bornemann* 1909 u. 1911. — <sup>4</sup> J. prakt. Ch. **67**, 168 (1856). — <sup>5</sup> Z. anorg. Ch. **50**, 182 (1906) — <sup>6</sup> Z. d. D. Geol. Ges. 1864, S. 360. — <sup>7</sup> Ch. Z. 1910, S. 421. — <sup>8</sup> Ann. Ch. **123**, 245 (1862).

In der Reihenfolge Na, K, Sn, Pb, Zn verdrängt das vorangehende das nachfolgende aus der Legierung<sup>1</sup>.

*Beckmann* und *Liesche* stellten die Amalgame her durch Lösen der Alkalimetalle in siedendem Quecksilber<sup>2</sup>. Die Amalgame lassen sich, allerdings mit niederem Alkaligehalt, auch elektrolytisch herstellen, ein Verfahren, das bei der elektrolytischen Zerlegung der Alkalichloride zur Gewinnung von Alkalihydroxyd und Chlor technisch wichtig geworden ist<sup>3</sup>. Durch Elektroendosmose haben *Summer* und *Withrow*<sup>4</sup> Alkaliamalgame hergestellt.

*Merz* und *Weith*<sup>5</sup> haben eine Schmelzpunkttabelle der Amalgame aufgestellt; der Schmelzpunkt steigt erst mit dem Alkaligehalt rasch an und fällt dann wieder. Beim Erhitzen im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom (im Schwefel- oder Quecksilberdampfbad) verlieren sie sehr beträchtliche Mengen Hg.

*Schütz*<sup>6</sup> bestimmte die spez. Wärme der Amalgame<sup>7</sup>. *Smith* untersuchte Alkali- und Erdalkaliamalgame und deren Einwirkung auf Salzlösungen<sup>8</sup>. *Bachmetjew* und *Wischerow* bestimmten spez. Gewicht und spez. Wärme einiger Amalgame<sup>9</sup>, *Schöller* besprach die Bildung und Theorie der Alkali- und Erdalkaliamalgame<sup>10</sup>. *Grimaldi* fand, daß der elektrische Widerstand der flüssigen Amalgame höher als der des Quecksilbers, der der festen (Nareichsten) Amalgame niedriger als der des Quecksilbers ist<sup>11</sup>. Weitere Untersuchungen stellten an *Kerp* und *Böttger* und deren Schüler<sup>12</sup> und *Winter*<sup>13</sup>.

*Cady* bestimmte die elektromotorischen Kräfte<sup>14</sup>; desgleichen auch *Hockin* und *Taylor*<sup>15</sup>.

*Müller* untersuchte die elektrische Leitfähigkeit einiger flüssiger Metalllegierungen, darunter auch der Kalium- und Natriumamalgame<sup>16</sup>; desgl. *Elsässer*<sup>17</sup>; ferner fanden *Bornemann* und *Rauschenplat*<sup>18</sup> keine Abhängigkeit von der Konzentration wie bei anderen Amalgamen<sup>19</sup> und *Jaenecke*<sup>20</sup>. Auch *Le Blanc*<sup>21</sup> gab Beiträge zur Kenntnis der Amalgame.

Über Kaliumamalgame siehe *Johnson*<sup>21</sup>. Das Kalium- wie das Natriumamalgame stellt *Schumann*<sup>22</sup> durch Eindrücken von Kalium- oder Natriumstückchen in Quecksilber dar, wobei starke Feuererscheinung eintritt, oder durch Aufgießen von Quecksilber auf unter Steinöl geschmolzenes Kalium oder Natrium. *Draper*<sup>23</sup> schmilzt Natrium in Paraffin und gießt es in dünnem Strahl in Quecksilber. Auch Kalium- und Natriumammonium wirkt nach *Joannis*<sup>24</sup> auf Quecksilber amalgambildend. *Crookewit*<sup>24</sup> erhielt durch Auspressen in

<sup>1</sup> *Guthrie* 1883. — <sup>2</sup> Z. anorg. Ch. **89**, 171 (1914). — <sup>3</sup> *Ashcroft*: Br. P. 17 640 (1903); *Baker* und *Burwell*: Am. P. 782 893 u. a. — <sup>4</sup> J. Am. Ch. Soc. **42**, 671 (1920). — <sup>5</sup> Berl. Ber. 1881, S. 1438. — <sup>6</sup> Wied. Ann. **46**, 177. (1892). — <sup>7</sup> Vgl. auch *Mazzotto*: Pogg. Beibl. **25**, 930 (1901). — <sup>8</sup> Z. phys. Ch. **73** (1910) und Z. anorg. **74**, 172 (1912).

<sup>9</sup> Jber. 1893, S. 109. — <sup>10</sup> (Z. Elch. 1898, S. 259. — <sup>11</sup> Pogg. Beibl. **12**, 60 (1888).

<sup>12</sup> Z. anorg. Ch. **17**, 284 (1898); **25**, 291 (1900). — <sup>13</sup> Beiträge zur Kenntnis der Amalgame, Dissert. Göttingen 1899. — <sup>14</sup> Pogg. Beibl. **23**, 259 (1899). — <sup>15</sup> Pogg. Beibl. **3**, 151 (1879). — <sup>16</sup> Met. 1910, S. 730. — <sup>17</sup> Jber. 1879, S. 142. — <sup>18</sup> Met. 1912, S. 473. — <sup>19</sup> Jber. 1894, S. 298. — <sup>20</sup> Z. phys. Ch. **58**, 246 (1907). — <sup>21</sup> Z. phys. Ch. 1890, S. 467. — <sup>22</sup> Wied. Ann. **43**, 101 (1891). — <sup>23</sup> Jber. 1876, S. 281. — <sup>24</sup> C. r. **113**, 795 (1891).

Leder Amalgame mit 1,92 Proz.  $K(K_2Hg_{20})$  und 1,53 Proz.  $K(K_2Hg_{25})$  als schön weiße perlglänzende krystallinische Verbindungen<sup>1</sup>.

*Klauer*<sup>2</sup> fand, daß Kaliumamalgame mit den trockenen Salzen der Erdalkalimetalle deren Amalgame bildet.

Von Rubidium kennt man eine konstante Verbindung  $RbHg_6$ , von Caesium drei solche:  $CsHg_6$ ,  $CsHg_4$  und  $CsHg_2$  (*Kurnakow* und *Zukowski*<sup>3</sup>). Das Caesiumamalgame ist das elektropositivste von allen Amalgamen, nach ihm kommt das Rubidiumamalgame.

Das Natriumamalgame wird durch Elektrolyse von Natriumchloridlösung mit Quecksilberkathode oder durch vorsichtiges Zusammenschmelzen der Metalle erhalten; man kann daraus im Wasserstoffstrom das Quecksilber abdestillieren und das zurückbleibende Hydrid durch höheres Erhitzen zersetzen. Über Natriumamalgame und ihre elektrische Herstellung berichtet auch *Shepherd*<sup>4</sup>; höchster Gehalt war 1,60 Proz. Natrium. Schon *Lampadius* hat ein hartes und festes Natriumamalgame mit 3,7 Proz. Natrium ( $NaHg_3$ ) erhalten<sup>5</sup>.

*Ewell* stellt flüssiges Natriumamalgame für Goldextraktion her<sup>6</sup>; *von Wartenberg*<sup>7</sup> fand, daß  $Na_3Hg$  bei 380 bis 444° unzersetzt (im Vakuum) destilliert.

*Maey* hat das Bestehen von folgenden Verbindungen und deren spez. Gewichte festgestellt<sup>8</sup>:  $NaHg_5$ ,  $NaHg_2$ ,  $NaHg$ ,  $Na_2Hg$ ;  $KHg_{11}$ ,  $KHg_5$ ,  $KHg_3$ ,  $KHg_2$ ,  $KHg$ ;  $LiHg_5$ ,  $LiHg_3$ ,  $LiHg$ ,  $Li_3Hg$ .

*Guntz* und *Férie*<sup>9</sup> berichten über ein krystallisiertes  $NaHg_6$  (1,88 Proz. Natrium) und außerdem über  $Hg_8Na$ ,  $Hg_4Na$ ,  $Hg_{10}K$ ,  $Hg_{12}K$ ,  $HgK$ . Siehe auch *Schüller*<sup>10</sup> und *Vanstone*<sup>11</sup> (die Natriumamalgameverbindungen:  $NaHg_4$ ,  $NaHg_2$ ,  $NaHg$ ;  $Na_5Hg_2$  und  $Na_3Hg$ ). *Kurnakow*<sup>12</sup> hat die Schmelztemperaturen der Amalgame des Kaliums und Natriums bestimmt.

Das elektrochemische Verhalten der flüssigen Natriumamalgame haben *Th. W. Richards* und *Courant*<sup>13</sup> untersucht.

1879 veröffentlichte *Berthelot*<sup>14</sup> eingehende thermochemische Untersuchungen über die Kalium- und Natriumamalgame. Er fand, daß die Amalgame von Kalium mit 0,35 Proz. flüssig, bis 1,4 Proz. teigig, von 1,70 bis 11,8 Proz. fest sind; für Natrium mit 0,45 Proz. flüssig, bis 0,76 teigig, von 1,90 bis 10 Proz. Natrium fest. Als Verbindung konnte er isolieren  $KHg_5$  (7 Proz. Kalium) und  $NaHg_2$  (10 Proz. Natrium); über die Bildungswärmen usw. siehe die Abhandlung.

Natriumamalgame bildet aus wässrigen Lösungen von Kaliumcarbonat und Ätzkali nach mehrtägigem Stehen harte, glänzende Krystalle eines Kaliumamalgame, z. B.  $KHg_{12}$  (1,56 Proz.); aus  $Na_2CO_3$  und  $NaOH$ -Lösung entsteht mit Kaliumamalgame etwa  $Na_2Hg_{12}$  (*Kraut* und *Popp*<sup>15</sup>).

<sup>1</sup> Ann. Chem. **68**, 291 (1848). — <sup>2</sup> Ann. Chem. **10**, 89 (1834). — <sup>3</sup> Z. anorg. Ch. **52**, 423 (1907). — <sup>4</sup> Cbtt. 1903, **1**, 435. — <sup>5</sup> Berz. Jb. 1831, S. 96.

<sup>6</sup> Am. P. 969 853, Z. angew. Ch. 1911, S. 278. — <sup>7</sup> Z. Elch. 1914, S. 443. — <sup>8</sup> Z. phys. Ch. 1899, S. 119 und 1901, S. 292. — <sup>9</sup> C. r. **131**, 182 (1900).

<sup>10</sup> Z. anorg. Ch. **40**, 385 (1904). — <sup>11</sup> Trans. Far. Soc. **7**, 42 (1911). — <sup>12</sup> Z. anorg. Ch. **23**, 439 (1900). — <sup>13</sup> Cbtt. 1922, I, S. 1136. — <sup>14</sup> Jber. 1879, S. 117 u. S. 303. — <sup>15</sup> Ann. Ch. **159**, 188 (1871).

Natriumamalgam mit überschüssigem Quecksilber hinterläßt nach *De Souza*<sup>1</sup> bei 440° die Verbindung  $\text{Na}_3\text{Hg}$ , Kaliumamalgam die Verbindung  $\text{K}_2\text{Hg}$ . Es sind silberglänzende krystallinische Substanzen. Die Kaliumverbindung entzündet sich leicht von selbst.

*Erdmann* stellte 8 proz. Natriumamalgam her durch Eintragen von Natriumschnitzeln in stark erhitztes Quecksilber<sup>2</sup>.

*Haber*<sup>3</sup> hat Amalgampotentiale bestimmt, darunter auch des Natriums.

*Obach*<sup>4</sup> zeigte, daß das Natriumamalgam im elektrischen Strom keiner elektrolytischen Trennung unterliegt.

Lithiumamalgame sind von *Zukowski* untersucht worden<sup>5</sup>; er fand die Verbindungen  $\text{Li}_3\text{Hg}$ ,  $\text{LiHg}$ ,  $\text{LiHg}_2$ ,  $\text{LiHg}_3$ .

*Guntz* und *Férée*<sup>6</sup> haben  $\text{LiHg}_5$  (mit 0,67 Proz. Li) durch Elektrolyse von konzentriertem „Lithiure“ erhalten.

Die metallreichsten Amalgame sind die des Lithiums (*Smith*<sup>7</sup>).

Mit Aluminium sollen Kalium und Natrium nicht mischbar sein, was daraus geschlossen wird, daß keine Schmelzpunkterniedrigung eintritt<sup>8</sup>. Nach *Beketoff* entsteht aber durch Einwirkung von Aluminium auf KOH in der Hitze eine Legierung; auch zeigt das elektrolytisch hergestellte Rohaluminium gelegentlich geringen Natriumgehalt, der dessen starke Angreifbarkeit durch wässrige Flüssigkeiten erklärt; auch *Hampe*<sup>9</sup> fand bei der Elektrolyse von Kryolith mit Natriumchloridzusatz (mit Kupferanode) bei Erschöpfung des Bades an Kryolith Bildung von natriumhaltigem Aluminium.

Lithium ist nach *Beckmann* und *Liesche* nicht mit Aluminium mischbar. Dem widersprechen jedoch die Angaben der „Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft“ (s. S. 71).

Die Legierungen mit Thallium sind untersucht worden von *Heycock* und *Neville*<sup>10</sup>, von *Carstanjen*<sup>11</sup> und von *Kurnakow* und *Puschkin*<sup>12</sup>. Nach letzteren ist der Schmelzpunkt des Kalium-Thalliums bei 335°, des Natrium-Thalliums bei 305°. Nach *Carstanjen* sind beide weiß krystallinisch, an der Luft zerfließlich und zersetzen das Wasser.

Legierungen mit Zinn und Blei können, wie mit Zink, durch Elektrolyse oder durch Reduktion des Ätznatrons mit Kohle in Gegenwart des betreffenden Metalles erhalten werden.

Kalium-Blei-Legierungen sind untersucht von *Serullas*<sup>13</sup>, *Joannis*<sup>14</sup> und von *Smith*<sup>15</sup>.

*Greene* und *Wahl*<sup>16</sup> und *Calingaert* und *Boesch*<sup>17</sup> haben die Bleiverbindungen des Natriums untersucht; diese sind krystallinisch, sehr spröde

<sup>1</sup> Berl. Ber. 1876, S. 1050. — <sup>2</sup> Ann. Ch. **254**, 203 (1889). — <sup>3</sup> Z. phys. Ch. 1902, S. 399. — <sup>4</sup> Jber. 1875, S. 97. — <sup>5</sup> Z. anorg. Ch. **71**, 403 (1911). — <sup>6</sup> Bull. soc. chim. Fr. (3) **15**, 834 (1896). — <sup>7</sup> Z. phys. Ch. **73**, 424 (1910). — <sup>8</sup> *Smith*: Z. anorg. Ch. **56**, 109 (1908) *Mathewson* 1906. — <sup>9</sup> Ch. Z. 1889, S. 29 u. 50.

<sup>10</sup> J. Ch. Soc. **57**, 376 (1890). — <sup>11</sup> J. prakt. Ch. **102**, 65 (1867). — <sup>12</sup> Z. anorg. Ch. **30**, 86 (1902). — <sup>13</sup> Berz. Jb. 1823, S. 83; 1824, S. 124. — <sup>14</sup> C. r. **114**, 585 (1892). — <sup>15</sup> Z. anorg. Ch. **56**, 109 (1908). — <sup>16</sup> Jber. 1890, S. 2653; siehe auch *Göbel*. Z. Mkde. 1922, S. 357. — <sup>17</sup> Cbtt. 1923, III, S. 1145.

und zersetzen das Wasser je nach dem Natriumgehalt mehr oder weniger lebhaft.

NaPb <sub>2</sub>	mit 10,0 Proz. Na	hat ein spez. Gewicht	6,91 (berechnet 5,6),
Na <sub>2</sub> Pb	„ 19,1 „ „ „ „ „ „	„	4,61 ( „ 3,7),
Na <sub>2</sub> Pb	„ 31,7 „ „ „ „ „ „	„	3,81 ( „ 2,7).

Über das Verhalten dieser Legierungen gegen Wasser berichtet auch *Lewin*<sup>1</sup>.

Die beträchtliche Härtesteigerung des Bleis durch 1- bis 2 proz. Natrium läßt die Legierungen als Lagermetall geeignet erscheinen. Ein solches mit 1,5 Proz. Natrium hat die Firma Hoeveler & Diekhaus während des Krieges unter dem Namen „Weißbronze-Feldgrau“ in den Handel gebracht. Vgl. auch die deutschen Patente 301 721, 304 405, 306 892 und 309 758 von *Hanemann* und *Stockmeyer* betreffend die Herstellung von säurebeständigen Gegenständen aus Bleinatrium mit unter 1 Proz. Magnesium und 1/2 Proz. Kupfer und 352 471 mit Cadmiumzusatz zur Verminderung der Sprödigkeit. Den Zusatz von Natrium und anderen Leichtmetallen neben etwas Aluminium zu Blei empfiehlt auch die Metallbank (D. P. 381 527). Die Herstellung der Blei-Alkalimetallegerungen geschieht nach Am. P. 1 509 227 durch Zusammenschmelzen unter Luftabschluß und Bedeckung mit einem nicht angreifbaren schmelzenden Stoff, z. B. Ätznatron,

Die Legierungen des Kaliums mit Zinn hat ebenfalls *Serullas* (s. oben mit Blei) untersucht.

Die Legierungen des Natriums mit Zinn hat *Bailey*<sup>2</sup> untersucht. Von konstanter Zusammensetzung ist die Verbindung Na<sub>2</sub>Sn; sie bildet schöne, glänzende, bronzefarbene Krystalle, schwerer als Wasser, und wird durch Wasser zersetzt. *Mathewson*<sup>3</sup> fand zwischen Natrium und Zinn fünf Verbindungen: Na<sub>4</sub>Sn, von Zinnfarbe, zerfällt bei 405° in Schmelze und Krystalle, Na<sub>2</sub>Sn, stahlblau, Schmelzp. 477°, läuft an der Luft bronzefarben an, Na<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>, blaßblau, zerfällt bei 478°, NaSn, zinnfarben, Umwandlungstemperatur 483°, NaSn<sub>2</sub>, zinnfarben, zerfällt bei 305°. Die Oxydierbarkeit an der Luft nimmt mit steigendem Natriumgehalt zu. Nach *Scheurer*<sup>4</sup> sind die höheren Legierungen, auch mit Blei, an der Luft entzündlich. Die Härte der Natrium-Zinn-Legierungen erreicht ihr Maximum mit Na<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>; die weichste und zugleich zähste Verbindung ist Na<sub>2</sub>Sn.

Über die Verbindungen von Lithium mit Zinn siehe *Masing* und *Tammann*<sup>5</sup> und *Faust*<sup>6</sup>; es wurden festgestellt: Li<sub>4</sub>Sn, Schmelzp. 680°, Li<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, Schmelzp. 465°, Li<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>, ein Eutektikum mit 36 Atomprot. Zinn, das bei 455° krystallisiert, und ein mit 94 Atomproz. Zinn bei 210° erstarrendes Eutektikum.

Durch Glühen von Antimon oder Wismut mit Weinstein oder Kaliumcarbonat und Kohle erhielt *Serullas*<sup>7</sup> Legierungen von Kalium mit Antimon

<sup>1</sup> Ref. Z. angew. Ch. 1918, II, S. 266. — <sup>2</sup> Jber. 1892, S. 2672. — <sup>3</sup> Z. anorg. Ch. 46, 94 (1905); Z. angew. Ch. 1906, S. 244; 1907, S. 150 u. 1915. — <sup>4</sup> Ch. Z. 1910, S. 421. — <sup>5</sup> Z. anorg. Ch. 67, 189 (1910). — <sup>6</sup> Z. Elch. 1912, S. 430. — <sup>7</sup> Berz. Jb. 1823, S. 83; 1824, S. 124.



oder Wismut. Merkwürdig ist, wie *Marks*<sup>1</sup> bemerkt hat, das verschiedene Verhalten der Wismutlegierungen beim Erkalten aus dem Schmelzfluß: Wismutnatrium dehnt sich hierbei aus, Wismutkalium nicht. Sie oxydieren sich an der Luft und mit Wasser. *Smith*<sup>2</sup> hat die Verbindungen  $\text{KBi}_2$ , Schmelzpt.  $554^\circ$ , und  $\text{K}_3\text{Bi}$ , Schmelzpt.  $671^\circ$ , hergestellt.

Mit Natrium bilden nach *Mathewson*<sup>3</sup> Antimon und Wismut die Verbindungen  $\text{Na}_3\text{Sb}$  ( $860^\circ$ ) und  $\text{NaSb}$  ( $460^\circ$ ),  $\text{Na}_3\text{Bi}$  ( $775^\circ$ ) und  $\text{NaBi}$  ( $445^\circ$ ); die Schmelzpunkte der letzteren liegen höher als die der Elemente (Natrium  $97,5^\circ$ , Wismut  $273^\circ$ ), werden aber durch weiteren Zusatz von Natrium bis auf  $217^\circ$  erniedrigt. Die Legierung  $\text{Na}_3\text{Bi}$  ist blauviolett gefärbt, fein krystallinisch, spröde und an feuchter Luft rasch oxydierend,  $\text{NaBi}$  dagegen ist weniger spröde; die Härte beider ist etwa gleich dem Wismut.

Mit Arsen bildet Natrium ähnliche Verbindungen wie mit Wismut, ebenso auch Lithium; letztere ist sehr oxydierbar und wird durch Wasser sofort zersetzt<sup>4</sup>.

Wie Kalium, so läßt sich auch Natrium mit Eisen unter Zuhilfenahme von Zinn legieren (D. P. 240 452); die Herstellung von Legierungen des Natriums mit Eisen, Mangan und (oder) Silicium behandelt auch das D. P. 349 425. Nach D. P. 336 519 verhindert ein Zusatz von Natrium (auch Lithium, Kalium, Strontium, Barium) bei leicht saigernden Schwermetalllegierungen, insbesondere mit Zink und Eisen, zum Teil auch mit Blei, deren Ausscheidung.

### C. Erdalkalimetalllegierungen.

Für Calcium sind Erstarrungskurven bestimmt von Mischungen mit Na, Cu, Ag, Mg, Zn, Cd, Al, Tl, Si, Pb, Sn, Sb, Bi (L. B. 23/I). Über die Legierungsfähigkeit des Calciums berichtete *Stockem*<sup>5</sup>; darnach soll es Kupfer, Magnesium und Aluminium spröde machen, deren calciumreiche Legierungen zerfallen an der Luft. Über die Legierungen des Calciums mit Mg, Tl, Pb, Cu, Ag siehe *Baar*<sup>6</sup>. Die calciumreicheren Legierungen zersetzen das Wasser. Verfahren zur Herstellung von Legierungen mit einem Gehalt an Erdalkalimetallen sind angegeben von Metallbank (D. P. 382 077) und *Kroll* (D. P. 381 049 und 399 399, Ö. P. 89 984, Br. P. 164 608)<sup>7</sup>. Über die Bestimmung der Verbindungswärmen von Calcium mit Aluminium, Cadmium, Zink haben *Biltz* und seine Mitarbeiter gearbeitet<sup>8</sup>.

Über die Verbindungen mit den Alkalimetallen siehe dort. Mit Barium und Strontium bildet Calcium harte, rasch oxydierende Legierungen durch Umsetzung mit deren Chloriden<sup>9</sup>.

<sup>1</sup> Berz. Jb. 1832, S. 134. — <sup>2</sup> Z. anorg. Ch. **56**, 108 (1908). — <sup>3</sup> Z. anorg. Ch. **50**, 171 (1906). — <sup>4</sup> *Lebeau*, Cbtt. 1899, II, S. 333; 1900, I, S. 650. — <sup>5</sup> Met. 1906, S. 147. — <sup>6</sup> Z. anorg. Ch. **70**, 352 (1911). — <sup>7</sup> Über das elektromotorische Verhalten der Legierungen von Ca mit Bi, Ag, Sn, Pb, Zn, Mg, Al, Hg, Cd siehe „Forschungsarbeiten zur Metallkunde“ (herausgegeben von *Guertler*), Heft V von *Kremann*. — <sup>8</sup> Z. anorg. Ch. **134**, 1 (1924). — <sup>9</sup> *Muthmann*, Ann. Ch. **355**, 137 (1907).

Nach *Stockem* (s. oben) legiert sich Calcium mit Kupfer in jedem Verhältnis. Die spröden Legierungen zerfallen mit über 20 Proz. Calcium an der Luft. Nach *Frary* gibt Calcium mit Kupfer eine Hartlegierung (Am. P. 1 169 392). Nach Am. P. 990 040 wird aber die Zugfestigkeit von Kupfer durch Zusatz von bis zu 1 Proz. Calcium, insbesondere im Beisein von etwas Molybdän, beträchtlich erhöht. *Berger-Scherer* (Schweiz. P. 82 279) will eine Kupfer-Calcium-Legierung auf elektrothermischem Wege machen, indem er Calciumcarbid oder Calciumchlorid mit kupferhaltigen Stoffen im Lichtbogen zwischen Kohlespitzen behandelt.

Die Legierungen von Barium mit Kupfer hat schon *Clarke*<sup>1</sup> untersucht.

Über die Legierungen von Calcium mit Magnesium s. *Faust*<sup>2</sup> sowie *Baar* (s. oben). Nach letzterem mischt sich Magnesium wie Aluminium mit Calcium in jedem Verhältnis zu spröden Legierungen<sup>3</sup>. Nach *Stockem* zerfallen diese Legierungen an der Luft.

*Frary* und *Temple* (Am. P. 1 258 886) empfehlen eine Legierung von Kupfer mit wenig Strontium (oder Calcium), die bei genügender Härte keine wesentliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt.

Über Barium-Magnesium-Legierungen s. S. 62.

Mit Cadmium und Zink<sup>4</sup>. *Norton* und *Twitchell*<sup>5</sup> haben nach *Caron*<sup>6</sup> durch Zersetzung von geschmolzenem Calciumchlorid mit Zink und Natrium eine Legierung mit 6 bis 7 Proz. Natrium (*Caron* hatte 10 bis 15 Proz. erhalten) hergestellt. Nach *Donski*<sup>7</sup> bestehen die Verbindungen:  $\text{CaZn}_{10}$ ,  $\text{CaZn}_4$ ,  $\text{CaZn} (?)$ ; bis 6 Proz. Calcium sind die Legierungen an der Luft ziemlich beständig, mit 20 bis 29 Proz. Calcium werden sie merklich, mit mehr Calcium lebhaft von Wasser zersetzt. Die Sprödigkeit erreicht ihr Maximum bei 30 Proz. Calcium. Die vom Wasser kaum angegriffenen Legierungen werden von Schwefelsäure schwach angegriffen, von Salzsäure und Salpetersäure gelöst. Das Zink läßt sich abdestillieren. *Blank*<sup>8</sup> hat eine krystallisierte Verbindung  $\text{Zn}_2\text{Ca}$  hergestellt, die ein spez. Gewicht von 6,3726 hat und von Wasser zersetzt wird.

*Gautier*<sup>9</sup> erhielt eine Legierung von Zink mit 12 bis 14 Proz. Strontium, wenn er Strontiumchlorid und Zinkchlorid mit Natrium erhitzte; auf ähnliche Weise erhielt er<sup>10</sup> eine Cadmiumlegierung mit 45 Proz. Strontium; sie ist an der Luft leicht oxydierbar, absorbiert Wasserstoff und zersetzt Wasser. Bei Einwirkung von Cadmium und Natrium auf Barium- oder Calciumjodid bei heller Rotglut entstand eine Legierung von 16 bis 18 Proz. Barium oder Calcium; diese Legierungen konnten durch Destillation im Vakuum leicht angereichert werden. Die Calcium-Cadmium-Legierung ist bis 10 Proz. Calcium gegen Luft und Wasser ziemlich beständig, ihre Sprödigkeit erreicht mit 40 Proz. Calcium ihr Maximum.

<sup>1</sup> Gilberts Ann. **62**, 341 (1819). — <sup>2</sup> Z. Elch. 1912, S. 430. — <sup>3</sup> Siehe dagegen *Bornemann* 1909/1911. — <sup>4</sup> Die elektrolytische Herstellung dieser Legierungen ist *Warren* (Chem. News 1887, S. 153) nicht befriedigend gelungen. — <sup>5</sup> Jber. 1888, S. 552, 2655. — <sup>6</sup> Ann. Ch. **111**, 114 (1859). — <sup>7</sup> Z. anorg. Ch. **57**, 185 (1908). — <sup>8</sup> Pogg. Ann. **136**, 434 (1869). — <sup>9</sup> C. r. **133**, 1005 (1901). — <sup>10</sup> C. r. **134**, 1054 (1902).

A amalgame. Legierungen des Quecksilbers mit Barium und Strontium wurden bereits von *Davy* durch Elektrolyse der Hydroxyde mit Quecksilberkathode erhalten. Beiträge zur Kenntnis dieser Amalgame lieferten *Bunsen*<sup>1</sup>, *Le Blanc*<sup>2</sup>, *Schürger*<sup>3</sup>, *Iggna*<sup>4</sup>, *Langbein*<sup>5</sup>, *Faust*<sup>6</sup>, *Beckmann* und *Liesche*<sup>7</sup>.

*Schumann*<sup>8</sup> erhielt Bariumamalgam aus erhitzter Bariumchloridlösung mit 1proz. Natriumamalgam als silberhelle, glänzende Masse, die sich beim Stehen trennte in sehr harte Krystalle und flüssiges Amalgam. Ähnlich stellten bereits 1834 *Böttger*, 1862 *Crookes* und 1869 *Franz* Barium- und Strontiumamalgam her. *Férée*<sup>9</sup> sowie *Guntz* und *Férée*<sup>10</sup> haben ebenfalls eingehende Untersuchungen über die Erdalkali-Amalgame veröffentlicht. *Férée* erhielt das Calciumamalgam durch Elektrolyse der Calciumchloridlösung mit Hg-Kathode und Diaphragma bei 2,5Amp./qcm<sup>11</sup>. Nach Abdestillieren des überschüssigen Quecksilbers blieb die Verbindung  $\text{Ca}_3\text{Hg}_4$ ; sie oxydiert sich an der Luft, wird von Wasser zersetzt, gibt im Wasserstoffstrom noch etwas Quecksilber ab, bildet aber kein Hydrid. Das Barium- und Strontiumamalgam geben beim Erhitzen im Wasserstoffstrom schwerer Quecksilber ab und bilden Hydride; elektrisch erhitztes Bariumamalgam gibt bei 900° metallisches Barium. *Sumner* und *Withrow*<sup>12</sup> stellten Calcium- und Strontiumamalgam elektroosmotisch (in der Shepherd-Zelle) dar.

Mit Bor legieren sich nach *Halvorsen* (Norw. P. 20 844) die Erdalkalimetalle, z. B. zu  $\text{Ca}_2\text{B}_6$ .

Die Legierungen mit Aluminium s. bei diesem.

Legierungen mit Thallium wurden untersucht von *Donski*<sup>13</sup> und *Baar*<sup>14</sup>. Die Legierungen sind härter als Thallium und leichter oxydierbar; von 6 Proz. Calcium an werden sie von Wasser zersetzt.

Legierungen mit Titan hat *Becket* (Am. P. 858 327) hergestellt; sie enthielten aber neben Aluminium auch beträchtliche Mengen Eisen.

Eine Legierung mit Cer (86 Proz. Cerium und 12 Proz. Calcium) mit pyrophoren Eigenschaften hat *Moldenhauer*<sup>15</sup> aus Cerfluorid mit überschüssigem Calcium erhalten. Legierungen von Calcium, Strontium, Barium und Cerium stellten auch *Beck* (D. P. 224 091) und die *Treibacher Werke* (D. P. 231 595 und 237 173) her.

Siliciumverbindungen wurden vielfach hergestellt und untersucht. So von *Donath* und *Lissner*<sup>16</sup>, *Tamaru*<sup>17</sup>, *Dyson*<sup>18</sup>, *Frilley*<sup>19</sup> und von *Wöhler* und *Müller*<sup>20</sup>.

Die Soc. Gén. de Bozel stellt die Silicide aus den Carbiden her (D. P. 206 785), *Willson* und *Haff* (Am. P. 934 379 und 963 345) durch Verschmelzen von

<sup>1</sup> Pogg. Ann. **91**, 619 (1854). — <sup>2</sup> Z. phys. Ch. 1890, S. 467. — <sup>3</sup> Z. anorg. Ch. **25**, 425 (1900). — <sup>4</sup> Z. anorg. Ch. **25**, 1 (1900). — <sup>5</sup> Pogg. Ann. **25**, 340 (1901). — <sup>6</sup> Z. Elch. 1912, S. 430. — <sup>7</sup> Z. anorg. Ch. **89**, 171 (1914). — <sup>8</sup> Wiedem. Ann. **43**, 101 (1891). — <sup>9</sup> C. r. **127**, 618 (1898). — <sup>10</sup> C. r. **133**, 1209 (1901). — <sup>11</sup> So wurde auch (Z. Elch. 1903, S. 684) und später von *Fedotieff* (Z. anorg. Ch. **86**, 325 [1914]) das Bariumamalgam erhalten. — <sup>12</sup> Cbtt. 1920, III, S. 273. — <sup>13</sup> Z. anorg. Ch. **57**, 206 (1908). — <sup>14</sup> Z. anorg. Ch. **70**, 369 (1911). — <sup>15</sup> Ch. Z. 1914, S. 147. — <sup>16</sup> Öst. Z. Berg u. Hw. 1909, S. 611. — <sup>17</sup> Z. anorg. Ch. **62**, 86 (1909). — <sup>18</sup> St. u. E. 1911, S. 521. — <sup>19</sup> St. u. E. 1911, S. 1231, 1427. — <sup>20</sup> Z. anorg. Ch. **120**, 49 (1921).

Chlorcalcium mit Kieselsäure, Kohle und Carbid im elektrischen Lichtbogen (ähnlich auch *Strauss*, Am. P. 964 459) dar; *Jüngst* und *Mewes* (D. P. 157 615) behandeln Schwermetallhaloide im elektrischen Ofen mit Silicium.

Die Legierungen von 60 bis 91 Proz. Silicium werden von Wasser fast gar nicht angegriffen, diejenigen von 38 bis 52 Proz. Silicium lösen sich schon in fein verriebenem Zustand unter Wasserstoffentwicklung auf. — Die Silicide sind kräftige Reduktionsmittel und wertvoll für die Eisen- und Stahlreinigung.

Legierungen mit Zinn und Blei lassen sich, außer durch Zusammenschmelzen, gewinnen durch Elektrolyse der Erdalkalichloride mit dem betreffenden Metall als Kathode (z. B. *Hulin*, D. P. 79435, *Seward* und *v. Kugelgen*, Am. P. 900 962, *Cowan*, *Simpkin* und *Hiers*, Am. P. 1 158 671/5, 1 360 272, 1 360 339, 1 360 348, *Mathesius* D. P. 355 429, 375 155) oder aus den Metallen und Metalloxyden mit Calcium-, Barium- oder Strontiumcarbid (*Hodgkinson*, Chem. News 1899, S. 185, Metallbank D. P. 381 577, 386 602). *Goldschmidt*<sup>1</sup> hat eine Blei-Barium-Legierung aluminothermisch hergestellt.

Untersuchungen haben veröffentlicht *Donski*<sup>2</sup>, *Baar*<sup>3</sup> und *Faust*<sup>4</sup>, *Filipoff*<sup>5</sup>, *Piowarsky*<sup>6</sup>. Über das Zustandsdiagramm des Systems Blei-Barium berichten *Czochralski* und *Rassow*<sup>7</sup>.

Die Erdalkalimetalle wirken auf Blei härtend wie Natrium und lassen sich so an Stelle des Antimons verwenden; doch sind diese Legierungen weniger korrosionsbeständig. Sie sind z. B. bei mehr als 4 Proz. Calcium brüchig, von 6 Proz. Calcium an werden sie von Wasser zersetzt. Beim Umschmelzen saigern sie leicht aus und neigen zum Abbrennen. Eine Bleilegierung mit bis zu 10 Proz. Barium, teilweise durch Calcium, Strontium, Natrium ersetzt, wird als zähe, luftbeständig, leicht schmelzbar geschildert, wegen seines geringen Reibungswiderstandes als Lagermetall und sonst zu Kabelmänteln, Akkumulatorenplatten empfohlen (D. P. 301 380). Wegen ihrer Festigkeitseigenschaften sind besonders die Bariumlegierungen (D. P. 363 125/7) als Lagermetalle geeignet<sup>8</sup>, weil die Legierung luftbeständiger als die Calciumlegierung ist<sup>9</sup>. Zusatz von Aluminium erhöht noch die Luftbeständigkeit. Für die Verwendung als Lagermetall erscheint die Ausscheidung härterer Krystallarten mit höherem Schmelzpunkt in einer weicheren Grundmasse günstig. Eine Legierung von 96,75 Proz. Blei, 2 Proz. Barium und 1 Proz. Calcium, die als „Ferrymetall“ bezeichnet wird, soll nach amerikanischen Angaben in ihren Festigkeitseigenschaften dem Duralumin sehr nahe kommen, von Luft nicht angegriffen werden, bei 445° schmelzen und sich als Lagermetall eignen<sup>10</sup>. Zink, wenn es unter 6 Proz. bleibt, beeinflusst Härte und Schmelzpunkt dieser Legierungen günstig; es bilden sich zinkreiche harte

<sup>1</sup> Ann. Ch. **301**, 19 (1898). — <sup>2</sup> Z. anorg. Ch. **57**, 206 (1908). — <sup>3</sup> Z. anorg. Ch. **70**, 352 (1911). — <sup>4</sup> Z. Elch. 1912, S. 430. — <sup>5</sup> Cbtt. 1923, IV, S. 1028. — <sup>6</sup> *Piowarsky*, Z. Mkde. 1922, S. 300, hat das Zustandsdiagramm gezeichnet. — <sup>7</sup> Z. Mkde. 1920, S. 337. — <sup>8</sup> Vgl. *Czochralski* und *Welter*: Lagermetalle und ihre technologische Bewertung (1920); ferner Z. Mkde. 1920, S. 337 (*Czochralski* und *Rassow*) und S. 371. — <sup>9</sup> Blei-Calcium-Legierungen mit niedrigem Calciumgehalt sind von der Firma Schaefer & Schael in Breslau in den Handel gebracht worden. — <sup>10</sup> Ch. Z. 1922, S. 951.

Ausscheidungen in der weichen Bleimasse. Um behufs der notwendigen Härteerzielung den Erdalkalimetallgehalt nicht zu hoch nehmen zu müssen, wodurch die Legierung bald zu Pulver zerfallen würde, werden auch geringe Mengen Magnesium und Aluminium (neben Zink) zugesetzt, beispielsweise: 0,4 Proz. Mg, 1,9 Proz. Ca, 0,5 Proz. Zn, 0,1 Proz. Al oder 0,8 Proz. Mg, 3,8 Proz. Ca, 1,0 Proz. Zn, 0,3 Proz. Al.

Weitere Mischungen von Blei mit Erdalkalimetallen neben anderen Zusatzmetallen haben angegeben: die *United Lead Co.* (D. P. 323 852/6 und 378 402), *Frary* und *Temple* (Am. P. 1 158 671/5 und 1 169 392), die *Maschinenbauanstalt Humboldt* (D. P. 297 191 und 297 210), *Mathesius* (D. P. 387 726, 387 727, Schwz. P. 93 019 und D. P. 355 336), die *Metallbank* (D. P. 363 125/6 und 381 527).

*Schaefer* und *Schael* empfehlen eine Legierung mit 94,9 Proz. Blei, 1,75 Calcium, 1,0 Strontium, 1,0 Barium, 1,35 Kupfer für Eisenbahnwagenlager. Das „Lurgimetall“ der Metallbank hat 96,5 Proz. Blei, 2,8 Barium, 0,4 Calcium, 0,3 Natrium; es schmilzt bei 320° und wird bei 400° vergossen. Das Schwindmaß ist 0,95 Proz.; es ist empfindlich gegen Wasser.

Das Holl. Pat. 10 965 empfiehlt eine Legierung von 97 bis 99,25 Proz. Blei und 3 bis 0,75 Barium und Calcium (im Verhältnis 2:1), die durch Elektrolyse einer Schmelze von Barium- und Calciumchlorid mit Bleikathode erhalten werden soll.

Die Blei-Zinn-Legierungen sind weniger beständig; schon mit 2 Proz. Calcium wirkt kaltes Wasser zersetzend. Bis 4 Proz. Calcium sind sie ziemlich zähe.

Legierungen von Calcium mit Antimon oder Wismut hat *Donski*<sup>1</sup> untersucht, Legierungen von Calcium, Strontium und Barium mit Arsen *Lebeau*<sup>2</sup>. Antimon-Calcium ist bis 6 Proz. Calcium in Luft sowie in kaltem Wasser sehr beständig. Wismut-Calcium mit mehr als 2 Proz. Calcium zersetzt Wasser und zerfällt an feuchter Luft unter Aufblähen.

Arsenide des Calciums (oder Magnesiums) lassen sich (D. P. 300 152) durch Abbrennen eines Gemisches von Calcium oder Magnesium mit Arsen und Sand (als Verdünnungsmittel) erhalten; sie dienen für chemische und militärische Zwecke.

Die Unmischbarkeit der Erdalkalimetalle mit Eisen wird zwar angenommen, steht aber noch nicht sicher fest.

#### D. Magnesiumlegierungen.

Mit nachstehenden Metallen sind die Mischungen untersucht und die Erstarrungskurven gezeichnet, dabei die in Klammern stehenden Verbindungen festgestellt worden (L. B. 23): Na, Li, K, Ca, Zn (MgZn<sub>2</sub>), Cd, Tl (Tl<sub>3</sub>Mg<sub>8</sub>, TlMg<sub>2</sub>, Tl<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>), Cu (Cu<sub>2</sub>Mg, CuMg<sub>2</sub>), Ag (Mg<sub>3</sub>Ag, MgAg), Au (AuMg, AuMg<sub>2</sub>, AuMg<sub>3</sub>), Si (Mg<sub>2</sub>Si), Pb, Sn (SnMg<sub>2</sub>), Bi (Bi<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>), Ni (NiMg<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Mg), Sb (Sb<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>); nicht näher untersucht sind die Legierungen mit Ba, Mo, W, Mn,

<sup>1</sup> Z. anorg. Ch. **57**, 216 (1908). — <sup>2</sup> C. r. **128**, 95 (1899); **129**, 47 (1899).

Fe, Co, Rh, Pt. Im allgemeinen sind die Legierungen härter als die Metalle allein<sup>1</sup>. Sie sind aber, abgesehen von einigen, hauptsächlich Aluminium enthaltenden Legierungen, ohne wesentliche Bedeutung für die Konstruktions-technik, da das Magnesium mit den meisten Metallen keine festen Lösungen, aber harte und spröde Verbindungen bildet und wegen seiner leichten Oxydierbarkeit schon bei der Herstellung Schwierigkeiten bietet; auch sind die Legierungen meist wenig luft- und wasserbeständig, so daß sie eher durch ihre chemische Reaktionsfähigkeit, in welcher Hinsicht sich besonders die Alkali- und Erdalkalimetallelegierungen auszeichnen, verwendbar werden.

Man kann die Legierungen erhalten, indem man die Metalle in geschmolzenes Magnesium einträgt oder damit zusammenschmilzt, die Alkalimetallelegierungen auch durch Elektrolyse der Doppelfluoride, die des Aluminiums durch Elektrolyse mit Aluminiumkathode.

Nähere Untersuchungen stammen von *Tammann*<sup>2</sup>, von *Parkinson*<sup>3</sup>, von *Kremann* und Mitarbeitern<sup>4</sup>; über das chemische und elektrochemische Verhalten der Legierungen mit Kupfer, Cadmium, Zink, Blei berichtet *Jenge*<sup>5</sup>. Die mechanischen Eigenschaften der wichtigsten Magnesiumlegierungen hat *Aitchison* besprochen<sup>6</sup>.

Lithium scheint nach *Faust*<sup>7</sup> zwei Reihen Mischkrystalle zu bilden mit einer Lücke zwischen 85 und 95 Proz. Mg.

Hinsichtlich der Erdalkalimetalle s. *Michel*: „Versuche über Darstellung der Magnesium-Barium-Legierungen durch Schmelzelektrolyse“, Diss. München 1908, ferner *Baar*<sup>8</sup> und *Faust* 1912. Die *United Lead Co.* (D. P. 363 129) benutzt die härtende Eigenschaft der Alkali- und Erdalkalimetalle auf Magnesium, wobei zu gleichem Zwecke noch 0,1 bis 0,25 Proz. Quecksilber zugesetzt wird.

Die Legierungen mit Kupfer fand *Sahmen*<sup>9</sup> sehr spröde; sie bilden große Krystalle von weißer Farbe, die bei größerem Kupfergehalt ins Rötliche geht. *Zemczuzny*<sup>10</sup> hat die Legierungen mit Silber, *Vogel*<sup>11</sup>, z. T. zusammen mit *Urasow*, die Legierungen mit Gold untersucht. *Boudouard*<sup>12</sup> fand die Schmelzpunkte für  $\text{CuMg}_2$  zu  $550^\circ$ , für  $\text{CuMg}$  zu  $585^\circ$ , für  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  zu  $940^\circ$  (Kupfer =  $1084^\circ$ , Magnesium =  $661^\circ$ ); die Legierungen sind bis 70 Proz. Kupfer weißglänzend, dann ins Gelbliche gefärbt. Mit 10 Proz. Kupfer sind sie noch hämmerbar, darüber spröde, mit 70 Proz. zwischen den Fingern zerreiblich; es erinnert dies an das Verhalten der Aluminium-Kupfer-Legierungen. Kleiner Kupfergehalt steigert die Festigkeit und Dehnung des Magnesiums. Legierungen mit 4 bis 10 Proz. Kupfer empfehlen *Basse* und *Selve*<sup>13</sup> für schnelllaufende Motoren; die *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron* (D. P. 385 413

<sup>1</sup> Die Härte einiger Legierungen hat *Ludvik* [Z. anorg. Ch. **94**, 161 (1916)] bestimmt.

<sup>2</sup> Z. Elch. 1908, S. 789. — <sup>3</sup> J. l. c. r. 1867, S. 196. — <sup>4</sup> Z. Mkdc. 1920, S. 303f. — <sup>5</sup> Z. anorg. Ch. **118**, 118 (1921). — <sup>6</sup> Siehe Cbtt. 1923, IV, S. 826. — <sup>7</sup> Z. Elch. 1912, S. 430. — <sup>8</sup> Z. anorg. Ch. **70**, 352, (1911). — <sup>9</sup> Z. anorg. Ch. **57**, 31 (1908). — <sup>10</sup> Z. anorg. Ch. **49**, 405 (1906). — <sup>11</sup> Z. anorg. Ch. **63**, 169 (1909); **64**, 383 (1909); **67**, 442 (1910). — <sup>12</sup> C. r. **134**, 1431; **135**, 794 (1902). — <sup>13</sup> Z. Ver. D. Ing. 1921, S. 806.

und 387278 empfiehlt Legierungen bis 25 Proz. Kupfer mit 1 Proz. Calcium und 1 Proz. Silicium für Kolben von Verbrennungsmaschinen.

Die elektrische Leitfähigkeit der Kupferlegierungen hat *Stepanow*<sup>1</sup>, der Silberlegierungen *Smirnow* und *Kurnakow*<sup>2</sup> untersucht.

Legierungen mit Cadmium und Zink. Untersuchungen hierüber liegen vor von *Faust*<sup>3</sup>, *Urasow* über Leitfähigkeit und Härte der Cadmiumlegierungen<sup>4</sup>, *Kremann* und Mitarbeiter<sup>5</sup> über das elektromotorische Verhalten, *Grube*<sup>6</sup>, *Bruni*, *Sandonini* und *Quercigh*<sup>7</sup>, *Guillet*<sup>8</sup> über Härte, elektrische Leitfähigkeit, Schmiedbarkeit und Mikrostruktur der Cadmiumlegierungen. *Biltz* und *Hohorst*<sup>9</sup> bestimmten die Bildungswärme der Verbindungen mit Calcium, Zink, Cadmium und Aluminium.

*Berry*<sup>10</sup> hat  $MgZn_2$  durch Abtreibung von überschüssigem Zink isoliert; desgleichen *v. Wartenberg*<sup>11</sup>. Letzterer fand, daß sich diese Verbindung im hohen Vakuum bei 600° unzersetzt destillieren lasse, aber bei 1300° sich zersetzt.

*Rübel* hat 1911 (Am. P. 982 022, Schwz. P. 49 777) Legierungen von 94 bis 99 Proz. Magnesium und 6 bis 1 Proz. Zink für Luftschiffahrtzwecke empfohlen; ihre Dichte ist etwa 1,8, die Festigkeit 25 kg/qmm im gewalzten Zustand bei 8 bis 12 Proz. Dehnung.

*Boudouard*<sup>12</sup> hat für die Cadmiumlegierungen drei Maxima gefunden: bei 500° CdMg, bei 565° CdMg<sub>4</sub>, bei 650° CdMg<sub>30</sub>. Sie sind glänzend weiß, zerbrechlich spröde und oxydieren sich schon an der Luft beim Bearbeiten. Über die Zinklegierungen gibt er an<sup>13</sup>: ein Maximum bis 570° Zn<sub>2</sub>Mg, zwei Minima bei 335° mit 5 Proz. Magnesium und bei 332° mit 40 Proz. Magnesium. Die Legierungen sind von glänzendweißer Farbe und je nach Zinkgehalt verschieden stark brüchig. *Ludvik*<sup>14</sup> hat die Härte bestimmt von Legierungen von Zink mit 2 Proz. Magnesium und von Magnesium mit 15 Proz. Zink und mit 15 Proz. Cadmium. Eine Legierung mit 0,5 Proz. Zink, von *Willot*<sup>15</sup> hergestellt und als „Korkmetall“ bezeichnet, hat eine Dichte von 1,762 und soll besser sein als Aluminium. *Kaiser*<sup>16</sup> erwähnt eine Legierung von 90 Proz. Zink mit 8,5 Proz. Magnesium und 1,5 Proz. Cadmium.

Mehrstofflegierungen mit mindestens 60 Proz. Magnesium und bis 40 Proz. Cadmium oder auch Thallium (bis 20 Proz.), oder Lithium (bis 10 Proz.), oder Barium (bis 18 Proz.), und außerdem noch bis 5 Proz. Aluminium oder bis 5 Proz. Kupfer, oder bis 2 Proz. Zink, oder bis 2 Proz. Metalle der Eisengruppe, oder auch mehrere der genannten Metalle werden von der *Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron* (D. P. 361 086) als wetterbeständig, gut zerlegbar und vergütbar empfohlen<sup>17</sup>. Eine Legierung von 92 Proz. Magnesium, 4 Proz. Zink und 4 Proz. Aluminium erwähnt *E. H. Schulz*<sup>18</sup>.

<sup>1</sup> Z. anorg. Ch. **78**, 1 (1912). — <sup>2</sup> Z. anorg. Ch. **72**, 31 (1911). — <sup>3</sup> Z. Elch. 1912. — <sup>4</sup> Z. anorg. Ch. **73**, 31 (1911). — <sup>5</sup> Z. Mkde. 1920, S. 257, 411. — <sup>6</sup> Z. anorg. Ch. **49**, 72 (1906). — <sup>7</sup> Z. anorg. Ch. **68**, 73 (1910). — <sup>8</sup> Cbtt. 1922, IV, S. 756. — <sup>9</sup> Cbtt. 1922, III, S. 334. — <sup>10</sup> Proc. Roy. Soc. Lond. A. **86**, 67 (1911). — <sup>11</sup> Z. Elch. 1914, S. 443. — <sup>12</sup> C. r. **134**, 1431 (1902). — <sup>13</sup> Rév. Mét. 1904, S. 545. — <sup>14</sup> Z. anorg. Ch. **94**, 161 (1916). — <sup>15</sup> Chem. News 1909, S. 162. — <sup>16</sup> Met. 1911. — <sup>17</sup> Dem Messing zugesetzt, lösen sich nur 0,3 Proz. Mg auf, besondere Festigkeitswerte zeigen sich auch bei höheren Zusätzen nicht. — <sup>18</sup> Naturwissenschaften 1920.

Eine ternäre Legierung mit Zink und Eisen hat *Warren*<sup>1</sup> durch Elektrolyse einer Magnesiumchlorid-Natriumchloridschmelze mit Zinkkathode erhalten, indem er bei Erreichung von etwa 70 Proz. Magnesium Eisenchlorür zufügte; die Legierung ist sehr spröde und pyrophorisch und für Blitzlicht und in der Photographie verwendbar.

Über die ternären Legierungen zwischen Magnesium, Aluminium und Zink hat *Eger* Studien veröffentlicht<sup>2</sup>. Er fand im flüssigen Zustand unbegrenzte Mischbarkeit; die Legierungen sind meist spröde; die besten mechanischen Eigenschaften zeigt: 93,5 Proz. Zn, 3,3 Proz. Mg, 3,2 Proz. Al. Sie ist vollkommen blasenfrei, gut zu bearbeiten, nimmt hohen Politurglanz an, hat gute Gießfähigkeit wie Zink, ist aber härter und zäher als dieses. Zinklegierungen, in denen Aluminium vor dem Magnesium vorwiegt, sollen bei Aluminium besprochen werden.

Über die Legierung mit Quecksilber, insbesondere deren Herstellung, s. *Klauer*<sup>3</sup>, *Parkinson*<sup>4</sup>, *Bachmetjew*<sup>5</sup>, *Fleck*<sup>6</sup>, *Humphreys*<sup>7</sup>, *Cambi* und *Spironi*<sup>8</sup>. Die Legierungswärme haben *Tammann* und *Ohler* untersucht<sup>9</sup>. Nach *Wanklyn* und *Chapman*<sup>10</sup> bildet sich das Amalgam mit oxydfreiem Magnesium schon langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Quecksilbers. Das Amalgam mit 0,5 Proz. Magnesium schwillt an der Luft stark an und oxydiert sich heftig mit Wasser, stärker als das Natriumamalgam. Nach *Schumann* soll es auch aus Natriumamalgam und Magnesiumsulfatlösung entstehen. *Zukowski*<sup>11</sup> macht auf die Ähnlichkeit zwischen Lithium und Magnesiumamalgam aufmerksam.

Von den Legierungen mit Aluminium sind zu unterscheiden solche mit höherem Magnesiumgehalt und solche mit höherem Aluminiumgehalt; letztere sollen bei Aluminium besprochen werden. Erstere stellte unter anderem her *Chem. Fabrik Griesheim-Elektron* (*Pistor* und *Rakowicz* Am. P. 965 485); sie besitzen neben niedriger Dichte große Zähigkeit und Elastizität.

Untersuchungen über diese Legierungen haben beigeleitet: *Wöhler* und *Michel*<sup>12</sup>, *Parkinson* 1867, *Boudouard*<sup>13</sup>, *Broniewski*<sup>14</sup>, *Grube*<sup>15</sup>, *Schirmeister*<sup>16</sup>, *Ludvik*<sup>17</sup>.

Das von *Griesheim* (D. P. 361 086 und D. P. 385 413) hergestellte Metall, das unter dem Namen „Elektron“ in den Handel kommt, hat bis zu 20 Proz. Aluminium, meist jedoch 8 Proz., und etwas Zink oder (und) Kupfer; es hat dann ein spez. Gewicht von 1,75 bis 1,8 und eine Zugfestigkeit und Dehnung wie bestes Kanonenmetall, 25 bis 35 kg/qmm bei 25 bis 10 Proz. Dehnung, nach *Paton*<sup>18</sup> 10 bis 15 kg/qmm gegossen, 15 bis 23 kg gewalzt (durch Wärmebehandlung bis 35 kg gesteigert)<sup>19</sup>. Der Schmelzpunkt ist 620 bis 650°. Das Metall nimmt im erhitzten, besonders im geschmolzenen Zustande leicht

<sup>1</sup> Jber. 1893, S. 471. — <sup>2</sup> Magnesiumlegierungen 1913 und J. Z. Metallogr. 1913, S. 29. — <sup>3</sup> Ann. Ch. **10**, 89 (1834). — <sup>4</sup> Jb. 1867, S. 196. — <sup>5</sup> Jb. 1893, S. 108, Dichten und Schmelzwärmen der Amalgame. — <sup>6</sup> Ann. Ch. **276**, 130 (1893). — <sup>7</sup> Jb. 1896, S. 76. — <sup>8</sup> Chem. Abstr. 1915, S. 2847. — <sup>9</sup> Z. anorg. Ch. **135**, 118 (1924). — <sup>10</sup> Jb. 1866, S. 260. — <sup>11</sup> Z. anorg. Ch. **71**, 403 (1911). — <sup>12</sup> Ann. Ch. **138**, 253 (1866). — <sup>13</sup> C. r. **132**, 1325; **133**, 1003 (1901). — <sup>14</sup> C. r. **152**, 85 (1911). — <sup>15</sup> Z. anorg. Ch. **45**, 229 (1905). — <sup>16</sup> Met. Erz. 1914, S. 522. — <sup>17</sup> Z. anorg. Ch. **94**, 161 (1916). — <sup>18</sup> Z. Mkde. 1922, S. 403. — <sup>19</sup> Vgl. auch D. P. 353 030.



Gase auf. An der Luft bedeckt es sich mit einem Oxydhäutchen, ist jedoch beständig gegen Atmosphärrillen, wird auch durch Laugen nicht angegriffen, aber durch organische und mineralische Säuren, ist deshalb in dauernder Berührung mit Wasser nicht und auch sonst nur in trockenen Räumen zu verwenden. Es läßt sich durch schneidende Werkzeuge leicht und ohne Schmierungen bearbeiten. Es läßt sich entzünden, insbesondere sind die feinen Späne leicht entzündlich, so daß man bei der Bearbeitung größte Sauberkeit beobachten muß; ein etwaiger Brand ist nicht mit Wasser, sondern mit Sand zu löschen. Erfahrungen bei der Verarbeitung von „Elektron“ siehe *Hanszel*<sup>1</sup>. Das amerikanische „Dow Metall“ kommt dem „Elektron“ sehr nahe<sup>2</sup>; desgleichen die Legierungen der Magma Metal Corp. (Fr. P. 544 730 und 544 761) mit 90 bis 99 Proz. Magnesium, 0,6 bis 7 Proz. Aluminium, 0,3 bis 3 Proz. Zink (und 2 Proz. Kupfer). Herstellung elektrolytisch *D. Magn. Ges.* D. P. 121 802 mit Aluminiumkathode, desgleichen *Nodon*, Fr. P. 335 907. Eine eigenartige Mischung gaben 1922 *Ising* und *Borosjki* (D. P. 335 031) an: es sollen 2 Raumteile Magnesium mit 1 Raumteil Aluminium verschmolzen, dann unter Umrühren Graphit eingetragen werden; nach dem Erstarren findet sich der Graphit fein verteilt in der Masse; die Mischung sei vergießbar.

Über die Legierungen mit Thallium haben *Knott* und *Mac Gregor*<sup>3</sup>, *Grube*<sup>4</sup> und *Mellor*<sup>5</sup> Untersuchungen angestellt. Letzterer fand, daß die verschiedenen Verbindungen sich wie Magnesium zu Drähten oder Bändern ausziehen lassen; die Legierung mit 5 Proz. Thallium sei geschmeidiger als Magnesium und haltbar, die thalliumreicheren dagegen leicht oxydierbar.

Die Cer-Magnesium-Legierungen sollen nach *Hirsch*<sup>6</sup> zu den stärksten Desoxydationsmitteln gehören. Sie sind pyrophor, hart und brüchig, werden aber brauchbar durch Zusatz von Zink, z. B. mit 84 Proz. Cerium, 8 Proz. Magnesium und 8 Proz. Zink (Am. P. 1 118 138). *Vogel*<sup>7</sup> hat sie näher untersucht und vier Verbindungen festgestellt:  $Ce_4Mg$  (Schmelzp. 632°),  $CeMg$  (Schmelzp. 738°), sehr hart und ziemlich beständig gegen Oxydation,  $CeMg_3$  (Schmelzp. 780°), nicht pyrophor und beständiger als  $CeMg$ .  $CeMg_9$  zerfällt bei 622° in  $CeMg_3$  und magnesiumreichere Schmelze und zerrieselt in festem Zustande allmählich<sup>8</sup>. Zusätze von Leichtmetallen (Calcium, Magnesium, Aluminium, auch Barium, Strontium zu Cerlegierungen) s. S. 95.

Eine Legierung mit Silicium ( $SiMg_2$ ) erhielt *Gattermann*<sup>9</sup> beim Zusammenschmelzen von Quarzsand mit Magnesiumpulver in den berechneten Verhältnissen. Magnesium verbindet sich mit Silicium auch bei gemeinsamem Erhitzen. *Vogel*<sup>10</sup> untersuchte die Legierungen näher und fand eine Verbindung mit 42 Proz. Magnesium, Schmelzp. 950°, und mit 63 Proz. ( $Mg_2Si$ ), Schmelzp. 1102°, letztere leicht zerbröckelnd, in  $H_2SO_4$  unter H-Entwicklung, in HCl unter  $SiH_4$ -Entwicklung, ebenso in  $HNO_3$  löslich.

<sup>1</sup> Z. Mkde. 1921, S. 325. — <sup>2</sup> Siehe Ind. u. Techn. 2, 53.

<sup>3</sup> Pogg. Ann. Beibl. 3, 436 (1879). — <sup>4</sup> Z. anorg. Ch. 46, 87 (1905). — <sup>5</sup> Jb. 1867, S. 896. — <sup>6</sup> Ch. Z. 1913, S. 780. — <sup>7</sup> Z. anorg. Ch. 91, 277 (1915).

<sup>8</sup> Siehe auch *Guillet* [Rév. Mét. 1922, S. 352] über Cerlegierungen.

<sup>9</sup> Berl. Ber. 1889, S. 186; 1894, S. 1944. — <sup>10</sup> Z. anorg. Ch. 61, 46 (1909).

Über die Silicide berichten ferner *Faust*<sup>1</sup> und *Besson*<sup>2</sup>. Silicium (2 Proz.) und Calcium (bis 0,8 Proz.) soll auch den Legierungen von Magnesium mit Kupfer, Aluminium oder Zinn zugesetzt werden nach *Ch. F. Griesheim* (D. P. 385 413 und 392 022); diese Legierungen, welche bis zu 8 Proz. Silicium enthalten können, sollen sich zu Kolben für Verbrennungskraftmaschinen eignen. Die Herstellung von Magnesium-Silicium-Legierungen mit bis zu 15 Proz. Silicium durch Zubringen von Ferrosilicium, wobei das Magnesium das Eisen abscheidet, welches sich in Gegenwart geeigneter Salze verschlackt, beschreibt das D. P. 397 346 derselben Firma.

Mit Zinn und Blei läßt sich Magnesium leicht zusammenschmelzen, nach *Ashcroft*<sup>3</sup> bei 700 bis 800°, nach demselben auch elektrolytisch gewinnen. So auch *Fiévet* (Fr. P. 408 893). Die Vereinigung von Magnesium und Zinn erfolgt unter starker Wärmeentwicklung<sup>4</sup>. Mit einem Zusatz von 3 bis 5 Proz. Zinn wird Magnesium leicht und scharf gießbar; ein kleiner Kupferzusatz steigert noch die Festigkeit und Dehnung.

*Goebel*<sup>5</sup> untersuchte die Magnesium-Blei-Legierungen.

*Vegesack*<sup>6</sup> zeichnete die Erstarrungskurven und stellte die Verbindungen  $\text{PbMg}_2$  und  $\text{SnMg}_2$  her. Desgleichen *Grube*<sup>7</sup>; er fand das Schmelzpunktmaximum bei 551° für 81 Proz. Pb =  $\text{PbMg}_2$ .

*Kurnakow* und *Stepanow*<sup>8</sup> untersuchten ebenfalls die Erstarrungskurven der beiden Legierungsreihen; sie fanden für  $\text{SnMg}_2$  die Härte 3,5 und den Schmelzpunkt bei 783,4° (Zinn 231,5° und Magnesium 651°).

*Ludvik*<sup>9</sup> hat die Härten einiger dieser Legierungen bestimmt, und zwar von Zinn mit 2 Proz. Magnesium, von Blei mit ebensoviel und von Magnesium mit 15 Proz. Zinn. Das Zinn härtet und festigt nicht, gibt aber gute Bearbeitbarkeit.

Nach *Ashcroft* oxydiert sich eine Legierung von 15 Proz. Magnesium und 85 Proz. Blei rasch an der Luft und in Feuchtigkeit und zerfällt in wenig Stunden zu Pulver; höhere Legierungen bis 35 Proz. Magnesium oxydieren in der Kälte nicht durch; diese letzteren empfehlen sich nach ihm für Wasserstoffentwicklung; die Bleioxydation geht langsam, wird vermehrt durch Dampfzutritt; die erhaltenen Hydrate sind sehr reaktionsfähig, sie lassen durch Einleiten von Chlorgas in die wässrige Suspension sich voneinander trennen und auf diese Weise läßt sich gut Bleiweiß und Bleisuperoxyd herstellen.

Dies stimmt auch mit den Angaben von *Stenquist*<sup>10</sup>, der das Magnesium zwar für einen sehr wertvollen Zusatz zum Blei erklärt, aber nur in sehr geringen Mengen, die die Härte erhöhen, während größere Gehalte an Magnesium sehr spröde machen.

*Stockmeyer* und *Hanemann* (s. S. 56) erhalten durch Zusatz von Magnesium (mit oder ohne Natrium) zu Blei oder Bleizinn Legierungen, die ausreichend

<sup>1</sup> Z. Elch. 1912. — <sup>2</sup> C. r. **154**, 116 (1912). — <sup>3</sup> Chem. Met. Eng. 1918, S. 776. — <sup>4</sup> *Bornemann* 1909, S. 58. — <sup>5</sup> Z. Mkde. 1922, S. 357. — <sup>6</sup> Z. anorg. Ch. **54**, 367 (1907). — <sup>7</sup> Z. anorg. Ch. **44**, 117 (1905). — <sup>8</sup> Z. anorg. Ch. **46**, 184 (1905). — <sup>9</sup> Z. anorg. Ch. **94**, 161 (1916). — <sup>10</sup> Z. Mkde. 1921, S. 245. —

luftbeständig sind und als Hartbleiersatz dienen können (D. P. 305 087, 306 892, 309 758).

*Frary* und *Temple* (Am. P. 1 158 671 bis 1 158 675) legierten Blei mit Magnesium (unter 1 Proz.) und Kupfer (unter 1 Proz.).

*Hunger* (D. P. 309 243) fand Blei mit Zink und Magnesium, und zwar nicht über 5 Proz. zusammen im Verhältnis von 2 : 1, als sehr gutes Lagermetall wegen geringer Abnutzung, geringem Reibungswiderstand und großer Schmierfähigkeit. Vgl. auch D. P. 322 855 von Unit. Lead Co. (Blei mit etwas Magnesium und geringen Mengen Kupfer). Über die Eigenschaften der Legierung Blei-Magnesium s. auch *Kremanns* Untersuchungen<sup>1</sup>.

Mit Wismut und Antimon. Mit Wismut läßt sich Magnesium leicht, und zwar unter Wärmeentwicklung, zusammenschmelzen. Das Schmelzdiagramm hat *Grube* ermittelt<sup>2</sup>; er fand den Schmelzpunkt der Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$  bei  $715^\circ$  (Magnesium bei  $651^\circ$  und Wismut bei  $268^\circ$ ). *Grube* stellte auch das Zustandsdiagramm der Antimonlegierung fest, wobei er die Verbindung  $\text{Sb}_2\text{Mg}_3$  auffand (bei  $900^\circ$  findet die Vereinigung unter starker Temperatursteigerung statt). Weitere Untersuchungen machten: *Parkinson*<sup>3</sup> über die Legierungen mit Antimon, mit Antimon und Arsen, mit Wismut und Kupfer; *Stepanow*<sup>4</sup> über die elektrische Leitfähigkeit der Wismutlegierungen; *Ludvik* 1916 über die Härten von Magnesium mit 8 Proz. Wismut und mit 8 Proz. Antimon.

Mit Mangan. *Veazey* (Am. P. 1 377 374) hat Legierungen mit  $\frac{1}{2}$  bis 8 Proz. Mangan nach der aluminothermischen Methode (wegen der über dem Schmelzpunkt des Magnesiums liegenden Vereinigungstemperatur) oder auch elektrolytisch hergestellt, mit unter 2,0 liegendem spez. Gewicht.

Mit Eisen, Kobalt, Nickel. *Kremann* und *Lorber*<sup>5</sup> haben eine Eisenlegierung durch Elektrolyse aus wässriger Lösung erhalten; sie erfanden sie als starkes Reduktionsmittel, leicht oxydierend und beim Erwärmen auf  $200$  bis  $300^\circ$  erglühend.

*Siemens*<sup>6</sup> berichtet über Eisen-Magnesium-Legierungen. Die Chem. Fabrik Griesheim-Elektron empfiehlt die Eisenlegierung bzw. eine daneben siliciumhaltige Legierung als Desoxydationsmittel für Eisen- und Stahlguß (D. P. 209 914 und 349 746).

Eine Legierung von Magnesium mit Nickel hat *Coehn*<sup>7</sup> elektrolytisch erhalten. Das Zustandsdiagramm hat *Voß*<sup>8</sup> aufgestellt und dabei die Verbindungen  $\text{NiMg}_2$  und  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  ermittelt. Über Magnesium mit Eisen und Magnesium mit Kobalt berichtete auch *Parkinson*. *Brooke* und *Mackintosh* (Br. P. 14 192/10) setzten dem Nickel neben Aluminium auch Magnesium zu; auch das Fr. P. 533 711 setzt bis zu 2 Proz. Mg der Ni-Cr-Legierung zu. Das Am. P. 1 494 254 gibt eine für Juweliere und zahnärztliche Zwecke geeignete Legierung mit beispielsweise 90,7 Proz. Nickel, 3,6 Gold, 4,5 Platin und  $\frac{1}{2}$  Magnesium an.

Mit Platin hat *Hodgkinson*<sup>9</sup> Magnesium zusammenschmolzen und dabei annähernd die Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Pt}$  festgestellt.

<sup>1</sup> Z. Mkde. 1920, S. 358. — <sup>2</sup> Z. anorg. Ch. **49**, 80 ff. (1906). — <sup>3</sup> J. pr. Ch. **101**, 375 (1867). — <sup>4</sup> Z. anorg. Ch. **78**, 1 (1912). — <sup>5</sup> Ch. Z. 1914, S. 733. — <sup>6</sup> Z. anorg. Ch. **41**, 256 (1904). — <sup>7</sup> J. Elch. 190 2, S. 591. — <sup>8</sup> Z. anorg. Ch. **57**, 61 (1908). — <sup>9</sup> Chem. News 1899, S. 185.

### E. Beryllium.

Seine Legierungen sind hauptsächlich von *Oesterheld*<sup>1</sup> untersucht worden. Man kennt solche mit Kupfer, Silber, Aluminium, Silicium, Eisen. Die Herstellung ist ähnlich wie die der Aluminiumlegierungen, entweder direkt durch Reduktion des Berylliumoxyds mit Kohlenstoff und dem Legierungsmetall im elektrischen Ofen (nach dem Cowlesschen Aluminiumverfahren), nach *Liebmann* durch Elektrolyse des schmelzflüssigen Beryllium-Kaliumchlorids mit Metallkathode oder durch Zusammenschmelzen des Berylliumoxyds mit Kohle und dem betreffenden Metall (D. P. 94 507) oder Metalloxyd (The Carborundum Co., Fr. P. 431 483; s. unten).

Die legierenden Eigenschaften des Berylliums, die denen des Siliciums nahekommen, scheinen sehr günstig zu sein, so daß es als gutes Legierungsmetall empfohlen werden könnte, wenn nicht zur Zeit noch sein hoher Preis entgegenstände.

Die Kupferlegierung ist nach *Lebeau*<sup>2</sup> mit 10 Proz. Beryllium schwach gelblich, mit 5 Proz. Beryllium gelb, leicht polierbar, kalt hämmerbar, an der Luft nicht oxydierend, aber von H<sub>2</sub>S angegriffen, in HNO<sub>3</sub> schwierig löslich. Der eutektische Punkt liegt bei 575° mit 31 Atomproz. Beryllium; das Maximum der Kurve bildet die Legierung CuBe<sub>3</sub>. Schon weniger als 1/2 Proz. ändert die äußere Erscheinung des Kupfers sehr beträchtlich. Eine Legierung mit 1,32 Proz. hat schon Goldfarbe. Mit zunehmendem Gehalt an Beryllium wächst die Härte und nimmt die Geschmeidigkeit der Legierung ab.

Bei den Silberlegierungen liegt der eutektische Punkt bei 878° und 16 Atomproz. Beryllium; die Farbe des Silbers geht mit zunehmendem Berylliumgehalt in Dunkelgrau über; mit dem Berylliumgehalt wächst auch die Härte, die Geschmeidigkeit nimmt im gleichen Verhältnis ab.

Bei der Elektrolyse wässriger Berylliumlösungen mit Quecksilberkathode bildet sich nach *Nilson* und *Pettersson*<sup>3</sup> kein Amalgam. Mit Magnesium ist Beryllium bis zum Siedepunkt des Magnesiums (1120°) nicht mischbar.

Die Carborundum Co. (Fr. P. 431 483) will durch Zusammenschmelzen der Oxyde des Berylliums und Aluminiums im elektrischen Ofen mit der dem SiO<sub>2</sub>-Gehalt entsprechenden Menge Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und mit Kohle zur Reduktion Legierungen von Beryllium mit Aluminium, z. B. von 7,5 Proz. Beryllium und 89 Proz. Aluminium, erhalten; die gleichzeitig entstandene Legierung von Titan, Eisen, Silicium soll sich im Ofen von ihr absondern. Nach *Österheld* aber mischen sich beide Metalle zwar im flüssigen Zustand, geben aber keine festen Lösungen oder Verbindungen. Dem damit verbundenen Mangel sucht die Metallbank dadurch abzuhelpen (D. P. 386 301), daß sie den Legierungen etwas von solchen Metallen zusetzt, die, wie Kupfer, Zink, Magnesium, mit dem Aluminium feste Lösungen eingehen. (S. weiteres unter Aluminiumlegierungen.)

Mit Eisen ist Beryllium im flüssigen Zustand zwar vollkommen mischbar, bildet aber beim Erstarren nur eine feste Verbindung FeBe<sub>2</sub>, die in verdünnter Schwefelsäure löslich ist.

<sup>1</sup> Z. anorg. Ch. **97**, 1 ff. (1916). — <sup>2</sup> Z. Elch. **4**, 472 (1898). — <sup>3</sup> Berl. Ber. 1878, S. 381 u. 906.

### F. Die Aluminiumlegierungen<sup>1</sup>.

Aluminium vereinigt sich beim Erwärmen mit vielen Metallen unter Licht- und Wärmeentwicklung, so mit Cu, Ag, Au, Cd, Zn, Pb, Si, Sb, Ti, W, Mo, Mn, Fe, Ga und Pt; bekannt und auf ihre Schmelzkurven untersucht sind die Mischungen mit Cs, K, Na, Ca, Cu, Ag, Au, Mg, Cd, Zn, Tl, Si, Pb, Sn, Bi, Sb, Cr, Mn, Ni, Co (L. B. 23). Zur Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen haben besonders Beiträge geleistet: *Gautier*<sup>2</sup>, *Gwyer*<sup>3</sup>, *Guillet*<sup>4</sup>, *Hanson*<sup>5</sup> und weitere andere, die im folgenden noch zu erwähnen sind. *Biltz* und Mitarbeiter haben die Bildungswärmen der Systeme Al : Mg, Al : Co und Al : Ce untersucht<sup>6</sup>.

Das Aluminium enthält, so wie es aus dem elektrischen Ofen kommt, bereits einige aus dem Rohmaterial stammende Verunreinigungen, von denen besonders Eisen und Silicium ständige Begleiter sind. Auch das reinste Hüttenaluminium enthält noch 0,5 Proz. davon<sup>7</sup>. Andere, wie Cu, Zn, Pb, Sn, Ti, V, P, S, ferner Na, N, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lassen sich durch sorgfältige Auswahl der Rohmaterialien und aufmerksame Arbeit am Ofen und beim Gießen vermeiden.

Über den Einfluß von zwanzig verschiedenen Metallen auf die Eigenschaften des Aluminiums hat *Schirmeister*<sup>8</sup> eine auf bekannte und eigene Versuche gestützte lehrreiche Übersicht gegeben. Am günstigsten zeigten sich hierbei Cu, Zn, Mg, Si, auch in größeren Mengen, andere Metalle nur in ganz geringen Mengen, ohne Wirkung war oder teilweise sogar schädlich Cd, Ti, V, Sb, Zr, Ta, Pb, Mo, W, schädlich Bi, Sn. .

Die Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Aluminiums durch Metallzusätze studierte *Rosenhain*<sup>9</sup>, der auch zusammen mit seinen Mitarbeitern einen zusammenfassenden Bericht über die Aluminiumlegierungen gab<sup>10</sup>. Den Einfluß der Bearbeitungstemperatur auf die Metalle hatte schon *LeChatelier*<sup>11</sup> erkannt. *Schulz* geht in seinen Studien über technische Aluminiumlegierungen<sup>12</sup> weiter darauf ein. Es wird durch Kaltbearbeitung zwar die Festigkeit erhöht, aber auch die Korrosionsneigung verstärkt. Die Angriffspunkte können beschränkt werden durch richtig geleiteten Guß, genügende Reinheit des Aluminiums, geeignete Legierungszusätze und schließlich durch passende mechanische und Wärmebehandlung. In letzterer Beziehung ist es der Zentralstelle für wissenschaftliche Untersuchungen und *Wilm*<sup>13</sup> gelungen, hervorragende Erfolge in der Veredelung (Vergütung) der Aluminium-

<sup>1</sup> Vergl. auch die Legierungstabellen am Schlusse dieses Kapitels. — <sup>2</sup> C. r. **123**, 109, 172 (1896). — <sup>3</sup> Z. anorg. Ch. **57**, 117 (1908). — <sup>4</sup> Génie civil 1902, S. 139; C. r. **169**, 508, 1042 (1919); Rév. Mét. 1922, S. 303, 688. — <sup>5</sup> Rév. Mét. 1920, Extraits S. 271.

<sup>6</sup> Z. anorg. Ch. **134**, 13 u. 25 (1924).

<sup>7</sup> Vgl. die Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch *F.* und *W. Mylius* (Z. anorg. Ch. **114**, 27 ff. (1920) über die Herstellung von chemisch reinem Aluminium.

<sup>8</sup> *Schirmeister*: Beiträge zur Kenntnis der binären Aluminiumlegierungen hinsichtlich ihrer technischen Eigenschaften (Diss. Aachen 1914 und St. u. E. 1915, S. 648).

<sup>9</sup> Cbtt. 1921, II, S. 733. — <sup>10</sup> Rév. Mét. 1922, S. 44. — <sup>11</sup> Génie civil 1891, S. 59. — <sup>12</sup> Met. Erz. 1917, S. 125, u. 1919, S. 91. — <sup>13</sup> Z. angew. Ch. 1912, S. 744; D. P. 244 554.

legierungen, insbesondere mit geringen Gehalten an Magnesium, zu erzielen<sup>1</sup>. Freilich sind bei Gußkörpern diese höheren Festigkeitszahlen nicht zu erreichen und außerdem wird die Festigkeit gerade durch die Erwärmung im Gebrauch ungünstig beeinflusst<sup>2</sup>. Auf den erniedrigenden Einfluß höherer Gießtemperatur auf die Festigkeit der Aluminiumlegierungen hatte schon *Gillett*<sup>3</sup> hingewiesen. Die Härte einiger Aluminiumlegierungen haben *Ludvik*<sup>4</sup> und *Guillet*<sup>5</sup> bestimmt.

Röntgenphotogramme einiger Aluminiumlegierungen haben *Heycock* und *Neville* festgestellt<sup>6</sup>.

Über die elektrische Leitfähigkeit der leichten Aluminiumlegierungen berichtete *Wilson*<sup>7</sup>, über den Widerstand und die Thermoelektrizität *Pécheux*<sup>8</sup>.

Die elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums wird durch Zusätze nicht erhöht. Dagegen lassen sich mechanisch-technische Eigenschaften weitgehend verbessern, z. B. durch Wärmebehandlung oder durch gleichzeitiges Zulegieren. Als solche Zusätze sind im allgemeinen in geringen Mengen vorteilhaft: Cu, Mg, Si, Ti, Zr, Ce, V, Ta, Cr, W, Mn, Fe, Ni, Co.

Zusätze wie Wärmebehandlung spielen auch eine wichtige Rolle für die Frage der chemischen Widerstandsfähigkeit. So ist Aluminium besonders im kalt bearbeiteten Zustand sehr örtlichen Angriffen ausgesetzt; Zusatz von Kupfer, zum Teil auch von Zink, von Zirkon und Molybdän zusammen mit Kupfer wirken dagegen. Sehr beständig ist das Duralumin und ihm ähnliche Legierungen. Magnesium allein macht Aluminium nicht korrosionsfester.

Nach ihren Spannungen (gegen 1 Proz. Chlornatriumlösung) gehören die Legierungen von Magnesium und Aluminium mit Kupfer und Zink zu den stark negativen Metallen, z. B. zeigen<sup>9</sup>

Al : Cu (4 Proz.): — 0,744 Volt,

Al : Zn (9,3 Proz.): — 0,936 Volt,

Zn : Cu : Al (90 Proz. Zn, 7 Proz. Cu, 3 Proz. Al): — 1,026 Volt,

Al : Zn : Mg (56,4 Proz. Al, 33,2 Proz. Zn, 6,6 Proz. Mg, Rest Cd, Fe, Si, Pb): — 1,115 Volt,

Mg : Al (5,16 Proz. Al): — 1,480 Volt,

Mg : Zn (7,3 bis 9,5 Proz. Zn): — 1,146 Volt;

dagegen

Duralumin: — 0,573 Volt,

Bronze (90 Proz. Cu, 10 Proz. Sn): — 0,146 Volt.

In diesem Zusammenhang ist auch auf die bei dem Guß von Aluminiumlegierungen gelegentlich auftretenden Saigerungserscheinungen hinzuweisen,

<sup>1</sup> Über die thermische Behandlung der Aluminiumlegierungen siehe auch *Jeffries* und *Gibson* [Cbtt. 1920, II, S. 443] sowie *Grard* [C. r. **169**, 571 (1919) und *Rév. Mét.* 1920, S. 286], ferner *Fraenkel* und seine Mitarbeiter [Z. Mkde. 1920, S. 427, u. **49**, 111 (1922)] und *Portevin* (Fr. P. 563 837). — <sup>2</sup> Vgl. hierzu z. B. *Masings* Aufsatz in „Die Naturwissenschaften“ 1922, S. 1108. — <sup>3</sup> Z. Elch. 1912, S. 950. — <sup>4</sup> Z. anorg. Ch. **94**, 161 (1916). — <sup>5</sup> C. r. **169**, 508 (1919). — <sup>6</sup> Cbtt. 1897, II, S. 9; 1899, I, S. 247; 1900, I, S. 166. — <sup>7</sup> *Electrician* 1911, S. 907. — <sup>8</sup> *Rév. gén. sciences* **21**, 242 (1910). — <sup>9</sup> Nach *Ledebur-Bauer* 1924, S. 202.

wie sie z. B. *Bauer* und *Arndt*<sup>1</sup> u. a. über die Aluminium-, Zink- und Kupferlegierungen veröffentlicht haben und denen nur durch entsprechende vorsichtige Abkühlung zu begegnen ist.

Die Legierungen werden kaum noch unmittelbar im elektrischen Ofen gemacht, obwohl auch dies wieder zeitweilig vorgeschlagen wird<sup>2</sup>, sondern durch Zusammenschmelzen der Metalle, häufig unter Benutzung von Vorlegierungen, wo die Schmelzpunkte der Metalle allzu verschieden sind. Doch ist dabei mit Vorsicht vorzugehen, da die Schmelze allmählich Stickstoff und Kohlenwasserstoffe und durch Oxydation Tonerde aufnimmt, die die Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigen. Vielfach lassen sich reine Legierungen (wenn auch wohl nur als Vorlegierungen) durch Einwirkung des Aluminiums auf Metallverbindungen, insbesondere auf Carbide, Silicide, Boride, erhalten<sup>3</sup>.

Über die Frage, wieweit sich das Aluminium in seinen verschiedenen wertvollen Eigenschaften noch durch Legieren verbessern läßt, hat sich *Guertler* in einem Vortrag<sup>4</sup> vor der D-Gesellschaft für Metallkunde ausgesprochen.

Die Zahl der Legierungen des Aluminiums, sowohl derjenigen, die als eigentliche Leichtmetall-Legierungen einen Ersatz für das Reinmetall hinsichtlich Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit oder anderer gewünschter Eigenschaften bieten sollen, als auch derjenigen, die durch einen mehr oder minder großen Zusatz an Aluminium vorteilhafte Eigenschaften bekommen, ist außerordentlich groß, ihre Übersicht daher äußerst erschwert, um so mehr als die Legierungen vielfach unter Phantasienamen oder mit Buchstaben- und Ziffernbezeichnungen und dergleichen in den Handel kommen.

Es ist daher sehr begrüßenswert, daß sich wie in anderen Ländern<sup>5</sup> so auch in Deutschland ein Normenausschuß im Anschluß an den Legierungsausschuß, der sich mit der Erforschung beschäftigt, gebildet hat<sup>6</sup>.

1. Mit den Alkalimetallen. Die Legierungsfähigkeit mit Caesium, Kalium und Natrium ist zweifelhaft; sie haben auch bisher keine technische Bedeutung erlangt (s. auch bei den Alkalimetallen selbst). Dagegen hat sich, entgegen den früheren Annahmen (s. S. 55, nach Untersuchungen der Metallbank das Lithium als sehr brauchbares Legierungsmetall für Aluminium und Aluminiumlegierungen herausgestellt. Die Metallbank hat nach dem Br. P. 147 903 (Ö. P. 89 017, D. P. 367 597, Fr. P. 518 023) Legierungen mit Aluminium bis zu 40 Proz. Lithium und mit und ohne Zusatz anderer Metalle, wie Kupfer, Zink, Mangan, Nickel hergestellt, die sich für Konstruktionszwecke eignen und von denen besonders die bis zu 6 Proz. Lithium von großem mechanischen Wert sein sollen, allerdings ist Voraussetzung, daß die Legie-

<sup>1</sup> Z. Mkde. 1921, S. 497, 559. — <sup>2</sup> Z. B. von der Aluminium-Industrie-A.-G. zur Herstellung von Silicium-Aluminium-Legierungen (Schwz. P. 102 796). — <sup>3</sup> *Guertler* bzw. *Goldschmidt* A. G. (D. P. 399 026, Br. P. 221 082, Fr. P. 570 077). — <sup>4</sup> Gießerei-Ztg. 1918, S. 129. — <sup>5</sup> Siehe z. B. den Bericht des amerikanischen Normungsausschusses in Met. Erz. 1920, S. 495. — <sup>6</sup> Siehe Met. Erz. 1922, S. 272 u. 450 sowie Z. Mkde. 1923, S. 239 u. 383.

rungen nach ihrer Fertigstellung noch einer Hitzebehandlung von 100 bis 550° mit entsprechend langsamer Abkühlung und Lagerung unterworfen werden.

2. Mit den Erdalkalimetallen. Mit Calcium hat *Wöhler*<sup>1</sup> das Aluminium vereinigt, indem er es mit Natrium zusammen auf schmelzendes Calciumchlorid einwirken ließ; er erhielt einen metallischen Regulus von 2,57 spez. Gewicht, der auch Eisen (wohl aus dem verwendeten Aluminium stammend) enthielt, und der an Luft und mit Wasser unverändert blieb. Reiner erhielten *Poulenc* (D. P. 144 740) und *Meslans* (Am. P. 875 668) eine Legierung mit bis zu 85 Proz. Calcium durch Elektrolyse von geschmolzenem Calciumchlorid mit Aluminiumkathode; die Legierung war leichter als Aluminium und der Elektrolyt; sie schwamm oben. Die Legierungen verbinden sich in der Hitze mit Sauerstoff und Stickstoff und können daher in Laboratorien und in der Metallurgie als Entgasungsmittel dienen.

*Blackmore* (Br. P. 11 933/01) elektrolysiert Tonerde zusammen mit Aluminiumcarbid in einem indifferenten Flußmittel, dem Calciumchlorid zugesetzt ist.

*Cooper* (Am. P. 1 224 362) stellte eine Legierung mit 8 Proz. Calcium her, die duktil und leichter, auch korrosionsbeständiger und härter ist als Aluminium und sich für Gußzwecke eignen soll. Beim Reduzieren einer Schmelze von Barythydrat oder Bariumchlorid<sup>1</sup> mit Aluminium erhielt *Beketoff*<sup>2</sup> eine Legierung mit 24 bzw. 33 Proz. Barium, die von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt wird (vgl. auch *Beckmann*<sup>3</sup>). *Metallbank* (D. P. 359 781) benutzt eine Legierung Al : Ca, die durch Eintragen von Aluminium in CaC<sub>2</sub> entsteht. Über die Herstellung von Aluminium-Calcium-Legierungen s. auch *Arndt*<sup>4</sup> (bis zu 50 Proz. Calcium im Vakuum). Die Legierung mit 10 Proz. Calcium wird von Wasser nicht angegriffen; mit 15 bis 20 Proz. Calcium wird sie von Wasser langsam zersetzt; mit 25 Proz. Calcium ist sie pulverisierbar, mit 40 Proz. Calcium spröde, mit 50 Proz. Calcium, zu feinem Metallstaub pulverisierbar. Über das Zustandsdiagramm und eine chemische Verbindung CaAl<sub>3</sub> berichtet *Donski*<sup>5</sup> 1908; die calciumreiche Legierung wird an der Luft, die calciumärmere (bis 8 Proz. Calcium) erst von heißem Wasser stark angegriffen. *Breckenridge*<sup>6</sup> hat das elektrochemische Potential und die elektrische Leitfähigkeit der Aluminium-Calcium-Legierung bestimmt. Auch *Frary* und *Temple* geben (Am. P. 1 158 671 bis 1 158 674) die Herstellung von harten Legierungen von Aluminium mit Erdalkalimetallen an.

3. Kupfer-Aluminium-Legierungen. Als sehr wertvoll haben sich die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer ohne oder mit Zumischung anderer Metalle erwiesen. Sie lassen sich in zwei große Gruppen gliedern, solche mit vorwiegendem Aluminiumgehalt, die neben dem niedrigen spez. Gewicht eine vorteilhafte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften dem Aluminium gegenüber aufweisen, und solche mit zurücktretendem Aluminiumgehalt und

<sup>1</sup> Ann. Ch. **138**, 253 (1866). — <sup>2</sup> Ann. Ch. **110**, 374 (1859). — <sup>3</sup> J. prakt. Ch. **26**, 396 (1882). — <sup>4</sup> Berl. Ber. **38**, 1974 (1905). — <sup>5</sup> Z. anorg. Ch. **57**, 202 (1908). — <sup>6</sup> Transact. Am. Elch. Soc. **17**, 367 (1910).



daher hohem spez. Gewicht, deren Eigenschaften aber ebenfalls in vielfacher Hinsicht die Eigenschaften der reinen Metalle übertreffen.

Zwar hat *Wilson*<sup>1</sup> die Ansicht ausgesprochen, daß eine Legierung von Aluminium mit Kupfer allein nicht sehr haltbar sei (wenigstens hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit und ihrer Benutzung als Leitermaterial), aber *Schirmeister*<sup>2</sup> hat nachgewiesen, daß Kupfer mit zu den wertvollsten Zusatzmetallen für Aluminium gehört und auch ohne Zusatz anderer Metalle dem Aluminium hervorragende mechanische Eigenschaften und eine sehr gute chemische Widerstandsfähigkeit verleiht.

Weitere mehr oder weniger eingehende Untersuchungen über Konstitution, Zustandsdiagramm und Eigenschaften der Legierungen mit Kupfer haben veröffentlicht: *Schleiffarth*<sup>3</sup> über Legierungen mit 5 und 10 Proz. Kupfer als geeignet für Luftschiffahrtzwecke, *Le Chatelier*<sup>4</sup>, *Charpy*<sup>5</sup>, *Brunck*<sup>6</sup>, *Campbell* und *Mathews*<sup>7</sup>, *Longuinine* und *Schukerew*<sup>8</sup>, *Dejean*<sup>9</sup>, *Curry*<sup>10</sup>, *Gwyer*<sup>11</sup>, *Davis*<sup>12</sup>, *Carpenter* und *Edwards*<sup>13</sup>, *Ivinson*<sup>14</sup>, *Jarès*<sup>15</sup>, über das ternäre Al : Cu : Zn-System, und *Portevin* und *Le Chatelier*<sup>16</sup> über magnesiumfreie Leichtlegierungen.

*Meißner*<sup>17</sup> berichtet über die Ergebnisse von Untersuchungen, die *Stockdale* über die Legierungen von Al-Cu von mittlerer Zusammensetzung (nur von wissenschaftlichem Interesse) angestellt hat.

Die elektrische Leitfähigkeit haben untersucht *Comstock* und *Wilson*<sup>18</sup> sowie *Bornemann* und *Wagenmann*<sup>19</sup>; über die thermische Leitfähigkeit berichtete früher *van Aubel*<sup>20</sup>.

Die thermoelektrischen Eigenschaften studierten *Battelli*<sup>21</sup>, *Pécheux*<sup>22</sup> und *Steinmann*<sup>23</sup>.

Nach *Schirmeister*<sup>21</sup> legieren sich Kupfer und Aluminium sehr leicht miteinander; ihre Legierung kann daher auch sehr gut als Vorlegierung für die Einführung anderer Metalle dienen. Die Festigkeit steigt bis 3 Proz. Kupfer rasch an, bleibt bis 7 Proz. ziemlich gleich und steigt bis 11 Proz. nochmals etwas an. Das Bruchgefüge geht von grobkörnigem allmählich bis zu sehr feinkörnigem (bei 10 Proz. Kupfer) über. Bis dahin ist die Legierung in der Wärme sehr gut walzbar. Es empfiehlt sich für Walzgut 3 bis 4 Proz. Kupfer, für Gußzwecke 10 bis 15 Proz. Kupfergehalt zu nehmen.

Für Gußzwecke wird als beste Mischung ein Gehalt von 8 Proz. angegeben.

Zahlreiche Versuche sind gemacht worden, diesen Legierungen durch Zusätze anderer Metalle noch weitere günstige Eigenschaften zu verleihen.

<sup>1</sup> Met. Ch. Eng. 1912, S. 756. — <sup>2</sup> Siehe St. u. E. 1915, S. 649 u. 1000. — <sup>3</sup> Ch. Z. 1890, S. 1409. — <sup>4</sup> C. r. **120**, 835, 1050 (1895). — <sup>5</sup> Bull. soc. d'encour. 1897, S. 384 u. 1899, S. 1911. — <sup>6</sup> Berl. Ber. 1901, S. 2733. — <sup>7</sup> J. Am. Ch. Soc. **24**, 253 (1902). — <sup>8</sup> Ref. durch Cbtt. 1902, I, S. 521 u. 1903, I, S. 498. — <sup>9</sup> Rév. Mét. 1906, S. 240. — <sup>10</sup> J. Phys. Ch. 1907, S. 425. — <sup>11</sup> Z. anorg. Ch. **57**, 117 (1908). — <sup>12</sup> Z. prakt. Masch. bau 1910, S. 164. — <sup>13</sup> J. Z. Metallographie 1912, II, S. 209. — <sup>14</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1913, S. 1026. — <sup>15</sup> Z. Mkde. 1919, S. I. — <sup>16</sup> Cr. r. **176**, 507 (1922); **177**, 311 (1923). — <sup>17</sup> Z. Mkde. 1924, S. 286. — <sup>18</sup> Cbtt. 1920, IV, S. 254. — <sup>19</sup> Ferrum **11**, 276 (1914). — <sup>20</sup> Pogg. Ann. Beibl. **20**, 284 (1896). — <sup>21</sup> Pogg. Ann. Beibl. **12**, 269 (1887). — <sup>22</sup> Rév. gén. scient. **21**, 242 (1910). — <sup>23</sup> C. r. **130**, 1300 (1900). — <sup>24</sup> St. u. E. 1915, S. 649.

Einzelne dieser erfolgreichen Versuche sollen, soweit die anderen Zusätze über die in der Legierung vorhandene Kupfermenge hinausgehen, bei jenen Metallen besprochen werden. Von solchen, deren Zusatzmenge unter der des Kupfergehaltes der Legierung bleibt, sind es insbesondere diejenigen mit Magnesium, welche ein ganz besonderes Interesse des Metalltechnikers beanspruchen. Sie besitzen nämlich die Eigenschaft der Veredlungsfähigkeit durch Wärmebehandlung oder der Vergütbarkeit, wie man sich meist ausdrückt, und von der schon in der Einleitung die Rede war, in ganz besonderem Grade. Die Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neu-Babelsberg hat sich darauf bezügliche Verfahren der Behandlung durch Patent schützen lassen (D. P. 170 085 und 181 737 Kl. 48d).

Diese Vergütung besteht, wie dort ausgeführt ist, darin, daß durch Glühen bei einer bestimmten, wenig unter dem Erstarrungspunkt der Legierung liegenden Temperatur (etwa 420°) und darauffolgendes Abkühlen oder Abschrecken eine beträchtliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, besonders nach längerem Lagern (Altern) eintritt. Diese Erscheinung findet sich bisher nur bei Legierungen mit geringen Mengen Magnesium, sei es ohne oder mit anderen Zusätzen neben Kupfer.

Die Methode der Veredelung von Legierungen des Aluminiums mit Magnesiumzusatz beruht auf den Arbeiten von *Wilm*<sup>2</sup>, die später durch verschiedene Forscher, wie *Vogel*<sup>1</sup>, *Fraenkel* und *Seng*<sup>3</sup>, *Jeffries*<sup>4</sup>, *Guillet* und Mitarbeiter, *Grand*<sup>5</sup> u. a. auch für die Kupferlegierungen mit geringem Magnesiumgehalt bestätigt worden sind. *Fraenkel* und *Seng* haben Versuche mit neun Legierungen angestellt, und zwar mit 1,5 und 3 Proz. Kupfer, mit 4 und 8 Proz. Zink (mit und ohne Kupfer) und mit 0,1 und 0,5 Proz. Magnesium.

Dabei fand sich, daß die magnesiumfreien Legierungen meist keine Vergütung in merklichem Grade zeigten. Auch die Zeitdauer der Erhitzung erwies sich als wichtig; dabei waren die Zinklegierungen empfindlicher als die Kupferlegierungen. Die Änderungen der Dichte und der spez. Wärme waren unbedeutend, diejenigen der elektrischen Leitfähigkeit immerhin meßbar. Die Forscher nehmen an, daß sich die Erscheinung durch eine Bildung chemischer Verbindungen innerhalb der Mischkristallphase erklären lasse.

Für die Frage der Vergütungsfähigkeit durch Wärmebehandlung geben die Patente der *Aluminium Company of America* weiteres Material. Danach verhalten sich Legierungen mit (mindestens) 3,5 Proz. Kupfer, die auch etwas Si, Zn oder Cr oder Mn enthalten können, jedoch ohne Magnesium, (Schwz. P. 104602) gleich mit solchen, die etwa 1 Proz. Magnesium und 0,5 Proz. Silicium, unter Umständen auch etwas Nickel, Mangan, Chrom, aber kein Kupfer enthalten (Schwz. P. 104603) und mit 4,5 Proz. Kupfer, 0,5 Magnesium, 0,75 Silicium und etwas Nickel, Mangan, Molybdän (Schwz. P. 104604 = Br. P. 191 024) und Fr. P. 559 602). Auch die Legierungen

<sup>1</sup> Siehe auch *Vogel*: Über ternäre Legierungen des Aluminiums mit Magnesium und Kupfer. Z. anorg. Ch. **107**, 265 (1919). — <sup>2</sup> Metallurgie 1911 und D. P. 244 554. — <sup>3</sup> Z. Mkde. 1920, S. 225. — <sup>4</sup> Eng. 1919, S. 489. — <sup>5</sup> C. r. **169**, 571 (1919).

der *L'Aluminium Français* (Fr. P. 540 383) mit 3 bis 4 Proz. Kupfer, 9,75 bis 2 Silicium und 1 bis 2 Magnesium sind hier zu erwähnen.

Auch das Br. P. 220 602 (*Lautawerk*) beschreibt solche Legierungen mit Kupfer und Silicium, aber ohne Magnesium, die durch besondere Wärmebehandlung mit dazwischenliegender mechanischer Behandlung vergütet werden.

Als die technisch wichtigste der hierhergehörigen Legierungen hat sich bisher eine Legierung mit 3,5 bis 5,5 Kupfer, 0,5 Magnesium und 0,8 Mangan<sup>1</sup> (entsprechend dem D. P. 204 543 oder Am. P. 995 113) erwiesen, welche zuerst von der „Dürener Metallwerke A.-G.“ unter dem Namen Duraluminium (oder kürzer Duralumin) in den Handel gebracht worden ist. Dessen Vorzüge sind bei niedrigem spez. Gewicht (2,75 bis 2,84) hohe Festigkeit (26 kg/qmm), Härte und Dehnung (17 Proz.).

Wenn man es aber bis 500° erwärmt (der Schmelzpunkt liegt bei 650 bis 670°) und wie Stahl abschreckt, so steigt die Festigkeit auf 41 kg/qmm bei 23 Proz. Dehnung, und auch die Härte steigt noch. Beim Lagern, etwa nach 48 Stunden, und Kaltbearbeitung tritt eine weitere Veredlung bis auf 53 kg/qmm Festigkeit bei 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> D. ein, so daß sie also etwa dreimal größer ist als die des Reinaluminiums. Erwärmt man aber auf etwa 170°, so verschwindet diese Festigkeit wieder. Durch zwei- bis dreimaliges Umschmelzen sollen nach dem D. P. 362 911 die Eigenschaften noch erheblich verbessert werden können.

Das Duralumin hat einen schönen, vollen Klang. Es ist gegen Witterungseinflüsse sehr beständig, auch gegen Feuchtigkeit, Seewasser, Schwefelsäure, ist aber leicht angreifbar von Salzsäure und alkalischen Laugen<sup>2</sup>. Nach Angaben von *Portevin* und *Le Chatelier* soll eine Legierung mit 4 Proz. Kupfer und 1 Proz. Mangan ohne Magnesium dem Duralumin an Widerstandsfähigkeit, Vergütungsfähigkeit und Festigkeit nahekommen<sup>3</sup>.

Über leichte Aluminiumlegierungen, die außer Kupfer auch noch Zink enthalten, haben *Levi-Malvano* und *Marantonio*<sup>1</sup> berichtet. Sie geben eine Tabelle vieler solcher Legierungen unter Angabe der Krystallisationstemperatur sowie der Abscheidungstemperatur der eutektisch auftretenden Verbindung Cu<sub>3</sub>Al. *Van Wart*, *Popp* und *Bradley* (Br. P. 12 287/1896) setzen dem Aluminium geringe Mengen Kupfer, Silber, Zinn, Zink und Antimon zu. Die Legierung soll sich zu Blechen, Draht und Röhren verarbeiten lassen und für Schrauben u. a. geschnitten werden können<sup>2</sup>. Sehr gute Spritzgußstücke von großem Umfang (bis zu 15 kg Aluminium) soll die Castings Co. in Detroit durch Zusatz von 7 Proz. Cadmium und etwas Mangan, bis 2 Proz. Zinn und 8 Proz. Kupfer erhalten haben, wie „Das Metall“ 1916, S. 189, berichtet.

<sup>1</sup> Die in Amerika unter dem Namen Duralumin gehende Legierung hat meist 79 Al, 11 Mg und 10 Phosphorkupfer (mit 0,5 Proz. P).

<sup>2</sup> Vgl. *Beck*: Z. Mkde. 1924, Heft 4, und auch die Untersuchungen von *Merica* und Mitarbeitern (Chem. Met. Eng. 1919, S. 551) über Duralumin und seine Wärmebehandlung sowie von *Fraenkel* und *Seng*: Z. Mkde. 1920, S. 225, und *Konno*: Z. Mkde. 1923, S. 111.

<sup>3</sup> *Rév. mét.* 1924, S. 233, Fr. P. 563837 und Z. Mkde. 1924, S. 399.

Die Legierung mit 4 Proz. Kupfer, 0,5 Proz. Magnesium und mit oder ohne 1 Proz. Mangan soll nach *Frary* (Am. P. 1412280) durch Calcium (unter 2 Proz.) wesentlich verbessert werden. Vgl. auch Fr. P. 536230 und Br. P. 191024.

*Fontane* (Fr. P. 562134) empfiehlt eine Legierung aus 95 bis 96 Proz. Aluminium, 4—3 Kupfer, 0,8—9,2 Mangan, 0,2—9,8 Silber als mechanisch sehr gut bearbeitbar und gegen oxydierende Einflüsse und Säuren (außer HCl) sehr beständig (ähnl. dem D. P. 231060). Fr. P. 576225 gibt (ähnl. wie D. P. 363130) eine Legierung mit 93,3 Proz. Aluminium, 3,4 Kupfer, 0,5 Magnesium, 1,8 Zink, 1 Nickel an. Am. P. 1518760 beschreibt eine Legierung mit 90 Proz. Aluminium und darüber und entsprechenden Mengen von Kupfer und Nickel (im Verhältnis 2:1). Das Fr. P. 540627 beschreibt Legierungen des Aluminiums mit Kupfer und Silicium, beide zusammen bis 25 Proz., und gegebenenfalls geringen Mengen von Nickel und anderen Metallen, als von großer Härte und Festigkeit sowie Hitzebeständigkeit.

*Rosenhain*, *Archbutt* und *Hanson*<sup>3</sup> haben verschiedene Legierungen mit Kupfer, Zink und anderen Metallen untersucht und heben darunter als von großer Festigkeit folgende hervor:

1. mit 15 Proz. Zink und 4 Proz. Kupfer, „L 5“, gegen Seewasser beständig;

2. mit 4 Proz. Kupfer, 2 Proz. Nickel und 1,5 Proz. Mangan, „Y“, von großem Korrosionswiderstand, Härte wie weicher Stahl, geschmeidig, leicht zu bearbeiten und noch bei 250° fest;

3. mit 20 Proz. Zink und 3 Proz. Kupfer, „A“;

4. mit 20 Proz. Zink, 2,5 Proz. Kupfer, 0,5 Proz. Mangan, 0,2 Proz. Eisen, 0,2 Proz. Silicium, „E“, mit 56,2 kg/qmm Festigkeit bei 12 Proz. Dehnung.

*Sisco* und *Whitmore* haben einige Legierungen mit 5 Proz. Kupfer und 0,5 bis 5 Proz. Tellur, die von einer Seite empfohlen worden sind, untersucht, sie aber wegen des Ausscheidens eines Aluminiumtellurids von geringen praktischen Wert gefunden<sup>4</sup>.

Von weiteren kupferhaltigen Mehrstofflegierungen seien noch angeführt: *Berg*, D. P. 90723, mit Chrom und Eisenzusatz (ohne nähere Mengenangabe, als hart, fest und schmiedbar empfohlen); ferner eine Legierung nach D. P. 361982 mit Zinn, Antimon, Magnesium und Mangan, und für besondere Härte und Säurebeständigkeit noch 0,75 Proz. Molybdän oder Chrom.

Weitere siehe in Tabelle VIII.

Legierungen mit hohem Kupfergehalt. Wenn diese außer beiden Metallen keine oder nur sehr geringe Mengen anderer Metalle enthalten, so

<sup>1</sup> Gazz. chim. ital. 1912, I, S. 353. Vgl. auch *Wählers* Untersuchungen über die ternären Aluminiumlegierungen Cu : Zn : Al und Cu : Sn : Al [Met. Erz. 1921, S. 298].

<sup>2</sup> Siehe die Untersuchungen von *Jarés* über die ternären Legierungen Al : Cu : Zn (Z. Mkdc. 1919, 1), und *Guillet*, Rév. Mét. 1922, S. 688 u. 1923, S. 130.

<sup>3</sup> Chem. Met. Eng. 1922, S. 689, 785.

<sup>4</sup> J. Ind. Eng. Chem. 16, 838 durch Cbtt. 1924, II, S. 1853.

bezeichnet man sie als Aluminiumbronzen (schlechthin auch Bronzen), enthalten sie neben Kupfer auch beträchtliche Mengen Zink, so werden sie als Aluminiummessing bezeichnet. Durch den Zusatz von Aluminium zu Kupfer werden dessen Eigenschaften noch stärker beeinflußt als durch Zinn in gleichem Gewichtsverhältnis.

Über die Aluminiumbronzen und deren Behandlung hat schon *Schering*<sup>1</sup> und etwas später *van Langenhove*<sup>2</sup> berichtet. Es sind die hochwertigsten Kupferbronzen und in ihren mittleren Aluminiumgehalten der Zinn- und Manganbronze an Festigkeit und Zähigkeit weit überlegen.

Der Aluminiumgehalt kann zwischen 0,1 und 15 Proz. betragen, darüber hinaus wird die Legierung zu spröde. Bis 7,35 Proz. Aluminium ist die Legierung sehr geschmeidig und widerstandsfähig gegen Drehbeanspruchung; bei 10 Proz. Aluminium besteht neben Geschmeidigkeit noch große Zähigkeit, bei 15 Proz. erreicht sie Stahlhärte. Bis 8 Proz. Aluminium sind die Legierungen walzbar (die neuen deutschen Scheidemünzen bestehen hieraus).

Sie verändern sich mit zunehmendem Aluminiumgehalt im spez. Gewicht und in der Farbe. Das spez. Gewicht ist z. B. mit 3 Proz. Aluminium 8,691, mit 4 Proz. 8,621, mit 5 Proz. 8,369, mit 10 Proz. 7,689 (L. B. 23)<sup>3</sup>.

Mit 5 Proz. Aluminium ist die Färbung und im polierten Zustand auch der Glanz goldähnlich, bis 15 Proz. wird die Färbung immer heller und ist mit 20 Proz. schon fast ganz weiß. Der Schmelzpunkt einer Bronze von etwa 5 Proz. liegt bei 1049°.

Die Aluminiumbronzen zeigen eine große chemische Widerstandsfähigkeit und halten z. B. im Seewasser gut stand. Kupfer-Aluminium-Legierungen mit mehr als 60 Proz. Kupfer sind nach *Kremann* auch als Anoden unlöslich in Alkali, während aluminiumreichere in Lösung gehen; in Chlornatriumlösung geht nur Aluminium über, wenn der Kupfergehalt unter 58,9 Proz. liegt.

Durch Schmieden und Ausglühen können die Zugfestigkeit, Dehnung, Härte sowie die elektrische Leitfähigkeit noch weiter verbessert werden (s. die metallographisch wichtigen Untersuchungen von *Curry*<sup>4</sup>, *Portevin* bzw. *Portevin* und *Arnon*<sup>5</sup>, sowie von *Hanemann* und *Merica*<sup>6</sup>; ferner von *Seidell* und *Horvitz*<sup>7</sup> und von *Greenwood*<sup>8</sup> über die Konstitution dieser Legierungen und deren Zusammenhang mit der Härte. 1922 teilte *Stockdale*<sup>9</sup> zur Hebung von Unstimmigkeiten neue Untersuchungen über die hochkupferhaltigen Aluminium-Kupfer-Legierungen in Tabellen, Kurven und Schlibbildern mit<sup>10</sup>.

Beim Gießen ist die starke Schrumpfung z. B. der 10 proz. Legierung zu beachten, ferner die Neigung, beim Stehen oder zu heißem Guß Gase aufzunehmen. Auf diese Schwierigkeiten beim Gießen sowie beim Heißwalzen

<sup>1</sup> Dingl. pol. J. **270**, 211 (1885). — <sup>2</sup> Rév. univ. mines **8**, 38 (1889). — <sup>3</sup> Siehe auch Z. angew. Ch. 1891, S. 477. — <sup>4</sup> J. Phys. Ch. **11**, 425 (1907). — <sup>5</sup> Int. Z. Metallogr. **4**, 257 (1913); Rév. Mét. **13**, 101 (1916). — <sup>6</sup> Int. Z. Metallogr. **4**, 209 (1913).

<sup>7</sup> Cbtt. 1919, III, S. 1041. — <sup>8</sup> Engineering 1918, S. 310; Z. Mkde. 1920, S. 124. — <sup>9</sup> Met. Ind. Lond. 1922, S. 489 u. 509; Z. Mkde. 1922, S. 437. —

<sup>10</sup> Weitere Arbeiten von *Sperry* (1909), *Portevin* (1912), *Coix* (1917) und von *Reader* (1923) betreffen die Wärmebehandlung.

und Schmieden weist nachdrücklich *Sperry*<sup>1</sup> hin. Falls man eine Verschlechterung der Eigenschaften nach der Erhitzung vermeiden will, muß man langsam abkühlen.

Kupfer-Zink-Legierungen mit 2,5 Proz. Aluminium (eine Art Aluminiummessing) hat bereits *Sugg* hergestellt<sup>2</sup>, und zwar soll die Legierung härter werden, wenn man zuerst Aluminium mit Kupfer verschmilzt und dann das Zink zusetzt, weicher, wenn man zuerst Zink mit Aluminium verschmilzt und dann Kupfer zusetzt.

Die Konstitution des Aluminiummessings haben *Levi-Malvano* und *Marantonio* untersucht<sup>3</sup>; eingehende Untersuchungen sind auch angestellt von *Carpenter* und *Edwards*<sup>4</sup> sowie von *Wählert*<sup>5</sup> und von *Smalley*<sup>6</sup>. Über den Einfluß geringer Mengen Aluminium auf Messing berichten außerdem *Davis*<sup>7</sup>, *Millington*<sup>8</sup>, *Czochralski*<sup>9</sup> und *Haughton* und *Bingham*<sup>10</sup>. *Lantsbury*, der nähere Angaben über das physikalische und chemische Verhalten des Aluminiummessings macht<sup>11</sup>, fand, daß Zusatz von bis zu 2 Proz. Mangan die guten Eigenschaften des Aluminiummessings störe (vgl. dazu die folgenden Angaben von *Irresberger*). Nach *Carpenter* und *Edwards* hat das Aluminiummessing des Handels die Zusammensetzung: 70 bis 64 Proz. Kupfer, 33 bis 27 Proz. Zink, 1 bis 4 Proz. Aluminium. Aluminium erhöht die Elastizitätsgrenze und die Zerreißfestigkeit; anfangs erhöht, mit weiterem Zusatz vermindert es die Geschmeidigkeit. Ein geringer Aluminiumzusatz erhöht ganz besonders stark die Härte. Mit 3 bis 4 Proz. Aluminium ist es hart wie Phosphorbronze und fest wie Gußstahl. Für die Zugfestigkeit gibt *Minet*<sup>12</sup> folgende Werte an:

Kupfer . . . . .	67—71	55,8	55,8	67,7,
Zink . . . . .	30—27,5	42	43	26,8,
Aluminium . . . . .	3— 1,5	2,2	1,2	5,8,
Zugfestigkeit . . . . .	21	45	50	65 kg/qmm.

Es muß trotz der guten Widerstandsfähigkeit, die die Legierung gegen Feuchtigkeit aufweist, eine Berührung mit anderen Metallen unter nicht durchaus trockenen Bedingungen vermieden werden. So berichtet *Bauer*<sup>13</sup> von einer Überwurfmutter, die aus einer solchen Legierung im Dampfkesselbetrieb angewendet war und sich an den mit dem Eisen in Berührung stehenden Teilen stark angefressen zeigte. Über Sondermessing mit Mangan mit und ohne Eisen berichtet *Irresberger*<sup>14</sup>.

Von anderen Metallen hat nach *Schirmeister*<sup>15</sup> und *Corse*<sup>16</sup> Titan bis zu 3 Proz. guten Einfluß auf die Aluminiumbronze; insbesondere vermindert es die Oxydation und die Gekrätzbildung beim Gießen der Bronze.

<sup>1</sup> The Brass World and the Platers Guide 1910, S. 3. — <sup>2</sup> Br. P. 10 608 (1893).

<sup>3</sup> J. Soc. Ch. Ind. 1911, S. 1390. — <sup>4</sup> Int. Z. Metallogr. 1911/12, II, S. 209. — <sup>5</sup> Met. Erz. 1921, S. 218. — <sup>6</sup> Z. Mkde. 1923, S. 48. — <sup>7</sup> Z. pr. Masch.bau 1910, S. 164. — <sup>8</sup> J. Soc. Ch. Ind. 1918, S. 149. — <sup>9</sup> Z. Mkde. 1920, S. 371. — <sup>10</sup> Z. Mkde. 1921, S. 337. — <sup>11</sup> Foundry 38, 228 (1911). — <sup>12</sup> Aluminium 1902, S. 87. — <sup>13</sup> Z. Mkde. 1912, S. 129. — <sup>14</sup> Z. Mkde. 1923, S. 80. — <sup>15</sup> St. u. E. 1915, I, S. 649. — <sup>16</sup> Met. Chem. Eng. 1915, S. 511.

Silicium und Eisen machen die Bronze hart, ebenso wirken härtend Wolfram, Chrom und Mangan; Zinn in kleinen Mengen macht spröde (s. z. B. *Blow*)<sup>1</sup>. Legierungen von großer Härte, mäßiger Wärmeausdehnung und guter Gießfähigkeit soll man nach Am. P. 1 510 242 durch Zusammenschmelzen von 87 bis 97 Proz. Kupfer, 2 bis 5 Silicium und 1 bis 10 Aluminium erhalten.

Die physikalischen Eigenschaften von 8- bis 10proz. Aluminiumbronzen mit 0,5 bis 5 Proz. Mangan untersuchten 1910 *Rosenhain* und *Lantsberry*<sup>2</sup>.

Nach *Durville*, Am. P. 1 007 548, besitzt die Legierung mit 86 bis 95 Proz. Kupfer, 6 bis 11 Proz. Aluminium, 0,05 bis 5 Proz. Mangan größere Härte und Hämmerbarkeit.

*Hofmann* (D. P. 45 021) gibt der 10proz. Aluminiumbronze außer Mangan noch Zink, Blei, Zinn und Phosphor zu.

*Kaiser* (Metallurgie 1911) führt in seiner übersichtlichen Zusammenstellung auch folgende Zusammensetzungen an:

86 bis 89 Proz. Cu, 12,5 bis 7,5 Proz. Al, 0,5 bis 1,5 Proz. Mn, 1 bis 2 Proz. Pb;

29,20 Proz. Cu, 54,65 Proz. Mn, 9,68 Proz. Fe, 6,25 Proz. Al, 3,23 Proz. C;  
49,5 Proz. Mn, 30 Proz. Si, 20 Proz. Al;

50,8 Proz. Mn, 32,8 Proz. Si, 3,9 Proz. Fe, 11 Proz. Al.

*Wilson* empfiehlt für elektrische Leitungszwecke den Zusatz von 1,7 Proz. Mn (oder Fe oder 2,25 Proz. Ni) zu einer Bronze mit 2,6 Proz. Al. *Secrétan* (Fr. P. 285 600) empfiehlt als „Bronce Dives“: 90 bis 94 Proz. Cu, 7 bis 3 Proz. Mn und 0,5 bis 3 Proz. Al + Ni.

*Davis*<sup>3</sup> fand, daß die Zugfestigkeit einer Kupfer-Zink-Aluminium-Legierung durch Mangan erhöht wird.

Eine Legierung von Kupfer mit 10 Proz. Boraluminium, die sich walzen läßt, haben *Gleason* und *Rösler* (Am. P. 1 076 973) hergestellt und zwar in verschiedenen Härtestufen, je nach dem Borgehalt.

Wismutzusatz empfiehlt *Lehmann* (D. P. 44 242) für die Herstellung von Bronzepulver; die Legierung hat 5 bis 10 Proz. Al und 0,05 bis 0,1 Proz. Bi. Durch Abänderung des Aluminiumgehalts sowie durch Anlaufen lassen sich verschiedene Färbungen erzielen.

Einen Zusatz von Zinn (96 Proz. Cu, 4 Proz. Sn, 1 Proz. Al) fand schon *Tissier*<sup>4</sup> in Farbe, Bruch, Homogenität, Gießbarkeit, Härte und Hämmerbarkeit besser als die gewöhnliche Kanonenbronze (89 Proz. Cu, 11 Proz. Sn) und etwa gleich der Aluminiumbronze mit 10 Proz. Al.

*Read*<sup>5</sup> empfiehlt zur Aluminiumbronze mit 5 Proz. Al einen Zusatz von Phosphor, wodurch sie heiß walzbar wird.

*Ensslen*<sup>6</sup> empfiehlt ein „Sondermessing“ mit 1 bis 3 Proz. Al und 1 bis 1,5 Proz. Sn.

<sup>1</sup> Met. Chem. Eng. 1914, S. 461; über den Einfluß des Siliciums auf die Aluminiumbronzen siehe *Guillet* in *Rév. Mét.* 1923, S. 130, 257, 771. — <sup>2</sup> The Ind. Mech. Engin. Proc. 1910, I, S. 119. — <sup>3</sup> Z. prakt. Masch.bau 1910, S. 164. — <sup>4</sup> *Dingl. pol. J.* **166**, 427 (1862). — <sup>5</sup> Am. Inst. of Met. Aug. 1913. — <sup>6</sup> Z. Mkde. 1923, S. 211.

Den Einfluß von Eisen auf die Aluminiumbronze studierten *Corse* und *Comstock*<sup>1</sup> sowie *Kowalke*<sup>2</sup>. Dieser fand, daß eine Legierung mit 87 Proz. Cu, 9,8 Proz. Al, 3,1 Proz. Fe der Schwefelsäure, Phosphorsäure und einigen organischen Säuren (Milchsäure, Weinsäure) widersteht, aber von Chlorwasserstoffsäure und besonders von Salpetersäure sowie von Ammoniak stark angegriffen wird.

Eine Legierung von 51 bis 64 Proz. Cu, 35 bis 54 Proz. Zn, 0,16 bis 8 Proz. Al und 0,16 bis 15 Proz. Fe und Mn besitzt nach *Jones* (Am. P. 998 777) hohe Zerreißfestigkeit und Elastizität. *Rübel* (Schwz. P. 65 579) erhielt eine Legierung von gleichzeitig großer Festigkeit und Dehnbarkeit durch Hinzubringen kleiner Mengen Eisen, Nickel und Mangan (mindestens 9 Proz. und nicht über 11,5 Proz.), z. B. 81 Proz. Cu, 9 Proz. Al, 4,5 Proz. Fe, 4,5 Proz. Ni, 1 Proz. Mn. Nach D. P. 254 660 soll Aluminiummessing durch Zusatz von Vanad, Eisen, Nickel, Mangan verbessert werden. *De Buigné* (Br. P. 1346/12) empfiehlt 90 bis 95 Proz. Cu, 3 bis 10 Proz. Al und 0,1 bis 5 Proz. W.

Nach *Rix* und *Whitaker*<sup>3</sup> besitzt eine Legierung von 89 Proz. Cu, 7,5 Proz. Al, 3,5 Proz. Fe eine Zerreißfestigkeit von 52,2 kg/qmm, Streckgrenze 32,2 kg und 24 Proz. Dehnung. Durch Abschrecken kann diese Legierung nach *Sperry* noch wesentlich verbessert werden in ihrer Festigkeit.

Durch Zulegieren von Zinn und Nickel (D. P. 11 577) oder von Zink, Zinn, Wismut und Nickel (D. P. 40 316) will *Webster* sehr feste und doch zähe, polierfähige und nicht oxydierbare Legierungen erhalten. *Sorel* (Fr. P. 456 881 und 456 882) stellt Legierungen dar, die neben 92 bis 82 Proz. Cu, 4 bis 10 Proz. Al noch 3 bis 5 Proz. Ni, 1 bis 2 Proz. Mn und 1 Proz. Cr oder Ti enthalten und setzt ihnen noch etwas Magnesium (um das spez. Gewicht zu erniedrigen) oder Zink (um härter zu machen) oder Zinn (um weicher zu machen) zu.

Von wissenschaftlichem und technischem Interesse sind die durch Aluminiumzusatz zu Mangankupfer entstehenden ferromagnetischen Legierungen *Heuslers* (D. P. 144 584), die Manganaluminiumbronzen mit beispielsweise 70 bis 73 Proz. Cu, 18 bis 20 Proz. Mn und 9 bis 10 Proz. Al, die eine starke Magnetisierbarkeit zeigen, wenn sie unter bestimmten Bedingungen erhitzt und abgekühlt werden<sup>4</sup>.

Über die Eigenschaften einiger Legierungen von Kupfer, Aluminium und Mangan berichteten *Rosenhain* und *Lantsberry*<sup>5</sup> bzw. und *Hanson*<sup>6</sup>, in denen Aluminium im allgemeinen verbessernd wirkt.

*Dannert* (D. P. 192 735) empfiehlt eine Legierung von 60 bis 40 Proz. Cu, 8 bis 20 Proz. Al und 60 bis 40 Proz. Fe.

Von Sonderaluminiumbronzen mit Phosphor, Magnesium und Kobalt hat *Guillet*<sup>7</sup> die Gefügeänderungen beschrieben.

<sup>1</sup> Am. Inst. of Met. [Sept. 1916. — <sup>2</sup> Chem. Met. Eng. 1920, S. 37. — <sup>3</sup> Engineering 1918, S. 328; St. u. E. 1918, S. 1016. — <sup>4</sup> Z. angew. Ch. 1904, S. 260; Z. anorg. Ch. **61**, 265 (1909), **63**, 349, **65**, 110; und (*Take*), Verh. D. Phys. Ges. 1910, S. 1059. — <sup>5</sup> Proc. Inst. Mech. Eng. 1919, S. 119. — <sup>6</sup> Engineering **107**, 418 (1919). — <sup>7</sup> Rév. Mét. 1923, S. 257.



Nach einem Vortrag von *Read* (zusammen bearbeitet mit *Greaves*) im Institute of Metals<sup>1</sup> hat auch das Nickel zum Teil recht günstigen Einfluß auf die Eigenschaften der Aluminiumbronze. Sie untersuchten solche mit 5 Proz. und mit 10 Proz. Al und setzten bis zu 10 Proz. Ni zu. In allen Fällen wurde die Beständigkeit gegen Seewasser sehr verbessert, die sonst ungünstige Wirkung des Ausglühens beseitigt. Die Härte war allerdings, besonders bei 10 Proz. Al, stark erhöht, konnte aber durch Erhitzen und Abschrecken weitgehend gemildert werden. Geringe Mengen Nickel, bis zu 1 Proz., gaben, insbesondere bei 5 Proz. Al, große Geschmeidigkeit. Das spez. Gewicht wird durch den Zusatz kaum geändert, dagegen wird die elektrische Leitfähigkeit sehr vermindert. Festigkeitsuntersuchungen über Kupfer-Aluminium-Nickel-Legierungen haben *Guillet*<sup>2</sup> und *Read* und *Greaves*<sup>3</sup> veröffentlicht.

Weitere kupferhaltige (aluminiumbronzeartige) Legierungen, in denen Nickel oder Kobalt in geringen Mengen auftreten, sind folgende:

*Webster* nach D. P. 28 117 aus Kupfer, Zinn, Aluminium und Nickel, nach D. P. 29 020 aus Kupfer, Zink, Aluminium und Nickel.

*Demmler* (D. P. 127 414): 89 bis 98 Proz. Cu, 9 bis 1 Proz. Al, 1 bis 1,5 Proz. Ni. Die Legierung soll hohe Bruchfestigkeit und bis zu 55 Proz. Streckung erreichen und in jeder Weise verarbeitbar sein.

*Naulty Smelting and Refining Comp.* (Met. Chem. Eng. 1912, S. 23): „Chromaxbronze“ mit 66,66 Proz. Cu, 12,13 Proz. Zn, 15,15 Proz. Ni, 3,03 Proz. Cr, 3,03 Proz. Al, silberweiß, glänzend, polierfähig, von feinem dichten Bruch, walzbar.

*La Roche* (Br. P. 6061/15): 55 Proz. Cu, 38 Proz. Zn, 5 Proz. Ni, 2 Proz. Al, hat die Eigenschaften des Deltametalls.

*Coup* und *Allbaugh* (D. P. 273 978): 69,13 Proz. Cu, 14,81 Proz. Ni, 8,64 Proz. Zn, 3,70 Proz. Al, 3,08 Proz. P, 0,58 Proz. Pb, 0,06 Proz. Fe, unveränderlich, große Festigkeit und Dauerhaftigkeit, gut gießbar.

*Rübel* (Am. P. 864 139) z. B. mit 56,36 Proz. Cu, 40 Proz. Zn, 2,06 Proz. Fe, 1,08 Proz. Ni, 0,5 Proz. Al, durch Wasser und Atmosphärien sowie durch die meisten Säuren nicht angreifbar.

*Jacobsen*: a) D. P. 166 893 mit 56,4 Proz. Cu, 40 Proz. Zn, 2,0 Proz. Fe, 1,1 Proz. Ni, 0,5 Proz. Al; b) D. P. 184 717 mit 28,8 Proz. Cu, 25,2 Proz. Fe, 40,0 Proz. Ni, 6,0 Proz. Al.

*Springorum* (Br. P. 9953/12): 90 Proz. (Cu + Al, letzteres nicht über 11 Proz.) mit Fe, Mn, Ni, mit oder ohne V, Mo, Cr, W. Fr. P. 530 585 mit Ni, Mn, Sn oder Zn und 2 bis 11 Proz. Al neben Cu. Am. P. 1481 782 entspricht dem in Tab. I erwähnten Br. P. 183 809; Fr. P. 574 040, nach dem zu 50 bis 70 T. Kupfer, 10 bis 25 Nickel, 5 bis 30 Zink noch 0,5 bis 5 Proz. Silber und 1,5 Proz. Aluminium hinzugefügt werden; Br. P. 220 791 mit 73 bis 81,5 Proz. Kupfer, 10 bis 11 Aluminium, 6 bis 10 Nickel, 2,5 Blei und 0,5 bis 1 Eisen; Fr. P. 564 018 mit 89 Proz. Kupfer, 5 bis 9 Nickel, 3 bis 1 Aluminium

<sup>1</sup> Engineer, **117**, 342 (1914). — <sup>2</sup> C. r. **158**, 704 (1914); s. auch Rév. Mét. 1923, S. 130. — <sup>3</sup> Ref. durch St. u. E. 1915, S. 882, u. Z. angew. Ch. 1916, II, 12.

und 2 bis 0,5 Mangan, die Legierung ist sehr hitzebeständig und wird für Dampfturbinen empfohlen; D. P. 406770 mit 48 Proz. Kupfer, 35 Zink, 10 Nickel, 3 Mangan, 2 Eisen und 2 Aluminium; Am. P. 1496269 mit 74 bis 97 Proz. Kupfer, 2 bis 11 Aluminium und 1 bis 15 Nickel, sehr widerstandsfähig gegen oxydierende Einflüsse und mechanische Einwirkungen. S. Tabelle I.

4. Mit Silber und Gold. Diese Legierungen, von denen schon 1856 *Debray* die schöne Farbe und die Beständigkeit gegen Schwefelwasserstoff der dreiprozentigen (Ag) und die außerordentliche Härte der fünfzigprozentigen erwähnt, hat *Petrenko*<sup>1</sup> metallographisch untersucht; nach ihm verändern sich die Legierungen bis 7,72 Proz. Al an der Luft fast gar nicht, während die von 11,3 bis 30 Proz. Al sehr stark dunkeln. Von den aluminiumreichen Legierungen sind die bis 5 Proz. Ag gut schmiedbar und werden über 10 Proz. spröde. Wenn auch härter als Reinaluminium, sind sie doch bearbeitbar und werden wegen ihrer Politurfähigkeit zu Schmuckstücken empfohlen<sup>2</sup>. Die Schmelzpunkte dieser Legierungen hat *Gautier*<sup>3</sup> bestimmt.

Eine Legierung mit 66,66 Proz. Al und 33,33 Proz. Ag, als „Drittelsilber“ oder „Tiersargent“ bezeichnet, soll zum Prägen und Gravieren brauchbar sein.

*McAdams* „Argentale“, wahrscheinlich mit der aus 60 Proz. Al., 16,5 Proz. Ag, 5 Proz. Cu und 20 Proz. Zn bestehenden Legierung nach Am. P. 1076137 übereinstimmend, soll sich in jeder Weise gut bearbeiten, gießen, walzen, zu Draht ziehen, gravieren, schleifen, polieren lassen; es soll große Bruchfestigkeit und schönen Glanz haben und an der Luft nicht oxydieren, auch nicht anlaufen und von Salzlösungen nicht angegriffen werden. Eine andere Legierung von *McAdams* (Am. P. 1121268) mit 74,1 Proz. Al, 14,8 Proz. Ag, 7,4 Proz. Cu und 3,7 Proz. Zn soll sehr gut walzbar sein; eine weitere Legierung desselben (Br. P. 4779/14) hat 78,1 Proz. Al, 4,7 Proz. Ag, 7,8 Proz. Cd und 2,3 Proz. Ti und soll silberweiß, walzbar, hämmerbar und gießbar sein.

*Berg* (D. P. 132612) will die Sprödigkeit der mehr als 2 Proz. Ag enthaltenden Legierungen durch Zusatz von 0,1 bis 1 Proz. Mg aufheben, was auch die Menge des Silbers zu vermindern gestattet.

*Esnault-Pelterie* (D. P. 230095) empfiehlt eine Legierung aus 80 bis 90 Proz. Al, 5 bis 10 Proz. Ag (oder anderen Edelmetallen) und 5 bis 15 Proz. Co oder Cr, oder Ni, oder Mn, als sehr zähe und hart und bei großer Leichtigkeit doch sehr fest und von geringem Reibungskoeffizienten, daher als Lagermetall geeignet. *De Montby* (Fr. P. 532092) erhält durch Zusammenschmelzen einer geeigneten Vorlegierung aus Aluminium, Nickel, Silber, Magnesium, Kobalt und Wolfram mit Reinaluminium eine Legierung mit 96,15 Proz. Al, 0,2 Proz. Magnesium, 1,75 Proz. Ag, 0,02 Proz. W, 1,75 Proz. Ni und 0,13 Proz. Cu, die bei einem spez. Gewicht von etwa 2,8 fester als Aluminium und durch Wärmebehandlung noch weiter härtbar ist.

<sup>1</sup> Z. anorg. Ch. **46**, 53 (1905); Ch. Z. 1913, S. 220. — <sup>2</sup> *Andrews*, Dingl. pol. J. **294**, 215 (1894). — <sup>3</sup> C. r. **123**, 109 (1896).

Die Gesellschaft *Le Ferronickel* in Paris setzt (D. P. 231 060) dem Aluminium (94 bis 98 Proz.) außer Silber (0,25 bis 1,25 Proz.) noch Kupfer (1,5 bis 4 Proz.) und Mangan (0,25 bis 1,25 Proz.) zu, wobei jedoch die Gesamtmenge der Zusatzmetalle nicht über 6 Proz. und nicht unter 2 Proz. sein soll. (Siehe Tabelle VII.)

Über die Legierungen von Aluminium mit Gold haben *Self*<sup>1</sup>, *Roberts-Austen*<sup>2</sup>, *Osmond*<sup>3</sup>, *Heycock* und *Neville*<sup>4</sup> Beobachtungen angestellt und Untersuchungsergebnisse veröffentlicht.

Danach findet die Vereinigung von Aluminium mit Gold unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und mit eigentümlicher Schmelzpunktsänderung statt, derart, daß die Verbindung  $\text{AuAl}_2$  (21,5 Proz. Al) das Maximum der Schmelztemperatur  $1062^\circ$  (höher wie Gold) zeigt, während die Legierungen, sowohl mit weniger als mit mehr Aluminium, einen niedrigeren Schmelzpunkt haben, z. B. eine Legierung mit 10 Proz. Aluminium schon  $417^\circ$  niedriger als Gold schmilzt, die Verbindungen  $\text{AlAu}_2$  (6,4 Proz. Al) bei  $625^\circ$ ,  $\text{Al}_2\text{Au}_5$  (5,2 Proz. Al) bei  $575^\circ$ . Aluminium erhöht die Zähigkeit des Goldes. Die Farbe ist nach *Andrews* (1894) mit 6 Proz. Au noch weiß, mit 10 Proz. Au schwach violett, mit 21,5 Proz. Au nach *Roberts-Austen* (1892) schön purpurfarben. Eine Legierung von 50 Proz. Au, 45 Proz. Cu und 5 Proz. Al hat nach *Andrews* die Farbe von 14karätigem Gold, läuft aber leicht an.

Eine als Goldimitation dienende goldfarbige, sehr streck- und dehnbare Legierung mit 2 Proz. Al, 2 Proz. Au und 97,8 Proz. Cu beschreibt *Strahl*<sup>5</sup>; mit weniger Aluminium und Gold ist sie röter, mit weniger Gold allein gelb, mit mehr Aluminium grün.

5. Beryllium-Aluminium-Legierungen. Von der gegenseitigen Beeinflussung beider Metalle, die hauptsächlich mit einem höheren Betrag an Aluminium hergestellt sind, war bereits im Abschnitt „Beryllium“ die Rede (S. 68).

Es wird ein Zusatz von 1 bis 5 Proz. Beryllium empfohlen. Diese Legierungen sollen hochpolierfähig, gießbar, härter und widerstandsfähiger als Reinaluminium sein, aber noch geschmeidig und walzbar. Durch atmosphärische Einflüsse sowie durch kaltes und heißes Wasser werden sie nicht verändert; auch gegen Seewasser sollen sie sehr widerstandsfähig sein. Die mechanische Festigkeit des Aluminiums wird durch Beryllium stärker erhöht als durch die gleiche Menge Magnesium. Die Farbe ist silberweiß. Der Schmelzpunkt der Legierungen mit 1 bis 5 Proz. Be liegt höher als der des Aluminiums (vgl. Am. P. 1 245 987). Das spez. Gewicht der Legierungen ist je nach dem Gehalt an Beryllium um 5 bis 30 Proz. niedriger als des Aluminiums. Daher werden auch die Legierungen von 5 bis 30 Proz. Be für Luftfahrzeuge empfohlen<sup>6</sup>. Man soll sie durch Einwirkung von Aluminium auf Fluorberyllium erhalten können<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> Jber. 1887, S. 2498. — <sup>2</sup> Jber. 1888, S. 6; 1891, S. 101; 1892, S. 36 u. 326. — <sup>3</sup> Engineering, 1898, S. 756. — <sup>4</sup> Cbtt. 1900, I, S. 166. — <sup>5</sup> Elch. Z. 17, 203 (1910/11). — <sup>6</sup> La Nature 1919, Suppl. S. 37. — <sup>7</sup> St. u. E. 1913, S. 1985.

Das D. P. 386 301 der Metallbank läßt noch solche Metalle zusetzen, die, wie Kupfer, Zink, Magnesium, mit dem Aluminium und Beryllium feste Lösungen bilden können. Im Br. P. 192 414 empfiehlt dieselbe eine besondere Wärmebehandlung.

6. Legierungen des Aluminiums mit Magnesium. In welcher Weise das Aluminium, in geringen Mengen dem Magnesium beigemischt, dessen Eigenschaften beeinflußt, ist bereits bei diesem gezeigt worden (S. 64); hier soll die Frage besprochen werden, welchen Einfluß umgekehrt das Magnesium für sich oder mit anderen Metallen zusammen auf Aluminium als vorherrschendes Metall und dessen Eigenschaften ausübt.

Bereits 1866 hat *Wöhler*<sup>1</sup> mit *Michel* eine Legierung von Aluminium mit Magnesium im Äquivalenzverhältnis hergestellt, die aber einen splitterigen Bruch und im übrigen dem Magnesium ähnliche Eigenschaften zeigte und sich für gewerbliche Verwendung ungeeignet erwies. *Partin* (Br. P. 21 575/95) hat erkannt, daß Magnesium, in geringer Menge zugesetzt, die Zähigkeit des Aluminiums erhöht.

*Tammann*<sup>2</sup>, der u. a. auch diese Legierungen untersucht hat, fand eine völlige Mischbarkeit der beiden Elemente im flüssigen Zustand, in den Mischkrystallen aber eine Lücke von 0 bis 35 Proz. und von 55 bis 100 Proz. Mg; er stellte auch das Bestehen einer Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  (45 Proz. Al, 55 Proz. Mg) fest. *Grube*<sup>3</sup> stellt als niedersten Schmelzpunkt den einer Legierung von 35 Proz. Al, 65 Proz. Mg mit  $445,5^\circ$ , den der Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  mit  $462,7^\circ$  fest. *Hanson* und *Gayler*<sup>4</sup> fanden die Verbindungen  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  und  $\text{Al}_2\text{Mg}_3$  (37,2 und 57,2 Proz. Mg). Die Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  erreicht zugleich auch das Maximum der Sprödigkeit. Die höheren magnesiumhaltigen Legierungen (25 bis 45 Proz.) sollen sehr gute Politurfähigkeit zeigen, so daß sie schon von *Mach* zu Projektionsspiegeln vorgeschlagen wurden.

*Boudouard*<sup>5</sup> hat für verschiedene Zusammensetzungen Schmelzpunkte und spez. Gewichte bestimmt; letztere weichen von den von *Pécheux* ermittelten etwas ab; er fand für 85 Proz. Al 2,474 bei  $21^\circ$ ; für 77 Proz. 2,373; für 73 Proz. 2,324; für 68 Proz. 2,275; für 66 Proz. 2,244. *Mehl* [Trans. Am. Elch. Soc. 46. (1924)] hat die elektr. Leitfähigkeit reiner Legierungen des Al: Mg-Systems untersucht.

Die ersten wichtigen Aufklärungen über diese Legierungen verdanken wir *Mach*<sup>6</sup> 1899; sie führten zu den auf den Namen der *Deutschen Magnalium-gesellschaft* erteilten D. P. 105 502, 107 868, 113 935 und 119 643. *Mach* fand, daß durch Legierung beider Metalle deren schmierende Eigenschaften verschwinden und sich gute Bearbeitungsfähigkeit einstellt, während gleichzeitig Festigkeit und Gießbarkeit steigen, wenn man ein Verhältnis von 10 bis 25 Proz. Mg auf 100 Proz. Al einhält. Die Legierungen, die unter dem Namen Magnalium bekannt geworden sind, sind weich, geschmeidig, kalt schmiedbar und walzbar, zu Draht und Röhren ausziehbar; die Farbe ist

<sup>1</sup> Ann. Ch. 138, 253. — <sup>2</sup> Z. Elch. 1908, S. 789. — <sup>3</sup> Z. anorg. Ch. 45, 229 (1905).

<sup>4</sup> Nach Ref. Rév. Mét. 1921, S. 27. — <sup>5</sup> C. r. 132, 1325 (1901); 133, 1003. — <sup>6</sup> Z. angew. Ch. 1899, S. 906.

fast silberweiß. Gegen Atmosphärlinien sind sie ziemlich haltbar, nicht jedoch gegen salzhaltiges Wasser.

Nach *Mach* entspricht eine Legierung von 100 Tl. Aluminium und 10 Tl. Magnesium an Härte etwa gewalztem Zink, von 100 Tl. Aluminium und 15 Tl. Magnesium Messingguß, von 100 Tl. Aluminium und 20 Tl. Magnesium weichem Rotguß, von 100 Tl. Aluminium und 25 Tl. Magnesium gewöhnlichem Rotguß<sup>1</sup>. Hinsichtlich der Festigkeit sind wohl am brauchbarsten die Legierungen zwischen 3 und 10 Proz. Mg; sie haben etwa die doppelte Festigkeit wie Reinaluminium<sup>2</sup>.

Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 700°, wird aber durch Zusatz von Kupfer, Chrom, Wolfram, Nickel (D. P. 107 868) etwas erhöht, damit allerdings auch die Härte und das spez. Gewicht. Zink, Cadmium, Zinn, Wismut erhöhen den Schmelzpunkt nicht, machen aber die Legierung weicher und weniger widerstandsfähig. Sehr beträchtlich erhöht Antimon in größerer Menge den Schmelzpunkt; so ist z. B. eine Legierung mit 30 Proz. Sb erst bei Weißglut schmelzbar; sie geben aber dichten Guß, ohne daß die übrigen mechanischen Eigenschaften wesentlich beeinträchtigt werden sollen.

Nachbehandlung durch Wärme und Verdichten (Hämmern u. dgl.) mit dazwischenliegendem Erhitzen auf 400° beeinflußt die mechanischen Eigenschaften in hohem Maße. Dies gilt auch für die Legierungen mit ganz geringen Mengen Magnesium, wie es besonders am Duralumin (S. 75) von *Wilm* gezeigt worden ist<sup>3</sup>.

Diese Mehrstoffsysteme mit Magnesiumgehalt sind von verschiedenen Seiten metallographisch untersucht worden. Es scheint, daß bei ihrem Verhalten innere Umlagerungen, insbesondere zwischen Magnesium und dem nie fehlenden Silicium, eine Rolle spielen<sup>4</sup>.

Als technisch brauchbare Legierungen, die sich gut drehen, zu Gewinde schneiden, feilen und polieren, auch vergüten lassen und von verdünnten Säuren nicht so leicht angegriffen werden als Reinaluminium, werden genannt<sup>5</sup>:

96 Proz. Al, 2 Proz. Mg, 2 Proz. Cu für dichten, druckfesten Formguß;

93 Proz. Al, 5 Proz. Mg, 2 Proz. Cu, Zerreißfestigkeit 47,8 kg/qmm, Dehnung 0,7 Proz., nach dem Glühen Zerreißfestigkeit 27,4 kg/qmm, Dehnung 1,5 Proz.;

94 Proz. Al, 1,2 Proz. Mg, 3,8 Proz. Cu, 1 Proz. Mn, Zerreißfestigkeit 49,2 kg/qmm mit 2 Proz. Dehnung;

93 Proz. Al, 5 Proz. Mg, 2 Proz. Ag, Zerreißfestigkeit 50 kg/qmm mit 1 Proz. Dehnung; nach dem Glühen Zerreißfestigkeit 21,7 kg/qmm mit 4 Proz. Dehnung;

<sup>1</sup> Siehe auch die Härtebestimmungen von *Ludvik* (Z. Mkde. 1919, S. 122) an einigen Legierungen. — <sup>2</sup> Die elektrische Leitfähigkeit einiger Legierungen hat *Bromiewski* [C. r. **152**, 85 (1911)] bestimmt. — <sup>3</sup> Vgl. auch die Versuche von *Heyn* und *Wetzel* (Z. Mkde. 1922, S. 465, u. 1923, S. 288 ref.). — <sup>4</sup> Vgl. *Vogel*: Z. anorg. Ch. **107**, 265 (1919); *Gayler*: Met. Ind. Lond. 1922, S. 281, durch Cbtt. 1923, IV, S. 1027 und Ch. Z. 1924, S. 127; *Sander* und *Meißner*, Z. Mkde. 1923, S. 180, und 1924, S. 12. — <sup>5</sup> Das Metall 1924, S. 30. Sie werden häufig als Hartaluminium oder Aludur bezeichnet; vgl. hierzu Z. Mkde 1922, S. 465, und 1924, S. 433.

90 Proz. Al, 8 Proz. Mg, 2 Proz. Ni, Zerreißfestigkeit 46,6 kg/qmm mit 0,7 Proz. Dehnung, nach dem Glühen Zerreißfestigkeit 29,5 kg/qmm mit 6 Proz. Dehnung.

Unter den vielen derartigen Mischungen mögen noch erwähnt sein: *Naylor* und *Hutton* (D. P. 266 423 bzw. Z. angew. Ch. 1914, II, S. 733, und Fr. P. 450 805) haben mit geringerem Magnesiumgehalt als die Deutsche Magnalium-Gesellschaft und durch Zusatz geringer Mengen anderer Metalle für verschiedene Verwendungszwecke brauchbare Legierungen hergestellt. So für durch Salzwasser unangreifbare Gefäße Al 91,6 Proz., Mg 7,5 Proz. mit 3 (auf 100) Tl. Phosphorzinn und 2 Tl. Phosphor; zum Walzen und Strecken Al 98,9 Proz. und Mg 0,9 Proz. mit 2 Tl. Phosphorzinn; für erhöhte Zugfestigkeit Al 85,5 Proz., Mg 7,0 Proz., Phosphorkupfer 7,0 Proz., Phosphorzinn 0,06 Proz.; für Zahnplomben Al 98,8 Proz., Mg 1 Proz. mit 1 Tl. Phosphorzinn und 2 Tl. Natrium.

Weitere Legierungen dieser Art s. Tabelle VI.

Nach *Brooke* und *Mackintosh* (Am. P. 1 070 007, Br. P. 14 192/10, . P. 54 510) erhält man durch Verschmelzen von MgO und NiO mit Kohle und Aluminium homogene, feste, dehnbare, hochglänzende, heiß und kalt bearbeitbare Legierungen, die sauren und kalten Laugen widerstehen.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die ternären Legierungen des Aluminiums mit Magnesium und Zink. ber dieses System hat *Eger*<sup>1</sup> metallographische Untersuchungen veröffentlicht. Sie zeigten, daß auch in Gegenwart von Zink die Legierungen mit über 10 Proz. Mg spröder sind. Zwischen 2 und 35 Proz. Al besteht eine Lücke.

Die ternäre Verbindung hat etwa die Zusammensetzung  $Al_3Mg_7Zn_6$ . Die besten mechanischen Eigenschaften zeigte eine Legierung mit vorherrschendem Zinkgehalt: 93,5 Proz. Zn, 3,2 Proz. Al und 3,3 Proz. Mg; sie ist vollkommen blasenfrei gießbar, bearbeitungs- und politurfähig und härter und zäher als Zink (s. im übrigen bei den Zinklegierungen).

*Murmann* (D. P. 141 190), der solche Legierungen (Zinkalium und Zimalium benannt) im Verhältnis von 100 Al, 1 bis 10 Mg und 1 bis 20 Zn hergestellt hat, rühmt den porenfreien Guß bei besonderer Festigkeit. Auch *Ivinson* (1913) gab an, daß die Legierung von Aluminium mit 1 bis 10 Proz. Mg („die für sich allmählich zerfällt“) durch Zusatz von 5 Proz. Zink und zweckmäßig noch 1 Proz. Phosphorkupfer wesentlich verbessert wird.

Als „Zimalium“ ist eine Legierung mit kleinen Mengen Magnesium und Zink bezeichnet worden, die bei einem spezifischen Gewicht von 2,65 bis 2,75 größere Härte als Aluminium und zwei- bis dreifache Festigkeit — (Bleche 25 bis 35 kg, Draht 30 bis 35 kg) bei 10 Proz. Dehnung und Guß 14 bis 20 kg (Sandgu) bzw. 20 bis 25 kg/qmm (Kokillenguß) — haben soll. Sie hat bläuliche Farbe und ist gegen chemische Einflüsse weniger widerstands-

<sup>1</sup> Int. Z. Metallogr. 1913, IV, S. 29.

fähig als Aluminium, auch die elektrische Leitfähigkeit ist ein Drittel geringer.

Hier mögen auch die Legierungen von *Axberg* (Fr. P. 472 930) genannt sein, die Elastizität und gute Gießbarkeit zeigen sollen:

Aluminium . . . . .	39,3 bis 46,4;	82,7;	73,2 bis 73,6 Proz.
Zink . . . . .	49,8 „ 42,3;	2,7;	—
Magnesium . . . . .	1,6 „ 8,2;	8,2;	16,1 „ 8,2 „
Kupfer . . . . .	1,0 „ 3,2;	6,4;	—
Nickel . . . . .	—	—	10,7 „ 18,2 „

7. Aluminium-Zink-Legierungen. Der Einfluß eines Zinkzusatzes zu Aluminium und umgekehrt eines Aluminiumzusatzes zu Zink ist schon seit langem Gegenstand metallographischer Untersuchungen gewesen. So haben *Heycock* und *Neville*<sup>1</sup>, *Charpy*<sup>2</sup>, *Campbell*<sup>3</sup>, *Shephard*<sup>4</sup>, *Davis*<sup>5</sup>, *Rosenhain* und *Archbutt*<sup>6</sup>, und der erstere später mit *Haughton* und *Bingham*<sup>7</sup>, *Portevin*<sup>8</sup>, *Gaskin*<sup>9</sup>, *Bancroft*<sup>10</sup>, *Iverson*<sup>11</sup>, *Bauer* und *Vogel*<sup>12</sup>, *Schirmeister*<sup>13</sup>, *Hanson* und *Gayler*<sup>14</sup>, *Sander* und *Meißner*<sup>15</sup> eingehende Untersuchungen mit Erstarrungskurven, Gefügeschaubildern und Festigkeitskurven veröffentlicht. Die Wärmeausdehnung untersuchte an 7 Legierungen im Vergleich zu den Reinetallen *A. Schulze*<sup>16</sup>. In seinen „Studien über technische Aluminiumlegierungen“ hat *E. H. Schulz*<sup>17</sup> auch diese Legierungen auf Festigkeit und Korrosionswiderstand geprüft und gefunden, daß diese nicht allein von der Zusammensetzung, sondern auch von der Ausführung des Gusses und der mechanischen und thermischen Behandlung abhängen<sup>18</sup>.

Hiernach sind die beiden Metalle zwar im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen miteinander mischbar, erscheinen aber im festen Zustand nur bis zur Verbindung  $\text{Al}_2\text{Zn}_3$  (70,7 Proz. Zn) einerseits und von 0 bis 2,5 Proz. Al andererseits völlig homogen, was sich auch in den mechanischen Eigenschaften zeigt.

Besonders weich und leicht bearbeitbar sind die Legierungen mit 10 bis 15 Proz. Zn, sie sind auch gegen trockene und feuchte Luft ziemlich unempfindlich, wenigstens innerhalb der technisch in Frage kommenden Grenzen (s. *Bauer* und *Vogel*)<sup>12</sup>.

Die Schmelzpunkte fallen mit zunehmendem Zinkgehalt bis 381° bei 94,5 Proz. Zn, von wo sie wieder bis 418,6° (dem Schmelzpunkt des reinen Zinks) ansteigen.

<sup>1</sup> J. Ch. Soc. **71**, 389 (1897). — <sup>2</sup> Bull. soc. d'encour. **12**, 384 (1897). — <sup>3</sup> J. Am. Ch. Soc. 1902, S. 253. — <sup>4</sup> J. Phys. Ch. **9**, 504 (1905). — <sup>5</sup> Z. prakt. Masch.bau 1910, S. 164. — <sup>6</sup> Roy. Soc. Proc. **85**, 389 (1911) und J. Inst. Met. 1920, S. 1261. — <sup>7</sup> J. Inst. Met. 1920, S. 261. — <sup>8</sup> Rév. Mét. 1911, S. 721. — <sup>9</sup> Mech. World **50**, 87 (1911). — <sup>10</sup> Rév. Mét. 1911, S. 735. — <sup>11</sup> Foundry 1913, S. 321. — <sup>12</sup> Mitt. Mat. Pr. Amt 1915, S. 146; Int. Z. Metallogr. 1916, S. 101; vgl. auch Z. Mkde. 1924, S. 221. — <sup>13</sup> St. u. E. 1915, S. 649. — <sup>14</sup> Ref. Cbtt. 1922, III. S. 332 u. 862. — <sup>15</sup> Z. Mkde. 1922, S. 385. — <sup>16</sup> Phys. Z. **22**, 403 (1921) u. Wissensch. Abh. Phys.-T. R. **5**, Heft 2 (1922). — <sup>17</sup> Met. Erz 1919, S. 91. — <sup>18</sup> Vgl. auch *Gieren*: Zinklegierungen (Diss. Berlin 1918).

Die spez. Gewichte sind nach *Shepherd* (nach *Bauer* und *Vogel*):

mit 100 Al und 0 Zn	2,690	mit 40 Al und 60 Zn	4,164
„ 90 „ „ 10 „	2,856	„ 30 „ „ 70 „	4,678
„ 80 „ „ 20 „	3,028	„ 20 „ „ 80 „	5,254
„ 70 „ „ 30 „	3,239	„ 10 „ „ 90 „	6,082
„ 60 „ „ 40 „	3,492	„ 10 „ „ 90 „	6,082
„ 50 „ „ 50 „	3,768	„ 0 „ „ 100 „	7,136

Siehe auch die Tabellen von *Gilbert*<sup>1</sup> über spez. Gewichte, spez. Volumen, Ausdehnung und Schwindmaße der Aluminium-Zink-Legierungen.

Die Härte bestimmten *Bauer* und *Vogel* im angelassenen und im abgeschreckten Zustand. Sie steigt, wie die Zugfestigkeit, zunächst bis 30 Proz. Zinkgehalt; die Legierungen werden aber schon von 25 Proz. Zn an spröde, um erst von 90 Proz. Zn an wieder geschmeidiger zu werden, von wo auch die Härte wieder herabsinkt bis zur Zinkhärte. Dementsprechend wird auch das Bruchgefüge nur bis zu 25 Proz. Zn feinkörniger, zwischen 25 und 95 Proz. Zn aber immer grobkörniger. Legierungen mit 10 bis 15 Proz. Zn sind daher genügend weich und leicht bearbeitbar, insbesondere ausgezeichnet walz- und ziehbar; bis zu 25 Proz. bilden sie auch gute Gußlegierungen.

Über die Bruchfestigkeiten mag nachstehender Auszug aus den Tabellen von *Rosenhain* und *Archbutt* ein Bild geben:

10,4 kg/qmm und 29 Proz. Dehnung bei	5,21	Proz. Zn	
28,2 „ „ 3 „ „ „	30,14	„ „	
34,0 „ „ 1 „ „ „	49,62	„ „	
31,6 „ „ 2 „ „ „	75,02	„ „	
22,0 „ „ 2 „ „ „	90,31	„ „	

Heiß ausgewalzt kann die Festigkeit bei 26,5 Proz. Zn bis 42,6 kg/qmm bei 16,5 Proz. Dehnung gesteigert werden. Das Gefüge und die Festigkeit werden durch schnelles Abkühlen wesentlich verbessert (s. die Angaben von *Bancroft* und von *Portevin*). Die Firma *Hedderheimer Kupferwerke* und *Süddeutsche Kabelwerke A.-G.* (D. P. 318 346) will die mechanischen Eigenschaften der Aluminium-Zink-Legierungen zwischen 60 und 10 Proz. Al sehr verbessern durch mechanische Behandlung bei 120 bis 150°. Wie *Ledebur*<sup>2</sup> mitteilt, werden die sehr harten und spröden Legierungen mit 35 bis 55 Proz. Al beim Anlassen bis 256° erheblich weicher und weniger spröde. Nach *Basse* und *Selvé*. (D. P. 112 546) soll ein geringer Eisenzusatz einen Zinkgehalt bis 30 Proz. erlauben. Ähnliches gilt nach *Czochralski*<sup>3</sup> für einen Kupferzusatz. Eine für Motoren- und Flugzeugbau brauchbare Legierung ist danach die mit 7 Proz. Cu neben 22 Proz. Zn (statt vorher 85 bis 90 Proz. Al und 10 bis 15 Proz. Zn); eine andere Legierung hat bei 3 Proz. Cu 20 bis 25 Proz. Zn<sup>4</sup>; eine „Makadamit“ benannte hat 24 Proz. Zn und 2 Proz. Cu, sie soll dem Messing gleichkommen. „Aluman“ wurde eine Legierung mit 10 Proz. Zn

<sup>1</sup> Z. Mkde. 1922, S. 245. — <sup>2</sup> *Ledebur-Bauer*: Legierungen, 1919, S. 220. — <sup>3</sup> Z. Mkde. 46, 579 (1921). — <sup>4</sup> Z. Mkde. 1922, S. 371.



und 2 Proz. Cu benannt, die an der Luft gut haltbar sein und sich zu Motorgehäusen und anderen Gußstücken eignen soll.

Das *Aluminium Research Committee of the Institute of Mechanical Engineers*<sup>1</sup> empfiehlt für gewöhnliche Temperatur eine Legierung mit 12,5 bis 14,5 Proz. Zn und 2,5 bis 3 Proz. Cu, für höhere Temperatur 12 Proz. Cu.

Auch bei geringeren Zinkgehalten wirkt ein Kupfergehalt noch günstig. So ist eine Legierung mit 8 Proz. Zn und 4 Proz. Cu wesentlich widerstandsfähiger gegen Stoß und Erschütterungen als eine solche ohne Kupfer mit dem gleichen oder mit höherem Zinkgehalt. Auch das Lunkern geht bei diesen Legierungen zurück, wenn der Aluminiumgehalt nicht über 3 Proz. beträgt.

*Bauer* und *Heidenhain* [Mitt. Mat. Pr. Amt **42**, 11 (1925)] haben hinsichtlich der Volumbeständigkeit der Aluminium-Zink-Legierungen zwischen 0,75 und 83 Proz. Aluminium gefunden, daß diese sich beim Lagern infolge Aufspaltung der in ihnen enthaltenen  $Al_2Zn_3$ -Verbindung verkürzen.

*Smart* (Br. P. 14 940/10 und 9227/11) setzt neben 0 bis 20 Proz. Cu und Zn noch 0,1 bis 2 Proz. Mg zu. *Azberg* (Fr. P. 472 930) mischt ebenfalls Magnesium mit etwas Messing zu (s. S. 87). Nach dem Am. P. 1 102 618 soll eine Legierung von 50 bis 80 Proz. Al und 49 bis 14 Proz. Zn durch Zusatz von 0,25 bis 1,5 Proz. Te sich leicht zu Blech und Draht verarbeiten und ausgeglüht sich biegen lassen, schmiedbar und politurfähig sein und eine höhere elektrische Leitfähigkeit neben höherer Zugfestigkeit (33,7 kg/qmm) erhalten. Nach *Hanszel*<sup>2</sup> hat eine Legierung mit 10 Proz. Zn und 1 Proz. Mg 19 bis 21 kg/qmm Festigkeit. Eine Legierung von 84,4 Proz. Al, 15 Proz. Zn, 0,6 Proz. Ti (Br. P. 133 373) soll eine Zugfestigkeit von 27 kg/qmm bei 12 Proz. Dehnung haben. Nach *McAdams* (Am. P. 1 095 653) verhindert ein Zusatz von Antimon neben Kupfer bei der Zink-Aluminium-Legierung deren starkes Schwinden; angegeben wird z. B. 70 Proz. Al, 22 Proz. Zn, 3 Proz. Cu, 5 Proz. Sb. Eine Legierung mit Zink, Zinn, Kupfer und Spur von Antimon wird als „Zisium“ bezeichnet. *Bradbury* und *Rolls Royce Lim.* (Br. P. 162 467) geben zur Legierung mit 5 bis 20 Proz. Zn (auch mit einem Kupfergehalt von 1 bis 6 Proz.) noch Antimon, Magnesium oder Titan oder mehrere dieser, und zwar Antimon und Magnesium nicht über 1,5 Proz., Titan nicht über 0,8 Proz. Einer Legierung, die neben Zink noch 0,75 Proz. Zr mit oder ohne (3 Proz.) Nickel enthält, rühmt *Ivinson* hohe Festigkeit und große chemische Beständigkeit nach:

Zusammen mit Magnesium sollen diese Legierungen, die als „Zimalium“ benannt wurden (z. B. mit 1,9 bis 11,1 Proz. Mg und 3,8 bis 14,8 Proz. Zn), dem Messing oder Rotguß gleichkommen. Siehe Tabelle IX.

Wie hiernach das Zink zu einem gewissen Grad die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Aluminiums verbessert, so verleiht auch andererseits ein geringer Zusatz von Aluminium dem Zink und seinen Legierungen günstige technische Eigenschaften: das Lunkern geht zurück, besonders unter 3 Proz. Al, das Zink wird dünnflüssiger, fester und dehnbar, somit auch leichter bearbeitbar und zu vielen Konstruktionszwecken, ins-

<sup>1</sup> Metalltechnik 1919, S. 50. — <sup>2</sup> Z. Mkde. 1921, S. 209 u. 319.

besondere wo die Kosten des Metalls in Betracht kommen, nutzbarer<sup>1</sup>. *Randall* (Am. P. 1 417 348) empfiehlt als Ersatz für Messingguß eine Legierung von 84 Proz. Zn und 16 Proz. Al. Von anderer Seite<sup>2</sup> wird eine Legierung mit 1,8 bis 2 Proz. Al als besonders fest und elastisch bezeichnet<sup>3</sup>.

Doch ist auch hierbei das richtige Mengenverhältnis von Wichtigkeit. So berichtet *Rosenhain*<sup>4</sup> von einer Legierung mit 81,2 Proz. Zn, 17,1 Proz. Al, 0,4 Proz. Cu, 0,7 Proz. Sn, die spröde wurde.

Im D. P. 312 761 ist vorgeschlagen eine Legierung, die auf 100 Tl. Zink so viel Kupfer und Aluminium enthält, daß sie zwischen 6 und 8 Proz. betragen. Die *Zelco Metal Co.*<sup>5</sup> befürwortet eine Legierung mit 80 bis 85 Proz. Zn, Rest Cu und Al (ohne Sn), die bei großer Festigkeit gut gießbar (Schmelzp. 425°) und von silberähnlicher Farbe und dabei um ein Viertel leichter als andere Zinklegierungen sei.

Eine Legierung mit 1 bis 8 Proz. Al und 2 Proz. W oder Co oder Ni soll als Ersatz für beste Kupferzinnbronzen gelten (D. P. 295 786). Eine Legierung mit 94 Proz. Zn, 1 Proz. Cu, 5 Proz. Al soll dreimal so fest sein als Zink, ähnlich mit 90 bis 95 Proz. Zn, 5 bis 10 Proz. Al und 1,5 Proz. Cd; als besonders dünnflüssig wird eine Legierung mit 90 Proz. Zn, 5 Proz. Cu, 5 Proz. Al angegeben (Am. P. 901 014), als Lagermetall sollen sich Legierungen mit 91 bis 93 Proz. Zn, 4 bis 5 Proz. Cu, 2 Proz. Al, 1 bis 2 Proz. Pb oder mit 87 bis 89 Proz. Zn, 7 bis 8 Proz. Cu, 3 Proz. Al, 1 bis 2 Proz. Pb eignen. Eine Legierung von Zink und Blei mit 1 bis 1,5 Proz. Fe und 2 Proz. Al soll mit 1,5 Proz. Cu plastischer als ohne dieses sein (D. P. 322 960). Die Legierung mit 84,1 Proz. Zn, 8,2 Proz. Pb, 4,9 Proz. Sn, 1,8 Proz. Cu und 1 Proz. Al soll nach D. P. 350 704 als Lagermetall und zu Schmucksachen verwendbar sein.

Besonders günstige Eigenschaften soll eine Legierung von 90 Proz. Zn mit Kupfer, Aluminium und Mangan besitzen, wenn der Mangangehalt zwischen 0,25 und 4 Proz. beträgt (*Goldschmidt* D. P. 301 785). Es wird hierfür ein Schwindmaß von 1,2 Proz. angegeben, gegen Reinaluminium 1,8 Proz. und Aluminiumbronze 1,65 Proz. Ein geringer Zusatz von Blei (0,1 bis 0,9) neben etwa ebensoviel Aluminium soll das Zink sehr fest, hämmerbar und zu feinen Bändern und Drähten ausziehbar und walzbar, bei 150 bis 200°, machen (D. P. 260 484).

Schließlich mögen hier auch die nach dem D. P. 375 244 mit anderen Leichtmetallen, insbesondere Lithium oder Erdalkalimetallen, versetzten Zink-Aluminium-Legierungen erwähnt sein, die, abgesehen davon, daß weniger Aluminium verbraucht wird, sich dadurch auszeichnen sollen, daß sie durch Erwärmen und entsprechende Abkühlung eine Veredlung erfahren. Ihre

<sup>1</sup> Vgl. die Untersuchungen von *Schulz* und *Wählert* über die hochzinkhaltigen Legierungen mit Kupferzusatz (Met. Erz. 1919, S. 170ff.). — <sup>2</sup> Das Metall 1915, S. 222. — <sup>3</sup> Vgl. die Festigkeitsbestimmungen von *E. H. Schulz* (Z. Mkde. 1921, S. 177) sowie die Tabelle von *Schulz* und *Fischer* (Gießerei-Ztg. 1919, S. 17). —

<sup>4</sup> Met. Ind. 1920, S. 140. — <sup>5</sup> Durch Metalltechnik 1919, S. 50.

Zusammensetzung ist z. B. 60 Proz. Zn, 39,5 Proz. Al, 0,5 Proz. Li oder 95 Proz. Zn, 4,5 Proz. Al, 0,5 Proz. Li.

Die Herstellung der Aluminium-Zinklegierungen kann geschehen entweder durch unmittelbares Verschmelzen der Metalle oder, wenn besonders schwer schmelzbare Metalle zulegiert werden sollen, durch Bildung einer Vorlegierung und Zuschmelzen der noch fehlenden Bestandteile, oder durch Reduktion von Aluminiumverbindungen in Gegenwart von Zink und anderen zuzulegierten Metallen auf rein chemischem Wege, z. B. mit Natrium, oder auf elektrolytischem Wege, in welchem letzterem Falle die andern Metalle als Kathode dienen können. Beispiele: *Basset* (Br. P. 266/1864), *Feldmann* (Br. P. 12 575/1887), *Pearson* und Genossen (Br. P. 5316/1889), *Bamberg* (Br. P. 7667/1889). Siehe Tabelle II.

Mit Cadmium ist Aluminium nach *Schirmeister* nur in beschränktem Maße legierbar, da diese Mischungen stark zum Ausseigern neigen und schon bei 3 Proz. Cd keine homogene Legierung mehr bilden. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen der Untersuchungen *Budgens*<sup>1</sup> überein. Das Zustandsdiagramm hat *Gwyer*<sup>2</sup> untersucht und fand zwei übereinanderliegende Gerade als Zeichen der Nichtmischbarkeit. Über die elektrische Leitfähigkeit und Härte berichtet *Urasow*<sup>3</sup>. *Adler-Wright* hat verschiedene ternäre Legierungen, Al-Cd-Sn, Al-Sb-Pb, Al-Sb-Bi, Al-Pb-(Bi)Sn(Ag) untersucht<sup>4</sup>.

Über die Herstellung einer Legierung von Cadmium mit Aluminium finden sich in der englischen Zeitschrift „*Foundry*“ (1911, S. 231) einige Angaben. Danach soll die Aluminiumschmelze bei aufgelegtem Asbestdeckel, der nur ein kleines Loch zum Eintragen der Cadmiumstückchen enthält, im Fluß erhalten werden, bis alles Cadmium eingetragen ist.

*Buchalo* (D. P. 320 139) setzt dem Aluminium beim Schmelzen  $\frac{1}{2}$  bis 5 Proz. Cd zu und erhält dadurch bis 770° feinkörnigen, homogenen Guß.

*Bayliß* und *Clark* (D. P. 272 492) empfehlen eine Legierung von Aluminium mit 0,001 bis 19,999 Proz. Zn und 0,001 bis 10 Proz. Cd als widerstandsfähig, gut schmiegebar, gießbar und bearbeitungsfähig. Große Duktilität, Glanz und Unangreifbarkeit rühmt *MacAdams* (Am. P. 1 104 369) einer Legierung von 80 Proz. Al, 8 Proz. Cd, 4 Proz. Ag und 8 Proz. Sn, gute Walzbarkeit einer Legierung von 60 Proz. Al, 15 Proz. Ag, 10 Proz. Cd und 3 Proz. Ti (Fr. P. 468 853) nach. Die Legierung nach Fr. P. 333 437 mit 90 bis 95 Proz. Al, 4 Proz. Cd und 4 bis 6 Proz. Cu wird als zähe und leicht bearbeitbar geschildert. Siehe Tabelle IX und II.

8. Mit Quecksilber legiert sich das Aluminium zwar, die Legierung ist aber gegen Wasser und feuchte Luft viel unbeständiger als Aluminium, derart, daß sie geradezu als neutrales Entwässerungsmittel für Alkohol und Äther dienen kann.

Es ist daher schwer, ein haltbares Amalgam des Aluminiums herzustellen. *Casamajor*<sup>5</sup> erwähnt, daß beim Eintauchen des Aluminiums in Quecksilber

<sup>1</sup> Met. Ind. Lond. **25**, 145 durch Cbtt. 1924, II, S. 1853; J. Soc. Ch. Ind. **43**, 273 durch Cbtt. 2924, II, S. 2555. — <sup>2</sup> Z. anorg. Ch. **57**, 117ff. (1908). — <sup>3</sup> Z. anorg. Ch. **73**, 31 (1911). — <sup>4</sup> Proc. Roy. Soc. Lond. **52** (1893) u. **55** (1894). — <sup>5</sup> Jber. 1876, S. 281.

und Herausnehmen das anhaftende Quecksilber zu sieden scheint und sich Krusten auf dem Aluminium bilden. *Baille* und *Féry*<sup>1</sup> haben zu diesem Zweck Aluminiumblechschnitzel in einem geschlossenen Rohr mit Quecksilber zusammen in einer Kohlensäureatmosphäre unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit bis zum Kochen des Quecksilbers erhitzt, wobei sie bis zu einer Verbindung  $\text{Al}_2\text{Hg}_3$  kamen. *Wislicenus* und *Kaufmann*<sup>2</sup>, die das Amalgam als neutrales Reduktionsmittel zuerst empfahlen, bringen das gut gereinigte und mit einer schwachen Natronlösung angeätzte Aluminium in Pulverform 1 bis 2 Minuten in  $\frac{1}{2}$ proz. Sublimatlösung und heben das hierbei gewonnene Amalgam unter Petroleum auf. *Biernacki*<sup>3</sup> erhielt das Amalgam, indem er einen Aluminiumdraht, der den einen Pol einer schwachen Batterie bildete, in Quecksilber, das mit dem anderen Pol verbunden war, in Berührung brachte. Alle Forscher, auch *Konowalow*<sup>4</sup>, bestätigen die kräftige, mit Wasserstoffentwicklung stattfindende Umsetzung mit Wasser und wässrigen Lösungen. Nach *Kohn-Abrest*<sup>5</sup> und *Rivera-Maltes* ist aber dieses Verhalten stark durch gewisse Verunreinigungen des Metalls, insbesondere Kupfer, beeinflusst. Bei der Oxydation des Amalgams an feuchter Luft oder auch nur bei Berührung des Aluminiums mit Quecksilber in feuchter Luft entsteht ein hoch aufschießendes buschiges Krystallhaufwerk von Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , nach *Jourdain*<sup>6</sup>), dem feine Tröpfchen von Quecksilber beigemischt sind. Diese Reaktion ist so empfindlich, daß Spuren von Quecksilber genügen, große Flächen von Aluminium zu zerstören und, wenn es Gefäße sind, zu durchlöchern. So wurde die Durchlöcherung eines in einer Brauerei benutzten Aluminiumkessels auf der Wirkung des aus einer zerbrochenen Thermometerkugel gefallenem Quecksilbers beruhend erkannt.

Wie gegen das Wasser ist das Amalgam auch gegen Säuren unbeständig; in Salpetersäure, gegen die Aluminium selbst ziemlich haltbar ist, ist es löslich, außer in 1 : 1 verdünnter Salpetersäure, durch die es nach *Berger*<sup>7</sup> inaktiv wird.

Nach *Roger* (D. P. 83 109) soll Aluminiumamalgam sich durch Elektrolyse von Aluminatlösung mit einer Quecksilberkathode herstellen, daraus aber durch Abpressen des Quecksilbers durch waschlederne Beutel Aluminium rein gewinnen lassen, während Quecksilber mit wenig Aluminium durchgeht.

Das elektromotorische Verhalten des Aluminiumamalgams haben *Kreman* und *Müller*<sup>8</sup> untersucht.

Eine zur Entwicklung von Wasserstoff dienende Legierung aus Aluminium, Zink und Quecksilber, u. U. auch mit Zinn, gibt *Uyeno* (D. P. 259 530) an.

9. Mit Thallium legiert sich Aluminium nach *Carstanjen*<sup>9</sup> zu gleichen Äquivalenten; die Legierung hat einen sehr hohen Schmelzpunkt, ist zäh, weicher als Thallium und oxydiert sich an der Luft. Nach *Doerincel*<sup>10</sup> sind

<sup>1</sup> Ann. chim. phys. **17**, 246 (1889). — <sup>2</sup> Berl. Ber. **28**, 1323 (1895). — <sup>3</sup> Wiedem. Ann. **59**, 164 (1896). — <sup>4</sup> Cbtt. 1896, II, S. 338. — <sup>5</sup> C. r. **154**, 1600 (1912). — <sup>6</sup> C. r. **150**, 391 u. 1602 (1910). — <sup>7</sup> Chem. Abstr. 1914, S. 1247. — <sup>8</sup> Z. Mkde. 1920, S. 289. — <sup>9</sup> J. prakt. Ch. **102**, 65 (1867). — <sup>10</sup> Z. anorg. Ch. **48**, 189 (1906).

beide Metalle so gut wie unlöslich ineinander, wie das Zustandsdiagramm, zwei übereinanderliegende Gerade, anzeigt.

10. Mit Gallium bildet Aluminium nach *Lecocq de Boisbaudran*<sup>1</sup> eine zerbrechliche, kalt und in der Hitze luftbeständige Legierung, die jedoch durch kaltes und noch rascher durch warmes Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Aluminiumoxydbildung neben frei werdendem Gallium zersetzt wird.

11. Mit Titan wurde zuerst von *Wöhler* und *Michel*<sup>2</sup> eine Legierung, entsprechend etwa  $\text{Al}_3\text{Ti}$  (jedoch noch silicium- und wohl auch eisenhaltig), mit dem spez. Gewicht 3,3 durch Reduktion von Titanoxyd in Kryolithschmelze mit Aluminium erhalten; sie oxydiert sich beim Erhitzen nicht an der Luft, wird von Salzsäure langsam gelöst, von konz. Salpetersäure heftig oxydiert, im Gegensatz zu einer gleichzeitig Silicium enthaltenden Legierung; nach *Ivinson*<sup>3</sup> sind diese Legierungen auch gegen Seewasser nicht beständig, nach *Richards*<sup>4</sup> gegen Salzsäure beständig.

Ähnlich wie *Wöhler* stellte auch *Langley* (D. P. 62 460) eine Legierung mit 0,5 bis 10 Proz. Ti her; sie erwies sich als härter und elastischer als Aluminium; auch *Moissan* erhielt 1896 eine Legierung.

*Guillet*<sup>5</sup> stellte u. a. das Bestehen von  $\text{TiAl}_4$ ,  $\text{TiAl}$ ,  $\text{TiAl}_2$ ,  $\text{TiAl}_3$  und  $\text{Ti}_2\text{Al}_3$  fest. *Manchot* und *Fischer*<sup>6</sup> erhielten aus Kaliumtitanfluorid mit Aluminium eine Verbindung  $\text{Al}_3\text{Ti}$  in sehr spröden, silberglänzenden Krystallblättchen von 5,5 Dichte, die von Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure nur in der Hitze gelöst wurden. Nach *Davis* ist Aluminium mit 2 Proz. Ti die mechanisch stärkste Titan-Aluminium-Legierung mit 23 kg/qmm Festigkeit; sie ist von stumpfer, bleiähnlicher Farbe.

*Schirmeister*<sup>7</sup> hat Erstarrungskurven und Gefügebilder dieser Legierungen aufgestellt. Darnach erhöht Titan den Schmelzpunkt des Aluminiums sehr beträchtlich; mit 5 Proz. Ti ist die Gießtemperatur bei  $1100^\circ$ . Schwindung und Lunkern gehen schnell zurück, das Bruchgefüge wird oberhalb 2 Proz. Ti gröber und glänzend krystallinisch. Bis 6 Proz. ist die Legierung in der Wärme gut walzbar. Die Festigkeit steigt mit dem Titangehalt, aber auch die Härte, während die Dehnung zurückgeht. Das Zustandsdiagramm hat neuerdings auch *Erckelens*<sup>8</sup> erforscht und eine Legierung  $\text{Al}_4\text{Ti}$  (30,7 Proz. Ti) mit der Erstarrungstemperatur  $1325^\circ$  gefunden. Mit Ausnahme von 0,5 bis 1 Proz. Ti, die schlechte Festigkeitseigenschaften zeigen, gibt Titan (zwischen 2 und 3 Proz.) als Zusatz und Raffinationsmittel dem Aluminium erhebliche Festigkeit, Härte und Dehnung, Walzbarkeit und höhere Säurebeständigkeit.

*Rossi* (Am. P. 1 020 517) stellt die Legierung her, indem er ein Gemenge von Titanoxyd und Aluminiumspänen in geschmolzenes Aluminium einrühren läßt.

Titan wird auch vielfach zu anderen Aluminiumlegierungen zugesetzt, um sie zu verbessern. So soll es nach *Esnault-Pelterie* (Fr. Zus.-P. 17 907 zu 405 157) das Auskrystallisieren des Aluminiums aus seinen Legierungen

<sup>1</sup> C. r. **86**, 1240 (1878). — <sup>2</sup> Ann. Ch. **113**, 248 (1860). — <sup>3</sup> Foundry 1913, S. 321. — <sup>4</sup> Berg.-hütt. Z. 1895, S. 208. — <sup>5</sup> Génie civil 1902. — <sup>6</sup> Ann. Ch. **357**, 129ff. (1907). — <sup>7</sup> St. u. E. 1915. — <sup>8</sup> Cbtt. 1923, IV, S. 203.

mit Metallen der Eisengruppe verhindern, nach *Corse*<sup>1</sup> die Eigenschaften der Aluminiumbronze verbessern, vor allem die Oxydation und Gekrätzebildung vermeiden<sup>2</sup>.

Umgekehrt wollen *Goldschmidt* und *Weil* (Am. P. 1 136 670, D. P. 235 461) die Legierung von Titan und Eisen durch einen kleinen Zusatz von Aluminium (1,5 bis 3 Proz. auf 15 bis 24 Proz. Ti) verbessern.

Eine Legierung von Aluminium mit Titan und Silicium von der ungefähren Zusammensetzung  $9 \text{ TiAl}_4 + \text{SiAl}_4$  (70,1 Proz. Al, 28,1 Proz. Ti, 1,8 Proz. Si) und dem spez. Gewicht 3,11 hat *Levy*<sup>3</sup> erhalten; sie ist beständig gegen Salpetersäure; von Salzsäure und Schwefelsäure in der Kälte mäßig angegriffen, in Luft unangreifbar, in Alkali löslich.

Eine Legierung von Titan mit Calcium und Aluminium hat *Becket* (Am. P. 858 327) hergestellt; sie enthält außerdem noch Eisen und Silicium. Siehe Tabellen X und IV.

12. Mit Zirkon. *Schirmeister* hat auch die Einwirkung von Zirkon auf Aluminium untersucht, die nach ihm keinen Vorzug vor dem Titan ergibt; der Schmelzpunkt ist noch weiter erhöht, die Schwindung zwar auf 3 Proz. verringert, aber die Zugfestigkeit und Härte sind noch etwas niedriger als mit Titan und die Dehnung etwas höher. Bis 6 Proz. Zr läßt sich die Legierung bei 500° walzen. Das Bruchgefüge ist erst feinkörnig und wird dann glänzend krystallinisch. Nach *Ivinson*<sup>4</sup> soll Aluminium mit 0,75 Proz. Zr und 3 Proz. Ni in Seewasser beständig sein, während es ohne Zirkon und mit 4 Proz. Ni nach kurzer Zeit zersetzt werde.

Eine günstige Wirkung eines Aluminiumzusatzes zu Zirkon (40 bis 90 Proz.) in Legierung mit Eisen hat *Brown* (Am. P. 1 151 160) gefunden; z. B. ist eine Legierung von 65 Proz. Zr, 26 Proz. Fe und 7,7 Proz. Al (daneben 0,12 Proz. Ti) gegen chemische Einflüsse sehr widerstandsfähig und sehr geschmeidig. Diese Legierungen wurden erhalten durch Reduktion von Zirkonoxyd im Gemenge mit Eisenoxyd und Titanoxyd mittels Aluminiumpulver. Siehe Tabellen IV und V.

13. Mit Cerium. Durch Ceritmetalle wird, wie *Borchers* und *Barth* (D. P. 246 484) gefunden haben, die chemische Widerstandsfähigkeit des Aluminiums und seiner Legierungen, unbeschadet ihrer mechanischen Eigenschaften, schon in Mengen von 0,2 Proz. Ce erhöht; bis zu 1,5 Proz. Ce erhöht sich auch die mechanische Festigkeit<sup>5</sup>.

Nach *Vogel*<sup>6</sup> bilden Cerium und Aluminium exothermisch eine Reihe chemischer Verbindungen unter sich. Davon sind die Legierungen über 25 Proz. Al an der Luft und gegen Wasser beständig. Gegen Säuren sind die meisten, außer  $\text{Ce}_3\text{Al}$ , beständiger als die reinen Metalle. So wird  $\text{CeAl}_2$  von konz. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure nicht merklich angegriffen. Einige von ihnen haben im Vergleich zu den reinen Metallen un-

<sup>1</sup> Met. Chem. Eng. 1915, S. 511. — <sup>2</sup> Bayr. Ind. Bl. 1917. — <sup>3</sup> C. r. 106, 66 (1888), ref. Berl. Ber. 1888, S. 79. — <sup>4</sup> Foundry 1913, S. 321. — <sup>5</sup> Met. 1912, S. 261. — <sup>6</sup> Z. anorg. Ch. 75, 41 (1912).

gewöhnlich hohe Schmelzpunkte, so  $\text{CeAl}_2$  einen um 600 bis  $800^\circ$  höheren Schmelzpunkt als Cerium und Aluminium für sich, ebenso  $\text{CeAl}_4$ .

*Guillet* hat die Erstarrungs- und Festigkeitskurven der Aluminium-Cerium-Legierungen untersucht und gezeichnet<sup>1</sup>.

Doch sind alle diese Untersuchungen insofern nicht ganz einwandfrei, da nicht angegeben ist, ob ihnen reines Cermetall und nicht vielmehr das sog. Mischmetall, das oft nur bis zu 50 Proz. Ce enthält, zugrunde liegt<sup>2</sup>. Anscheinend ist das Cer vorzugsweise als Raffinationsmittel für das Aluminium von Bedeutung, aber schon von 0,2 Proz. an von ungünstigem Einfluß<sup>3</sup>.

Technische Legierungen sind angegeben von *Beck* (D. P. 224 091): Cerium mit Calcium, Magnesium, Aluminium und anderen Metallen; *Huber* (Am. P. 993 998): Ceritmetalle mit nicht über 50 Proz. Al, Mg und Si gemischt, als funkengebende Legierung empfohlen; *Treibacher Chem. Werke* (D. P. 237 173) geben der pyrophorischen Cerlegierung noch einen Zusatz von Calcium, Magnesium, Aluminium, Barium, Strontium für besondere Leucht- und Zündeffekte.

Nach dem *Wöhlerschen* Verfahren hat *Hönigschmid*<sup>4</sup> eine Legierung  $\text{ThAl}_3$  (74,1 Proz. Th, 25,9 Proz. Al, berechnet), lange prismatische Nadeln, hergestellt.

14. Silicium-Aluminium-Legierungen. Bereits 1854 hatte *Chapelle* durch Erhitzen von Ton mit Chlornatrium und Kohle ausplattbare Metallkugeln dargestellt, die wahrscheinlich eine Legierung von Aluminium mit Silicium waren. Danach hatte *Deville* 1855 eine Legierung mit 89,7 Proz. Al und 10,3 Proz. Si erhalten durch Elektrolyse von unreinem Natriumaluminiumchlorid. Verwendung fanden diese Legierungen aber nicht, man hielt im Gegenteil noch bis in unser Jahrhundert hinein Silicium für einen störenden Bestandteil des Aluminiums, bis sich zeigte, daß nicht dieses, sondern das in der Regel gleichzeitig und in oft nicht unbeträchtlicher Menge vorhandene Eisen schädlich wirke<sup>5</sup>. Erst 1908 hat *Fraenkel*<sup>6</sup> das System Aluminium-Silicium und sein Verhalten beim Erstarren näher untersucht. Er fand, daß die beiden Elemente im flüssigen Zustand unbegrenzt miteinander mischbar sind und daß sie besondere Verbindungen, wie vermutet worden war, nicht bilden. Seine Ergebnisse wurden 1914 von *Roberts*<sup>7</sup> bestätigt. Später (1915) hat *Schirmeister* sich damit beschäftigt; er fand, daß Siliciumzusatz bis zu 11 Proz. die Schwindung und Lunkerung vermindert und das Bruchgefüge vom größeren Korn bis zu glänzend feinkristallinischem gestaltet. Die Legierungen sind sehr wetterbeständig, bis 20 Proz. Si gut walzbar; die Zerreißfestigkeit steigt bis 12 Proz. Si an (auf 16 kg/qmm), ebenso die Härte, während die Dehnung gleichzeitig langsam sinkt, so daß man hiernach von einem günstigen Einfluß des Siliciums reden kann. Er empfiehlt danach für

<sup>1</sup> Rév. Mét. 1922, S. 352. — <sup>2</sup> Vgl. hierzu *Schulte*: Met. Erz 1921, S. 236, und 1924, S. 41. — <sup>3</sup> Z. Mkde. 1921, S. 436. — <sup>4</sup> C. r. **142**, 280 (1906). — <sup>5</sup> *Jeffries*: Chem. Met. Eng. 1922, S. 750; vergl. auch *Czochralski*, Z. Mkde. **16**, 162 (1924). — <sup>6</sup> Z. anorg. Ch. **58**, 154 (1908). — <sup>7</sup> J. Ch. Soc. **30**, 1383 (1914).

Walzgut 5 bis 7 Proz. Si, für Guß 10 bis 12 Proz. *Irresberger*<sup>1</sup> erklärt nach amerikanischen Erfahrungen die Legierungen mit 5 bis 12 Proz. Si für wertvoller als die entsprechende Kupferlegierung des Aluminiums. *Edwards* und *Archer* (Chem. Met. Eng. **31**, 504) (1924, d. Cbtt. 1925, I, 568) gaben eine Übersicht und Theorie der neuen Aluminium-Siliciumlegierungen.

Erst in den letzten Jahren sind von verschiedenen Seiten solche Legierungen angeboten worden. Die unter dem Namen „Silumin“ von der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. in den Handel gebrachte Legierung (in Amerika u. a. als *Alpax* bekannt) hat als Gußlegierung 11 bis 14 Proz. Si und ein spez. Gewicht von 2,5 bis 2,65<sup>2</sup> mit 20 kg/qmm Festigkeit und 5 bis 10 Proz. Dehnung, im Vergleich zu einer Legierung mit 8 Proz. Cu (als „amerikanische Legierung“ bezeichnet) mit 2,85 bis 2,9 spez. Gewicht und 12 kg/qmm Festigkeit mit 1 bis 2 Proz. Dehnung und einer Legierung (als „deutsche Legierung“ bezeichnet) mit 10 Proz. Zn und 2 Proz. Cu mit 2,9 bis 2,95 spezifischem Gewicht, 15 kg/qmm Festigkeit und 2 bis 4 Proz. Dehnung<sup>3</sup>.

Silumin ist gut zu bearbeiten und gibt dichte Güsse; es ist widerstandsfähig gegen Dampf und Salpetersäure, in dieser Hinsicht noch etwas besser als Reinaluminium. Die Wärmeleitfähigkeit ist etwas geringer als die des Reinaluminiums. Die Wärmeausdehnung ist 0,88 (Reinaluminium = 1), die der „amerikanischen Legierung“ 0,98, der „deutschen Legierung“ 1,01. Es hält die Festigkeit auch bis 300° genügend; wenn sie auch dauernd abnimmt, so bleibt sie doch höher als die der Vergleichslegierungen, während die Dehnung bis dahin gleich bleibt. Über die Härte, Biegungs- und Torsionsfestigkeit, die Schlag- und Stauchfestigkeit, die chemische Widerstandsfähigkeit und die Gefügebilder ist der von der Metallbank herausgegebene Prospekt selbst nachzusehen. Auf die Abhandlung von *Guillet*, die Aluminium-Siliciumlegierungen und ihre Verwendung in der Industrie<sup>4</sup>, die neben den bekannten metallographischen Befunden und Schlibfbildern einige neue Angaben bringt, mag hier verwiesen sein.

Über die mechanische Bearbeitung des Silumins, die nach *Czochralski*<sup>5</sup> schwieriger als die des Reinaluminiums ist, hat *Welter*<sup>6</sup> befriedigende Versuchsergebnisse veröffentlicht. Die Schwindung ist geringer als bei Aluminium. *Irresberger*<sup>7</sup> gibt dafür 1,11 Proz. gegen 1,60 Proz. von 99proz. Aluminium an. *Edwards*, der über die Eigenschaften der Aluminium-Silicium-Legierungen eingehend berichtete<sup>8</sup>, hat auch eine Raffination mit Alkalimetallen vorgeschlagen (Br. P. 171 996, Am. P. 1 410 461), wodurch eine sehr feinkörnige Struktur hervorgebracht wird; es darf jedoch höchstens bis 0,6 Proz. Fe vorhanden sein. Bei der geringen Menge des Zusatzes (höchstens 0,1 Proz. Na) soll die Korrosionsfestigkeit der Legierungen hierdurch nicht leiden.

<sup>1</sup> Z. Mkde. 1922, S. 177. — <sup>2</sup> *Edwards* (s. Cbtt. 1923, III, S. 737, 902) gibt 2,679 für 7,81 Proz. Si und 2,662 für 11,63 Proz. Si an. — <sup>3</sup> Z. Mkde. 1921, S. 507. — <sup>4</sup> *Rév. Mét.* 1922, S. 303. — <sup>5</sup> Z. Mkde. 1923, S. 79. — <sup>6</sup> *Werkstattstechnik* 1923, S. 545. — <sup>7</sup> Z. Mkde. 1922, S. 177. — <sup>8</sup> *Chem. Met. Eng.* **27**, 654 (1922) und **28**, 165 (1923).



*Walker*<sup>1</sup> hat an einem Gußstück mit 87,1 Proz. Al, 10,7 Proz. Si, 1,8 Proz. Fe, 0,2 Proz. Cu und 0,2 Proz. Mn eine verschiedene Struktur aufgefunden, je nachdem die Legierung vorher ohne oder mit Natrium geschmolzen war.

Eine weitere Veredelungsmöglichkeit ist von *Pacz* (Am. P. 1 387 900, Ö. P. 95 309, Br. P. 158 827, 181 015 und Schwz. P. 94 499) angegeben. Die zusammengeschmolzene Legierung soll mit einem Gemenge aus Fluornatrium und einem Erdalkalifluorid mittels eines Kohlenstabes durchgerührt werden und dabei eine wesentliche Verfeinerung des Bruchgefüges und Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, z. B. Zugfestigkeit von 10,5 bis 12,5 kg/qmm auf 16 bis 19,5 kg/qmm und Dehnung von 0,5 bis 1,25 Proz. auf 3,5 bis 6,25 Proz., erfahren. Dieses eigenartige Verhalten ist vielfach besprochen und zu erklären versucht worden. *Curran*<sup>2</sup> führt es auf das durch Einwirkung von Aluminium auf das Natriumfluorid entstehende Natrium zurück. *Czochralski*<sup>3</sup> und *Meißner*<sup>4</sup> neigen ebenfalls dieser Ansicht zu. Auch das Br. P. 210 517 beschreibt eine Raffination der Aluminium-Silicium-Legierungen, und zwar durch Zusammenschmelzen mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyd; vgl. auch Br. P. 219 346.

Es sind auch, zum größten Teil erst in den letzten Jahren, eine Anzahl von Kombinationen angegeben worden, die außer Silicium noch mehr oder weniger große Mengen anderer Metalle enthalten.

Nach dem Br. P. 211 027 soll Calcium, Barium oder Beryllium zugesetzt werden, nach dem Br. P. 199 048 Alkalimetalle, Magnesium oder Zink mit einem darauffolgenden besonderen Erhitzungsverfahren. Ähnlich Br. P. 190 722. Nach dem Br. P. 172 018 wird Kupfer oder Zink zugesetzt, nach *Dix* und *Lyon*<sup>5</sup> verbessert ein Kupferzusatz ohne Beeinträchtigung der Gießbarkeit die mechanische Bearbeitbarkeit. *Archer* und *Jeffries* (Br. P. 173 746) empfehlen Legierungen mit 3 bis 15 Proz. Si, 2 bis 5,5 Proz. Cu, bis zu 1 Proz. Mg und bis 15 Proz. Zn.

Das Lautal (in den Lautawerken hergestellt) enthält auf 94 Proz. Al zusammen 6 Proz. Cu und Si; die Legierung soll ein schwieriges Wärmeverfahren erfordern, dann aber sehr fest werden und beständig gegen Seewasser sein<sup>6</sup>. Magnesium oder Lithium neben Kupfer und Zink enthält das Scleron, das zwar nicht als Gußlegierung geeignet, aber vorzüglich fest und sehr gut bearbeitbar sein soll. Über die Scleron-Legierungen berichtet (Z. Mkde. 1924, S. 436) auch *Reuleaux*. Außer wenigstens 85 Proz. Aluminium ist in ihnen noch Silicium, Kupfer, Nickel, Zink, Mangan, auch Lithium, im Gesamtbetrag von 5 bis 15 Proz. enthalten; ihre Dichte beträgt zwischen 2,8 und 3,0, die Bruchfestigkeit ist 36 bis 40 kg/qmm bei 20 bis 10 Proz. Dehnung. Sie dürfen im Betrieb nicht über 200° erhitzt werden.

<sup>1</sup> Chem. Met. Eng. **27**, 360 (1922) und **28**, 624 (1923). — <sup>2</sup> Ref. durch Cbtt. 1922, IV, S. 935. — <sup>3</sup> Z. Mkde. 1923, S. 78; vgl. auch 1921, S. 507 u. 1922, S. 3, und 1924, S. 162. — <sup>4</sup> Z. Mkde. 1923, S. 17. — <sup>5</sup> Foundry **51**, 33 (1923); ref. durch Cbtt. 1923, IV, S. 1027. — <sup>6</sup> Z. Mkde. 1924, S. 343.

Das Br. P. 195 048 setzt 0,5 bis 1,5 Proz. Sb oder Bi zu; dabei darf jedoch nicht über 0,2 Proz. Fe vorhanden sein.

Ein Zusatz von Tantal, Antimon oder Wismut soll nach dem Am. P. 1 453 928 die Festigkeit und Geschwindigkeit erhöhen.

Legierungen mit einem sehr hohen Betrag an Kupfer bei mindestens 50 Proz. Al (z. B. 67,5 bis 72 Proz.) und bis zu 15 Proz. Si (etwa 2,5 Proz.) empfiehlt das Br. P. 187 089 als Ersatz für Gußeisen.

Das Fr. P. 556 304 setzt etwas Mangan, das Fr. P. 559 246 etwas Kobalt zu. Nach dem Fr. P. 334 343 soll Eisen oder Kobalt zugesetzt werden (s. S. 113). Das Fr. P. 552 347 empfiehlt bei 75 bis 92 Proz. Al und 20 bis 1,5 Proz. Si einen Zusatz von Kupfer, Zink, Eisen, Nickel, wodurch eine gute Gußlegierung entstehen soll.

Mit Titan hat schon *Levy* 1888 (s. S. 94) eine Legierung von der annähernden Zusammensetzung  $\text{SiAl}_4 \cdot 9 \text{TiAl}_4$  hergestellt, welche im Gegensatz zu *Wöblers* Aluminium-Silicium- (und -Titan) Legierung<sup>1</sup> gegen Salpetersäure beständig sein soll. *Manchot* hat mit seinen Mitarbeitern ternäre Silicide des Aluminiums mit Chrom, Wolfram, Vanad hergestellt<sup>2</sup> (s. auch Tabelle XII).

Für das Herstellungsverfahren ist zu erwähnen Fr. P. 555 207 oder das Schwz. P. 102 796 der Aluminium-Industrie-A.-G., welche das 1854 von *Chapelle* (S. 185) angegebene Verfahren wieder aufgegriffen hat, indem sie Kaolin oder Ton mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt.

Die entstandene Legierung soll als Raffinationsmittel in der Stahlindustrie dienen. Siehe Tabelle X und IV.

15. Mit Zinn ist Aluminium leicht und in jedem Verhältnis mischbar. In Mengen von 1 bis 15 Proz. erhöht Zinn dessen Festigkeit, gibt scharfen Guß und vermindert das Schwinden, macht aber spröde. Die Legierungen sind leicht oxydierbar; schon mit 15 Proz. Sn soll die Legierung nach *Ivinson*<sup>3</sup> in wenig Tagen durch Oxydationswirkung zu Pulver zerfallen. Umgekehrt zersetzt auch eine Legierung mit 25 Proz. Al nach *Riche*<sup>4</sup> heftig das Wasser. *Krynitzy*<sup>5</sup> schiebt die Zersetzbarkeit auf das Auftreten von freiem Zinn. Über das Brüchigwerden von aluminiumhaltigem Zinn haben auch *Heyn* und *Wetzel*<sup>6</sup> Beobachtungen veröffentlicht.

*Debray* hatte 1886 Aluminium-Zinn-Legierungen gemacht<sup>7</sup>; auch *Bourbouze* veröffentlichte einiges darüber. Er fand eine Legierung von 10 Proz. Sn mit dem spez. Gewicht 2,85 widerstandsfähiger als Aluminium und leicht zu bearbeiten; ähnlich äußerte sich *Selz*. *Heycock* und *Neville* stellten 1890 die Erniedrigung des Schmelzpunktes fest. *Gautier* gab<sup>9</sup> Schmelzkurven, ein Herstellungsverfahren gab 1896 *Moissan* an; auch *Campbell*<sup>10</sup> stellte die Erstarrungskurven fest. *Guillet*<sup>11</sup> isolierte die Verbindungen  $\text{Al}_3\text{Sn}$  und  $\text{AlSn}$ .

<sup>1</sup> Ann. Ch. **97**, 268 (1856). — <sup>2</sup> Ann. Ch. **337**, 353 (1904); **342**, 356 (1905); **357**, 129 (1907). — <sup>3</sup> Foundry 1913, S. 321. — <sup>4</sup> Durch Cbtt. 1895, I, S. 321. — <sup>5</sup> Durch Cbtt. 1919, III, S. 556. — <sup>6</sup> Mitt. Kais. Wilh. Inst. f. Metallforsch. **1**, 4 (1922); Z. Mkd. 1922, S. 335. — <sup>7</sup> C. r. **102**, 1317 (1886). — <sup>8</sup> Jber. 1887, S. 2498. — <sup>9</sup> C. r. **123**, 109 u. 172 (1896). — <sup>10</sup> J. Am. Ch. Soc. 1902, S. 253. — <sup>11</sup> C. r. **133**, 935 (1901).

Eine Verbindung AlSn fanden *Lorenz* und *Plumbridge*, und das Eutektikum mit  $229^{\circ}$  bei 98 Atomproz. Zinn. Auch *Shephard*, *Gwyer* und *Davis* untersuchten diese Legierungen; letzterer fand eine Festigkeit von 10 kg/qmm für 10 Proz. Sn bei geringer Dehnung. Die Härte bestimmte *Ludvik*, insbesondere an der Legierung mit 15 Proz. Sn. *Schirmeister* stellte bei seinen Untersuchungen einen entschieden nachteiligen Einfluß des Zinns auf das Aluminium fest. Von *Fletcher* wurde eine Legierung mit 10 Proz. Sn für Münzzwecke empfohlen. *Henlein* und *Molkentin* (D. P. 351 739) bezeichneten die Legierung mit 2 bis 4 Proz. Sn als walz- und ziehbar. *Schuller* (Am. P. 1 254 854) empfahl 2 bis  $3\frac{3}{4}$  Proz. Sn mit  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{4}$  Proz. P. (Schon 1897 war der Zusatz von Phosphorzinn vorgeschlagen worden.)

Siehe auch die Tabelle XI.

Eine Herstellung auf elektrolytischem Wege gab *Walter*<sup>1</sup> an.

Mit Blei (allein) ist Aluminium nur sehr wenig mischbar; es geht dies auf der einen Seite bis 1,92 Proz. Pb, auf der andern bis 0,11 Proz. Al. Systematische Untersuchungen mit Aufstellung der Erstarrungskurven machten zuerst *Campbell* 1902 und *Gwyer*<sup>2</sup>; nach des letzteren Untersuchungen ergab sich so gut wie völlige Schichtenbildung, die sich im Diagramm durch zwei übereinanderliegende Gerade darstellte.

*Ludvik* bestimmte 1916 die Härte.

Sehr genaue Untersuchungen über die für die Technik wichtigen mechanischen Eigenschaften stellte *Schirmeister* 1915 an; er fand schon bei 4 Proz. Pb beträchtliches Seigern, dagegen keinen merkbaren Einfluß auf das Lunkern und ein sehr bald sich einstellendes, fast feinkrystallinisches Bruchgefüge, gute Warmwalzbarkeit, nur geringen Einfluß auf die Dehnung und ebenso auf die Bruchfestigkeit und gute Haltbarkeit an der Luft, so daß zwar von einem unmittelbar schädlichen Einfluß, aber auch nicht von einem besonderen technischen Wert gesprochen werden kann. In der Literatur wird eine Legierung, z. B. mit 10 Proz. oder mit 3 Proz. Pb erwähnt, deren Dichten 3 bis 3,5 sind und die bei  $100^{\circ}$  gegen Wasser, im übrigen auch gegen verdünnte Säuren und konz. Salpetersäure beständig sind.

Eine eigenartige Mischung, die kaum als Legierung anzusprechen ist, schlägt *De l'Or* (D. P. 265 924) vor; sie soll neben 84 Proz. Al und 11 Proz. Pb noch 5 Proz. Glas, in geschmolzenem Zustand beigemischt, enthalten.

Besser als die binären Legierungen mit Zinn oder Blei sind die ternären und mehrfachen Legierungen. Systematische Untersuchungen sind darüber bisher wenig veröffentlicht (außer *Bancroft*, s. unten, und *Wright*, s. unten), wohl aber eine Anzahl von Legierungsvorschriften; einige davon, die u. a. Kupfer enthalten, sind bereits dort erwähnt.

Die *Deutsche Magnaliumgesellschaft* (D. P. 107 868) gibt an, daß Zinn (wie Zink, Cadmium, Wismut) den Schmelzpunkt des Aluminium-Magnesiums

<sup>1</sup> Z. Eleb. 1897, S. 385. — <sup>2</sup> Z. anorg. Ch. 57, 117 ff. (1908).

(700°) nicht erhöhe, aber die Legierung weicher und weniger widerstandsfähig mache (s. S. 85).

Ternäre Mischungen mit Zinn, z. B. Al : Bi : Sn, Al : Cd : Sn, Al : Pb : Sn untersuchte *Bancroft*<sup>1</sup>. *Alder-Wright*<sup>2</sup> untersuchte Legierungen mit Blei und Zinn, z. B. 85,8 Proz. Al, 12,5 Proz. Sn und 1,5 Proz. Pb, und Blei mit Silber, Blei mit Antimon, Zinn mit Cadmium in wechselnden Verhältnissen, auch mit zurücktretendem Aluminiumgehalt.

*De VOr* setzt seiner Legierung nach D. P. 265 924 (s. S. 99) noch Zinn zu, z. B. nach D. P. 277 121 im Verhältnis: 77,7 Proz. Al, 7,3 Proz. Sn, 6,8 Proz. Pb und 8,2 Proz. Glas (vgl. auch D. P. 268 515).

Mehr als einen weiteren Bestandteil außer Aluminium und Zinn oder Blei enthalten eine große Zahl von Legierungen. So die als „leichtes Lagermetall“ bezeichnete Legierung der *Allgem. Elektrizitäts-Gesellschaft* (D. P. 257 868) mit 40 bis 80 Proz. Al, 5 bis 50 Proz. Sn und 0 bis 20 Proz. eines in Zinn löslichen Metalls, wie Blei, als Grundmasse und dazu 5 bis 30 Proz. eines solchen Metalls, wie Antimon oder Nickel, das mit der Grundmasse keine feste Lösung bildet, sondern sich als chemische Verbindung in Krystallkörnern ausscheidet, die härter als die Grundmasse sind.

*Search* beschreibt eine Legierung „Zisium“ mit Aluminium als Hauptbestandteil und daneben Zinn, Zink, Kupfer, Spur von Antimon. Weitere Legierungen s. Tabelle XI.

Ternäre Legierungen mit Blei und Wismut haben *Wright*<sup>3</sup> und *Bancroft*<sup>4</sup> untersucht. *Milliken* u. a. (Am. P. 1 385 223) empfehlen als säurebeständig eine Legierung mit 89 bis 94 Proz. Al, 5 bis 10 Proz. Pb, 1 bis 2 Proz. Mg.

Den Einfluß von Aluminium in geringen Mengen auf Zinn hat *Ridie*<sup>5</sup> untersucht. Er stellte große Brüchigkeit dieser Legierungen und ihre geringe chemische Beständigkeit fest; eine Legierung mit 25 Proz. Al zersetzt sehr heftig das Wasser. Damit erklärt sich auch der Mißerfolg des Lötens von Aluminium mit Zinn. Diese Ergebnisse haben *Anderson* und *Lean*<sup>6</sup> bestätigt. *Read* und *Greaves*<sup>7</sup> untersuchten Legierungen von 80 bis 90 Proz. Cu, 0 bis 10 Proz. Al und 0 bis 10 Proz. Sn und fanden, daß die Härte bei konstantem Aluminiumgehalt mit dem Zinn- und bei konstantem Zinngehalt mit dem Aluminiumzusatz wächst, daß das Heißschmieden schwieriger ist als bei Bronze und Kupferaluminium, und daß sich diese Legierungen auch wenig für technische Verwendung eignen.

Eine Legierung aus 80 Proz. Weißguß (50 Proz. Sn, 29 Proz. Pb, 1 Proz. Sb), 4 Proz. Cu) mit 20 Proz. Al zerfiel nach *Hoeverler*<sup>8</sup> nach einiger Zeit zu Pulver.

<sup>1</sup> Ref. durch Cbtt. 1899, II, S. 170. — <sup>2</sup> J. Soc. Ch. Ind. 1892, S. 492, und 1894, S. 1014. — <sup>3</sup> Jber. 1890 und 1892. — <sup>4</sup> Durch Cbtt. 1899, II, 170. — <sup>5</sup> Durch Cbtt. 1895, I, S. 321. — <sup>6</sup> Pogg. Ann. Beibl. 1902, S. 357. — <sup>7</sup> J. Soc. Ch. Ind. 1916, S. 472. — <sup>8</sup> Ch. Z. 1892, S. 1339, 1432, 1835, und 1893, S. 1000.

*Hofmann* und *Linke* (D. P. 45 021) empfehlen eine 10proz. Aluminiumbronze mit Zusatz von 2 Tl. Sn, 1,5 Tl. Pb, 2 Tl. Zn, 0,5 Tl. Mn und 0,25 Tl. P (auf 100 Tl.) als gut brauchbar für Formerwerkzeuge. *Jones* (Am. P. 998 777) rühmt einer Legierung aus 51 bis 64 Proz. Cu, 35 bis 45 Proz. Zn, 0,16 bis 15 Proz. Fe und Mn, 0,16 bis 3 Proz. Sn und 0,16 bis 8 Proz. Al hohe Zugfestigkeit und Elastizität nach. *Webster* (D. P. 577, 28 117, 29 020 und 40 316) gibt verschiedene Aluminiumbronzen mit Zusatz von Zinn, Zink, Wismut, Nickel an. *Cothias* (Br. P. 14 479/96) mischt 1 bzw. 23 oder 40 Tl. Aluminium mit 18 oder 8 oder 4 Tl. Kupfer, 15 oder 19 oder 20 Tl. Zinn und 66 oder 50 oder 36 Tl. Zink. *Cowles* Silberbronze<sup>1</sup>, als Ersatz für Neusilber, besteht aus Kupfer, Mangan, Aluminium, Zinn, Silicium. Siehe Tabelle III.

Blei (anstatt Zinn) enthält die „Bleifolie“ mit 85,65 Proz. Pb, 1,95 Proz. Sn, 5,49 Proz. Al und 6,93 Proz. Fe. Sogenannter „Aluminiumlagersuß“ besteht aus 55 Proz. Zn, 22,7 Proz. Sn, 20,2 Proz. Al, 1,25 Proz. Pb und 0,55 Proz. Cu; die „Herkules- oder Sonnenbronze“ aus 86 bis 89 Proz. Cu, 12,5 bis 7,5 Proz. Al, 1 bis 2 Proz. Pb, 0,5 bis 1,5 Proz. Mn. Siehe auch Tabelle V.

16. Legierungen mit Vanad hat *Czako*<sup>2</sup> auf aluminothermischem Wege gemacht; er fand die Legierung mit 10,6 Proz. V mit einem Schmelzpunkt von 715° noch hämmerbar; die Legierung mit 20,1 Proz. V hatte den Schmelzpunkt 990°. Er hält drei Verbindungen, Al<sub>3</sub>V, AlV und AlV<sub>2</sub>, für wahrscheinlich.

Eine unter dem Namen „Vanalium“ von der *Standard Alloy Lim.* herausgegebene Legierung wird von *Hamor*, jedoch ohne Angabe der gewichtsmäßigen Zusammensetzung, beschrieben<sup>3</sup>. Sie hat ein spez. Gewicht von 2,75, gleicht dem Aluminium in der silberweißen Farbe hat seidigen Bruch, schmilzt bei 650° und ist leicht flüssig; sie enthält also nach alledem offenbar nur sehr geringe Mengen von Vanad. Die Legierung soll unempfindlich sein gegen äußere Einflüsse und von Seewasser, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, schwefliger Säure, Mineralwasser nicht angegriffen werden. Sie nimmt hohe Politur an, läßt sich walzen, ausziehen, stauchen, besitzt eine Zugfestigkeit von 34 kg/qmm gewalzt, 47 kg/qmm gezogen, 17 kg/qmm gegossen und eine Dehnung von 6 bis 8 Proz. Durch Erhitzen wird die Härte wenig geändert.

*Moissan* hat 1896 eine Legierung von Aluminium mit Vanad erhalten, indem er ein Gemenge von Vanadoxyd mit Aluminiumfeile in geschmolzenes Aluminium einrührte, wobei die Reduktion unter Glüherscheinung stattfand; die erhaltene Legierung von 2,5 Proz. Al war sehr hämmerbar, wenig hart und verschmierte die Feile. Auf aluminothermischem Wege machte auch *Clark*<sup>4</sup> diese Legierungen.

*Matignon* und *Monnet*<sup>5</sup> fanden und untersuchten eine krystallinische Legierung von 32,8 Proz. Al und 67,9 Proz. V, entsprechend etwa AlV.

<sup>1</sup> Eltechn. Anz. 1890, S. 610. — <sup>2</sup> C. r. 156, 140 (1913). — <sup>3</sup> J. Ind. Eng. Ch. 1912, S. 688. — <sup>4</sup> Metall 1917, S. 7. — <sup>5</sup> C. r. 134, 543 (1902).

Auch *Schirmeister* hat 1915 die Beziehungen beider Metalle zueinander untersucht. Er fand sie schwer legierbar. Das Bruchgefüge war fein kristallinisch und blasig. Das Lunkern hörte mit 3 Proz. V auf, bis 4 Proz. V war die Legierung wie Aluminium bearbeitbar, bei 500° vorzüglich walzbar. Die Zerreißfestigkeit steigt bis 2 Proz., bleibt bis 4 Proz. konstant; die Dehnung nimmt bis 2 Proz. ab, steigt aber dann wieder etwas. *Schirmeister* hält danach die Legierung mit 2 Proz. V gut als Walzmaterial, von 4 Proz. gut für Guß.

*Cowper-Coles* stellte nach dem Br. P. 13 978/07 Legierungen mit Vanad im elektrischen Ofen her, indem er Vanadoxyd mit Aluminiumkathoden behandelt, oder, falls noch andere Metalle in die Legierung eintreten sollen, auch diese dem Kathodenmetall zusetzt.

17. ber Verbindungen des Aluminiums mit Tantal und Niob hat zuerst *Marignac*<sup>1</sup> etwas veröffentlicht. Er hat sie erhalten durch Reduktion des Kaliumniob- oder -tantalfuorids im Schmelzfluß mit Aluminium; die erhaltene Nioblegerung hatte ein spez. Gewicht von 4,45 bis 4,52, die Tantallegerung 7,02. Die Tantallegerung wurde von konz. Salzsäure nur wenig, von Salpetersäure, Königswasser, verdünnter Schwefelsäure überhaupt nicht und durch konz. Schwefelsäure nur in der Siedehitze gelöst. Die Nioblegerung mit 55 bis 56 Proz. Nb zeigte sich gegen Salzsäure ziemlich beständig; erst in der Siedehitze fand langsamer Angriff statt. *Schirmeister* (1915) fand mit Tantal gute Legierbarkeit. Die Legierungen zeigen feinkörniges Bruchgefüge, die Bearbeitbarkeit bleibt gleich, ebenso Zugfestigkeit, Härte, Sehnung. Ein technischer Wert würde danach diesen Legierungen nicht zukommen. Auch *Goldschmidt* (D. P. 96 317) hat solche Legierungen, und zwar aluminothermisch, hergestellt.

*Clark*<sup>2</sup> stellte diese Legierungen ebenfalls aluminothermisch oder im elektrischen Ofen aus Bauxit mit Vanadoxyd und Flußspat her als Zusatz zu Bronze oder Messing, um deren Festigkeit zu erhöhen.

18. Mit Antimon und Wismut. *Gautier*<sup>3</sup> hat 1896 das Vorhandensein der Verbindungen  $Al_4Sb$ ,  $AlSb$  und  $Al_2Sb_3$  aus den Erstarrungskurven wahrscheinlich gemacht; er fand, daß die Legierung  $AlSb$  (18,4 Proz. Al ber.) freiwillig beim Lagern zu Pulver zerfiel<sup>4</sup> (wahrscheinlich durch Oxydation wie die Zinnlegierung). *Guillet*<sup>5</sup> bestimmte das spez. Gewicht, Härte und mechanische Eigenschaften. *Tammann*<sup>6</sup> zeichnete das Zustandsdiagramm; darnach nimmt mit höherem Schmelzpunkt (1110°) die anfänglich sehr geringe Löslichkeit beider Metalle (Aluminium und Antimon) ineinander wesentlich zu. Die Schmelzpunkte liegen im allgemeinen höher als die der Einzelmetalle, z. B. für 10 bis 25 Proz. Al über 1000°. Nach *Schirmeister* sind jedoch Aluminium und Antimon in jedem Verhältnis ineinander löslich; das Lunkern hört bei 12 Proz. Sb fast ganz auf, der Bruch ist zwischen 0,5 und 15 Proz. Sb durchweg mulmig und feinblasig, die chemische Wider-

<sup>1</sup> Jber. 1868, S. 212. — <sup>2</sup> Metall 1917, S. 7. — <sup>3</sup> C. r. **123**, 109 (1896) u. Bull. soc. d'encour. (5) **1**, 1315 (1896). — <sup>4</sup> *Marrett*, Trans. Far. Soc. **6**, 185 (1910). — <sup>5</sup> C. r. **134**, 236 (1902) und Génie civil **41** (1902). — <sup>6</sup> Z. anorg. Ch. **48**, 53 (1906).

standsfähigkeit ist sehr gering. Die Legierungen lassen sich bis höchstens 11 Proz. Sb warm walzen, blättern schon teilweise bei 8 Proz. auf. Die Zugfestigkeit und Härte des Aluminiums wird nicht geändert, die Dehnung steigt erst bis 1 Proz. Sb und geht dann wieder zurück. Nach *Wright*<sup>1</sup> sollen die beiden Metalle nur zwischen 15 bis 25 Proz. Al mischbar sein. Die Widersprüche in den verschiedenen Beobachtungen glaubt *Urasow*<sup>2</sup> in der sehr langsamen Bildung der Legierungen zu sehen. Eine Legierung mit 81,13 Proz. Sb hat nach *Van Aubel*<sup>3</sup> das spez. Gewicht 4,2176 und den Schmelzpunkt 1078 bis 1080°. Dichtemessungen bei höheren Temperaturen hat *Sauerwald*<sup>4</sup> angestellt.

Wismut mischt sich, wie schon *Wright*<sup>1</sup> gefunden hatte, auch nach *Schirmeister* nicht in allen Verhältnissen mit Aluminium. Schon bei 4 Proz. Bi tritt erhebliches Seigern ein. Die chemische Widerstandsfähigkeit ist gering, die Legierung überzieht sich schnell mit einer schwärzlichen, schmierigen Schicht. Das Bruchgefüge ist feinkörnig und wird schließlich ganz mulmig. Die Legierungen sind weder kalt noch warm walzbar. Anscheinend hat also Wismut nur schädlichen Einfluß auf das Aluminium. Nach *Pécheux*<sup>5</sup> 1904 bilden sich beim Zusammenschmelzen der beiden Metalle verschiedene Schichten, die an der Luft nicht oxydieren, aber von Säuren und Wasser angegriffen werden. Die spez. Gewichte sind für 94 Proz. Al: 2,74, 88 Proz. Al: 2,776, 85 Proz. Al: 2,79, 75 Proz. Al: 2,857. Die spez. Gewichte bei höheren Temperaturen hat *Sauerwald*<sup>4</sup> bestimmt.

Bessere Eigenschaften zeigen diese Legierungen in Gegenwart anderer Metalle. *Bancroft*<sup>6</sup> hat die ternären Mischungen Aluminium-Wismut-Silber und Aluminium-Wismut-Zinn untersucht, *Alder-Wright*<sup>7</sup> die Legierungen mit Antimon und Blei bzw. mit Antimon und Wismut. Den Umstand, daß Antimon wenig in Aluminium löslich ist, benutzt das D. P. 257 868 zur Herstellung eines leichten Lagermetalls (s. S. 100). Eine Legierung, die sehr beständig gegen Oxydation und gut lötbar sein soll, enthält nach D. P. 133 910 90 Proz. Al, 5 Proz. Bi und je 2,5 Proz. Fe und Ni. Eine Legierung mit 1,4 Proz. Sb, 0,4 Proz. Cu, 0,1 Proz. Sn, 0,1 Proz. W und der Dichte 2,8, dem Schmelzpunkt 660° ist unter dem Namen „Wolframinium“ für Kraftwagenteile vorgeschlagen; eine ähnliche Legierung unter dem Namen „Partinium“ oder „Viktoriaaluminium“ besteht aus 96 Proz. Al, 2,8 Proz. Sb, 0,8 Proz. W, 0,6 Proz. Cu und 0,2 Proz. Sn. Weitere Legierungen sind von *Jacquier* angegeben, und zwar unter dem Namen „Argilite“: 90 Proz. Al, 6 Proz. Cu, 2 Proz. Si, 2 Proz. Bi, und (D. P. 244 550): 92 Proz. Al, 5 Proz. Cu, 1 Proz. Si, 2 Proz. Bi; diese sei gegen Schwefelsäure und Cyanidlösungen beständig; von *McAdams* (Am. P. 1 095 653) mit 70 Proz. Al, 22 Proz. Zn, 3 Proz. Cu, 5 Proz. Sb, und (Am. P. 1 247 977) mit 80,3 Proz. Al, 13,6 Proz. Cu, 4,1 Proz. Zn, 0,8 Proz. Ag und 1,2 Proz. Sb. Siehe Tabelle XII.

<sup>1</sup> Ref. Ch. Z. 1892, S. 780. — <sup>2</sup> Durch Cbtt. 1923, III, S. 1306. — <sup>3</sup> C. r. **132**, 1266 (1901). — <sup>4</sup> Z. Mkde. 1922, S. 457. — <sup>5</sup> C. r. **138**, 1501 (1904). — <sup>6</sup> Durch Cbtt. 1899, II, S. 870. — <sup>7</sup> Proc. Roy. Soc. Lond. **55**, 130 (1894).

Das System Aluminium-Arsen hat *Mansuri*<sup>1</sup> untersucht; er fand eine Verbindung  $\text{Al}_3\text{As}_2$ .

Im Anschluß an diese Elemente sei auch der Phosphorsatz von 4 bis 7 Proz. genannt, den *Rübel* nach D. P. 131 517 und 137 003 dem Aluminium gibt, das bis zu 15 Proz. davon soll aufnehmen können. Dadurch werde die Festigkeit und Zähigkeit des Aluminiums wesentlich erhöht, ebenso auch der Oxydationswiderstand; die Legierung sei lötbar und säurebeständig und soll als Ersatz für Rotguß dienen. Die Schwindung betrage 1 bis 1,5 Proz., der Guß sei blasenfrei. Mit 2 Proz. P sei die Legierung gut walz- und ziehbar, mit 1 Proz. als Blech zum Stanzen und Pressen geeignet, mit 3 Proz. P zu Hufbeschlägen.

19. Mit Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran. Legierungen des Aluminiums mit Chrom hat zuerst 1858 und 1861 *Wöhler*<sup>2</sup>, 1896 dann *Combes*<sup>3</sup> durch Reduktion des geschmolzenen Chlorids mit Aluminium, *Moissan*<sup>4</sup> 1896 durch Eintragen des Metalloxyds in geschmolzenes Aluminium hergestellt. *Guillet*<sup>5</sup> hat die wesentlichen Eigenschaften (Dichte, Härte, Festigkeit, Leitfähigkeit, Schmelzpunkte, Umwandlungspunkte und Gefügebilder) erforscht; er fand die Verbindungen  $\text{Cr}_4\text{Al}$  mit 6,75 Dichte und  $\text{CrAl}$  mit 4,93 Dichte. Auch *Hindrichs*<sup>6</sup> hat diese Legierungen untersucht und zwischen 2 und 70 Proz. Chrom Schichtenbildung gefunden. *Schirmeister*<sup>7</sup> gibt auf Grund seiner Versuche an, daß Aluminium bis zu 5 bis 6 Proz. Cr zu einer brauchbaren Legierungsmischung aufnehmen, daß aber darüber hinaus Schmelzpunkt und Gießtemperatur zu hoch würden. Bis 3 Proz. Cr nimmt die Schwindung ab; mit 4 bis 5 Proz. Cr besteht bei 500° noch gute Walzbarkeit. Die Festigkeitskurve steigt bis 1 Proz. Cr sehr stark an, sinkt etwas bis 2 Proz. und steigt dann wieder langsam; ähnlich verhält es sich mit der Härte, während die Dehnung in stärkerem Verhältnis fällt. Demnach hält *Schirmeister* eine Legierung bis 1 Proz. Cr gut zum Walzen und bis 3 Proz. gut zum Guß. Er hat die Legierungen z. B. durch Einwirkung von Aluminium auf Chromoxyd in Kryolithschmelze erhalten.

Eine Legierung mit Wolfram ( $\text{Al}_4\text{W}$ ) haben ebenfalls *Wöhler* und *Michel* schon dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Aluminium auf in Kryolith-Chlorkalium-Chlornatrium-Schmelze verteiltes Wolframoxyd, woraus sie sich in sehr harten und spröden Krystallen von 5,58 Dichte, die nur in heißen Säuren und Natron (unter Zurücklassung von Wolfram) angegriffen wurden, ausscheiden. Auch *Moissan* hat 1896 Aluminium mit Wolfram im elektrischen Ofen legiert. *Guillet*, der die Legierung aluminothermisch herstellte, hat sie näher erforscht. Er erhielt, je nach den Mischungsverhältnissen, Krystalle von  $\text{AlW}_2$  (Dichte 12,75, in Königswasser unlöslich),  $\text{Al}_4\text{W}$  (Dichte 5,58, in konz. Königswasser löslich),  $\text{Al}_8\text{W}$  (Dichte 6,81, in Königswasser schwer löslich). Nach *Minet-Abel* sollen die Verbindungen  $\text{AlW}_2$  (6,84 Proz. Al),  $\text{Al}_3\text{W}$

<sup>1</sup> J. Soc. Ch. Ind. 1922, S. 2272, durch Cbtt. 1923, I, S. 287. — <sup>2</sup> Ann. Ch. **113**, 248 (1860) und **115**, 102. — <sup>3</sup> C. r. **122**, 1482. — <sup>4</sup> Ann. chim. phys. **9**, 337. — <sup>5</sup> Génie civil 1902, S. 139ff. und C. r. **132/133** (1901), **134** (1902), und Rév. Mét. 1921, S. 681. — <sup>6</sup> Z. anorg. Ch. **59**, 430 (1908). — <sup>7</sup> St. u. E. 1915, S. 996.



(30,66 Proz. Al) und  $\text{Al}_4\text{W}$  (37 Proz. Al) durch kochendes Wasser zersetzt werden; nur die Verbindung  $\text{Al}_3\text{W}$  wird durch konzentrierte Säuren angegriffen. *Campbell* und *Matthews*<sup>1</sup> zeichneten 1902 die Erstarrungskurven dieser Legierungen<sup>2</sup>. Auch *Davis* stellte fest, daß Wolfram, wie Chrom, das Aluminium härtet und seine Angreifbarkeit aufhebt; die Legierung mit  $7\frac{1}{2}$  Proz. W habe eine größere Zerreißfestigkeit als die entsprechende Kupferlegierung. *Schirmeister* fand für Wolfram eine größere Mischbarkeit und Löslichkeit als für Chrom in Aluminium; die Schwindung werde jedoch kaum verringert, das Bruchgefüge sei feinkörnig bis mulmig, die Walzbarkeit bleibe gleich, die Festigkeit werde wenig gesteigert, die Dehnung zeige eine geringere Abnahme als bei den Chromlegierungen. Einen technischen Wert spricht er ihnen nicht zu<sup>3</sup>.

Nach *v. Zeerleder*<sup>4</sup> soll Wolfram bis 1,5 Proz. günstig, wenn auch gering auf die Säurebeständigkeit des Aluminiums einwirken.

Ähnlich wie  $\text{Al}_4\text{W}$  verhält sich nach *Wöhler* und *Michel* auch die Molybdänverbindung  $\text{Al}_4\text{Mo}$  (in heißer Schwefelsäure löslich). *Guillet* hat 1902 die Verbindungen  $\text{Al}_7\text{Mo}$  (Dichte 3,52),  $\text{Al}_3\text{Mo}$  (Dichte 4,45),  $\text{AlMo}$  (Dichte 5,34),  $\text{AlMo}_4$  (Dichte 8,10) isoliert. Sie werden durch konz. Salpetersäure angegriffen, sind aber in verdünntem Königswasser nur zum Teil löslich. Nach *Schirmeister* (vgl. auch D. P. 242 313) ist Molybdän mit Aluminium leicht legierbar, gibt aber ziemlich hohe Gießtemperatur. Bis 4 Proz. Mo nimmt die Schwindung ab, darüber beginnen die Legierungen stark zu treiben, das Gefüge wird feinkörnig und blasig. Bis 5 Proz. Mo ist die Legierung in der Wärme walzbar. Die Dehnung sinkt sehr stark<sup>5</sup>.

Legierungen mit Uran hat 1896 *Moissan*, 1901 *Guillet* — dieser aluminothermisch —, *Aldy* durch Elektrolyse von Kaliumuranichlorid ( $\text{K}_2\text{UCl}_6$ ) mit Aluminiumelektrode hergestellt; *Heller*<sup>6</sup> hat das Gemenge der Fluoride des Urans mit Calcium in Gegenwart von Aluminium zersetzt und so eine Legierung mit 62,8 Proz. U, 34,79 Proz. Al, 1,40 Proz. Ca, 0,51 Proz. C, 0,25 Proz. Si erhalten. *Tofehrn* und *Light Metals Co.* (Am. P. 1 415 733) schmelzen Ferrouran mit Aluminium zusammen und trennen von der Schlacke.

Mehrstofflegierungen des Aluminiums mit vorstehenden Elementen:

*Deutsche Magnalium-Gesellschaft* (Br. P. 21 574/95 und D. P. 107 868): Zusatz von Chrom oder Wolfram neben Magnesium, erhöht den Schmelzpunkt (s. S. 85).

*Hurst* (Br. P. 159 008) neben Kupfer oder Nickel, Zink, Magnesium oder Antimon, die zusammen nicht über 6 Proz. ausmachen, werden noch 0,5 bis 6 Proz. Cr zugesetzt, wodurch eine sehr harte Legierung mit dem Gefüge einer Antifrikionslegierung (für Lagermetall) erhalten wird.

*Langley* (D. P. 62 460) beschreibt eine Aluminium-Titan-Legierung mit Chromgehalt.

<sup>1</sup> J. Am. Ch. Soc. 1902, S. 253. — <sup>2</sup> Z. prakt. Masch. bau 1910, S. 166. — <sup>3</sup> Eine Herstellung der Aluminium- und Wolframlegierungen beschreibt das Br. P. 6991/97. — <sup>4</sup> Met. Erz 1917, S. 325. — <sup>5</sup> Vgl. auch *Reimann*: Z. Mkde. 1922, S. 195, und *Guertler*: Z. Mkde. 1923, S. 151. — <sup>6</sup> Met. Erz 1922, S. 397.

*Clement* gibt verschiedene säurefeste Legierungen an, z. B. mit bis 80 Proz. Fe, bis 25 Proz. Ti, bis 30 Proz. Cr und 10 Proz. Al mit Si (Am. P. 1 389 097).

*Sorels* Legierung (Fr. P. 456 881/2) enthält neben 3 bis 5 Proz. Ni noch 1 Proz. Cr oder Ti.

*De Lavandeyras* Legierung (Am. P. 1 365 178) mit Magnesium, Kupfer und Chrom (z. B. 94,8 Proz. Al, 5 Proz. Mg, 4 Proz. Cu, 7 Proz. Cr oder 96 Proz. Al, 0,5 Proz. Mg, 2,5 Proz. Cu, 0,5 Proz. Mn, 0,5 Proz. Cr) soll hohe Hitzebehandlung (480 bis 560°) vertragen.

*Suchier* (Fr. P. 466 293, Ö. P. 74 231): 0,5 bis 10 Proz. Cr und Ni, große Härte neben hoher Geschmeidigkeit und Biegsamkeit und erhöhtem Schmelzpunkt.

*Von Bergs* (D. P. 123 820) Legierung enthält bei 91 bis 92 Proz. Al 2 bis 7 Proz. Zn und Cu und dazu Wolfram.

*De Buigné* (Br. P. 1346/12): 80 bis 90 Proz. Al, 8 bis 10 Proz. Cu, 1 bis 10 Proz. W.

*Cothias* (Br. P. 14 479/96): Aluminium mit Wolfram, Kupfer, Zink, Zinn in verschiedenen Verhältnissen (s. S. 101).

*Esnault-Pelterie* (Fr. P. 17 907/405 157): Aluminium mit den Metallen der Eisengruppe und Wolfram oder Molybdän oder Uran.

Eine Legierung (von Aluminium) mit 2 Proz. Cu und 0,5 Proz. W wird nach *Ivinson*<sup>1</sup> von der Atmosphäre angegriffen, mit 1,5 Proz. Mo (statt W) jedoch nicht.

*Partins* (Br. P. 21 575/95) Legierung enthält neben Aluminium Kupfer und Zinn mit einem Zusatz von Wolfram und Antimon.

Nach *Roche* (1893) wird eine Aluminium-Antimon-Legierung durch Wolframzusatz zäh, hart und elastisch.

*De Montbys* Legierung „Acieral“ (Fr. P. 473 412) enthält 92 bis 97 Proz. Al mit Kobalt, Nickel, Silber und Wolfram, hat eine Dichte 2,82, Schmelzpt. 740°, ist gieß-, walz- und hämmerbar, warm und kalt zu bearbeiten und widersteht allen Säuren, ausgenommen Salzsäure.

*Vaugeans* Legierung (Fr. P. 504 693) mit Zinn und Nickel und einem Zusatz von Quecksilber und Wolfram (beide im Verhältnis von 9 : 1) soll doppelte mechanische Widerstandsfestigkeit haben.

*Romans* Legierungen enthalten entweder Aluminium mit Nickel und Wolfram (Br. P. 21 186/95) oder mit Kupfer und Wolfram (beide zusammen 5 bis 6 Proz., D. P. 82 819); die letztere Legierung soll säurebeständig sein und sich jeder mechanischen Bearbeitung unterwerfen lassen.

Geringe Zusätze (0,75 Proz.) von Molybdän oder Chrom zu einer Aluminiumlegierung mit zusammen 5 Proz. Cu, Sn, Sb, Mg, Mn soll besondere Härte und Säurefestigkeit besitzen (D. P. 361 982).

*Reimann*<sup>2</sup> hat Aluminiumlegierungen mit geringem Molybdängehalt und geringen Zusätzen an Magnesium, Kupfer oder Zink auf ihre mechanischen

<sup>1</sup> Foundry 1913, S. 321; siehe auch Z. Mkde. 1923, S. 151. — <sup>2</sup> Z. Mkde. 1922, S. 119, 195.

Eigenschaften untersucht, jedoch keine erhebliche Verbesserung durch den Molybdängehalt nachweisen können. Es zeigten sich starke Aussaigerungen, eine Verwendung als Lagermetall kommt nicht in Frage, weil das die Grundmasse vorzugsweise bildende Aluminium gegenüber den ausgeschiedenen sehr harten und spröden Verbindungen zu weich und schmierend ist. Siehe Tabelle XI.

Als Verbesserungsmetall zusammen mit geringen Mengen Chrom oder Wolfram tritt Aluminium in nachstehenden Kombinationen auf:

„Chromaxbronze“ der *Naulty Smelting and Refining Comp.*<sup>1</sup> mit 66,66 Proz. Cu, 12,13 Proz. Zn, 15,15 Proz. Ni, 3,03 Proz. Cr, 3,03 Proz. Al von weißem, schönem Silberglanz, feinem dichten Bruch und walzbar, oder<sup>2</sup> mit 66,66 Proz. Ni, 8,5 Proz. Cu, 1 Proz. Mn, 18 Proz. Cr, 3,3 Proz. W und 2 Proz. Al säurefest.

*Parrs* Legierung „Illium“ mit 60,65 Proz. Ni neben 21,07 Proz. Cr, 1,09 Proz. Al, und anderen Metallen (s. S. 114).

*Gerilers* (Am. P. 936 330): Eisen und Wolfram oder Chrom (etwa 5,25 Proz.) und 2,5 Proz. Al, dauerhafter Magnetstahl.

*Escard*<sup>3</sup>: Ferrochromaluminium mit 64,5 Proz. Cr, 20,21 Proz. Fe, 12,58 Proz. Al, 1,20 Proz. C.

*Kuehnrich* (Br. P. 14 939/15): Ferrochrom mit Nickel, Silicium, 2,5 Proz. Al und Wolfram, Vanad.

*Martins*<sup>4</sup> Legierung: Gußeisen mit Chrom, Wolfram, Nickel, Kupfer, Stabeisen und 1,25 bis 2,0 Proz. Al.

*Wheatley* (D. P. 131 514): 59,6 Proz. Cu, 34 Proz. Zn, 2,8 Proz. Al, 2 Proz. W, 0,75 Proz. Ni, 0,7 Proz. Mn, 0,1 bis 0,2 Proz. Sn.

D. P. 205 786 (*Allgem. Deutsche Metallwerke*): Kupfer-Zink-Legierung mit Aluminium und Wolfram. Siehe Tabelle V.

20. Mit Mangan. *Wöhler* und *Michel* haben 1860, 1861 eine Legierung  $MnAl_3$  (wie die Chrom- u. a. Legierungen erhalten) beschrieben, die allerdings noch Eisen enthielt. Sie hatte eine Dichte 3,402 und war in konz. Salzsäure und heißer Salpetersäure löslich, wurde aber von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen. Aus (wasserfreiem) Manganchlorür hat *Terreil*<sup>5</sup> eine Verbindung  $Mn_3Al$  erhalten, von großer Härte (ritzte Glas). *Brunck*<sup>6</sup> will 1901 die Verbindung  $Mn_2Al_7$  erhalten haben. *Guillet*<sup>7</sup> hat die Verbindungen  $MnAl_3$ , Dichte 3,41, und  $Mn_2Al_3$ , Dichte 3,92, isoliert; vielleicht bestehen auch die Verbindungen  $MnAl_4$  und  $MnAl$ . Bei der thermischen Untersuchung fand er zwei Mischlücken, zwischen 12 und 10 Proz. und zwischen 80 und 98 Proz. Mn; ein Eutektikum liegt bei  $650^\circ$  mit 2 Proz. Mn und besteht aus Aluminium und der Verbindung  $AlMn_3$ . *Davis*<sup>8</sup> gibt die Mischbarkeit nur bis 5 Proz. Mn an. Dasselbe fand *Schirmeister*<sup>8</sup>. Bis 5 Proz. Mn ist die Legierung einigermaßen walzbar, die Zugfestigkeit und Härte nehmen bis 2,5 Proz.

<sup>1</sup> Eng. Min. J. **93**, 985 (1912). — <sup>2</sup> Z. Elch. 1912, S. 950. — <sup>3</sup> Cbtt. 1920, II, S.179. — <sup>4</sup> Öst. Berg- u. Hütt.w. 1897, S. 38. — <sup>5</sup> Jber. 1874, S. 269. — <sup>6</sup> Berl. Ber. 1901, S. 2733. — <sup>7</sup> 1902 (wie bei Cr) und C. r. **169**, 1042 (1919); Z. Mkde. 1922, S. 78. — <sup>8</sup> Wie bei Cr, Mo, W.

Mn zu, die Dehnung geht bis 3 Proz. Mn schnell zurück. Danach zeigt ein Manganzusatz keine Verbesserung der Eigenschaften des Aluminiums. Umgekehrt wird auch Mangan durch Aluminiumzusatz (zwischen 0 und 60 Proz. Al) sehr spröde. Zwischen 15 und 25 Proz. Al zeigen die Legierungen schwache Magnetisierbarkeit.

*Combes*<sup>1</sup> hat diese Legierungen auch durch Reduktion der Sulfide oder geschmolzenen Chloride des Mangans mit Aluminium hergestellt.

Mehrstofflegierungen des Aluminiums und Mangans mit vorwiegendem Aluminiumgehalt.

*Rosenhain*, *Archbutt* und *Hanson*<sup>2</sup> untersuchten das System Al : Cu : Mn und fanden gute Bruchfestigkeit mit 8 bis 14 Proz. Cu und 1 Proz. Mn bei höheren Temperaturen (250 bis 300°), als besonders günstig erschien die Legierung mit 3 bis 4 Proz. Cu und 1 Proz. Mn.

*Wilm* (Am. P. 1 130 785) empfiehlt 95,5 bis 96,5 Proz. Al, Cu nicht über 6 Proz., Mg unter 2 (0,5) Proz. und Mn unter 3 (1) Proz.

*De Susini* (Fr. P. 246 878) stellte verschiedene Legierungen mit Kupfer und Zink zusammen her, z. B. 97 bis 98 Proz. Al, 1 bis 5 Proz. Mn, 1,5 bis 2,5 Proz. Cu, 0,5 bis 1 Proz. Zn oder 92 Proz. Al, 2 bis 8 Proz. Mn, 4,5 Proz. Cu, 1,5 Proz. Zn. Siehe Tabelle XI.

Als Zusatzmetall zusammen mit Mangan bietet Aluminium ein besonderes Interesse durch die ferromagnetischen Legierungen *Heuslers*<sup>3</sup>. Man erhält sie, wenn man zu Kupfermanganbronze etwa 3 Proz. Al zusetzt und dann auf eine Temperatur von 110° erhitzt. Auch das unmagnetische Ferromangan wird nach *Hogg*<sup>4</sup> (1892) magnetisierbar, wenn man ihm Aluminium zusetzt. Über die magnetischen Eigenschaften eisenfreier Kupfer-Mangan-Aluminium-Legierungen (z. B. mit 62,5 Proz. Cu, 25 Proz. Mn, 12,5 Proz. Al) arbeiteten auch *Starck* und *Haupt* (1903). Nach *Dessau*<sup>5</sup> sind Manganbronzen von 61 Proz. Cu, 27 Proz. Mn und 12 Proz. Al noch bei 310° magnetisierbar, solche aus 76 Proz. Cu, 16 Proz. Mn, 8 Proz. Al bei 160° schon unmagnetisierbar. Bronzen mit 20 Proz. oder weniger Mangan und etwa 6 Proz. Al sind in der Glühhitze schmiedbar und nehmen bei langsamem Abkühlen Magnetismus an.

Eine von *Craig*<sup>6</sup> durch Zusammenschmelzen von Ferromangan mit Aluminium erhaltene Legierung zerfiel nach einigen Monaten, wahrscheinlich durch Oxydation, wie dies auch *Guillet*<sup>7</sup> für die binäre Legierung mit 85,4 Proz. Mn und 14,6 Proz. Al nachgewiesen hat. Siehe Tabelle V.

21. Mit Eisen (Eisenaluminid oder Ferroaluminium). *Michel* beschrieb 1860<sup>8</sup> eine Verbindung  $\text{FeAl}_2$ , die in sehr verdünnter Salzsäure unlöslich ist.

<sup>1</sup> Wie bei Cr, Mo, W. — <sup>2</sup> Chem. Met. Eng. 1922, S. 689. — <sup>3</sup> Verh. D. Phys. Ges. 1903, S. 220 und 1912, S. 1059; Z. anorg. Ch. **61**, 265 (1909); **63**, 349; **65**, 110 und **108**, 49 (1919); Engineering **92**, 739 (1911); Z. angew. Ch. 1904, S. 260; 1912, S. 2265; Z. phys. Ch. **10**, 403 (1922). Vgl. auch das D. P. 144584. — <sup>4</sup> J. Soc. Ch. Ind. 1892, S. 239. — <sup>5</sup> *Dessau*: Legierungen, S. 201. — <sup>6</sup> Chem. News 1892, S. 140. — <sup>7</sup> C. r. **169**, 1042 (1919). — <sup>8</sup> Über krystallisierte Verbindungen des Aluminiums mit Metallen. Diss. Göttingen 1860.

*Brunck*<sup>1</sup> hat Krystalle einer Verbindung  $\text{FeAl}_3$  isoliert; sie wird von stärkeren Säuren gelöst. *Gwyer*<sup>2</sup> hat diese Verbindung bestätigt. Sie ist auch anscheinend die Ursache der Minderwertigkeit des eisenhaltigen Aluminiums, besonders in Gegenwart anderer Zusätze wie Silicium.

*Schirmeister* fand die Wirkung des Eisens auf die mechanischen Eigenschaften des Aluminiums ungünstig, schlechter als von Kobalt und Nickel. Die praktische Grenze der Legierbarkeit liegt, trotzdem sich beide Metalle in allen Verhältnissen mischen, wegen des hohen Schmelzpunktes bei 16 Proz. Fe, die Zugfestigkeit beträgt 10,5 kg bis maximal 12,6 kg/qmm (bei 3,7 Proz. Fe), die Dehnung sinkt von 1,3 Proz. Fe ab, die Schwindung und Lunkerung ist stark verringert und bei 4 Proz. Fe kaum merklich. Das Bruchgefüge wird bis 5 Proz. Fe immer feinkörniger, dann aber wieder gröber. Die Legierungen sind bis 12 Proz. Fe in der Wärme leidlich walzbar, die Wetterbeständigkeit nimmt mit dem Eisengehalt zu, so daß von 2 bis 3 Proz. Fe keine Schädigung zu befürchten ist. Für Guß hält *Schirmeister* noch 4 Proz. Fe für zulässig, darüber hinaus wird er zu spröde. Über das spez. Gewicht von Ferroaluminium s. *Hogg*<sup>3</sup>.

*Gautier*<sup>4</sup> untersuchte die Schmelzbarkeit der Legierungen, *Richardson*<sup>5</sup> und *Wiles*<sup>6</sup> 1900 die magnetischen Eigenschaften, *v. Zeerleder*<sup>7</sup> 1917 die Wirkung des Eisenzusatzes auf die Säurebeständigkeit. Er fand sie ungünstig (s. oben *Schirmeister*) sowie auch dessen Einwirkung auf die mechanischen Eigenschaften. Auch *Guillet* und *Portevin*<sup>8</sup> studierten den Einfluß des Eisens auf Aluminium. Nach „Das Metall“ 1920, S. 220, ist „Aluminiumstahl“ mit 14 Proz. Fe widerstandsfähig gegen Hitze und chemische Einflüsse. Die thermische Analyse mit Bestimmung der Mikrostruktur, der elektrischen Leitfähigkeit und Härte führten *Kurnakow*, *Urasow* und *Grigorjew*<sup>9</sup> durch.

Das elektrochemische Verhalten studierten *Tammann* und *Sotter*<sup>10</sup>.

Indem die *Aluminium-Industrie-A.-G.* (D. P. 393 698, Fr. P. 554 248, Schwz. P. 98 357) der Legierung mit 1 bis 4 Proz. Fe noch 2 bis 6 Proz. Cu zusetzt, erhält sie Legierungen von hoher Festigkeit.

Legierungen mit Eisen und Mangan (bis 30 Proz.) empfehlen *Richards* und *Hunt* (Am. P. 501 233), mit Eisen, Silicium, Magnesium, Uran oder Zirkon (in kleinen Mengen) *Calvin Vos* (Am. P. 1 382 146) als Desoxydations- und Raffinationsmittel für Eisen- und Stahlguß.

Als Zusatz in geringen Mengen zu Eisen wirkt Aluminium in erster Linie reinigend und verbessert dadurch dessen mechanische Eigenschaften; es verleiht ihm aber auch in Mengen von 0,1 bis 0,5 Proz. die Fähigkeit, seine Härte auch beim Glühen zu behalten. Man nannte dieses Eisen Mitisguß<sup>11</sup>.

<sup>1</sup> Berl. Ber. 1901, S. 2733. — <sup>2</sup> Z. anorg. Ch. **57**, 129 (1908). — <sup>3</sup> J. Soc. Ch. Ind. 1892, S. 239; vgl. auch Z. angew. Ch. 1891, S. 473. — <sup>4</sup> C. r. **123**, 109 (1896). — <sup>5</sup> Pogg. Ann. Beibl. **24**, 1169; **25**, 536 und 612. — <sup>6</sup> Pogg. Ann. Beibl. **24**, 1170. — <sup>7</sup> Met. Erz 1917, S. 325. — <sup>8</sup> Rév. Mét. 1920, S. 753. — <sup>9</sup> Z. anorg. Ch. **125**, 207 (1922). — <sup>10</sup> Z. anorg. Ch. **127**, 257 (1923). — <sup>11</sup> Vgl. *Vogel*, Öst. Z. Berg- u. Hütt.w. 1888, Nr. 51.

Bis zu  $2\frac{1}{2}$  Proz. Al läßt es sich bei Schmiedehitze bearbeiten; es läßt sich zwar nicht so leicht feilen wie unversetztes Eisen (mit 15 Proz. Al wird es kaum noch angegriffen von der Feile), aber leicht abdrehen.

Die elektrische Leitfähigkeit des Eisens wird durch Aluminiumzusatz vermindert. Einer Legierung von Eisen mit 7 Proz. Al + Si (Silicium nicht unter 1 Proz.) wird nach dem D. P. 359 610 hohe Temperaturbeständigkeit als elektrischer Widerstand nachgerühmt.

Nach dem Fr. P. 534 596 soll man eine gegen hohe Temperaturen widerstandsfähige Legierung erhalten, wenn man Eisen mit Aluminium ( $19\frac{1}{2}$  Proz.) zusammen mit Kryolith schmilzt, 1 bis 5 Proz. Titan oder Nickel, Chrom, Mangan, Magnesium, Silicium zusetzt und in Kohlenoxydatmosphäre gießt.

*Kuehnrich*<sup>1</sup> mischt Ferrochrom (mit 10 bis 35 Proz. Cr) mit 3 bis 7 Proz. Si, Ni (oder Co) und kleinen Mengen C und 5 bis 9 Proz. Al, unter Umständen auch noch Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Molybdän (bis zu 1 Proz., wodurch eine Hartlegierung entsteht).

Andere sehr metallreiche Eisenlegierungen, die für Bohr- und Schneidewerkzeuge nützlich sein und vor gehärtetem Stahl sich durch Temperaturbeständigkeit auszeichnen sollen, beschreibt *Martins*<sup>2</sup>. Sie werden z. B. hergestellt aus 17,25 Proz. Gußeisen, 3 Proz. Ferromangan, 1,5 Proz. Cr, 5,25 Proz. W, 1,25 Proz. Al, 0,75 Proz. Cu, 0,50 Proz. Ni und 70,50 Proz. Stabeisen, oder 17,25 Proz. Gußeisen, 4,50 Proz. Ferromangan, 2 Proz. Cr, 7,50 Proz. W, 2 Proz. Al, 0,75 Proz. Ni, 1 Proz. Cu, 65 Proz. Stabeisen.

Über die Herstellung von aluminiumhaltigem Eisen im Hochofen oder durch Einwirkung von Eisen auf eine Aluminiumverbindung in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder sonstige Methoden s. unter Kap. V. B. (bei Aluminium).

Eine Legierung mit 67,97 Proz. Fe, 12,90 Proz. Mn, 10,16 Proz. Si, 5,8 Proz. Al, 2,53 Proz. C, 0,28 Proz. Cu führt *Kaiser*<sup>3</sup> unter dem Namen „Samlegierung“ auf. Das Fr. P. 568 541 empfiehlt Legierungen von Eisen mit 8 bis 10 Proz. Al, bis zu 20 Proz. Cr oder Mn und unter 0,2 Proz. C als hämmerbar und walzbar und von sehr hohem elektrischen Widerstand. Das Br. P. 215 231 beschreibt eine aus gutem Stahl durch Zulegen von Chrom und Aluminium und etwas Titan (oder Zirkon, Vanad, Molybdän, Uran) erhaltene Legierung mit beispielsweise 73,5 Proz. Fe, 18,4 Cr, 7,4 Al, 0,7 Ti (entspr. etwa Fr. P. 534 596). Eine etwas anders zusammengesetzte Legierung aus Stahl mit 25 bis 40 Proz. Ni, 7 bis 9 Al, 7 bis 15 Cr und etwa 1 Proz. Ti oder Mn beschreibt das Br. P. 216 389. Siehe Tabellen XII und V.

22. Mit Nickel und Kobalt. Eine Legierung  $\text{NiAl}_6$ , Dichte 3,647, haben 1860 *Wöhler* und *Michel* durch Einwirkung von Aluminium auf eine Schmelze von Nickelchlorür und Chlornatrium als große Krystallblätter von zinnweißer

<sup>1</sup> Cbtt. 1921, IV, S. 351. — <sup>2</sup> Öst. Z. Berg- u. Hütt.w. 1897, S. 38. — <sup>3</sup> Met. 1911.

Farbe erhalten. *Combes*<sup>1</sup> hat Legierungen durch Reduktion des Nickelsulfids mit Aluminium, *Moissan*<sup>2</sup> 1896 durch Einbringen des Nickeloxys in geschmolzenes Aluminium hergestellt. Von einer spröden Legierung, die aus gleichen Teilen Nickel und Aluminium erschmolzen, sehr flüssig, starr, von der grauen Farbe des Gußeisens war und nach 3 Monaten zu grauem Pulver zerfiel, berichtete *Sperry* 1899<sup>3</sup>. *Brunck*<sup>4</sup> hat Krystalle der Verbindungen  $\text{NiAl}_3$  und  $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$  erhalten, *Guillet* 1901 und 1902 die Verbindungen  $\text{NiAl}_2$  (Dichte 4,11),  $\text{Ni}_4\text{Al}$  (Dichte 7,22),  $\text{Ni}_8\text{Al}$  (Dichte 7,37) und  $\text{CoAl}_2$  (Dichte 4,15),  $\text{Co}_2\text{Al}$  (Dichte 5,87),  $\text{Co}_8\text{Al}$  (Dichte 7,65) isoliert und die mechanischen Eigenschaften der binären Systeme untersucht. Erstarrungskurven haben auch *Campbell* und *Matthews*<sup>5</sup> ermittelt. Auch *Gwyer*<sup>6</sup> hat diese Systeme durchforscht, völlige Mischbarkeit der Metalle gefunden und die Verbindungen  $\text{NiAl}_3$  (Schmelzpt. 835°),  $\text{NiAl}_2$  (Schmelzpt. 1130°) und  $\text{NiAl}$  (Schmelzpt. 1640°), sowie  $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$ ,  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  und  $\text{CoAl}$  festgestellt.

*Davis* (1910) fand die Legierung  $\text{NiAl}_2$  (ber. 48 Proz. Al) sehr hart, die Legierungen mit 5 Proz. Ni und darunter dagegen verwendbar; es zeigte sich, daß Nickel die Zugfestigkeit in stärkerem Grade erhöht als Kupfer, die Legierungen aber weniger beständig gegen Witterungseinflüsse sind.

Kobalt verbessert nach *Grimshaw*<sup>7</sup> die Eigenschaften des Aluminiums. Eine Legierung mit 9 bis 12 Proz. Co soll beim Guß fast frei von Luftblasen sein, leicht gedreht und poliert werden können und der Korrosion besser widerstehen. Je höher der Kobaltgehalt wird, desto höher wird zwar die Zugfestigkeit, desto geringer aber die Walzbarkeit.

*Schirmeister* fand bis gegen 18 Proz. Ni Legierungsfähigkeit; darüber hinaus tritt Saigerung ein, Schwindung und Lunkern gehen mit zunehmendem Gehalt an Nickel zurück, gleichzeitig geht aber das Bruchgefüge in grobkristallinisches über. Bis 11 Proz. Ni sind die Legierungen walzbar, die Festigkeit nimmt allmählich zu und die Dehnung ab. Für Guß eignen sich die Legierungen mit 10 bis 12 Proz. Ni. Auch mit Kobalt reicht die Legierbarkeit ohne Aussaigern bis 16 Proz. Co. Das Lunkern hört mit 7 bis 8 Proz. Co fast ganz auf, das Bruchgefüge geht allmählich in sehr feinkörniges über, die Wetterbeständigkeit scheint recht gut zu sein. Bis 11 Proz. Co sind die Legierungen walzbar, Festigkeit und Härte sind analog den Nickellegierungen. Doch gehen bei beiden Systemen die mechanischen Eigenschaften nicht über die des Reinaluminiums hinaus. Auch nach *Read* und *Greaves*<sup>8</sup> haben die Legierungen bis  $5\frac{1}{2}$  Proz. Ni die Höchstgrenze noch nicht überschritten, im Vergleich zu den Kupferlegierungen, wo der günstigste Festigkeitswert bei 4 Proz. Cu liegt.

*v. Zeerleder* (1917) fand, daß Nickel und Kobalt, analog dem Eisen, die Säurebeständigkeit des Aluminiums verschlechtern.

<sup>1</sup> C. r. **122**, 1482 (1896). — <sup>2</sup> Ann. chim. phys. **9**, 337 (1896). — <sup>3</sup> Trans. Am. Inst. Min. Eng. **29**, 280, 1029 (1899). — <sup>4</sup> Berl. Ber. 1901, S. 2733. — <sup>5</sup> J. Am. Ch. Soc. 1902, S. 259. — <sup>6</sup> Z. anorg. Ch. **57**, 117 (1908). — <sup>7</sup> Eleh. Z. **20**, 295 (1913). — <sup>8</sup> Foundry 1915, S. 193.

Kombinationen dieser Systeme mit anderen Metallen bei vorherrschendem Aluminiumgehalt sind viele vorgeschlagen und zum Teil auch näher untersucht worden.

*Esnault-Pelterie* hat (D. P. 230 095) die Legierungen mit 80 bis 90 Proz. Al, 5 bis 15 Proz. Ni oder Co, 5 bis 10 Proz. Ag als sehr zäh und hart, passend als Lagermetall befunden (s. auch S. 82).

Ein Zusatz von Kupfer soll nach *Ivinson*<sup>1</sup> 1913 die von ihm beobachtete Erscheinung, daß eine Legierung mit 4 Proz. Ni nach dem Gießen von selbst zerfällt, verhindern. Das widerspricht den Beobachtungen von *Read* und *Greaves*, wonach die Korrosion durch Wasser bei reinen Nickellegierungen am geringsten, bei kupferhaltigen am größten sein soll. *Henemier* (Am. P. 1 147 398) empfiehlt eine Legierung von 75 bis 85 Proz. Al, 5 bis 15 Proz. Ni, 7 bis 10 Proz. Cu als dichte, feste Güsse liefernd und gut haltbar gegen Wasser, Öl, Gummi für Ventile. *Guillet*<sup>2</sup> hat eine Legierung mit 12 Proz. Cu und 3 Proz. Ni als walzbar und von guter Bruchfestigkeit empfohlen. Nach der Gießerei-Zeitung 1918 soll sich eine Legierung von 96 Proz. Al, 2 Proz. Cu, 0,38 Proz. Mg, 0,24 Proz. Ni gut für hochbeanspruchte Maschinenteile eignen. Zu gleichem Zwecke wird von „Metall“ (1919, S. 24) eine ähnliche Legierung mit 96 Proz. Al, 2 Proz. Cu, 0,4 Proz. Mg, 0,25 Proz. Ni, 1,1 Proz. Fe, 0,4 Proz. Si angegeben.

*Wilson* verbessert die elektrische Leitfähigkeit leichter Aluminium-Kupfer-Legierungen durch Zusatz von Nickel, z. B. neben 2,6 Proz. Cu, 2,5 Proz. Ni. *Sorel* (Fr. P. 456 881/2) gibt eine Legierung mit 90 bis 96 Proz. Al, 3 bis 5 Proz. Ni, 0 bis 6 Proz. Cu, 1 bis 2 Proz. Mn an; sie kann auch noch Titan und Chrom enthalten.

Eine sehr ductile Legierung wird nach *Grimshaw*<sup>3</sup> erhalten mit 8 bis 10 Proz. Co und 0,8 bis 1,2 Proz. W. Auch nach *Borchers* und *Schirmeister*<sup>4</sup> lassen sich die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Aluminiums sehr verbessern — bis zu dreifacher Zugfestigkeit bei hoher Streck- und Walzbarkeit, wenn man ihm außer 8 bis 10 Proz. Co 0,8 bis 1,2 Proz. W oder 0,6 bis 1 Proz. Mo (dieses ergibt geringere Härte) zumischt. Nach *Ivinson*<sup>5</sup> hat eine Legierung mit 3 Proz. Ni und 0,75 Proz. Zr gute Zerreißfestigkeit (19,3 kg/qmm) und ist sehr beständig gegen Seewasser.

Eine dem Neusilber ähnliche Legierung, die neben Aluminium und Nickel noch Kupfer und Zink enthält, wird in *Dinglers pol. J.* **270**, 214 (1888) als „Aluminiumsilber“ angegeben.

Die Legierung von *Solbisky* (D. P. 66 937) enthält neben Aluminium und Nickel oder Kobalt noch Zinn und Cadmium; sie ist weiß, hart, aber dehnbar.

Eine von *De Montby* (Fr. P. 532 092) herrührende, als „Acieral“ bezeichnete Legierung mit etwa (berechn.) 96,7 Proz. Al, 0,2 Proz. Co, 1 Proz. Ni, 1,5 Proz. Ag, 0,3 Proz. Cu, 0,1 Proz. W, 0,1 Proz. Cd, 0,1 Proz. Sn von silberweißer Farbe, 2,82 Dichte, bei 750° schmelzend, soll eine sehr hohe

<sup>1</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1913, S. 1026. — <sup>2</sup> Rév. Mét. 1922, S. 688. — <sup>3</sup> Eleh. Z. **20**, 295 (1913). — <sup>4</sup> D. P. 242 313, Metallurgie 1911, S. 650. — <sup>5</sup> J. Ind. Eng. Ch. 1913, S. 1026.



Zerreißfestigkeit (19,8 bis 45,2 kg/qmm) haben und allen Säuren, außer Salzsäure, widerstehen (s. auch S. 82).

Die Legierungen von *Ormiston* (D. P. 272 996) enthalten neben Aluminium und Nickel noch Kupfer, Zinn, Blei (z. B. 90 Proz. Al, 3 Proz. Ni, 3 Proz. Cu, 3 Proz. Sn, 1 Proz. Pb); sie sollen hohe Zerreißfestigkeit, schöne weiße Farbe und Glanz haben, leicht bearbeitbar und lötbar sein, hohe Politur annehmen und den Atmosphärilien besser als Aluminium widerstehen.

Einen Zusatz von Titan, der die Neigung zum Lunkern und Blasigwerden vermindern soll, empfiehlt die *Centralstelle für wissenschaftliche Untersuchungen* (D. P. 154 485); z. B. 97,6 Proz. Al, 2 Proz. Ni (2 bis 3,5 Proz.), 0,4 Proz. Ti (0,4 bis 2 Proz.).

*Trzels* Legierung (Fr. P. 334 343) erhält neben Kobalt noch einen Zusatz von Ferrosilicium; die Legierungen sollen sich löten, schweißen, pressen und kalt hämmern, auch leicht in Kokillen gießen lassen und sehr widerstandsfähig sein.

Die von *Chassereau* und *Mourlon* (D. P. 133 910) angegebene Legierung mit Wismut (z. B. 90 Proz. Al, 5 Proz. Bi, 2,5 Proz. Fe, 2,5 Proz. Ni) soll durch den Zusatz von Nickel sehr oxydationsbestndig werden.

*Suchier* (Fr. P. 466 293) setzt (wie *Sorel*) Chrom und Nickel (zusammen 0,5 bis 10 Proz.) dem Aluminium zu, um bei niedrigem spez. Gewicht größtmögliche Härte zu erzielen.

*Morris* (Am. P. 1 227 174) mischt mit mindestens 70 Proz. Al und 1 bis 6 Proz. Fe unter anderen Hrtungsbildern auch Nickel.

*Fouquet* und *Tremolires* (Fr. P. 492 692) erzielen durch Zusammenschmelzen von 95 Tl. Aluminium mit 5 Tl. Nickel (oder Wolfram), 0,8 Tl. Mangan, 0,3 Tl. Chrom und 1 Tl. Magnesium oder (!) Bariumsperoxyd eine Legierung mit der Dichte 2,6 bis 2,85, dem Schmelzpt. 650° und einer elektrischen Leitfähigkeit von 60 Proz. des Kupfers. Die Legierung ist gegen Luft und Wasser beständig und behält ihre hohe Festigkeit (Bruchgrenze 50 kg/qmm, Elastizitätsgrenze 32 bis 35 kg/qmm, Dehnung 5 Proz.) auch bei 200°. Siehe Tabelle XII.

Legierungen von Nickel und Aluminium, in denen letzteres als einziges Zusatzmetall dient, sind nicht bekannt. Solche mit mehr oder weniger weiteren Metallen sind dagegen äußerst zahlreich: es können daher nur einige davon hier besprochen werden, zumal in manchen von ihnen der Zusatz von Aluminium so gering ist, daß er kaum als eigenschaftsbestimmend angesehen werden kann und wohl nur als Raffinationsmittel gedient hat. Im allgemeinen ist zu sagen, daß Aluminium das Nickel und Kobalt härter, elastischer und leichter schmelzbar macht. Mit 3 bis 5 Proz. Al kann Nickel als Gußmetall, mit 23 bis 29 Proz. Al als Walz- und Drahtmetall sowie für Tafelgeräte, mit 49,5 Proz. Al und 1 Proz. P wegen seiner Säurefestigkeit für chemische Gefäße dienen. Nickel mit 18 Proz. Al ist strohgellb, fast so hart wie Stahl und läßt sich hämmern, ohne zu zerfallen, während Kobalt mit 20 bis 25 Proz. Al frisch legiert hart wie gehärteter Stahl ist, aber nach einigen Tagen zu Pulver zerfällt.

Von Legierungen, die größere Mengen Nickel enthalten, mögen nachstehende angeführt sein:

*Brooke und Mackintosh* (Br. P. 14 192/1910, Ö. P. 54 510): Nickel mit Aluminium und Magnesium (s. S. 86).

*Rübel* (Am. P. 1 076 455): 32 Proz. Ni, 31 Proz. Fe, 30 Proz. Al, 7,5 Proz. Mangan.

*Pruzkowski* (D. P. 132 794): Legierung aus je einem Atomgewicht Aluminium mit zwei Atomgewichten eines Metalls der Eisengruppe; soll auch bei Rotglut sich nicht verändern.

*Joyce* (Br. P. 8270/14) aus Nickel (65 bis 45 Proz.), Kupfer (27,5 bis 40 Proz.), Eisen (5 bis 10 Proz.) und Aluminium (2,5 bis 5 Proz.), nicht angreifbar und von hoher Politurfähigkeit.

*Parrs* Chromnickelbronze mit rund 67 Proz. Ni, 18 Proz. Cr, 8 Proz. Cu, 3 Proz. W, 2 Proz. Al, 1 Proz. Mn und je 0,3 Proz. Ti, B, Si oder 60,6 Proz. Ni, 21,1 Proz. Cr, 6,4 Proz. Cu, 4,7 Proz. Mo, 2,1 Proz. W, 1,1 Proz. Si, 1 Proz. Mn, 1,1 Proz. Al, 0,8 Proz. Fl („Illium“ genannt), Schmelzpt. 1300°, im vollkommen flüssigen Zustand leicht gießbar, schnell erstarrend, große Schwindung, sehr säurebeständig und als Platinersatz empfohlen<sup>1</sup>.

*Cooper* (D. P. 355 497):

Ni . . . . .	81,00	78,00	75,50	71,00 Proz.
Al . . . . .	8,36	7,92	7,70	7,48 „
Zr . . . . .	6,84	6,48	6,30	6,12 „
W . . . . .	—	4,00	7,00	12,00 „

Die Legierungen sollen sich besonders für Schneidewerkzeuge, die solchen aus bestem Schnelldrehstahl gleichkommen, eignen.

*Metallwerk Max Brose & Co.* (D. P. 360 005): Legierung aus 75 Proz. Ni, 17 Proz. Cr, 5 Proz. Cu, 2 Proz. Al, 1 Proz. Ag für ärztliche Instrumente wegen ihrer hohen chemischen Widerstandsfähigkeit verbunden mit guter mechanischer Bearbeitbarkeit.

*Brophy*<sup>2</sup>: Legierung aus Nickel, Aluminium, Eisen, „Calite“ genannt, soll bis 1300° der Oxydation widerstehen, gegen Seewasser beständig sein; wird zwar von 25proz. Schwefelsäure gelöst, von 25proz. Salpetersäure aber wenig angegriffen: kann gegossen, aber nicht bearbeitet werden.

Geringere Mengen von Nickel bei wenig Aluminium enthalten noch folgende Legierungen:

*Duke* (D. P. 247 735): Eisen, Kupfer, Nickel und (unter 2 Proz.) Aluminium.

*Allgemeine Deutsche Metallwerke* (D. P. 295 786): Zink mit Wolfram, Kobalt (oder Nickel) und Aluminium als Ersatz für Zinnbronze (s. S. 90).

Das Fr. P. 552 865 beschreibt eine Legierung aus 36 Proz. Kupfer, 32,8 Nickel, 16 Kobalt, 11,2 Aluminium und 4,0 Zinn, die, reinem Aluminium zugemischt, dessen mechanische Eigenschaften erhöht.

<sup>1</sup> Z. f. angew. Ch. 1916, II, S. 318. — <sup>2</sup> Cbtt. 1922, IV, S. 241.

*Coppée* (Fr. P. 325 191): Ferrosilicium mit Kobalt, Aluminium und Quarz zusammengeschmolzen soll eine Legierung von großer Härte und Widerstandsfähigkeit, aber hämmerbar, ergeben.

*Kuehnrich* (Br. P. 14 939/15): Durch Verschmelzen von Ferrochrom mit Nickel, Silicium und Aluminium — als Schnellstahlersatz.

Das Am. P. 1514 064 ersetzt in einer Legierung von Nickel oder Cobalt mit bis zu 16 Proz. Silicium solches bis zu 3 Proz. durch Aluminium, wodurch die Legierung leicht gießbar wird und sehr beständig gegen oxydierende Einflüsse bleibt.

*Reißmann* (D. P. 383 892): Eisen mit 10 Proz. Al und 5 Proz. Ni.

23. Mit den Metallen der Platingruppe. *Debray* hat 1856 eine Legierung mit Palladium hergestellt, aber keine näheren Angaben darüber gemacht. Im „Metallarbeiter“ von 1894, S. 624, wird (nach „Invention“) von einer Legierung aus Aluminium mit wenig Platin von goldgelber Farbe berichtet, die als Schutzüberzug für Stahlmesser und Scheren vorgeschlagen wird.

*Margot*<sup>1</sup> berichtet von einer Legierung mit 72 Proz. Pt, die goldgelb gefärbt ist; sie geht bei Änderung der Zusammensetzung über in violett-, grün- und kupferrotstichig. Nur die erste Legierung ist beständig, die anderen zerfallen bald zu Pulver.

*Brunck*<sup>2</sup> hat eine Verbindung  $Pt_3Al_{10}$  (68,35 Proz. Pt, 6,688 Dichte) in derben, bronzeglänzenden Krystallen erhalten, aus denen Salzsäure das Aluminium herauslöst.

*Campbell* und *Matthews*<sup>3</sup> erhielten nadelige Krystalle, die einer Verbindung  $AlPt_4$  (4,35 Proz. Al) entsprechen.

*Chourigvine*<sup>4</sup> hat die Legierungen mit Platin näher erforscht. Beim Zusammenschmelzen beider Metalle entsteht so große Wärmeentwicklung, daß das Aluminium sich oxydiert; es darf daher das Platin nur allmählich in das geschmolzene Aluminium eingetragen werden. Die Erstarrungspunkte halten sich von 5 bis 60 Proz. Pt zwischen 657 und 648° auf einer bis 635° (zwischen 20 und 30 Proz.) nach unten gerichteten Kurve; sie steigen dann bis 70 Proz. auf 1160°, bis 80 Proz. auf 1460° C. Die Legierung mit 70,4 Proz. Pt (entsprechend  $PtAl_3$ ) sei völlig homogen, ändere sich nicht an der Luft und löse sich in den gewöhnlichen Säuren in der Kälte nicht auf; Königswasser löse sie. Die Legierungen zwischen 70 und 90 Proz. Pt sind gelblich gefärbt.

*Barus*<sup>5</sup> hat die elektrische Leitfähigkeit einiger Legierungen des Platins, darunter auch mit Aluminium untersucht.

<sup>1</sup> Jber. 1896, S. 546. — <sup>2</sup> Berl. Ber. 1901, S. 2733. — <sup>3</sup> J. Am. Ch. Soc. 1902, S. 253. — <sup>4</sup> C. r. **155**, 156 (1912), und *Rév. Mét.* 1912, S. 874. — <sup>5</sup> *Pogg. Ann. Beibl.* **13**, 709 (1889).

Zeichenerklärung zu den nachfolgenden Tabellen siehe S. XX.

I. Schwere Aluminiumlegierungen mit Kupfer als vorwiegendem Metall<sup>1</sup>.

	Al	Cu	Ag, Au	Mg	Zn	Cd	Ti(S)	Sn(Pb)	V	Sb(Bi)	Cr(W)	Mn(Fe)	Ni(Co)	
1	2	97,8	0,2 Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	D. P. 47 380; Goldimitation.
2	3—5	95—97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Goldbronze-Read.
3	8—3	90—95	2 Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Elch. Z. 28, 71 (1922).
4	5	95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	„Herkulesbronze“, „Sonnenbronze“ für Obstmesser.
5	5,8	94,2	—	—	—	—	—	+	—	—	—	+	—	„Cupror“.
6	10	90	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	—	„Säurebronze“.
7	10—16	84—90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Elch. Z. 28, 71 (1922).
8	5	45	50 Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Für Schmuckwaren.
9	2—7,5	90—97,8	0,2—2,5 Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	„Nürnberg Gold“, zu billigen Schmuckwaren.
10	1,5	71	—	—	27,5	—	—	—	—	—	—	—	—	<i>Minet-Abel</i> , 1902: 50 kg/qmm F.
11	1,5—8	60—68	—	—	27—32	—	—	—	—	—	—	—	—	„Kaisermessing“.
12	1—4	64—70	—	—	27—33	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	5,8	67,7	—	—	26,8	—	—	—	—	—	—	—	—	<i>Minet-Abel</i> 1902: 65 kg/qmm F.
14	3—2,5	67—67,5	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	Nach <i>Minet-Abel</i> 1902: 21 bis 45 kg/qmm F. Br. P. 8861/92.
15	0,2—8	63	—	—	36,8—28,8	—	—	—	—	—	—	—	—	„Promethium oder Titanmetall“.
16	20	60	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	Nach v. <i>Schwarz</i> : gelb; sp. Gew. ∞8,2; gut gießbar, stark schwin- dend.
17	2,8	59,6	—	—	34	—	—	—	—	—	—	—	—	„Kaisermessing“; für Tafelgeräte.
18	1,2	55,8	—	—	43	—	—	—	—	(2)	(0,7)	0,75	—	<i>Wheatley</i> , goldähnlich, „Oreide“.
19	2,2	55,8	—	—	42	—	—	—	—	—	—	—	—	<i>Minet-Abel</i> 1902: 50 kg/qmm F.
20	4—2	50—56	—	—	18—30	—	1 Zn	—	—	(1—2)	—	—	—	Desgl.
21	2	60	—	1	18	—	—	—	—	—	—	—	—	Elch. Z. 28, 71 (1922).
22	9,4	84,7	—	—	1,9	—	—	1,4 Pb	—	—	—	—	—	Am. P. 1180 996, nicht rostend, walzbar.
23	1,6	65,1	—	—	24,9	—	—	—	—	—	—	—	—	D. P. 45 021.
24	1	58	—	1 Cs	30	—	—	—	—	—	—	—	—	<i>Ackerman</i> .
25	4	50	—	1 Cs	45	—	—	—	—	—	—	—	—	Elch. Z. 28, 71, (1922).
26	2—11	77—97	—	—	1—12	—	—	(3—12) statt Zn	—	—	—	—	—	Desgl.
27	3,7	69,1	—	—	8,6	—	—	3,1(+P)0,6 Pb	—	—	—	—	—	<i>Coup</i> u. <i>Allbaugh</i> .



## I. Schwere Aluminiumlegierungen mit Kupfer als vorwiegendem Metall (Fortsetzung).

	Al	Cu	Ag, Au	Mg	Zn	Cd	Ti(Si)	Sn(Pb)	V	Sb(Bi)	Cr(W)	Mn(Fe)	Ni(Co)	
58	10	88	—	—	—	—	(2)	—	—	—	—	—	—	„Diamantbronze“; <i>Rieger</i> , Gießerei-Zeitung 1919, Seite 291; spez. G. 7,3.
59	5—10	R.	—	—	—	—	—	—	—	(1)	—	—	—	<i>Lehmans</i> Wismuthbronze.
60	3—10	R.	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	<i>De Buigné</i> .
61	7,5—12,5	R.	—	—	—	—	—	(1—2)	—	—	—	0,5—1,5	—	Nach <i>Kaiser</i> für Rakeln. D. P. 146 985.
62	6—11	R.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5—5	—	Am. P. 1 007 548; wie gute Aluminiumbronze, chem. widerstandsfähig.
63	9,6	89,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2 (0,1 Fe mit P)	—	<i>Kaiser</i> , Metallurgie 1911.
64	7,5—10	R.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4—1	—	<i>Rix und Whitaker</i> .
65	6,6	R.	—	—	—	—	(1,6)	—	—	—	—	bis 2	—	<i>Pease</i> .
66	10	R.	—	—	—	—	(+)	+	—	bis 1,3	—	bis 1,1 (+ Fe)	—	„Säurebronze“; F. gegossen 50 kg/qmm u. 22 Proz. D.; gehärtet 70 kg u. 10 Proz. D.; sp. G. 7,65.
67	0,2—3,5	R.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,8—8,6	—	„Parsons Manganbronze“.
68	4,2	84,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11,5	—	Für elektr. Widerstände.
69	9—10	R.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9—27	—	<i>Heuser</i> -Legierung. D. P. 144 584.
70	8	76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16	—	Bei 160° unmagnetisierbar.
71	1,1	64,5	—	—	—	—	(4,8)	12,4	—	—	—	17,2	—	<i>Cowles</i> „Silberbronze“.
72	6	R.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	bis 20	—	In der Glühhitze schmelzbar, bei langsamem Abkühlen magnetisierbar.
73	12	61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	27	—	Noch bei 310° magnetisierbar.
74	1	67,5	—	—	—	—	(0,5)	—	—	—	—	18	—	<i>Cowles</i> „Silberbronze“.
75	8,4	39,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(34,4)	18,1	„Rubelbronze“.

	Al	Cu	Zn	Ti(Si)	Sn(Sb)	Cr(W)	Mn	Fe	Ni(Co)	
76	6,6	88,4	—	—	bis 1,3	—	—	bis 2	—	Turbinenschaukelrad für Hoch-
77	6,7	90,6	—	—	—	—	—	2	—	druckturbinen. nach Kaiser,
78	7	89,4	—	—	—	—	—	3,4	—	Aluminiumbronze H, Metallurgie 1911.
79	7,5	89	—	—	—	—	—	3,5	—	Riz u. Whittaker.
80	9,8	87	—	—	—	—	—	3,1	—	Kowalke; säurefest, sp. G. 7,71.
81	10,8	85,6	—	—	—	—	—	3,6	—	Desgl. sp. G. 7,58.
82	9,4	85,2	—	—	0,2 (0,4)	—	—	4,7	—	Aluminiumbronze S, nach Kaiser,
83	6,6	85,2	—	—	—	—	0,5	7,5	—	Metallurgie 1911.
84	7—10	R.	—	—	—	—	—	bis 8	—	Aluminiumbronze R, nach Kaiser,
85	20	72	—	(2)	—	—	—	4	—	Metallurgie 1911.
86	9,4	68,7	—	6,6	2,7 (0,14)	—	—	12,2	1	Corse u. Comstock.
87	5—10	82—30	—	—	—	—	—	13—60	—	Cowles.
88	1—9	—	—	—	—	—	—	—	1—1,5	Goldschmidt.
89	5	92,5	—	—	—	—	—	—	2,5	Am. P. 1452 232; Stahlfestigkeit;
90	5	90	—	—	—	—	—	—	5	hämmer- u. walzbar.
91	5	87,5	—	—	—	—	—	—	7,5	Demmer.
92	10	80	—	—	—	—	—	—	10	} Read und Greaves 1914.
93	10	75	—	—	—	—	—	—	15	
94	9	81	—	—	—	—	1	4,5	4,5	"Rübelbronze"; 74,5 kg Festigk.,
95	10	80	—	—	—	—	1	4,5	4,5	25 Proz. Dehnung.
96	6	75	10 Ag	—	—	—	—	—	9	"Rübelbronze", 79,5 kg Festigk.,
97	2	88	—	—	—	—	—	—	10	20 Proz. Dehnung.
98	6,2—11	R	—	0,1—1	—	—	bis 3	bis 5	bis 6	D. P. 352 028; für ärztl. Instrum.
99	2,4	80,5	—	—	—	—	—	—	17,1	Krause 1914.
100	7	70	—	—	—	—	—	—	23	Br. P. 135 963; hohe Festigkeit,
101	6,25	72,5	—	—	—	—	—	—	21,25	wenig angreifbar.

"Argentan".  
Tief goldbraun gefärbt.

## I. Schwere Aluminiumlegierungen mit Kupfer als vorwiegendem Metall (Fortsetzung).

	Al	Cu	Zn	Ti(Si)	Sn(Sb)	Cr(W)	Mn	Fe	Ni(CO)	
102	7-10	R.	—	—	—	—	—	—	24	Farbe wie 10karät. Gold.
103	12	55	—	—	—	—	—	—	33	Goldbraun.
104	3	66,7	12,1	—	3	—	—	—	15,2	„Chromaxbronzee“.
105	2	95	—	—	—	—	—	—	3	Elch. Z. 28, 71 (1922).
106	3,7	69,1	8,6	—	3,1 (mit P)	0,58 Pb	—	—	14,8	D. P. 273 978.
107	5	50	—	—	—	—	—	—	35	Elch. Z. 28, 71 (1922).
108	10	50	—	—	—	—	—	—	35	Desgl.
109	1-3	R.	—	—	—	0,5-2	—	—	5-9	Für Turbinenflügel; Br. P. 200 961.
110	2-3,5	53-56	0,2-2,5	—	—	2-4	—	2,5-4	10-12(2-3)	<i>Meeraner Metallwerke</i> .
111	5-7	R.	—	—	—	—	—	1-3	3-8	Br. P. 183 809; luftbeständig, für Turbinenflügel — vergütbar durch Wärmebehandlung.

## II. Schwere Aluminiumlegierungen mit Zink als vorwiegendem Metall.

	Al	Zn	Cu	Sn(Pb)	Mn	Fe	Ni	Außerdem	
1	3	97	—	—	—	—	—	—	<i>E. H. Schulz</i> , Z. Mkde. 1921.
2	4	96	—	—	—	—	—	—	Desgl.
3	7	93	—	—	—	—	—	—	Desgl.
4	5-10	95-90	—	—	—	—	—	—	<i>Krause</i> 1914.
5	16	84	—	—	—	—	—	—	Am. P. 1 417 348; ohne Pressung gut gießbar, gut zu bearbeiten.
6	20-25	75-80	—	—	—	—	—	—	„Ziskon“; spez. Gew. 3,5.
7	1	84,1	1,8	4,9	—	—	—	8,2 Pb	D. P. 350 704; als Lagermetall.
8	1	66	18	15	—	—	—	—	<i>Cothias</i> .
9	2	94,9	1,5	(3-5)	—	—	—	—	D. P. 322 960.
10	2	85	3 oder 10	10 oder 3	—	—	—	—	Led. B. 24.
11	2,2	92	4,85	(0,9)	—	—	—	—	Nach <i>Bauer</i> 1920 angreifbar.
12	2	91-93	4-5	(1-2)	—	—	—	—	Kriegsbronzee 1919.
13	3	95	2	—	—	—	—	—	<i>E. H. Schulz</i> , Z. Mkde. 1921.
14	3	90	5,5	0,5	—	—	—	0,8 Pb	Led. B. 24.





## IV. Schwere Aluminiumlegierungen mit Titan, Silicium, Zirkon, Chrom oder Uran als vorwiegendem Metall.

	Al	Ca(Mg)	Cu	Ti	Si	Zr	Cr	U	Mn(Fe)	Ni(Co)	
1	9,45	—	—	45,65	—	—	—	—	(44,15)	+ 0,45 C	„Siliciumstahl“.
2	22,75	8,3	—	50,7	4,25	—	—	—	(11,85)	+ 2,06 C	Legierungsmetall; Am. P. 858 327.
3	2,9	0,15 (0,6)	2,6	—	47,2	+	—	—	0,9	30	Kaiser, Metallurgie 1911.
4	2,55	15,05	0,26 Mg	—	69,8	+ 0,2 P	—	—	11,15	—	Legierungsmetall und Desoxydationsmittel für Stahl.
5	38,1	—	14,3 Ag	—	19,1	—	—	—	(19,1)	(19,1)	De Moniby.
6	7,7	—	—	0,12	—	65,8	—	—	—	(26,4)	Am. P. 1 151 160; nicht oxydierend, chemisch, sehr widerstandsfähig.
7	4—5	18—22	—	—	50—55	—	—	—	—	—	Energisches Desoxydationsmetall für die Stahlfabrikation.
8	12,6	—	—	—	—	—	64,5	—	(20,2)	+ 1,2 C	Escard 1920.
9	34,8	1,4	—	—	0,25	—	—	62,8	+ 0,51 C	—	Heiler 1922.

## V. Schwere Aluminiumlegierungen mit Mangan, Eisen, Nickel oder Kobalt als vorwiegendem Metall.

	Al	Cu	Ti	Si	Cr(Mo)	W	Mn	Fe	Ni	Co	Außerdem
1	2	1	—	—	2	7,5	86,75	—	0,75	—	Pearson und Pratt.
2	4,35	26,1	—	—	—	—	52,15	17,4	—	—	Elch. Z. 21, 27 (1914).
3	6,25	29,2	—	—	—	—	51,65	9,7	(3,2 C)	—	Kaiser, Met. 1911.
4	11	—	—	32,8	—	—	50,8	3,9	(1,4 C)	—	Desgl.
5	20	—	—	30	—	—	49,5	—	—	—	Desgl.
6	25	—	—	15	—	—	50	5	—	5 Ca	D. P. 297 191 (als Vorlegierung mit Zink und Eisen).
7	17,4	—	0,4	—	33 Zr	—	—	49,2	—	—	oder Mg
8	1,55	—	26,2	11,8	—	—	—	51	(+ 3,7 C)	—	Am. P. 1 151 160; chemisch sehr widerstandsfähig.
9	3	5	—	—	—	4	—	65	23	—	Am. P. 858 327.
10	24,5	—	—	—	—	—	—	75,5	—	—	„Sideraphit“.
											Legierungsmetall für Stahlguß.

11	5,8	0,3	—	—	—	—	—	12,9	68	(2,5 C)	—	—	—	„Samlegierung“.
12	20	—	—	—	—	—	—	—	80 Stahl	—	—	—	—	Reinglass, Legierungen.
13	10,2	—	—	—	—	—	—	—	62,5	—	—	—	—	Fr. P. 568 541; für elektrische
14	12	—	—	—	—	—	—	—	68,8	(0,2 C)	—	—	—	Widerstände.
15	20	—	—	—	—	—	—	—	60	20	—	—	—	Kaiser, Met. 1911.
16	23,2	—	—	—	—	—	—	0,5	75,6	—	—	—	—	Desgl.
17	39,5	—	—	—	—	—	—	—	36,3	—	—	—	—	Parr-„Ilium“.
18	1,1	6,4	—	—	—	—	2,1	1	1	60,7	—	—	—	D. P. 360 005.
19	2	5 Cu, 1 Ag	—	—	—	—	3,3	1	—	75	—	—	—	Parr's Legierung.
20	2	8,5	—	—	—	—	—	—	—	66,6	—	—	—	Joyce, Br. P. 8270/14.
21	2,5	27,5	—	—	—	—	—	—	5 Stahl	65	—	—	—	„
22	5	40	—	—	—	—	—	—	10 „	45	—	—	—	„
23	5	35	—	—	—	—	—	—	10 „	50	—	—	—	Für elektrische Widerstände.
24	4	—	—	—	—	—	—	—	—	88	—	—	—	Jakobsen.
25	6	28,8	—	—	—	—	—	—	25,2	40	—	—	—	Kuehnrich.
26	7,4	—	—	—	—	—	—	—	7,1	62,5	—	—	—	Cooper, D. P. 355 497; für Schnell-
27	7,5	—	—	—	—	—	12	—	—	71	—	—	—	drehstähle.
28	7,7	—	—	—	—	—	—	—	—	75,5	—	—	—	Desgl.
29	7,9	—	—	—	—	—	7	—	—	78	—	—	—	Desgl.
30	8,4	—	—	—	—	—	4	—	—	81	—	—	—	Desgl.
31	12,5	26	—	—	—	—	—	—	44,8	16,7	—	—	—	Duke.
32	23,6	—	—	—	—	—	—	—	—	76,4	—	—	—	Silberfarbig; für Juweliere; sehr
33	30	10	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—	beständig; sehr gut zu bear-
34	30	10 Ag	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—	beiten; Kaiser, Met. 1911.
35	30	10 Au	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—	„Rosein“.
36	30	—	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—	Desgl. } Für Juweliere.
37	10	30—40	—	—	—	—	—	7,5	31	32	—	—	—	Desgl.
38	10	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Am. P. 1 076 455.
39	25	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	„Sonnenbronze“.
			—	—	—	—	—	—	—	—	60—50	—	—	Desgl.
			—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	„Metalline“.
			—	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	



## VIII. Leichte Aluminiumlegierungen mit Kupfer als vorwiegendem Zusatzmetall.

	R.	6-9	Ag	Mg	Zn(Cd)	Si(Tl)	Sn(Pb)	Sb(Bi)	W(Gr)	Mn(Fe)	Ni(Co)	Außerdem
9	R.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	74,0	14,8	3,8	—	7,4 Zn	—	—	—	—	—	—	Für Gravierungen. Am. P. 1121268, läuft nicht an.
11	79,4	15,9	4,0	—	0,7 Cd	—	—	—	—	—	—	Fr. P. 468853.
12	78,1	11,7	—	—	7,8 Cd	2,4	—	—	—	—	—	Am. P. 1121267.
13	70	28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Elech. Z. 28, 71 (1922).
14	96,65	1,5	0,3	—	0,1 Cd	—	—	—	—	1 Mn	—	Fr. P. 532092 „Acieral“.
15	96,15	1,75	0,13	0,2	—	—	—	0,25 oder Co	—	0,15 Sn; 0,05 W	—	Desgl.
16	R.	5-10	—	—	—	—	—	1,75 oder Co	—	0,02 W	—	D. P. 230095.
17	69,4	13,7	2,7	—	0,9 Cd	—	—	5-15 oder Co	—	Cr, W, Mn	—	Fr. P. 473412.
								2,3	—	1,4 Sn	—	
1	Al	Cu	Ag	Mg	Zn(Cd)	Si(Tl)	Sn(Pb)	Sb(Bi)	W(Gr)	Mn(Fe)	Ni(Co)	Außerdem
1	98,4	1,6	—	—	—	+	—	—	—	+	—	—
2	95	4,4	—	+	—	+	—	—	—	+	—	—
3	R.	5-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	92	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	R.	7-8,5	—	—	—	+	(+)	—	—	(+)	—	—
6	85	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	63,0	37,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	94	3-5	[1]	—	+	—	+	—	—	—	+	—
9	72,6	16,1	11,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	58,4	32,4	9,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	96,5	3,25	—	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—
12	R.	2,5-3,5	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
13	R.	4-5	—	0,25-0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
14	91,5	8	—	0,5	—	—	—	—	—	[0,8]	—	—
15	R.	6	—	bis 2 (mit Ca bis 2)	—	—	—	—	—	—	—	—
16	94,0	3,8	—	1,2	—	—	—	—	—	[bis 2]	—	—
17	R.	3,5-5,5	—	0,5-0,8	—	—	—	—	—	1	—	—
18	R.	4,5	—	0,5	—	—	—	—	—	0,5-0,8	—	+ Fe
19	R.	bis 6	—	bis 3	—	0,75	—	—	—	0,5	—	—
20	96	2,5	—	0,5	—	—	—	—	(0,5)	(bis 2)	—	—

Gabriel 1910.  
Comstock und Wilson 1920.  
Schleiffarth, 1890.  
Amerikan. Gießleg.; Am. P. 1387900, Sup.  $\approx 620^\circ$ ; Sp. G. 2,85.  
Für Automobilbau.  
Becker, Automobilkolben.  
D. P. 335888; hart und zäh.  
Fr. P. 395331.  
Kohler.  
D. P. 64857 (Aluminium-Lote).  
Reger 1919; widerstandsfähig, wetterbeständig, gut zu bearbeitendes Gußstück.  
„Montanium“, Berg A.-G.  
D. P. 204543; „Duralumin“.  
Für schwache Lager.  
Fr. P. 536230.  
La Fonderie moderne 1922; gut vergießbar, ohne Blasenbildung, hohe Festigkeit.  
Für Glocken und Musikinstrumente.  
Br. P. 191024.  
Wilm, D. P. 244554.  
Durch Wärme vergritbar.

## VIII. Leichte Aluminiumlegierungen mit Kupfer als vorwiegendem Zusatzmetall (Fortsetzung).

	Al	Cu	Ag	Mg	Zn(Cd)	Si(Ti)	Sn(Pb)	Sb(Bi)	W(Cr)	Mn(Fe)	Ni(Co)	Au	Außerdem
21	94,8	4	—	0,5	—	—	—	—	(0,7)	—	—	—	Am. P. 1 365 178.
22	R.	2—5	—	bis 1	—	—	—	—	bis (1)	bis 1	—	—	Br. P. 149 638; durch Wärme vergißbar.
23	96	2	—	0,4	—	—	—	—	—	—	0,24	—	Für hochbeanspruchte Teile.
24	95,5	1,5	—	1,5	—	—	—	—	—	—	1,5	—	<i>Davis</i> 1910, für Kochgeschirre.
25	95,4	1,8	—	1,6	—	—	—	—	—	—	1,2	—	Für Automobile u. elektr. App.
26	R.	6	—	0,5	—	—	—	—	—	—	0,25	—	<i>Wilm.</i> , Am. P. 1 261 987.
27	R.	7	—	—	3	(+)	—	+	—	+	—	—	Erhöhte Festigkeit, hohe Gießtemperatur.
28	R.	10—20	Cu + Zn	0,1—2	(10—20 mit Cu)	—	—	—	—	—	—	—	<i>Smart</i> 1910, 1911.
29	81,3	13,8	0,8	—	4,1	—	—	—	—	—	—	—	<i>Mac Adams.</i>
30	54,9	30,5	8,5	—	6,1	—	—	—	—	—	—	—	D. P. 64 857.
31	R.	4—6	—	—	(2—4)	—	—	—	—	—	—	—	Fr. P. 333 437; leicht zu be- arbeiten, zäh u. hämmerbar.
32	R.	2,2	—	—	0,6	[1,1]	—	—	—	[(0,6)]	—	—	Led. B. 24.
33	80,3	13,6	0,8	4,1	—	—	1,2	—	—	—	—	—	Am. P. 1 247 977; läuft nicht an.
34	R.	2—3	—	—	2,5	—	2,5—3,5	—	—	—	—	—	<i>Hanszel</i> , Z. Mkde. 1921, S. 319.
35	96	3	—	—	0,4	—	0,5	0,1	—	—	—	—	D. P. 203 557; für Hufbe- schläge.
36	79,3	14,3	—	—	4,0	—	—	2,4	—	—	—	—	<i>Mac Adams</i> ; Am. P. 1 121 267.
37	R.	1—7	1,5	—	1—7	—	0,5—5	0,25—4	—	—	—	—	Br. P. 12 287/96.
38	82	12	1	—	(5)	—	—	—	—	—	—	—	Am. P. 1 146 185; zu Arma- turen für Süß- und See- wasserleitungen.
39	R.	6	—	—	2—7	—	—	+	0—6	(+)	—	(Cu, W, Zn, zus. 10 Proz.)	D. P. 82 819 und 123 820.
40	82,2	12,3	—	—	4,5	—	—	—	1	—	—	—	Weiß, zu Motorgehäusen und ähnlichen Gußwaren; Smp. ≈ 650°.
41	R.	10—3	—	—	(7—2)	—	—	—	etwa 1	(1)	—	—	<i>Bery.</i>
42	93	4	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	<i>E. H. Schulz</i> 1920; gutes, dichtes Material.
43	97,5	1,5	—	—	1	—	—	—	0,5	—	—	—	<i>Guillet</i> 1902.
44	95	2,5	—	—	1	—	—	—	—	1,5	—	—	<i>De Susini.</i>
45	R.	6 8	—	0,25—1	(bis 1)	—	bis 0,5	—	—	—	1—2	(bis 1,5 Co)	D. P. 363 130, Br. P. 172 155.

46	R.	4,5—6	—	—	—	0,8—1,2	—	0,7—1	—	—	0,5—0,8	Hall, Br. P. 124 683; gut wärmeleitend.	
47	R.	5	[2]	—	1	—	(2)	—	—	—	—	D. P. 244 550; für Behälter, Ventile, gegen Schwefelsäure beständig.	
48	82	15	—	—	3	—	—	—	—	—	—	Br. P. 181 015.	
49	R.	15—27,5	—	—	2,5—15	—	—	—	—	—	—	Br. P. 187 089.	
50	R.	10—12	—	—	(0,1)	—	—	—	—	—	—	Am. P. 1 352 322.	
51	88,1	11,3	—	—	0,3	—	—	—	(0,3)	—	—	Led. B. 24.	
52	94	4,5	—	—	0,75	—	—	—	0,75	—	—	Br. P. 190 721; wärmevergrütungsfähig.	
53	R.	4—12	—	bis 1,5	(0,1—2,2)	—	bis 1,5	—	(bis 0,6)	—	—	Br. P. 153 823; gut vergießbar ohne Blasenbildung; hohe Festigkeit.	
54	90	6	—	—	2	—	(2)	—	—	—	—	„Argilite“, <i>Jacquier</i> .	
55	96,4	2,9	—	—	+	—	0,03	—	—	—	—	<i>Kaiser</i> , Met. 1911.	
56	R.	3,7	—	—	—	—	—	—	(+)	—	—	„Partinium“.	
57	R.	3—7,5	—	—	—	—	—	—	(0,05)	—	—	Lagermetall von <i>Emperer</i> .	
58	92,2	7,5	—	—	—	—	—	—	0,5	—	—	<i>Purvis</i> .	
59	88	7,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	} <i>Krupp</i> (Gosmann), D. P. 218 970, Am. P. 886 597.	
60	88	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—		D. P. 203 557, Fletchermetall,
61	87,0	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—		für Lager.
62	95,5	3	—	—	—	+	—	0,5	—	—	—	<i>Kaiser</i> , Metallurgie 1911.	
63	R.	3—3,7	—	—	—	—	—	0,5	—	—	—	Lagermetall nach <i>Schaefer</i> ,	
64	R.	5,8	—	—	[0,4]	—	—	—	(0,9)	—	—	1913.	
65	93,6	1,7	—	1	—	—	(0,7)	—	—	—	—	<i>Westinghouse Co.</i> , für Automobilbau und elektrische Apparate.	
66	85	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Elch. Z. 28, 71 (1922).	
67	86	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Desgl.	
68	84	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Desgl.	
69	86	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Desgl.	
70	85	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Desgl.	
71	85	13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Desgl.	
72	80	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Desgl.	
73	92,2	7,5	—	—	—	—	0,25	—	(0,05)	—	—	Lagermetall.	
74	94,5	4	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	<i>Wilm</i> , Am. P. 1 261 987.	
75	R.	4—6	—	—	—	—	—	—	(1)	—	—	<i>Meteoritengesellschaft</i> .	
									2,5—3,5	—	—		

## VIII. Leichte Aluminiumlegierungen mit Kupfer als vorwiegendem Zusatzmetall (Fortsetzung).

	Al	Cu	Ag	Mg	Zn(Cd)	Si(Th)	Sn(Pb)	Sb(Bi)	W(Gr)	Mn(Fe)	Ni(Co)	Außerdem
76	R.	8—10	—	—	—	—	—	—	1—10	—	—	De Buigné, Br. P. 1346/12; wärmebeständig.
77	R.	4	—	0,25	—	—	—	—	—	(1,5)	—	D. P. 231 060, für Schmieden, Walzen, Ziehen.
78	R.	1,5—4	0,25—1,25	—	—	—	—	—	—	0,25—1,25	—	Br. P. 190 996, Fr. P. 560 992.
79	93,9	4,3	—	0,8	—	—	(0,2 Pb mit C)	—	—	0,8	—	<i>Davis</i> 1910; für Kochgeschirre.
80	95,5	3	—	0,5	—	—	—	—	—	1	—	Am. P. 1 412 280; Br. P. P.
81	R.	4	—	0,3—1	—	—	—	—	—	0,6—2	—	188 699.
82	R.	1,5	—	—	0,5	—	—	—	—	1—3	—	nach <i>De Susini</i> } <i>Minet-Abel</i> 1902.
83	R.	2,5	—	—	1	—	—	—	—	1—5	—	
84	R.	4,5	—	—	1,5	—	—	—	—	2—8	—	Belg. P. 258 270.
85	96	3,2	—	—	—	—	—	—	—	0,8	—	Br. P. 197 288.
86	95,1	4	—	—	0,14	—	+	—	—	0,76 (+ C)	—	Led. B. 24.
87	93,1	4,6	—	—	0,5	—	—	—	—	1,2	—	<i>Guillet, Rosenhain, Rév. Mét.</i>
88	R.	8—14	—	—	—	—	—	—	—	1	—	44 (1922).
89	R.	2—6	—	—	—	—	—	—	—	(bis 4)	—	Schwz. P. 98 357; große Festigkeit, für Gußzwecke, auch walzbar.
90	R.	3,5—6	—	—	—	—	—	—	—	(1,5—4)	—	Fr. P. 554 248.
91	R.	7—8,5	—	—	—	bis 0,5	—	—	—	(bis 1,0)	—	<i>Reinglass</i> , 1919.
92	R.	40	—	—	—	—	—	—	—	(bis 10)	—	Am. P. 1 453 254. Smp. 1400°.
93	R.	2	—	—	—	+	—	—	—	(1,1)	—	Für hochbeanspruchte Teile.
94	R.	1—2	—	0,4	—	—	—	—	—	0,24	—	Z. angew. Ch. 1918, II, S. 367; hohe Festigkeit, 50 Proz. der elektr. Leitf. des Cu.
95	94,5	4	—	0,5	—	—	—	—	—	0,2—1,3	—	<i>Wilm.</i>
96	92,5	4	—	1,5	—	—	—	—	—	1	—	(Amerikan.) Y-Legierung; Z. Mkde. 1921, S. 579; 1922,
97	87,85	7,5	—	0,15	—	—	—	—	—	2	—	S. 371; gute Wärmefestig- keit bei 250°.
98	R.	6—8	—	0,25—1	+	—	bis 0,5	—	—	4,5	—	<i>Rieger</i> 1919, für Spulen in der Kunstseidefabrikation.
										1—2	—	Br. P. 172 155; D. P. 363 130 für Gußzwecke.
										mit Co		



	99	100	101	102	103	104	105
	93,1	4,6					
	mind.	3—6					
	85			0,5			
				1,5—4			
	101	3		3			
	92,25	2,6					
	92,3	3,7					
	85	12					
	R.	7—10					

## IX. Leichte Aluminiumlegierungen mit Zink und Cadmium als vorwiegendem Zusatzmetall.

	Al	Zn	Cd	Cu(Ag)	Mg	Si(Ti)	Su(Pb)	Mn	Fe	Außerdem
1	R.	8—10	—	—	—	—	—	—	—	(0,6)
2	88	12	—	—	—	—	—	—	—	—
3	R.	10—15	—	—	—	—	—	—	—	—
4	77	23	—	—	—	—	—	—	—	—
5	80	20	—	—	—	—	—	—	—	—
6	75	25	—	—	—	—	—	—	—	—
7	66,6	33,3	—	—	—	—	—	—	—	—
8	65	35	—	—	—	—	—	—	—	—
9	R.	14—19	—	—	—	—	—	—	—	—
10	96,6	—	3,4	—	—	—	—	—	—	—
11	R.	0,01—20	0,01—10	—	—	—	—	—	—	—
12	R.	2—7	—	+	—	—	—	—	—	—
13	R.	6—16	—	0,1—3	[1,5]	(0,1—2)	bis	[1,5 Sb]	bis 0,6	—
							0,4 Si	—	—	—
14	92	6	—	2	—	—	—	—	—	—
15	88	8	—	4	—	—	—	—	—	—
16	89,1	9	—	1,9	—	—	—	—	—	—
17	88	10	—	2	—	—	—	—	—	—
18	85	10	—	5	—	—	—	—	—	—
19	86,8	11	—	2,2	—	—	—	—	—	—
20	83,9	11,1	—	5	—	—	—	—	—	—

*E. H. Schulz*, Naturwissenschaften 1920.  
Desgl.

*Czochralski*, Z. Mkd. 1921, für Motoren-  
gehäuse, Automobil- und Flugzeugbau.  
*Gaskin* 1911.

„Alzinc“ oder „Sibley Gußmetall“.

*Escard* 1918; „Ziskon“, Sp. G. 3,35.

„Alzen“, *Escard* 1918.

Led. B. 24; Sp. G. 3,3; Zugf. 24,6 kg/qmm.  
Am. P. 1102618; gut gießbar, an der Luft  
wenig oxyd., hohe festigk., hohe elektr.  
Leitf., schöne Politur.

*Alder Wright*, Proc. Roy. Soc. Lond. 55/130.

D. P. 272492.

D. P. 123820.

*Gaskin*, Mechan. World, gut zu bearbeiten;

Br. P. 153514, Am. P. 1418303.

*E. H. Schulz*, Naturwissenschaften 1920; für  
Zünder.

Widerstandsfähig gegen Stöße.

Led. B. 19; Festigkeit 12,6 kg/qmm.

„Aluman“; zu Gußstücken für Kraftwagenteile.  
*Gaskin*.

Led. B. 19; Festigkeit 15,7 kg/qmm.

*Gaskin*, Mechan. World, L/87.

## IX. Leichte Aluminiumlegierungen mit Zink und Cadmium als vorwiegendem Zusatzmetall (Fortsetzung).

	Al	Zn	Cd	Cu(Ag)	Mg	Si(Ti)	Su(Pb)	Mn	Fe	Außerdem	
21	80	12	—	8	—	—	—	—	—	—	Led. B. 19, Festigkeit 21 kg/qmm.
22	82	14	—	4	—	—	—	—	—	—	<i>E. H. Schulz</i> , Naturwissenschaften 1920.
23	85	14,5	—	0,5	—	—	—	—	—	—	Desgl.
24	82	15	—	3	—	—	—	—	—	—	Led. B. 24; sp. G. 3,1.
25	80,7	16,1	—	3,2	—	—	—	—	—	—	Am. P. 1 072 017; gut walz- und hämmerbar.
26	80	17	—	3	—	—	—	—	—	—	Led. B. 19.
27	72	24	—	4	—	—	—	—	—	—	„Macadamit“; nach <i>Reingtaß</i> .
28	R.	bis 18,2	—	9,1	—	—	—	—	—	—	<i>Gaskin</i> , <i>Mechan.</i> World L/87.
29	58,5	20	—	5	16,5 Ag	—	—	—	—	—	Am. P. 1 076 137.
30	71	22	—	7	—	—	—	—	—	—	D. P. 363 130; Z. Mkde. 1921, S. 46.
31	66	23,7	—	10,3	—	—	—	—	—	—	Am. P. 1 212 374; starke Gußlegierung.
32	70	26	—	3	1 Ag	—	—	—	—	—	Am. P. 1 092 500; sehr gußfähig.
33	R.	8—30	—	4—10	—	—	—	—	—	—	Jvinson, <i>Foundry</i> 1913, S. 321.
34	77	20	—	3	—	[(0,6)]	—	—	—	—	Z. Mkde. 1924, S. 127; Br. P. 133 373; große Abschreckfähigkeit.
35	R.	1—16	—	—	9—1	—	—	—	—	—	„Zimalium“; D. P. 141 190.
36	88,5	4,4	—	—	7,1	—	—	—	—	—	„Zimalium“; D. P. 141 190.
37	91,8	4,5	—	—	3,7	—	—	—	—	—	<i>Murmann</i> ∞ Rotguss.
38	R.	2,8—4,6	—	—	3,7—1,9	—	—	—	—	—	<i>Murmann</i> , ∞ Gußmessing.
39	R.	0,8—8,3	—	—	0,8—8,3	—	—	—	—	—	<i>Murmann</i> , zäher u. etwas weicher.
40	88	7	—	—	5	—	—	—	—	—	„Zinkalium“.
41	76,9	11,6	—	—	11,5	—	—	—	—	—	<i>Elech. Z.</i> 28, 71 (1922).
42	R.	6—16	—	0,1—3	bis 1,5	(0,1—2)	—	—	bis 0,6	bis 0,4 Si; bis 1,5 Cr	„Hartaluminium“.
43	R.	49,8—42,3	—	1—3,2	1,6—8,2	—	—	—	—	—	Fr. P. 531 050.
44	88,7	10,2	—	0,7	0,4	—	—	—	—	—	Fr. P. 472 930.
45	76,5	20	—	2,5	0,5	—	—	—	—	—	<i>Smarr</i> .
46	R.	1—20	—	1—6	—	—	—	—	—	—	Fr. P. 472 930.
47	R.	5—20	—	3—15	+	—	—	—	—	—	<i>Barclay</i> , Z. Mkde. 1921, S. 579; 1922, S. 371; hohe Festigkeit.
48	R.	6—12	—	0,75—1,5	(bis 0,8 mit Zr)	—	—	—	—	—	Br. P. 162 467.
49	82	10	—	6	0,25—0,75	0,5—1,5	—	—	—	—	Desgl.
50	94,1	1,9	—	—	—	—	—	—	—	—	<i>Nash</i> , Br. P. 130 381.
51	83,5	7,5	—	3,5	—	—	—	—	—	—	Led. B. 24; Festigkeit 15 kg/qmm.
52	R.	8—10	—	—	—	—	—	—	—	—	Für Werkzeuge, chemisch und mechanisch widerstandsfähig.
			—	—	—	—	—	—	—	—	Led. B. 24; Festigkeit 16 kg/qmm: für Gehäuse und höher beanspr. Teile.
			—	—	—	—	—	—	—	—	<i>E. H. Schulz</i> , 1920.





XII. Leichte Aluminiumlegierungen mit einem anderen Schwermetall (Pb, Sb, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni, Co) als vorwiegendem Zusatzmetall.

	Al	Pb	Sb(Bi)	Cr(Mo)	W	Mn	Fe	Ni(Co)	Außerdem	
1	R.	5—10	—	—	—	—	—	—	1—2 Mg	Am. P. 1 385 223; säurebeständig.
2	R.	6,8—11	—	—	—	—	—	—	[2 Sn] + 5 Proz. Glas	D. P. 268 515 und 265 924.
3	R.	0—20	—	—	—	—	—	—	10 Sn	Für Lokomotiv-Lagerbüchsen.
4	R.	3—10	—	—	—	—	—	—	—	Sp. G. 3—3,5; Smp. 650° bis 100° gegen Wasser beständig, auch gegen verdünnte Säuren u. konzentrierte Schwefelsäure.
5	R.	6,8	[(8,2)]	—	—	—	—	—	7,3 Sn + 8,2 Proz. Glas	D. P. 277 121.
6	R.	—	1,4	[0,4]	[0,4]	—	[0,2]	—	[0,4 Cu, 0,1 Sn]	Zu Kraftwagenteilen.
7	96	—	2,8	—	0,8	—	—	—	0,6 Cu, 0,2 Sn	Weiß; sp. G. 2,8; „Partinium oder Viktoriaaluminium“; für leichte Kraftwagenteile.
8	96,4	—	—	1,9	—	—	—	—	1,7 Cu	Br. P. 201 617; für Guß und Walzen.
9	94,8	—	7	—	—	—	—	—	4 Cu, 5 Mg	Am. P. 1 365 178; hohe Wärmebeständigkeit.
10	R.	—	—	—	6—0	—	+	—	0—6 Cu	D. P. 82 819; fest, preß-, walz-, schmied- und ziehbar.
11	90	—	—	10	—	—	—	—	—	Für Tafelgeräte.
12	80	—	—	—	—	10	—	—	5 Ag	Desgl.
13	85	—	—	—	—	10	—	—	5 Cu	Desgl.
14	90	—	—	—	—	5,4	—	—	4,6 Zn	1912; porenfrei.
15	90	—	—	—	—	10	—	—	—	<i>De Susini</i> .
16	R.	—	—	—	—	—	1—6	+	und andere Hartungsmetalle	<i>Morris</i> , Am. P. 1 227 174.
17	R.	—	—	—	—	—	36,3	—	23,5 Si	Legierungsmetall.
18	94,5	—	—	—	—	—	—	5,5	—	<i>Davis</i> 1910.
19	90	—	(5)	—	—	—	2,5	2,5	—	D. P. 133 910; säurebeständig, schwer oxydierbar, leicht lötlbar, gute elektrische Leitfähigkeit.
20	80	—	—	—	—	—	—	20	—	Read.
21	97,3	—	—	—	—	—	—	1,3	1 Cu	D. P. 154 485.
22	R.	—	—	—	—	—	—	2—3,5	0,4—2 Ti	D. P. 154 485; dichter, porenfreier Guß, zähe u. fest.
23	92,75	—	—	—	—	—	—	5,25	2 Cu	Read.
24	R.	—	—	—	—	—	—	5—15	7—10 Cu	<i>Henemier</i> .
25	85	—	—	—	—	—	—	10	5 Zn	<i>Escard</i> ; für feine Maschinen; gut gießbar, hart, widerstandsfähig; sp. G. 3.
26	R.	—	—	[(1)]	0,8—1,2	—	—	(8—10)	—	<i>Borchers &amp; Schürmeister</i> ; für Tafelgeräte.
27	89,4	—	—	(0,6)	—	—	—	(10)	—	D. P. 242 313; für Gießzwecke; auch schmiedbar u. walzbar.
28	R.	—	—	—	—	—	—	10,7—18,2	16,1—8,2 Mg	Fr. P. 472 930.

## Kapitel IV.

### A. Die technisch wichtigen chemischen Verbindungen.

Es kann sich in diesem Abschnitt nicht darum handeln, eine vollständige Aufzählung sämtlicher Verbindungen und ihrer Eigenschaften zu machen. Dazu muß auf die Spezialwerke oder auf die ausgezeichneten vollständigen Sammelwerke wie *Gmelin-Kraut* verwiesen werden. Für die Zwecke des vorliegenden Buches wird es genügen, eine kurze vergleichende Übersicht großer Verbindungsgruppen und ihrer wesentlichen Eigenschaften, besonders mit Rücksicht auf die Leichtmetallgewinnung oder auf ihre Reindarstellung und Trennung, die letzteren auch in Hinblick auf die analytischen Untersuchungsmethoden, zu geben. So entfällt von vornherein eine Besprechung derjenigen Verbindungen, die nur mittels der Metalle selbst zu gewinnen sind — außer etwa solcher von gewisser technischer Bedeutung —, oder die bisher eine Rolle bei Gewinnung der Metalle nicht gespielt haben und voraussichtlich wegen ihrer Seltenheit und schwierigen, kostspieligen Darstellung auch nicht spielen werden und die auch in analytischer Hinsicht weiteres Interesse zur Zeit nicht beanspruchen. Auch die Anführung besonderer Eigenschaften oder des chemischen Verhaltens gegen bestimmte Agenzien muß sich im wesentlichen nach diesen Gesichtspunkten richten.

Nach diesen Grundsätzen nun nehmen die Sauerstoffverbindungen, die Oxyde und Hydroxyde, eine wichtige Stelle für die Gewinnung der Leichtmetalle ein; vorübergehend hat man sich auch von einigen Sulfiden hierfür Günstiges versprochen. Es kommen ferner in Betracht einige Carbide (Ca, Be, Al), sowie Nitride, insbesondere des Aluminiums und Berylliums, erstere für die Metalldarstellung, letzteres als Zwischenprodukt für die Überführung der natürlichen Aluminiumverbindungen in einen der reinen Ausgangsstoffe für die Fabrikation. Unmittelbar als Ausgangsstoffe für die Metallgewinnung haben auch gedient und dienen z. T. auch heute noch die Chloride und Fluoride, als Zwischenprodukte auch einige Sauerstoffsalze. Einige von diesen Verbindungen besitzen außerdem analytische Wichtigkeit.

#### Oxyde und Hydroxyde.

Die Oxyde des Kaliums, Natriums, Rubidiums, Caesiums ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Rb_2O$ ,  $Cs_2O$ ) lassen sich nur mit Hilfe der Metalle selbst erhalten: dagegen entsteht das Lithiumoxyd ( $Li_2O$ ) durch Reduktion des Carbonats mit Kohle oder des Nitrats mit Kupfer. Die Oxyde der übrigen Leichtmetalle

lassen sich mit zunehmender Leichtigkeit in der Reihe vom Barium zum Aluminium durch Glühen einzelner Salze darstellen, so BaO, SrO, CaO aus den Carbonaten oder Nitraten, MgO, BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch durch Glühen der Sulfate, Nitrate sowie der Hydroxyde, MgO, BeO, außer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, auch durch Glühen der Chloride. Mit Wasser vereinigen sich die Oxyde zu Hydroxyden, und zwar gemäß deren Verhalten beim Glühen mit entsprechend großer Wärmeentwicklung und Heftigkeit.

Die Hydroxyde der Alkalimetalle entstehen außer durch die Einwirkung von Wasser auf die Metalle auch durch Elektrolyse ihrer wässerigen Salzlösungen, die übrigen Hydroxyde schon durch Fällung mittels der Alkali-hydroxyde bzw. der ihnen in der Spannungsreihe voranstehenden Hydroxyde aus den wässerigen Salzlösungen.

Von den Oxyden und Hydroxyden sind diejenigen der Alkalien leicht schmelzbar und erst bei Weißglühhitze flüchtig, die der Erdalkalien und des Magnesiums sehr viel schwerer schmelzbar, teilweise, wie die Tonerde, erst bei der Temperatur des elektrischen Ofens. Doch lösen sich die Oxyde in der Schmelze anderer Salze, insbesondere der leichter schmelzbaren Chloride und Fluoride, und zwar bei wesentlich niedrigerer Temperatur, als ihrem eigenen Schmelzpunkt entspricht, meist auch erniedrigen sie noch den Schmelzpunkt des angewendeten Haloidbades, ein Umstand, der, wie wir später sehen werden, für die Schmelzelektrolyse von äußerster Wichtigkeit ist, um so mehr, da hierbei nicht nur die Temperatur, sondern auch die Dichte des Bades verändert wird.

Im einzelnen wäre noch zu erwähnen: Barium- und Calciumoxyd lassen sich nicht, wie Strontiumoxyd, aus dem Hydroxyd durch Glühen darstellen: Calciumoxyd erhält man am einfachsten, auch im großen, durch Glühen des Carbonats.

Magnesiumoxyd erhält man durch Glühen des Carbonats, Nitrats, Sulfats, aus dem Magnesiumchlorid durch Glühen im feuchten Luftstrom. Es ist im elektrischen Ofen schmelzbar.

Berylliumoxyd erhält man aus dem Hydroxyd oder Chlorid. Es schmilzt nicht im Sauerstoffgebläse, verdampft aber in der Weißglühhitze.

Aluminiumoxyd (Tonerde) gewinnt man durch Glühen des Hydroxyds oder von Salzen mit flüchtigen Säuren: es verflüchtigt sich bei hohen Temperaturen.

Kaliumhydroxyd erhält man aus dem Carbonat durch Zersetzung mit Kalkmilch bei nicht zu hoher Konzentration der Lösung sowie durch Elektrolyse der Chloridlösung und Eindampfen. Es verdampft bei Rotglut.

Natriumhydroxyd entsteht wie Kaliumhydroxyd; es ist schwerer flüchtig als dieses.

Lithiumhydroxyd läßt sich aus dem Lithiumoxyd mit Wasser, aus dem Carbonat mit Kalkmilch, aus der Sulfatlösung mit Barytwasser erhalten; es verliert beim Schmelzen Wasser.

Rubidiumhydroxyd entsteht aus dem Sulfat mit Barytwasser, ebenso Caesiumhydroxyd.

Bariumhydroxyd (Ätzbaryt) gewinnt man aus dem Bariumoxyd, das sich in Wasser sehr heftig löst oder durch Glühen von Bariumsulfat mit Kohle und Kreide und Auslaugen (neben Bariumhydrosulfid). Es schmilzt bei gelinder Glühhitze, ist weniger ätzend als Kalium- und Natriumhydroxyd.

Strontiumhydroxyd entsteht wie das vorige; es gibt bei stärkerer Hitze sein Wasser wieder ab und schmilzt schon bei schwachem Glühen.

Calciumhydroxyd (Ätzkalk) entsteht durch „Löschen“ des Calciumoxyds mit Wasser; es ist in Wasser sehr viel weniger löslich als Baryt- und Strontianhydrat.

Magnesiumhydroxyd entsteht langsam durch Einwirkung von Wasser auf Magnesiumoxyd; es fällt auch — bei Abwesenheit von Ammonsalzen — aus Magnesiumsalzen mit Kali- oder Natronlauge. Es ist nur noch schwach alkalisch, da es sehr wenig löslich in Wasser ist.

Berylliumhydroxyd wird aus den Lösungen seiner Salze in Wasser mit Alkalien oder Ammoniak durch Kochen gefällt; in Ammoniakwasser, welches Ammoniumchlorid oder -sulfid enthält, ist es nicht löslich (Unterschied von  $Mg(OH)_2$ ).

Aluminiumhydroxyd bildet sich beim Fällen der löslichen Salze mit Ammoniak, ist in Alkalien zu Aluminaten löslich und entsteht aus den letzteren durch Fällen mit Kohlensäure.

Die Sulfide lassen sich aus wässrigen Lösungen nicht gewinnen. Meist werden sie erhalten durch Reduktion der Sulfate mit Kohle und Auslaugen; dabei bildet sich jedoch das Hydrosulfid, das nicht in das Sulfid überzuführen ist. Die Sulfide des Magnesiums, und noch mehr des Aluminiums, sind überhaupt nicht in Wasser beständig; sie gehen in die Hydroxyde über. Man kann die Sulfide nur durch besondere Vorsichtsmaßregeln auf dem trockenen Weg erhalten und dann nicht rein, beispielsweise durch Erhitzen der Carbonate oder Oxyde mit Schwefel oder Schwefelkohlenstoff oder durch Reduktion der Sulfate mit Kohle, durch Umsetzen der geschmolzenen Haloidsalze mit Natriumsulfid.

Von den Nitriden kommt das Aluminiumnitrid in Betracht, mit dessen Herstellung man sich in dem Jahrzehnt vor dem Weltkrieg lebhaft beschäftigt hat. Es entsteht bei Einwirkung von Stickstoff auf tonerdehaltige Materialien, wie Bauxit, in Gegenwart von Kohlenstoff. Es setzt sich mit Wasser um zu Ammoniak und Tonerdehydrat und würde so (wegen des nebenbei entfallenden Ammoniaks) einen Weg zu einer außerordentlich billigen und reinen Tonerde bieten<sup>1</sup>.

Die Carbide entstehen durch Erhitzen der Oxyde mit Kohlenstoff. Sie zersetzen sich mit Wasser unter Entwicklung von Acetylen bzw. Methan zu den Hydroxyden. Das Berylliumcarbid wie auch das Berylliumnitrid<sup>2</sup> können für die Herstellung der reinen Berylliumverbindungen als Ausgangsstoff für die Berylliumgewinnung wertvoll werden; das Aluminiumcarbid spielt eine wichtige Rolle bei der thermischen Aluminiumgewinnung und entsteht auch in geringen Mengen bei der Elektrolyse der im Kryolithbad gelösten Tonerde.

<sup>1</sup> Vgl. *Askenasy*, Techn. Elektrochemie, II. S. 297 (1916); — <sup>2</sup> Fr. P. 438 248.



### Salze.

Die Chloride der Alkalien sowie des Magnesiums werden durch Reinigen der natürlich vorkommenden Salze gewonnen, die Chloride des Bariums, Strontiums, Calciums meist durch Umsetzung aus den säurelöslichen Carbonaten mit Salzsäure, das Berylliumchlorid durch Lösen des Hydroxyds in Salzsäure, das wasserfreie Aluminiumchlorid durch Reduktion des Oxyds mit Kohle im Chlorgasstrom hergestellt. Mischt man im letzteren Fall Natriumchlorid bei, so entsteht das ebenfalls flüchtige, aber beständigere Natriumaluminiumchlorid. Beachtenswert ist die Löslichkeit des Lithiumchlorids in Amylalkohol und Äther-Alkohol.

Von den Fluoriden finden sich nur diejenigen des Calciums als Flußspat, des Natriums und Aluminiums zusammen als Kryolith in der Natur vor; die übrigen müssen auf mehr oder weniger künstlichem Wege, sei es durch direktes Lösen der Oxyde oder Hydroxyde in Flußsäure oder durch — wegen der naheliegenden Löslichkeitsverhältnisse — schwierige doppelte Umsetzung gewonnen werden.

Eine auch technisch wichtige Eigenart der Haloide, insbesondere der Alkalimetalle, des Magnesiums, Berylliums und Aluminiums, ist die Neigung zur Bildung von komplexen, leicht für sich erhältlichen Doppelsalzen. Außer den eben erwähnten Aluminium-Natriumchlorid und Aluminium-Natriumfluorid und des technisch in der Kaliindustrie gewonnenen Carnallits (Kalium-Magnesiumchlorid) sind besonders wichtig die Alkalisalze der Platinchlorwasserstoffsäure, von denen das Kaliumsalz ( $K_2PtCl_6$ ), abweichend vom Natriumsalz, in Wasser wenig löslich, in Alkohol ganz unlöslich ist, und der Zinnchlorwasserstoffsäure, deren Caesium- und Rubidiumsals schwer löslich ist. Analytisch wichtig sind auch das fast unlösliche Kaliumsilicofluorid und Bariumsilicofluorid im Gegensatz zu dem leichter löslichen Natriumsalz.

Von den Chlorsauerstoffverbindungen besitzt das schwer lösliche Kaliumperchlorat Wichtigkeit für die Trennung von dem leichter löslichen Natriumsalz.

Von den Sulfaten sind die der Alkalien, des Magnesiums, Berylliums und Aluminiums löslich, die der alkalischen Erden schwer ( $CaSO_4$ ) bis unlöslich ( $BaSO_4$ ). Für die Reinigung und Trennung der Alkalimetalle, insbesondere des Caesiums und Rubidiums, spielen eine wichtige Rolle die Alaune, das sind die Doppelsulfate mit Aluminium. Das Wismutthiosulfat des Kaliums ist im Gegensatz zum Natriumsalz fast unlöslich und daher zur Trennung vom Natrium brauchbar.

Die Phosphate der Alkalimetalle, mit Ausnahme des Lithiums, sind löslich, diejenigen der alkalischen Erdmetalle, des Magnesiums (insbesondere dessen Doppelsalz mit Ammon und das Pyrophosphat,  $MgP_2O_7$ ), des Aluminiums und Berylliums unlöslich in Wasser.

Die Carbonate der Alkalimetalle sind mit Ausnahme des schwer löslichen Lithiumcarbonats leicht löslich, die der alkalischen Erden und des Magnesiums und Berylliums sind unlöslich, das Carbonat des Aluminiums

zerfällt in Wasser unter Kohlensäureabscheidung. Auffallend ist die Unlöslichkeit des Caesiumcarbonats in absolutem Alkohol.

Von den Chromaten ist das fast unlösliche Bariumchromat zur Bariumbestimmung wichtig. Zur Bestimmung und Trennung des Natriums und Kaliums wird auch das schwer lösliche Natriummetantimoniat und Natriumkobaltnitrit benutzt.

Von organischen Salzen sind wichtig das schwer lösliche Kaliumbitartrat, das unlösliche Calciumoxalat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ): sehr schwer löslich ist auch das o-Nitrophenolkalium und das metamonobrombenzolsulfosaure Kalium, das monobromazobenzolsulfosaure und das naphthylhydrazinsulfosaure Natrium.

Da nächst Caesium und Rubidium das Kalium die größte Affinität zu Säuren hat, so zeigen auch deren Salze mit schwachen Säuren alkalische Reaktion.

Die Salze sind, mit Ausnahme derer mit leicht zersetzlichen Säuren, im allgemeinen feuerbeständig, nur die Carbonate der alkalischen Erden und des Magnesiums werden beim Glühen zersetzt. Anwesenheit von Wasser oder Luft befördert jedoch auch bei anderen Salzen die Zersetzlichkeit, so läßt sich z. B. Magnesiumchloridlösung nicht unzersetzt eindampfen und schmelzen. Bei hoher Glut sind sie, mit Ausnahme der Barium-, Strontium- und Calciumsalze, mehr oder weniger leicht flüchtig, insbesondere die Haloide, und unter diesen vor allem die des Aluminiums und seine Doppelsalze.

Die Schmelzbarkeit ist verschieden und nimmt, abgesehen von den leichter schmelzbaren Haloiden, ab, von den Alkalisalzen an.

Das spez. Gewicht der Salze, auch in geschmolzenem Zustand, steht in einem gewissen Verhältnis zum Atomgewicht; so sind die Lithiumsalze am leichtesten, die Bariumsalze am schwersten von allen Leichtmetallen; es übertrifft auch im starren Zustand das spez. Gewicht der betreffenden Metalle, im Gegensatz zu den Schwermetallen, deren Salze leichter sind als die Metalle; im geschmolzenen Zustand tritt jedoch bei manchen, z. B. beim Aluminium, eine Umkehrung ein, ein Umstand, der für die technische Gewinnung der Metalle von Wert und Bedeutung ist.

Infolge der abnehmenden elektropositiven Natur der Leichtmetalle nimmt auch die Basizität ihrer Salze, insbesondere der Oxyde und Hydroxyde, entsprechend ab, so daß die Hydroxyde der alkalischen Erden und der folgenden aus alkalischer Lösung, ausfallen, mit Ausnahme des Aluminiumhydroxyds, das dank seiner amphoteren Natur mit Alkalihydroxyden lösliche Aluminate bildet, und des Berylliumhydroxyds, das erst beim Kochen aus alkalischer Lösung gefällt wird. Die Alkalicarbonate fällen die Carbonate des Bariums, Strontiums, Calciums, Magnesiums und Berylliums; das Aluminium wird von ihnen und den Carbonaten der alkalischen Erden als Hydroxyd gefällt. Beryllium- und Aluminiumhydroxyd werden auch von Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, jedoch nicht in Gegenwart von organischen Stoffen, insbesondere Weinsäure, Zucker u. dgl.

Für die meisten Leichtmetalle charakteristisch und daher vielfach zu ihrer Erkennung und Bestimmung verwandt ist schließlich noch die eigen-

tümliche Färbung, welche ihre leichter flüchtigen Salze, vornehmlich die Chloride, einer Flamme verleihen, und das Spektrum, welches diese Flammenfärbungen im Spektralapparat zeigen; wurde doch das Dasein des Rubidiums und Caesiums zuerst hierdurch von *Bunsen* und *Kirchhoff* festgestellt (1859).

Die Kaliumverbindungen färben violett, Natrium gelb, Strontium rot, Barium grün, Rubidium ebenfalls violett, etwas rötlicher als Kalium, Caesium noch rötlicher, Lithium färbt carminrot, Calciumsalze färben die Flamme gelbrot. Die Salze von Beryllium, Magnesium und Aluminium zeigen keine besonderen charakteristischen Flammenfärbungen. Betrachtet man diese Färbungen im Spektroskop, so zeigt die Kalifärbung eine starke Linie im äußersten Rot und eine solche im äußersten Violett, das Rubidium neben schwächeren roten, grünen und gelben Linien zwei charakteristische Linien im Violett, zwei schwächere im Dunkelrot; das Caesium u. a. zwei scharfe Linien im Blau, zwei schwächere im Orangerot, das Natrium eine besonders glänzende Linie im Gelb, das Lithium eine glänzende rote Linie und eine schwächere gelbe, das Barium unter zahlreichen schwächeren besonders drei grüne Linien, das Strontium zeigt acht ausgezeichnete Linien in Rot, Orange und Blau, das Calcium zeigt besonders gut bemerklich zwei Orange- und eine Grünlinie. Die Spektrallinien einiger Magnesium-, Beryllium- und Aluminiumverbindungen sind zwar bestimmt, aber weniger wichtig als die der vorstehenden Elemente.

Elektrolytisches Verhalten. Ihrer basischen Natur gemäß scheiden sich die Leichtmetalle bei der Elektrolyse ihrer Verbindungen als elektropositive Ionen an der Kathode ab, während deren elektronegative Bestandteile, O, OH oder Säurerest, an die Anode wandern. Findet aber die Elektrolyse in einem Mittel statt, das auf das Leichtmetall chemisch stark einzuwirken vermag, wie z. B. in wässriger Lösung das Wasser, so wirkt das frei gewordene Metallion auf dieses ein und setzt sich mit ihm unter Wasserstoffentbindung zum Hydroxyd und dieses sekundär noch weiter mit dem etwa ausgeschiedenen anderen anodischen Bestandteil um.

Daher ist es auch nur unter ganz besonderen Maßnahmen, wie Bindung des Metalls an Quecksilber oder Wahl eines das Metall nicht angreifenden Lösungsmittels (Pyridin, Amylalkohol, flüssiges Ammoniak), oder sehr starke Konzentration bei sehr hoher Stromdichte, wodurch die OH-Ionen von dem entstehenden Metall abgedrängt werden, wie z. B. bei dem *Davy'schen* Versuch, möglich, durch kaltflüssige Elektrolyse Metall zu isolieren.

Für die Technik kommt lediglich die Elektrolyse der geschmolzenen Salze in Betracht, bei der unter richtiger Wahl des Elektrolyten und Vermeidung der Anwesenheit oder Bildung von Wasser und Verhinderung des Zutritts der elektronegativen Bestandteile die Metallionen glatt abgeschieden werden, und zwar je nach der Temperatur des Bades in ihrem Schmelzpunkt entsprechenden Aggregatzustand, geschmolzen oder schwammig oder feinkörnig.

Dem Verhalten gegen den elektrolytischen Strom läuft auch das Verhalten der Verbindungen gegen die Metalle selbst entsprechend parallel, so scheiden

auch im allgemeinen die dem elektropositiven Ende am nächsten stehenden Metalle die weiter abliegenden aus ihren geschmolzenen Verbindungen (nicht aber aus den wässrigen Lösungen wegen des bekannten Verhaltens der Leichtmetalle gegen Wasser) aus. Dieser Vorgang findet jedoch unter gewissen, später näher zu besprechenden Umständen gelegentlich auch umgekehrt statt; beispielsweise scheiden Natrium und Kalium zwar Aluminium aus seinen geschmolzenen Haloiden aus, aber auch umgekehrt vermag man mit Aluminium Alkalifluoride zu zersetzen.

## B. Analytisches.

### Untersuchung und Wertbestimmung der Leichtmetalle und ihrer Legierungen.

Über die Ausführung der qualitativen und quantitativen chemischen Bestimmung der Leichtmetallelemente in ihren Verbindungen sind die Lehr- und Handbücher der analytischen Chemie zu vergleichen<sup>1</sup>. Hier können nur im allgemeinen die Methoden kurz erwähnt und nur diejenigen sollen näher besprochen werden, die für die Untersuchung und Wertbestimmung der Hüttenerzeugnisse selbst, ihrer Legierungen, der aus ihnen gefertigten Zwischen- und Endprodukte, der wichtigeren Rohstoffe und etwaiger Abfälle sich als brauchbar und fördernd gezeigt haben.

1. **Alkalimetalle**<sup>2</sup>. Zum Nachweis des Kaliums auf nassem Wege dient das Chloroplatinat, das Hydrotartrat<sup>3</sup>, das Kaliumkobaltnitrit, das Perchlorat, das Wismutkaliumthiosulfat, das Kaliumsilicofluorid, das Pikrat, das Phosphormolybdat; erkannt wird es außerdem an der violetten Flammenfärbung (nach Verdeckung der gelben Natriumflamme mit Kobaltglas oder Indigolösung) und im Spektroskop. Quantitativ wird es bestimmt durch Abscheidung und Wägung als  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_2PtCl_6$ <sup>4</sup>,  $KClO_4$ <sup>4</sup>, Kaliumbitartrat<sup>3</sup>.

Natrium wird zur qualitativen Bestimmung als Natriumpyroantimoniat abgeschieden. Quantitativ wird es bestimmt durch Wägung als  $NaCl$  oder  $Na_2SO_4$ <sup>5</sup>. Die gewichtsanalytische Bestimmung neben Kalium geschieht meist indirekt durch die Gesamtchloride und entweder durch Abscheidung des Kaliums als Perchlorat oder durch den Gesamtchlortiter und Berechnung aus der Differenz.

<sup>1</sup> Beispielsweise *Treadwell*: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., I. Bd., Qualitative Analyse, 1919; II. Bd., Quantitative Analyse, 1921. Vor allem aber *Rüdigsüle*: Nachweisung, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bd. IV, V und VI, 1916—1923.

<sup>2</sup> *Rüdigsüle*: Bd. VI, 1. u. 2. Abt. (Nachtrag).

<sup>3</sup> *Marshall*: Ch. Ztg. 1914, S. 585 u. 615; vgl. auch *Strecker* und *Jungck*, Z. anal. Ch. **63**, 161 (1923).

<sup>4</sup> Vgl. hierzu *Bennett*: Z. angew. Ch. 1916, S. 489, und *Rohland*: Z. anal. Ch. 1910, S. 358; *Crotoginos* Schnellbestimmung, Z. f. angew. Ch. 1914, II, S. 697.

<sup>5</sup> Eine titrimetrische Mikromethode hat *H. Müller* (Cbtt. 1924, I, S. 2188) angegeben.

*Okada*<sup>1</sup> schlägt hierzu die Tartrate, *Hill*<sup>2</sup> die Trennung mittels Anilinperchlorat vor. Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Kalium neben Natrium scheidet man erst den größten Teil des Natriums durch gasförmige Salzsäure als NaCl ab.

Caesium und Rubidium verhalten sich ähnlich wie Kalium. Zur raschen Erkennung dient die Flammenfärbung und das Spektrum<sup>3</sup>. Abgeschlossen werden sie als Chloroplatinat, Hydrotartrat oder Chlorostannat, quantitativ bestimmt ähnlich wie Kalium<sup>4</sup>.

Lithium wird erkannt an der carminroten Flammenfärbung und am Spektrum. Es fällt in ammoniakalischer Lösung mit Mononatriumphosphat oder Ammoniumcarbonat, nicht mit Weinsäure oder Platinchlorwasserstoff. Bestimmt wird es gewichtsanalytisch als  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  oder LiCl.

Die Bestimmung neben Kalium und Natrium geschieht nach Wägung der Gesamtchloride durch Ausziehen des LiCl mit wasserfreiem Amylalkohol oder mit absolutem, mit HCl-Gas gesättigten Alkohol und Äther<sup>5</sup>.

**2. Erdalkalimetalle**<sup>6</sup>. Calcium wird gefällt durch Ammoniumcarbonat, Ammoniumoxalat, in konzentrierter Lösung durch Schwefelsäure, in neutraler Lösung mit Binatriumphosphat. Strontium wird mit Gipslösung, sonst wie Calcium gefällt; charakteristisch ist seine carminrote Flammenfärbung. Die Wägung als wasserfreies Oxalat (Trocknen bei 300°), mitunter 0,1 Proz. Fehler, empfiehlt *Villamil*; vgl. dagegen *Jakob*<sup>7</sup>.

Barium wird aus neutraler Lösung durch Alkalichromat gefällt, am häufigsten durch verdünnte Schwefelsäure, auch als Bariumsilicofluorid; gegen Ammoniumcarbonat, Ammoniumoxalat und Alkaliphosphat verhält es sich wie Calcium. Die Oxalatfällung läßt sich auch maßanalytisch durch Zurücktitrieren mit Permanganat auswerten<sup>8</sup>. Barium läßt sich maßanalytisch mit  $\text{KJO}_3$  bestimmen<sup>9</sup>.

Gravimetrisch wird Calcium als  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ <sup>10</sup>, Strontium als  $\text{SrO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ , Barium als  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaCrO}_4$ <sup>11</sup> bestimmt.

Von den Alkalimetallen lassen sich die Erdalkalimetalle als Oxalate trennen. Barium und Strontium lassen sich von Calcium trennen durch Behandeln der Nitrats oder Bromide, Barium von Strontium durch Behandeln der Chloride mit Amylalkohol<sup>12</sup>. Nach *Mar*<sup>13</sup> läßt sich Barium von Calcium mittels ätherischer konzentrierter Salzsäure trennen. Die quantitative Bestimmung und Trennung des Bariums vom Strontium mittels Kieselflußsäure schlägt *Leo*<sup>14</sup> vor. Für die Bestimmung kleiner Mengen von Barium neben

<sup>1</sup> Chem. Abstr. 1915, S. 2492. — <sup>2</sup> Z. angew. Ch. 1916, II, S. 511. —

<sup>3</sup> *Wilke-Dörfurt*: Über die spektralanalytische Bestimmung kleiner Mengen Rubidium neben viel Kalium. Z. anorg. Ch. **75**, 132 (1912). — <sup>4</sup> *Rüdisüle*: Bd. VI, 1, S. 571—589. —

<sup>5</sup> Vgl. *Palkin*: J. Am. Ch. Soc. 1916, S. 2326 (Z. angew. Ch. 1917, II, S. 161). — <sup>6</sup> *Rüdisüle*: Bd. VI, 1, S. 676—902 und 2, S. 1805—1823 (Nachtrag). — <sup>7</sup> Cbtt. 1924, II, S. 2190. —

<sup>8</sup> Z. angew. Ch. 1913, S. 478 (*Döring*), (*Cain*) Cbtt. 1924, I, S. 2189, und (*Großfeld*) Ch. Z. 1917, S. 842. — <sup>9</sup> Z. angew. Ch. 1909, S. 2048 (*Hill* und *Zink*). — <sup>10</sup> *Villamil*: Ref. d. Cbtt. 1924, II, S. 2190. — <sup>11</sup> *Estève*: Ref. d. Cbtt. 1924, II, S. 2191. — <sup>12</sup> *Browning*: Z. angew. Ch. 1893, S. 150 u. 200. — <sup>13</sup> Z. angew. Ch. 1893, S. 23. — <sup>14</sup> Monatsh. Ch. **43**,

567 (1923).

Calcium und Strontium empfiehlt *Estève*<sup>1</sup> die colorimetrische Reaktion mit Kaliumbichromat oder das Ausfällen als Chromat, Lösen in Salzsäure, Füllen mit Jodkalium und Titrieren des Jods mit Thiosulfat. Die elektrolytische Trennung von Barium und Strontium, auch von Barium und Magnesium mittels Quecksilberkathode ist *Coehn* und *Kettembeil*<sup>2</sup> gelungen. *Kolthoff*<sup>3</sup> hat die Leitfähigkeitstiteration von Barium, Strontium und Calcium, *E. Müller* und *R. Wertheim*<sup>4</sup> haben die elektrometrische Bestimmung von Barium allein und neben Calcium untersucht.

**3. Magnesium**<sup>5</sup>. Als einen hochempfindlichen Farbensnachweis für Magnesium empfehlen *Hahn*, *Wolf* und *Jäger* den Farbenumschlag mit 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon aus alkalischer Lösung beim Neutralisieren<sup>6</sup>. Magnesium wird durch Barythydrat oder ammoniakhaltiges Natriumphosphat<sup>7</sup> gefällt; das erstere gestattet auch die Bestimmung der Alkalien im Filtrat, besser ist die Fällung mit einer alkoholischen Ammoniumcarbonatlösung. Über Mikrobestimmung des Magnesiums berichtet *St. Gadiant*<sup>8</sup>; geringe Mengen sollen nach *Cain*<sup>9</sup> mit Chinolinsulfat bestimmt werden. Gravimetrisch bestimmt wird Magnesium als  $MgSO_4$ ,  $MgO$  oder  $Mg_2P_2O_7$ , die letztere Verbindung ist auch in Gegenwart von Alkalien anwendbar. *Kallauner*<sup>10</sup> empfiehlt die Bestimmung als  $MgO$  durch mehrmaliges Abdampfen mit  $HgO$  (nach *Berzelius*). Über die titrimetrische Magnesiumbestimmung haben gearbeitet *Bruckmüller*<sup>11</sup>, *Busvold*<sup>12</sup>, *Vürtheim*<sup>13</sup> und *Kolthoff*<sup>14</sup>. *Klingenfuß*<sup>15</sup> gibt eine jodometrische Bestimmungsmethode des Magnesiums mit Arsensäurelösung an.

Bei dem häufigen Zusammenvorkommen der bisher besprochenen drei Gruppen ist die Trennung dieser Metalle besonders wichtig; von den Alkalimetallen ist sie kurz vorher schon erwähnt; von den Erdalkalimetallen läßt sich Magnesium durch deren Fällung als Oxalat<sup>16</sup> trennen, von Barium auch als Bariumsulfat. Barium läßt sich auch von Magnesium wie von Calcium nach *Mar* mittels ätherischer konz. Salzsäure trennen.

Die Trennung von Wismut (aus Legierungen mit Magnesium) mittels Monoammoniumphosphat empfiehlt *Luff*<sup>17</sup>.

**4. Beryllium**<sup>18</sup>. Es wird erkannt durch seine Fällung mit Ammoniak, Schwefelammonium und Ammoncarbonat, durch die Unlöslichkeit des Hydroxyds in Alkalilaugen in der Hitze, durch die Ausfällung mit Bariumcarbonat. Es wird gravimetrisch meist durch Ammoniak als  $BeO$

<sup>1</sup> Cbtt. 1924, II, S. 2191. — <sup>2</sup> Z. anorg. Ch. **38**, 198 (1904). — <sup>3</sup> Cbtt. 1923, II, S. 380. Vgl. auch *Goldbaum* und *Smith*: Z. angew. Ch. 1909, S. 1025, für Alkalien, S. 2198 für Trennung von Ba und Sr vom Ca. — <sup>4</sup> Z. anorg. Ch. **135**, 269 (1924). — <sup>5</sup> *Rüdüsüle*: Bd. VI, 1, S. 590 bis 675 und 2, S. 1800 bis 1804. <sup>6</sup> Berl. Ber. 1924, S. 1394. — <sup>7</sup> Siehe *Wilke-Dörfurts* Trennung von Aluminium in tartrathaltiger Lösung in „Wiss. Veröff. aus dem Siemens-Konzern“ 1921, S. 84, u. 1923, S. 9 bis 111. — <sup>8</sup> Durch Cbtt. 1924, I, S. 220. — <sup>9</sup> Durch Cbtt. 1924, I, S. 2189. — <sup>10</sup> Ch. Z. 1911, S. 1165. — <sup>11</sup> Siehe Z. angew. Ch. 1918, S. 150 u. 277. — <sup>12</sup> Ch. Z. 1917, S. 42. — <sup>13</sup> Siehe Cbtt. 1923, II, 379. — <sup>14</sup> Siehe Cbtt. 1923, II, S. 1074. — <sup>15</sup> Z. anorg. Ch. **138**, 195; 1924. — <sup>16</sup> Vgl. *Halla*: Ch. Ztg. 1914, S. 100, und *Stolberg*: Z. angew. Ch. 1904, S. 741 u. 769; ferner *Rodt* und *Kindscher*: Ch. Ztg. 1924, S. 953 (Bestimmung von Calcium neben viel Magnesium. — <sup>17</sup> Ch. Z. 1924, S. 61. — <sup>18</sup> *Rüdüsüle*: Bd. IV, S. 113 bis 122 (1916).

gefällt<sup>1</sup>. Zur maßanalytischen Bestimmung (jedoch nur in reinen Salzen) empfehlen *Bleyer* und *Moormann*<sup>2</sup> Berylliumchlorid entweder jodometrisch zu titrieren oder acidimetrisch, beruhend auf der hydrolytischen Spaltung des Chlorids. — Für die gasvolumetrische Bestimmung benutzte *Oesterheld*<sup>3</sup> die Wasserstoffentwicklung durch Kalilauge und stellte eine Kurventafel auf, aus der bei Anwesenheit von Aluminium der Gehalt in Prozent unmittelbar abgelesen werden soll. (Vgl. hierzu die Vorschläge von *Klemp* und *Losana* zur Aluminiumbestimmung, S. 144.)

Die Trennung von den vorangehenden Leichtmetallen ist auf Grund der Eigenschaften des Berylliums nicht sehr schwierig; die Trennung von Aluminium wird in folgendem besprochen, die Besprechung der Trennung von anderen hier nicht erwähnten Metallen muß mangels eines gegenwärtigen Interesses hier unterbleiben. Für die Trennung des Berylliums vom Uran haben *Wunder* und *Wenger*<sup>4</sup> Wasserstoffsperoxyd (nach *Jannasch*) vorgeschlagen.

**5. Aluminium<sup>5</sup>.** Kennzeichnend für dessen Vorhandensein ist die blaue, unschmelzbare Masse (Thonards Blau), die die trockenen Verbindungen auf Kohle vor dem Lötrohr nach dem Befeuchten mit Kobaltnitrat geben. Fällungsform ist vor allem das Hydroxyd ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ); Fällungsmittel sind Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Schwefelammon, Natriumthiosulfat, Kaliumjodid-Jodat, Natrium- oder Ammoniumnitrit. Auch als Phosphat und basisches Acetat wird Aluminium gefällt. Organische Säuren, wie Weinsäure, Citronensäure, verhindern die Fällung.

Mikrochemisch lassen sich Spuren bis 0,00008 mg Aluminium als Caesiumalaun und als Ammonium-Aluminiumfluorid nachweisen<sup>6</sup>.

Auch die mikrophotographischen Gefüge oder Schlibfbilder lassen sich nach geeignetem Anätzen zur qualitativen und annähernden quantitativen Bestimmung benutzen, wie z. B. schon *Guillemin* 1892<sup>7</sup> vorgeschlagen hat (s. S. 159).

Einen colorimetrischen Nachweis mittels Alizarin-S-Lösung beschreibt *Atack*<sup>8</sup>.

Maßanalytische Bestimmung der Tonerde.

*Bayer*<sup>9</sup> löst nach Entfernung der Schwermetalle das Tonerdesalz in Normalnatronlauge und titriert mit Tropäolin als Indicator mit Normalschwefelsäure zurück. Das Natron läßt sich mit Phenolphthalein titrieren. *Breuel*<sup>10</sup> empfiehlt statt Tropäolin Methylorange. Das Gesamtalkali im Tonerdenatron läßt sich nach ihm durch Destillieren mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bestimmen. Die Methode gibt jedoch bei metallischem Aluminium und aluminiumreichen Legierungen keine genauen Resultate. Vgl. über die alkalische Titration von Aluminiumsalzen

<sup>1</sup> *Bleyer* und *Boshart*: Z. anal. Ch. 1912, S. 748. — <sup>2</sup> Z. anal. Ch. 1912, S. 360. — <sup>3</sup> Z. anorg. Ch. **97**, 12 (1916). — <sup>4</sup> Z. anal. Ch. **53**, 371 (1914). — <sup>5</sup> *Rüdigsüle*: Bd. V, S. 3 bis 121 (1918) und Nachtrag S. 1294—1303, Bd. VI, 2. Nachtrag, S. 1549 bis 1584. — <sup>6</sup> *Behrens-Kley*: Mikrochemische Analyse, I. Tl., S. 80 (1915) *Schoorl*: Z. anorg. Ch. **50**, 266 (1911). Vgl. auch den Nachweis von *Rathgen*: Z. angew. Ch. 1914, II, S. 249. — <sup>7</sup> C. r. **115**, 232. — <sup>8</sup> Ref. in Z. angew. Ch. 1916, II, S. 249. — <sup>9</sup> Z. anal. Ch. 1885, S. 542; Ch. Z. 1885, S. 1814 u. 1886, S. 584. — <sup>10</sup> Ch. Z. Rep. 1886, S. 69.

auch *Gatenby*<sup>1</sup> und *Cross* und *Bevan*<sup>2</sup>. Ferner *Seamon*<sup>3</sup>: Aus der Lösung des Metalls wird Aluminium mit Eisen mittels  $\text{NH}_3$  gefällt und mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  aus der salzsauren Lösung die Tonerde wieder in Lösung gebracht, dann in der ersten Stufe mit Phenolphthalein und zu Ende mit Methylorange titriert. *Craig*<sup>4</sup> setzt vor der Titration neutrales Alkalifluorid zu, wodurch eine nicht hydrolytisch spaltbare Aluminiumdoppelverbindung entsteht, die ein genaueres Titrieren gestattet<sup>5</sup>.

*Kretschmar*<sup>6</sup> fällt die Tonerde aus essigsaurer Lösung mit eingestellter Natriumphosphatlösung und titriert die überschüssige Phosphorsäure mit Uranacetat zurück. *Kraus*<sup>7</sup> benutzt hierbei Silbernitrat als Indicator. Die *Stocksche* Methode der gravimetrischen Bestimmung mit Kaliumjodat-Jodid benutzt *Moody*<sup>8</sup> titrimetrisch.

Gasvolumetrisch. *Klemp*<sup>9</sup> hatte vorgeschlagen, das Aluminium im käuflichen Metall durch Messen des mit Alkalilauge entwickelten Wasserstoffs zu bestimmen. Trotzdem darauf hingewiesen war<sup>10</sup>, daß diese Methode nur ungenaue Ergebnisse liefern könne, weil das im Handelsaluminium nie fehlende Silicium hierbei ebenfalls Wasserstoff entwickle, sind später wieder andere darauf zurückgekommen; so hat *Nicolardot*<sup>11</sup> für diesen Zweck einen Gasentwicklungsapparat vorgeschlagen, und auch *Losana*<sup>12</sup> hat diese Methode unter Anwendung des *Schlösing-Grandeauschen* Apparates für die Salpetersäurebestimmung von neuem empfohlen und bemerkt nur, daß sie bei Anwesenheit von Magnesium nicht anwendbar sei.

Gravimetrisch. Die vorgeschlagenen Fällungsverfahren mit Ammoniak, mit Schwefelammon, mit Acetat, mit Thiosulfat, mit Kaliumjodid-Jodat und mit Phosphat hat *Wendehorst*<sup>13</sup> kritisch untersucht und findet keine derselben als fehlerfrei und empfehlenswert. Er empfiehlt dafür die Sublimation im trockenen Salzsäurestrom<sup>14</sup>. Kritische Untersuchungen zu dieser Frage haben auch neuerdings geliefert *Clennell*<sup>15</sup> und *Cougdon* und *Carter*<sup>16</sup>. Die Sublimation

<sup>1</sup> Chem. News 1887, S. 289. — <sup>2</sup> Ch. Z. 1891, S. 259 u. 499. — <sup>3</sup> Ch. Z. Rep. 1909, S. 321. — <sup>4</sup> Ref. in Z. angew. Ch. 1912, S. 81.

<sup>5</sup> Siehe hierzu auch die Angaben von *Stock* (Berl. Ber. 1900, S. 548), von *Fischl*: (ref. in Z. angew. Ch. 1913, S. 314 oder Ch. Z. Rep. 1913, S. 474), von *Scott* (Z. angew. Ch. 1916, II, S. 221), von *Bellucci* und *Lucchesi* (ref. Cbtt. 1919, IV, S. 990) und *Wohlk*: (Ber. D. Pharm. Ges. 33, 195 (1923)).

<sup>6</sup> Ch. Z. 1890, S. 1223. — <sup>7</sup> Ch. Z. 1921, S. 1173. — <sup>8</sup> Z. anorg. Ch. 46, 424 (1905); vgl. die weiteren Ausbildungen von *Korsharova* und *Osipov* (J. Russ. Phys. Chem. Ges. 47, 612 u. 613 (1915); durch Cbtt. 1916, I, S. 948. — <sup>9</sup> Z. anal. Ch. 1890, S. 388. —

<sup>10</sup> Siehe *Hampe*: Ch. Z. 1890, S. 1633, und *Regelsberger*: Z. angew. Ch. 1891, S. 20 u. 52. —

<sup>11</sup> Ann. chim. anal. appl. 1913, S. 136, durch Z. angew. Ch. 1914, II, S. 9. — <sup>12</sup> Siehe Ch. Z. Rep. 1922, S. 125.

<sup>13</sup> Beiträge zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Aluminiums. Diss. Göttingen 1921. — <sup>14</sup> Weitere Beiträge gaben *Jander* und *Wendehorst*: Z. angew. Ch. 1922, S. 244, *Jander* und *Weber*: Z. anorg. Ch. 131, 266 (1923) und Z. angew. Ch. 1923, S. 586.

<sup>15</sup> Ref. durch Cbtt. 1923, IV, S. 999.

<sup>16</sup> Chem. News 128, 98 (1924). Vgl. auch die früheren Untersuchungen von *Stock* (Berl. Ber. 1900, S. 548): Fällung mit  $5 \text{ KJ} \cdot \text{KJO}_3$  in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , von *Schirm* (Ch. Z. 1909, S. 877), *Blum* (ref. durch Z. angew. Ch. 1916, II, S. 489) und *Sidener* und *Pettijohn* (ref. durch Z. angew. Ch. 1917, II, S. 233).



von Aluminium als  $\text{AlCl}_3$  im trocknen Salzsäuregas hat *Kohn-Abrest*<sup>1</sup> benutzt, um Aluminium neben Aluminiumoxyd zu bestimmen; *Fresenius*<sup>2</sup> hat für ähnlichen Zweck Glühen im Chlorstrom angewendet. In Fällen, wo die Verunreinigungen gering sind gegen den Aluminiumgehalt, fällten *F.* und *W. Mylius* von der Phys.-Techn. Reichsanstalt<sup>3</sup> aus der Chloridlösung mit  $\text{HCl}$ -Gas zuvor den größten Teil des Aluminiumchlorids aus.

Trennung des Aluminiums von andern Elementen<sup>4</sup>.

Von den Alkalien. *Diehl*<sup>5</sup> führt zu diesem Zweck in die Chloride über und erhitzt diese längere Zeit auf  $150^\circ$ , wodurch nur  $\text{AlCl}_3$  zersetzt wird (auch  $\text{MgO}$  bleibt zurück) und bestimmt dann im wässrigen Auszug die Alkalichloride. Auch die Nitrate können in gleicher Weise benutzt werden, da sich Aluminiumnitrat bei  $300^\circ$  zersetzt, die Alkalinitrate aber nicht (vgl. auch *Jander* und *Wendehorst*, S. 144). *Geith*<sup>6</sup> bestimmt das Natrium durch Elektrolyse der salzsauren Lösung mit Quecksilberkathode.

Vom Magnesium. Die neueren Vorschläge von *Fresenius*<sup>7</sup>, *Hahn*<sup>8</sup> bzw. *Wilke-Dörfurt*<sup>9</sup>, *Cain*<sup>10</sup> laufen alle darauf hinaus, das Aluminium (und andere Elemente der Schwefelammoniumgruppe) mit Weinsäure in Lösung zu fällen und Magnesium als Phosphat zu fällen. *Charriou*<sup>11</sup> empfiehlt die Trennung nach der Nitratmethode (Überführung in die Nitrate, Zersetzung des Aluminiumnitrats bei  $250^\circ$  und Herauslösen des basischen Magnesiumnitrats mit Ammonnitrat).

Vom Beryllium. *Parsons* und *Barnes*<sup>12</sup> behandeln die gefällten Hydroxyde mit einer heißen gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat und waschen das ungelöst gebliebene Berylliumhydroxyd mit Wasser, dem zur Erleichterung des Filtrierens des kolloiden Rückstands Natriumacetat zugefügt ist. *Barbier*<sup>13</sup> will das durch Natriumthiosulfat mit Aluminium gefällte Berylliumhydroxyd mit Ammoncarbonat herauslösen und durch Kochen wieder fällen. *Wunder* und *Chéladzé*<sup>14</sup> fanden dies ungenau und empfehlen die Trennung mittels Kalilauge<sup>15</sup>. Nach *Browning* und *Kuzirian*<sup>16</sup> läßt sich die Löslichkeit des Berylliumchlorids in gesättigter Salzsäure oder des Berylliumnitrats in Amylalkohol, in dem Aluminiumnitrat unlöslich ist, zur quantitativen Bestimmung benutzen.

*Van Oordt* (D. P. 155 466) trennt (wohl nur technische Methode) Beryllium von Eisen und Aluminium durch Behandeln der Acetate mit Eisessig und Chloroform. *Minnig*<sup>17</sup> trennt aus konz. salzsaurer Lösung mittels Acetyl-

<sup>1</sup> Z. angew. Ch. 1909, S. 2287; 1910, S. 78. — <sup>2</sup> Z. anal. Ch. 1865, S. 71. — <sup>3</sup> Z. Instrum.kde. 1918, Sonderabdruck S. 21.

<sup>4</sup> Weiteres siehe unter Wertbestimmung und Untersuchung des Handelsaluminiums, S. 149. — <sup>5</sup> Ch. Z. Rep. 1888, S. 306. — <sup>6</sup> Ch. Z. 1922, S. 745. — <sup>7</sup> Z. angew. Ch. 1922, S. 299. — <sup>8</sup> Ch. Z. 1922, S. 536. — <sup>9</sup> Wissenschaftl. Veröff. des Siemens-Konzerns 1921, S. 84; 1923, S. 9 u. folg. — <sup>10</sup> Siche Cbtt. 1924, I, S. 2189. — <sup>11</sup> C. r. **175**, 693 (1922). — <sup>12</sup> Transact. Am. Ch. Soc. 1906 durch Z. angew. Ch. 1907, S. 535. — <sup>13</sup> Eng. Min. J. 1912, S. 372, durch Ch. Z. Rep. 1912, S. 233. — <sup>14</sup> Ann. chim. anal. appl. 1911, S. 205, durch Cbtt. 1911, II, S. 391. — <sup>15</sup> Vgl. dagegen die Angaben von *Britton* in The Analyst **46**, 437 ([1921] durch Cbtt. 1922, II, S. 302). — <sup>16</sup> Ch. Z. 1912, S. 1136.

<sup>17</sup> Z. angew. Ch. 1917, II, S. 266.

chlorid in Aceton; das Berylliumoxyd darf nicht über ein Drittel des Gesamt-oxidgehalts betragen.

Beim Zink läßt sich durch Ammoniak eine völlige Trennung nicht bewirken; vgl. die Mitteilungen des Materialprüfungsamtes 1922, Heft 3 und 4, und *Urbasch*<sup>1</sup>, wo auch der Einfluß des Aluminiums auf die Titration des Zinks mit Ferrocyankalium beschrieben ist<sup>2</sup>. Aus alkalischer Lösung kann man das Aluminium mit Ammonsalzen fällen und das Zink in der Lösung titrimetrisch bestimmen.

Vom Wismut soll nach *Luff*<sup>3</sup> Aluminium durch Monoammoniumphosphat getrennt werden.

Vom Eisen. Nach dem chemischen Verhalten ist das Eisen dasjenige Element, das am hartnäckigsten das Aluminium begleitet und neben Silicium einen nie fehlenden Bestandteil des technisch erstellten Aluminiums bildet.

Methoden der Bestimmung von Eisen und Aluminium nebeneinander sind daher, wie zu erwarten, vielfach vorgeschlagen, und zwar je nach Umständen auch mit Rücksicht auf sehr geringe Mengen des einen oder andern im Rohmaterial oder in der Mischung oder Legierung, sowie auf andere wichtige Begleit- oder Legierungselemente<sup>4</sup>.

Man kann die verschiedenen Methoden der Übersichtlichkeit halber etwa in folgender Weise anordnen:

A. Trennung aus gemeinschaftlicher Lösung (die auch aus den zusammengefallten, von anderen Gruppen getrennten Oxyden hergestellt werden kann).

I. Zusammenfällung der Oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

a) Bestimmung des Eisens und daraus (indirekt) Berechnung des Aluminiums. Nach der gemeinsamen Fällung und Wägung der Oxyde wird der Niederschlag entweder mit Salzsäure ausgezogen und das Eisen mit Zinnchlorür titriert oder durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat in Lösung gebracht und das Eisen mit Permanganat nach vorheriger Reduktion titriert. Ist in dem Rohmaterial Phosphor vorhanden, so findet sich dieser in dem Oxydgemisch als Phosphat vor und muß dann ebenfalls bestimmt und als Phosphat bei den Oxyden in Rechnung gestellt werden<sup>5</sup>.

b) Reduktion der Oxyde mit Wasserstoff und entweder Herauslösung des Eisens mit verdünnter Schwefelsäure und Titration, Bestimmung des rückständigen Aluminiumoxyds, oder Bestimmung aus der Differenz, oder auch Übertreiben des reduzierten Eisens im Chlorwasserstoffstrom.

c) Trennung der Oxyde durch Schmelzen mit  $\text{NaKCO}_3$  oder Ätzkali, wodurch nur Aluminium gelöst wird<sup>6</sup>.

d) *Rothesch* Verfahren<sup>7</sup>: die zusammengefallten Hydroxyde werden mit Salzsäure und etwas Salpetersäure in Lösung gebracht, bis zur Dickflüssigkeit eingedampft und dann mit Äther und Salzsäure ausgezogen, worin sich nur das Eisenchlorid löst.

e) *De Koninck*<sup>8</sup> glüht den Ammoniak- oder Ammonacetatniederschlag schließlich im Chlorwasserstoffstrom, wodurch sich unter Zurücklassung des gesamten Aluminium-

<sup>1</sup> Ch. Z. 1922, S. 30 u. 53. — <sup>2</sup> Die Trennung des Aluminiums von Zink, Mangan, Nickel nach der Acetatmethode haben *Kling* und *Lassieur* (durch Cbtt. 1924, II, S. 733) untersucht. — <sup>3</sup> Ch. Z. 1924, S. 61. — <sup>4</sup> Vgl. *Regelsberger*: „Zur Wertbestimmung des Aluminiums und seiner Legierungen“ in der Z. angew. Ch. 1891, S. 443f. — <sup>5</sup> Siehe hierüber z. B. Ch. Z. 1885, S. 1050, 1752; 1886, S. 261, und *Jüptner* in Z. angew. Ch. 1893, S. 728, Ref. — <sup>6</sup> Siehe *Schöneis* in St. u. E. 1892, S. 527. — <sup>7</sup> Besprochen von *Ledebur* in St. u. E. 1893, S. 333; s. das Ref. in Z. angew. Ch. 1893, S. 296. — <sup>8</sup> St. u. E. 1894, S. 138.

oxyds alles Eisen als Chlorid verflüchtigt. Titan und Chrom bleiben ebenfalls im Rückstand. Ähnlich verfährt *Borck*<sup>1</sup>.

f) *Beilstein* und *Luther*<sup>2</sup> bringen die Hydroxyde mit Salpetersäure zur Trockne und scheiden mit Wasser unter Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  das unlösliche basische Eisennitrat ab.

g) Die Oxyde werden in Salzsäure gelöst, neutralisiert und die Tonerde mit flüssiger Kaliseife nach Zusatz von Petroleum als Oleat abgeschieden<sup>3</sup>.

II. Abscheidung von Aluminium, während Eisen gelöst bleibt:

a) Fällern nach *Chancel* mit Natriumthiosulfat (oder Ameisensäure), untersucht unter andern von *Williams*<sup>4</sup>, *Donath* und *Jeller*<sup>5</sup>, *Phillipps*<sup>6</sup> (als Schnellmethode zur Bestimmung von Aluminium in Eisen und Stahl), *Barbier*<sup>7</sup> (Beryllium fällt nach *Barbier* mit der Tonerde zusammen aus), schließlich *Clennell*<sup>8</sup> und *Hahn* und *Leimbach*<sup>9</sup>.

b) Mit Zinkoxyd aus der mit Natriumhypophosphit reduzierten Lösung<sup>10</sup>.

c) Mit Natriumphosphat, besonders bei Anwesenheit von viel Eisen empfohlen, *Thomson*<sup>11</sup>, *Stead*<sup>12</sup>, *Carnot*<sup>13</sup>, *Borsig*<sup>14</sup>.

d) Mit Kaliumjodid-Kaliumjodat nach *Stock*<sup>15</sup>, nicht anwendbar in Gegenwart von Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure<sup>16</sup>.

e) Mit O-Phenetidin aus Eisenoxydullösungen nach *Chalupy* und *Breisch*<sup>17</sup>.

f) Mit Aceton-Acetylchlorid nach *Minnig* (s. S. 145).

Erwähnt seien noch die Trennungen mit Bariumcarbonat und mit Natriumacetat. Die Abscheidung als Berlinerblau ist nicht durchführbar, da Aluminiumhydroxyd als Gel mitgerissen wird.

III. Abscheidung des Eisens ganz oder zum größten Teil, während Aluminium in Lösung bleibt:

a) Aus weinsaurer Lösung mit Schwefelammon, s. *Schneider*<sup>18</sup> (von *Luckow* ist die Fällung des Eisens als Ferrooxalat angeregt worden).

b) Mit Kalilauge oder mit Natriumsuperoxyd und Kochen<sup>19</sup>.

c) Mit Trimethylamin oder andern Aminbasen nach *Vignon*<sup>20</sup>.

d) Mit Nitroso-Beta-Naphtol nach *Ilinski* und *von Knorre*<sup>21</sup>, besprochen von *Breuel*<sup>22</sup>.

e) Nach *Marchal* und *Wiernik*<sup>23</sup> soll Eisen mit frisch gefälltem Mangansuperoxyd ausgefällt werden, wobei gleichzeitig vorhandenes Chrom zu Chromat oxydiert wird.

f) Elektrolytisch: *Classen*<sup>24</sup>, *Vortmann*<sup>25</sup>, *Drown* und *Mc Kenna*<sup>26</sup>.

g) Mit Cyankalium nach *Moore*<sup>27</sup>. Die Methode ermöglicht die Trennung von Eisen Mangan, Nickel, Kobalt, Zink, Phosphorsäure.

B. Trennung durch die unmittelbare Aufschließung der Metalle:

a) Durch Schmelzen mit alkalischen oxydierenden Verbindungen, z. B. mit Natrium-Kaliumcarbonat und Salpeter<sup>28</sup>; ähnlich auch *Wenger* und *Währmann*<sup>29</sup>.

<sup>1</sup> Z. angew. Ch. 1912, S. 719; Ch. Z. 1914, S. 7. — <sup>2</sup> Z. anal. Ch. 1892, S. 206. —

<sup>3</sup> Siehe *Bornträger*: Z. anal. Ch. 1893, S. 187.

<sup>4</sup> Chem. News **159**, 82 bzw. Ch. Z. Rep. 1887, S. 281. — <sup>5</sup> Rep. anal. Ch. **7**, 35; Z. anal. Ch. 1886, S. 361; 1889, S. 97. — <sup>6</sup> Chem. News **61**, 330 (1890). — <sup>7</sup> Bull. soc. chim. Fr. **7**, 1027 (1910); Eng. Min. J. **93**, 372 (1912), ref. durch Ch. Z. 1912, S. 233. — <sup>8</sup> Durch Cbtt. 1923, II, S. 123, IV, S. 199. — <sup>9</sup> Berl. Ber. 1922, S. 3161. — <sup>10</sup> *Ziegler*: Dingl. pol. J. **275**, 526, ref. in Z. angew. Ch. 1890, S. 268. — <sup>11</sup> Chem. News **54**, 235, ref. durch Ch. Z. Rep. 1886, S. 255. — <sup>12</sup> J. Soc. Ch. Ind. **8**, 965 (1889), ref. durch Ch. Z. Rep. 1890, S. 28. — <sup>13</sup> C. r. **111**, 914 (1890), ref. in Ch. Z. Rep. 1891, S. 7. — <sup>14</sup> St. u. E. 1894, S. 6. — <sup>15</sup> Berl. Ber. 1900, S. 548. — <sup>16</sup> Vgl. das Prüfungsergebnis von *Clennell*, ref. durch Cbtt. 1923, II, S. 123. — <sup>17</sup> Z. angew. Ch. 1922, S. 233. — <sup>18</sup> Z. angew. Ch. 1893, S. 50. — <sup>19</sup> Siehe Z. anal. Ch. 1905, S. 719. — <sup>20</sup> C. r. **100**, 638. — <sup>21</sup> Ch. Z. 1885, S. 1814 u. Rep. 1887, S. 50, aus Berl. Ber. 1887, S. 283. — <sup>22</sup> Ch. Z. Rep. 1886, S. 274. — <sup>23</sup> Z. angew. Ch. 1891, S. 511. — <sup>24</sup> Berl. Ber. 1885, S. 170. — <sup>25</sup> Ch. Z. 1890, S. 856. — <sup>26</sup> Chem. News **64**, 194; Z. angew. Ch. 1891, S. 678; 1892, S. 123. — <sup>27</sup> Chem. News **57**, 125; s. auch *Regelsberger*, Z. angew. Ch. 1891, S. 444, sowie Eng. Min. J. 1893, S. 274.

<sup>28</sup> *Ziegler*: Z. angew. Ch. 1890, S. 268; Dingl. pol. J. **274**, 513 (1889); **275**, 91 (1890); **279**, 163 (1891). — <sup>29</sup> Ann. chim. anal. appl. 1919, S. 337, durch Cbtt. 1920, II, S. 680

b) Durch Oxydation im Sauerstoffstrom und danach Behandlung im Chlorwasserstoffstrom nach *Rozycki*<sup>1</sup>.

c) Durch Behandeln des Metalls mit Ferrisulfat und Titrieren des entstandenen Ferrosulfats nach *Kohn-Abrest*<sup>2</sup> oder durch Übertreiben des Aluminiumchlorids mit Chlorwasserstoffgas<sup>3</sup>.

d) Durch Einwirkung von Quecksilbersalzen auf die Metalle nach *Nicolardot*<sup>4</sup>.

e) Durch Erhitzen im trockenen Chlorwasserstoffstrom nach *Jander* und *Wendehorst*<sup>5</sup>, wodurch bei 200° Aluminiumchlorid, allerdings mit Siliciumchlorid und etwas Magnesium- und Manganchlorür absublimiert.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Aluminium neben Eisen, z. B. im Stahl, sei auf die nachstehenden Veröffentlichungen hingewiesen. *Thomson*<sup>6</sup> fällt aus der reduzierten Lösung Aluminium als Phosphat, löst in Salzsäure und trennt von mitgerissenem Eisen mit Kalilauge; *Stead*<sup>7</sup> ähnlich; *Phillipps*<sup>8</sup> fällt mit Natriumthiosulfat, löst wieder in Salzsäure, scheidet Eisen mit Alkali ab und bestimmt Aluminium als Phosphat; *Carnot*<sup>9</sup> ähnlich wie vorhergehend, abgeändert durch *Borsig*<sup>10</sup>; *Drown* und *Mc Kenna*<sup>11</sup> scheiden zuvor Eisen elektrolytisch an Quecksilberkathode ab und bestimmen schließlich Aluminium als Phosphat; *Schöneis*<sup>12</sup> fällt die Oxyde zusammen und trennt dann durch Schmelzen mit Kali; *Schneider*<sup>13</sup> fällt Eisen und Mangan in weinsaurer Lösung mit Schwefelammon; *Ledebur*<sup>14</sup> empfiehlt das *Rothsche* Verfahren (s. S. 146), ebenso *Borsig*<sup>15</sup>; *De Koninck*<sup>16</sup> fällt mit Ammoniak oder Ammoniumacetat und trennt die geglühten Oxyde mit Chlorwasserstoffgas; *Petit*<sup>17</sup> empfiehlt, zuerst das Eisen mit BaCO<sub>3</sub> zu fällen. Unter bestimmten Bedingungen eignet sich nach *Lundell* und *Knowles*<sup>18</sup> auch die Fällung als Phosphat.

Zur Trennung von Titan wird *Goochs* Methode<sup>19</sup> entweder aus ameisen-saurer Lösung mit Alkaliphosphat oder aus stark essigsaurer Lösung durch Kochen, wodurch Titanhydroxyd ausfällt, empfohlen<sup>20</sup>.

*Bellucci* und *Grassi*<sup>21</sup> trennen Titan und Aluminium durch Fällern von Titanhydroxyd mit Cupferron (Nitrosophenylhydroxylamin) in saurer Lösung. *v. Moser* und *Iranyi*<sup>22</sup> schmelzen die zusammengefällten und gewogenen Oxyde von TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Alkalicarbonat und scheiden Titan mit Kaliumsulfat und Kaliumbromat aus. Auch Sulfosalicylsäure soll sich zur Trennung eignen. Zur Bestimmung von Aluminium neben Eisen und Vanadium nimmt *Clark*<sup>23</sup> mit Natronlauge auf, oxydiert mit Wasserstoffsperoxyd und fällt das Aluminium mit Ammoniak. Auch die Methode von *Schneider* (s. oben) eignet sich zur Trennung.

<sup>1</sup> Mon. scient. 1892, S. 815, durch Ch. Z. Rep. 1892, S. 337. — <sup>2</sup> Z. anal. Ch. 1906, S. 248. — <sup>3</sup> Siehe *Kohn-Abrest*: Recherches sur l'aluminium, 1911, S. 16ff. — <sup>4</sup> Ch. Z. 1912, S. 985. — <sup>5</sup> Z. angew. Ch. 1922, S. 244. — <sup>6</sup> Ch. Z. Rep. 1886, S. 255. — <sup>7</sup> Ch. Z. Rep. 1890, S. 28. — <sup>8</sup> Chem. News **61**, 313 (1890). — <sup>9</sup> Ch. Z. Rep. 1891, S. 7. — <sup>10</sup> St. u. E. 1894, S. 6. — <sup>11</sup> Durch Z. angew. Ch. 1891, S. 678; 1892, S. 123. — <sup>12</sup> St. u. E. 1892, S. 527. — <sup>13</sup> Z. angew. Ch. 1893, S. 50. — <sup>14</sup> St. u. E. 1893, S. 333. — <sup>15</sup> St. u. E. 1894, S. 6. — <sup>16</sup> St. u. E. 1894, S. 138. — <sup>17</sup> J. pharm. ch. 1914, S. 66. — <sup>18</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1922, S. 1136, durch Cbtt. 1923, II, S. 219. — <sup>19</sup> Ch. Z. 1885, S. 1393. — <sup>20</sup> Siehe Ch. Z. 1888, S. 499. — <sup>21</sup> Gazz. chim. ital. **43**, I, S. 570. — <sup>22</sup> Monatsh. Ch. **43**, 676, durch Cbtt. 1923, IV, S. 80. — <sup>23</sup> Met. Chem. Eng. **11**, 91 (1913), ref. durch Ch. Z. 1913, S. 261.

Zur Bestimmung neben Zirkonium fällt *Davis*<sup>1</sup> Zirkon mit Jodat aus, nachdem vorher Eisen entfernt worden ist. Zur Trennung des Aluminiums von Chrom s. die Methode von *Marchal* und *Wiernik* bei der Eisentrennung unter A III (S. 147).

*Schirm*<sup>2</sup> hat die Trennung mit Ammoniumnitrit und Natriumnitrit untersucht.

*Bourion* und *Destayes*<sup>3</sup> empfehlen zur Trennung von Chrom und Aluminium die gemischten Oxyde mit Chlor und Schwefelchlorür (SCL<sub>2</sub>) zu behandeln, wobei die Chloride sich infolge der Unlöslichkeit des Chromchlorids trennen lassen.

*Jacob*<sup>4</sup> fällt Aluminium neben Chrom aus mit Bromkali oxydierter Lösung, wobei jedoch Zink, Magnesium, Borsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure nicht zugegen sein dürfen.

*Müller*<sup>5</sup> oxydiert zu Chromat mit Natriumsuperoxyd; auch anwendbar in Gegenwart von Nickel, Zink und Mangan<sup>6</sup>.

Zur Trennung von Wolfram schmelzen *Wunder* und *Schapiro*<sup>7</sup> die Oxyde mit Alkalicarbonat, wodurch Aluminium und Wolfram getrennt von Eisen und Beryllium in Lösung gehen, worauf das erstere durch Kochen mit Ammoniumnitrat abgeschieden wird.

Die beiden *Froboese*<sup>8</sup> schmelzen nacheinander mit NaKCO<sub>3</sub> und KHSO<sub>4</sub> und bestimmen in den Lösungen in bekannter Weise Aluminium und Wolfram.

Zur Trennung von Uran benutzt *Moser*<sup>9</sup> das Ammoniumcarbonat, welches Aluminium ausfällt, während Uran in Lösung bleibt.

Über die Trennung des Mangans vom Aluminium vgl. u. a. das Verfahren von *Schneider* (S. 148) und von *Clennell* (S. 159).

Man kann auch nach Zusatz von Zinkoxyd das Mangan im Filtrat nach *Volhard* titrieren oder es nach *Hampe* aus salpetersaurer Lösung mit Kaliumchlorat als Superoxydhydrat abscheiden, in Ferrosulfat lösen und dieses zurücktitrieren.

Nickel kann nach elektrolytischer Abscheidung des Kupfers aus stark ammoniakalischer Lösung ebenfalls elektrolytisch abgeschieden oder es kann nach *Brunck* und *Tschugaëff*<sup>10</sup> als Nickeldimethylglyoxim gefällt werden.

## 6. Analytisch-chemische Untersuchung des Handelsaluminiums<sup>11</sup>.

In den folgenden Abschnitten sollen nur diejenigen Analysenmethoden besprochen werden, die von dem gewöhnlichen Analysengang abweichen. Hierfür kommen im wesentlichen nur das Aluminium und seine Legierungen

<sup>1</sup> Am. Chem. J. 1889, S. 26, durch Ch. Z. Rep. 1889, S. 38. — <sup>2</sup> Ch. Z. 1909, S. 877; 1911, S. 979. — <sup>3</sup> C. r. 157, 287. — <sup>4</sup> Z. anal. Ch. 52, 651 (1913). — <sup>5</sup> St. u. E. 32, 2049 (1912). — <sup>6</sup> *Carron* durch Z. angew. Ch. 1913, S. 276. Vgl. auch *Wenger* und *Währmann*, S. 147.

<sup>7</sup> Ann. chim. anal. appl. 17, 323 (1912), durch Z. angew. Ch. 1912, II, S. 275. — <sup>8</sup> Z. anal. Ch. 1922, S. 107. — <sup>9</sup> Monatsh. Ch. 1923, S. 21. — <sup>10</sup> Z. angew. Ch. 1907, S. 1844.

<sup>11</sup> Vgl. auch „Mittelungen des Chemischen Fachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute“, Berlin 1924; I. Teil: Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen, S. 103 bis 118, Aluminium; ferner *Lunge-Berl*: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1922, II. Bd., S. 532 bis 542, und *Rüdigsüle*: Bd. V, S. 67 ff.

in Betracht. Für die übrigen Leichtmetalle sind besondere technische Untersuchungsmethoden zur Zeit nicht veröffentlicht und wohl auch wegen deren chemischer Natur und teilweise geringen Rolle im technisch-kommerziellen Betriebe nicht erforderlich geworden.

Für das Aluminium aber machte sich, da Verunreinigungen und Fremdmetalle seine und seiner Legierungen Eigenschaften stark zu beeinflussen vermögen, sehr bald die Ausarbeitung besonderer abgekürzter, vornehmlich auch rasch fördernder Analysengänge erwünscht und notwendig.

Denn selbst wenn von Reinaluminium die Rede ist, ist immer zu beachten, daß auch das reinste Aluminium des Handels immer noch Verunreinigungen enthält. Wenn nun auch äußere, leicht zu erkennende Merkmale, wie Farbe, Bruch, Verhalten beim Hämmern, stärkere Verunreinigungen dem geübten Auge erkennbar machen, so sind diese doch nicht genügend, um die analytisch-chemische Bestimmung zu ersetzen, weil verhältnismäßig geringe Mengen von Verunreinigungen die Güte und Brauchbarkeit des Metalls für manche Zwecke beeinträchtigen oder ganz verhindern können.

Insbesondere gilt dies von den beständigen Verunreinigungen des Handelsaluminiums, dem Eisen und Silicium, die von den angewandten Rohmaterialien, Tonerde und Kryolith, sowie aus den Elektrodenkohlen (Anoden) stammen. Gelegentlich können auch geringe Mengen von Kupfer, Blei, Zinn, Zink auftreten, die bei unvorsichtiger Arbeit aus den Fassungen der Elektroden, durch Hineinfallen metallischer Werkzeuge oder durch unzulässigen Zusatz von Altmetall ins Bad gelangen.

Ferner finden sich, wohl aber nur im Rohaluminium, das als solches von den Werken meist nicht geliefert, sondern erst nochmals umgeschmolzen wird, Phosphor, Schwefel, Natrium, Stickstoff und Wasserstoff, Tonerde, Kieselsäure, Kohlenstoff (dieser auch in Aluminiumfeile oder Aluminiumpulver, wie es für einzelne Zwecke gebraucht und hergestellt wird).

Bei von anerkannten Werken geliefertem Metall kann man heute, wo die Wichtigkeit der größtmöglichen Reinheit des Metalls erkannt und daher äußerste Aufmerksamkeit auf die Reinheit der Ausgangsmaterialien und der Elektroden sowie auf sorgfältiges Arbeiten am elektrischen Ofen gerichtet wird, sich in den meisten Fällen mit einer qualitativen Prüfung auf durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle und einer quantitativen Bestimmung von Silicium und Eisen genügen lassen. Eine Bestimmung des Aluminiums selbst, die an sich zur Kontrolle der Reinheit sehr erwünscht wäre, läßt sich wegen ihrer Umständlichkeit und dadurch bedingten Zeitdauer für technische und Handelsanalysen nicht immer durchführen.

Für die Aufschließung ist daran zu erinnern, daß sich Aluminium und seine Legierungen mit vorwiegendem Aluminiumgehalt in verdünnter Salzsäure, in Königswasser und in Alkalilaugen sehr leicht und rasch lösen lassen, jedoch fast unlöslich sind in Salpetersäure und schwer löslich in verdünnter, sowie in ganz konzentrierter Schwefelsäure, wohl aber gut löslich in einer mäßig verdünnten Schwefelsäure von etwa 1,605 spez. Gewicht beim Erhitzen.

Beim Lösen in Salzsäure gehen jedoch kleine Mengen Silicium als  $\text{SiH}_4$  weg<sup>1</sup>, ihre Auffangung würde die Apparatur komplizieren und dadurch die Schnelligkeit der Analyse mindern. Mischt man jedoch etwas Brom hinzu oder arbeitet man mit einer Königswassermischung, so bleibt dieser Verlust vermieden. Auch mit Schwefelsäure, welche etwas Silicium gelöst zurückhält, geht etwas Siliciumwasserstoff weg.

Zur genauen Bestimmung ist das Eindampfen zur Trockne bzw. das Abrauchen mit etwas Schwefelsäure (bis zur Entweichung dicker Schwefelsäurenebel) zum vollständigen Unlöslichmachen der Kieselsäure erforderlich. Das gleiche gilt natürlich auch für die Aufschließung mit Alkalilauge nach der Abstumpfung mit Salzsäure.

Bei den Siliciumbestimmungen hat sich nun sehr bald<sup>2</sup> herausgestellt, daß der nach der Auswaschung des Rückstandes verbleibende Rest nicht lediglich aus  $\text{SiO}_2$  besteht, sondern neben geringen Mengen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch noch Silicium als solches enthält. Löst man beispielsweise ein Aluminiummetall mit höherem Siliciumgehalt (etwa 2 Proz.) in  $\text{HCl}$ , so kann man mit bloßem Auge in einer bräunlichen amorphen Masse nadelförmige glänzende Kryställchen wahrnehmen, die als „graphitisches“ Silicium angesprochen werden, und sich beim Glühen an der Luft kaum zu oxydieren scheinen, während der übrige, ebenfalls größtenteils aus Silicium bestehende Teil, den man als amorphes oder gebundenes Silicium zu bezeichnen<sup>3</sup> pflegt, in  $\text{SiO}_2$  übergeht<sup>4</sup>.

Es läßt sich auf dieses Verhalten eine Bestimmung der beiden Abarten des Siliciums gründen, indem man den Glührückstand aus der sauren Aufschließung wägt, ihn hierauf mit  $\text{NaKCO}_3$  umschmilzt, die Kieselsäure wie üblich abscheidet und wieder wägt und die Oxyde aus dem salzsauren Filtrat durch Fällen mit  $\text{NH}_3$  bestimmt. Die nach Abzug der gefundenen Kieselsäure und Oxyde vom ursprünglichen Gesamtgewicht bleibende Differenz gibt diejenige O-Menge, welche zur Umwandlung des nichtoxydierten (graphitischen) Siliciums in  $\text{SiO}_2$  erforderlich war; daraus läßt sich aber die Menge des nicht oxydierten Siliciums berechnen und damit dann weiter durch Differenz vom Gesamtsilicium die vorhandene Menge an oxydiertem (gebundenem) Silicium.

Kürzer noch und wohl ebenso genau (bei geringen Mengen oxydierten Siliciums) kommt man zum Ziele, wenn man den ersten (siliciumhaltigen) Glührückstand nach dem Wägen mit Flußsäure und einem Tropfen Schwefelsäure abraucht, glüht, wägt (Rest: graphitisches Silicium mit Oxyden), dann mit Flußsäure und etwas Salpetersäure erhitzt und mit Schwefelsäure abraucht und glüht und wieder wägt; dabei bleibt bei Anwesenheit von Eisen

<sup>1</sup> *Sibbers* (Pharm. Z. 1897, S. 622) hat diese Mengen bestimmt.

<sup>2</sup> *Z. angew. Ch.* 1891, S. 361 u. 442. — <sup>3</sup> *Manchot* (*Z. anorg. Ch.* **124**, 333 (1922)) will das amorphe Silicium als sehr fein krystallisiertes erkannt haben. Auch *Wetzel* und *Konarsky* (Mitteilungen des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Metalle durch Metallbörse 1922, S. 2703) haben sich mit den verschiedenen Modifikationen des Siliciums im Aluminium beschäftigt. — <sup>4</sup> Vgl. auch *Defacqz*: *C. r.* **125**, 1174 (1897) und *Handy*: *J. Am. Ch. Soc.* 1896, S. 766f.; *Vigouroux*: *C. r.* **141**, 951 (1905).

ein schön roter Rückstand von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit geringen Mengen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , während auch das kristallisierte Silicium verflüchtigt ist<sup>1</sup>.

Für die Eisenbestimmung, welche selten durch Gewichtsanalyse, sondern meist titrimetrisch vorgenommen wird, eignen sich danach am besten schwefelsaure Lösungen, die man nach etwaiger Reduktion mit Permanganat titrieren kann. Hat man das Metall alkalisch gelöst, so kann man entweder die Lösung samt Rückstand mit Schwefelsäure übersättigen oder nur den ausgewaschenen Rückstand in dieser lösen. (Bei der Reduktion mit chemisch reinem Zink gibt man einige Platinschnitzel in den Kolben, etwaigen Eisengehalt des Zinks und der Schwefelsäure hat man in Abrechnung zu stellen.) Hat man die Oxyde gefällt, so läßt sich das Eisenoxyd auch nach dem Glühen noch mit starker Salzsäure in Lösung bringen und mit Zinnchlorür titrieren.

Danach ergibt sich für nichtlegiertes Aluminium folgender (schnell fördernder) Gang der Analyse:

I. 3 g feine Schnitzel oder Bohrspäne werden in einem  $\frac{3}{4}$ -l-Kolben mit 150 ccm reiner Schwefelsäure von 1,605 spez. Gewicht oder mit 100 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,830 spez. Gewicht + 80 ccm Wasser übergossen (der Eisengehalt der Säure ist genau zu bestimmen), ein Stopfen mit einem langen, als Kühlrohr dienenden Glasrohr aufgesetzt und lebhaft 20 bis 30 Minuten bis zum völligen Lösen gekocht, dann wird vorsichtig mit reinem Wasser bis auf etwa 300 ccm verdünnt, heiß filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und das (erste) Filtrat nach etwaiger Reduktion mit Zink mit Permanganat titriert, während der Filtrerrückstand im Platintiegel getrocknet und verascht wird, worauf (für genaue Bestimmungen) seine Reinigung nach einer der für die Siliciumbestimmung angegebenen Methoden erfolgt und das darin gefundene Eisen zu dem durch Titrieren gefundenen hinzugerechnet wird. (Es hat sich durch vielfältige Analysen von Rohaluminium und umgeschmolzenem Aluminium, allerdings aus dem gleichen Werk, gezeigt, daß das Gewicht des ersten Glührückstandes, den wir als Rohkieselsäure bezeichnen können, bei einer guten Handelsware von nicht unter 98,5 Proz. Aluminium stets sehr nahekommt der aus der gereinigten Kieselsäure, einschließlich der geringen in Lösung gebliebenen Menge von  $\text{SiO}_2$ , durchschnittlich 0,06 Proz. Silicium, berechneten Siliciummenge; der durch Einsetzen des nichtoxydierten Siliciums als  $\text{SiO}_2$  hierbei entstehende Fehler wird also zu einem für viele Zwecke genügendem Grade wieder aufgewogen durch die in Lösung gebliebene  $\text{SiO}_2$  einerseits und den beim Rückstand verbleibenden Gehalt an Eisenoxyd und Aluminiumoxyd (im Mittel = 0,07 Proz. Eisen und 0,08 Proz. Aluminium) andererseits).

II. 2—4 g Schnitzel oder Bohrspäne werden in geräumiger Platinschale mit aufgelegtem und wegen der heftigen Reaktion mit Wasser bedecktem Deckel mit 13 bis 25 g (6fachen Menge) reinem Ätzkali, dessen Silicium-, Eisen- und Aluminiumgehalt bestimmt ist, und mit etwa 50 ccm warmem Wasser überdeckt, sich selbst überlassen, bis die anfangs stürmische Reaktion nachläßt, worauf man noch etwas behufs völliger Lösung erwärmt. Man kann nun entweder die gesamte Lösung mit Salzsäure zur Trockne bringen und darin  $\text{SiO}_2$  sowie die Metalle wie üblich bestimmen, oder man filtriert, ohne anzusäuern, ab, wobei im wesentlichen nur Silicium, Aluminium und Zink und zum Teil

<sup>1</sup> Z. angew. Ch. 1891, S. 442ff. *Johnston* (Chemist-Analyst 1924, Nr. 41 zu *Lavins* Aufsatz, ebenda 1923, Nr. 40) empfiehlt die Bestimmung des Siliciums durch Schmelzen; auffallend und den bisherigen Angaben widersprechend ist die Bemerkung von *Lavins*, daß Silicium mit  $\text{HF}$  und  $\text{HNO}_3$  nicht oxydierbar sei. Die bei dieser Reaktion vom Verfasser beobachtete Entwicklung roter Dämpfe dürfte dem widersprechen.

<sup>2</sup> Von dem Verfasser zus. mit Dr. P. Müller (†) 1892 im Laboratorium der A. I. A. G. Neuhausen ausgearbeitet und für Betriebsanalysen eingeführt (vgl. *Lunge-Berl.* Bd. II, S. 535).



Zinn in Lösung gehen, während die übrigen Metalle (mit etwas Aluminium) im Rückstand verbleiben. Die weitere Trennung erfolgt dann je nach den zu bestimmenden Metallen und der gewählten Bestimmungsmethode. Zur Abscheidung des Aluminiums aus alkalischer Lösung bedient man sich am besten des Ammoniumnitrats, wodurch ein leicht filtrierbarer Tonerdeniederschlag entsteht, der jedoch zur Reinigung nochmals mit  $\text{KHSO}_4$  umgeschmolzen wird<sup>1</sup>.

III. Lösen in Königswassermischung<sup>2</sup>. 4 g zerkleinertes Metall werden in mit Uhrglas bedeckter, tiefer Porzellanschale nach und nach mit etwa 80 ccm starkem Königswasser (30 ccm Salpetersäure, 1,35 spez. Gewicht + 70 ccm Salzsäure, 1,16 spez. Gewicht) versetzt, zuletzt noch erwärmt; dann werden unter fortwährendem Kochen etwa 30 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben, worauf nach kurzer Zeit die Flüssigkeit heller wird und der Niederschlag sich zusammenballt. Wenn keine Säuredämpfe mehr entweichen, gibt man, immer bei aufgelegtem Uhrglas, vorsichtig 150 bis 200 ccm Wasser zu und filtriert ab. Die Bestimmung der Kieselsäure im Rückstand geschieht wie bereits geschildert. In der Lösung werden die Fremdstoffe teils nach dem gewöhnlichen Analysengang, teils nach den früher angegebenen Methoden bestimmt.

Betreffs Bestimmung einzelner Elemente sei (außer den bereits behandelten Silicium, Eisen, Aluminium) noch folgendes angeführt:

Kohlenstoff läßt sich<sup>3</sup> im Rückstand von der salzsauren (aber auch der alkalischen Lösung) durch Verbrennung des gewogenen Trockenfilters im Sauerstoffstrom und Auffangen der gebildeten Kohlensäure oder durch Lösen der Probe in Chromsäure und Schwefelsäure nach *Corleis* bestimmen.

*Handy*<sup>4</sup> läßt 2 g Metall mit  $\text{HgCl}_2$  verreiben und mit 15 ccm Wasser zur Trockne verdampfen, im Wasserstoffstrom erhitzen und den Rückstand auf  $\text{CO}_2$  verbrennen.

*Kohn-Abrest*<sup>5</sup> sammelt den Rückstand von der Salzsäurelösung des Aluminiums auf tariertem Filter, verascht dieses nach dem Wägen und bestimmt im neuen Rückstand durch Umschmelzen mit  $\text{NaKCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , berechnet  $\text{SiO}_2$  auf Silicium und zieht dessen Betrag + der Summe der Oxyde vom Veraschungsrückstand ab, wodurch sich die bei der Veraschung aufgenommene Sauerstoffmenge ergibt, welche noch dem ersten Glühverlust zugezählt werden muß, um den Gesamtkohlenstoff zu ergeben. (Dabei ist offenbar übersehen, daß, wie *Kohn-Abrest* selbst im gleichen Buch angibt, im Aluminium oder wenigstens im Rückstand auf dem tarierten Filter ein mehr oder weniger beträchtlicher Teil des Siliciums als  $\text{SiO}_2$  vorhanden ist.)

*Hahn*<sup>6</sup> empfiehlt die Verbrennung im Sauerstoffstrom mit Zumischung von Kupferoxydpulver. *Stamm*<sup>7</sup> wendet statt Kupferoxyd Wismutoxyd, *Royen*<sup>8</sup> Bleisuperoxyd als Zumischung an.

<sup>1</sup> Siehe Z. angew. Ch. 1891, S. 20 u. 52.

<sup>2</sup> Bereits in der Z. angew. Ch. 1891, S. 442, vom Verfasser veröffentlicht. Ziemlich ähnlich, nur in einzelnen unwichtigen Punkten abweichend von dem Vorstehenden, sind die Vorschriften von *Handy* (J. Am. Ch. Soc. 1896, S. 766ff.), von *Smith* [Met. Chem. Eng. 9, 85 (1911), ref. in Ch. Z. Rep. 1911, S. 188], von *Kleist* (Ch. Z. 1911, S. 669 und Z. angew. Ch. 1911, S. 2169), von *Czochralski* (Z. angew. Ch. 1913, S. 501) und *Belasio* (ref. in Z. angew. Ch. 1914, II, S. 506). Sie gehen auch z. T. auf die Bestimmungen anderer Verunreinigungen des Handelsaluminiums sowie Zusatzmetalle der Aluminiumlegierungen ein. — <sup>3</sup> Nach *Moissan*: C. r. 119, 12 (1894); vgl. auch *Losana* und *Rossi*: Cbtt. 1923, II, S. 976 und 1923, IV, S. 786. — <sup>4</sup> J. Am. Ch. Soc. 1896, S. 766f. — <sup>5</sup> Recherches sur l'Aluminium, 1911, S. 13. — <sup>6</sup> Z. Mkde. 1924, S. 58, 190. — <sup>7</sup> Z. Mkde. 1924, S. 190. — <sup>8</sup> St. u. E. 1924, S. 393.

Schwefel bestimmt man durch Lösen des Metalls in Königswasser und Fällen als  $\text{BaSO}_4$ . Er läßt sich auch, zusammen mit etwa vorhandenem Phosphor und Arsen, durch Lösen des Metalls (10 g und mehr) in verdünnter Salzsäure als Wasserstoffverbindung abtreiben und in Bromwasser auffangen, worauf Schwefel als  $\text{BaSO}_4$ , Arsen mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Phosphor mit Molybdänsäure gefällt werden können<sup>1</sup>.

Zur Bestimmung von Stickstoff löst man im geschlossenen Destillationskolben (*Schloesings* Apparat) mit Kalilösung und fängt das übergehende  $\text{NH}_3$  in titrierter Säure auf oder bestimmt es colorimetrisch mit *Neßlers* Reagens<sup>2</sup>.

Zur Bestimmung von im Aluminium absorbierten Gasen erhitzt *Guichard*<sup>3</sup> im Vakuum.

Kupfer. Man löst den Rückstand von der alkalischen Lösung in Salpetersäure und elektrolysiert.

Gallium fanden *Boulanger* und *Bardet*<sup>4</sup> spektroskopisch im Aluminium auf und bestimmten es durch mehrmalige Fällung der salzsauren Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$ .

Blei kann sich bei dem mit Königswasser-Schwefelsäure-Mischung erhaltenen Rückstand finden und nach Ausziehen mit heißer Ammonacetatlösung mit  $\text{H}_2\text{O}$  gefällt werden<sup>5</sup>.

Mangan läßt sich im alkalischen Rückstand nach der *Volhardschen* oder *Hempelschen* Methode bestimmen.

Magnesium wird nach dem Ausfällen der übrigen Metalle mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_4\text{SH}$  und  $\text{NH}_3$  mit Phosphorsäure gefällt und als Pyrophosphat gewogen (Trennung von Calcium s. S. 142).

Natrium. Das zuerst von *Moissan*<sup>6</sup> beobachtete Verfahren der Auslaugung von zerkleinertem Aluminium mit destilliertem Wasser, das unter häufigem Umrühren und Erwärmen 14 Tage fortzusetzen war, eignet sich naturgemäß nicht zu einer technischen Analyse. *Moissan* gab später<sup>7</sup> eine kürzere Methode an. Darnach werden 5 g Aluminium in Salpetersäure (1 : 2 verdünnt) gelöst, eingedampft, der Trockenrückstand zur Zersetzung des Aluminiumnitrats erhitzt, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, das Filtrat mit Schwefelsäure abgeraucht und das Natrium als Natriumsulfat gewogen.

*Handy*<sup>8</sup> löst 1 g Metall in 50 ccm Königswassermischung, verjagt  $\text{HCl}$  durch Kochen, bringt in Platinschale zur Trockne, erhitzt, bis  $\text{NO}_2$ -Dämpfe entweichen, verreibt den Rückstand fein und mischt ihn mit 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 8 g  $\text{CaCO}_3$  (chemisch rein), erhitzt im bedeckten Platintiegel, nimmt nach dem Abkühlen in wenig Wasser auf, zerkleinert und filtriert ab und verjagt im Filtrat die Ammoniumsalze unter Zufügung von etwas Ammoncarbonat und wägt den aus  $\text{NaCl}$  bestehenden Rückstand (0,39316 = Na).

Zur Prüfung und Feststellung eines Natriumgehalts gibt *Vitali*<sup>9</sup> ein Verfahren an; er behandelt das Metall mit Quecksilbercyanidlösung, wäscht den

<sup>1</sup> *Jean*: *Révue de Chimie industrielle* 1897, S. 5. — <sup>2</sup> *Kohn-Abrest*: *Recherches sur l'Aluminium*, 1911, S. 11. — <sup>3</sup> *C. r.* **155**, 160 (1912); vgl. auch die Amalgamiermethode von *Simons* (*Chem. Met. Eng.* **27**, 248, durch *Cbtt.* 1922, IV, S. 922. — <sup>4</sup> Ref. durch *Z. angew. Ch.* 1914, II, S. 201. — <sup>5</sup> *Handy*: Ref. in *Berghütt. Z.* 1897, S. 54. <sup>6</sup> *C. r.* **119**, 12 (1894); **121**, 794 (1895). — <sup>7</sup> *Vgl. Ch. Z.* 1906, S. 6. — <sup>8</sup> *J. Am. Ch. Soc.* 1896, S. 766. — <sup>9</sup> Ref. in *Ch. Z. Rep.* 1897, S. 188.

Niederschlag auf dem Filter gut aus und behandelt ihn mit reiner Salzsäure, worauf, da das käufliche Aluminium immer Spuren Eisen enthält, in Gegenwart von Natrium eine Blaufärbung infolge Bildung von Berlinerblau eintritt. Nach den „Mitteil. Mat.-Prüfungsamt“ **41**, 18 (1923) empfiehlt sich, aus der Chloridlösung zuerst die Hauptmenge des Aluminiums mit Chlorwasserstoffgas (in eisgekühlter Lösung) abzuscheiden.

Nach *Nicolardot*<sup>1</sup> läßt sich bei nicht zu unreinem Aluminium durch Quecksilbersalze die Tonerde völlig abscheiden, während die Alkalien und Erdalkalien in Lösung bleiben, so daß hierdurch eine zur raschen Bestimmung dieser Elemente geeignete glatte Trennung möglich ist.

**7. Aluminiumlegierungen.** Enthalten diese vorwiegend Aluminium, so eignet sich zu ihrer Lösung und gleichzeitigen Trennung der Bestandteile in den meisten Fällen die Aufschließung mit Ätzalkalilösung; dabei lösen sich Silicium, Aluminium, Zink, z.T. Zinn; im Rückstand bleiben Zinn, Kupfer, Eisen, Nickel, Magnesium, Mangan<sup>2</sup>. Tritt jedoch das Aluminium gegen das oder die anderen Metalle zurück, so muß man entweder mit Königswasser, gelegentlich wohl auch nur mit Salpetersäure oder durch Schmelzen mit einem Oxydationsmittel, z. B. Soda mit Salpeter oder Natriumsuperoxyd, oder durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufschließen. Die Ausführung ist im wesentlichen die übliche<sup>3</sup>. Einige wichtigere Legierungen sollen nachstehend behandelt werden.

**Ferroaluminium.** a) 45 g der möglichst zerkleinerten Legierung werden in mit Uhrglas bedeckter Porzellanschale in verdünnter Schwefelsäure gelöst und bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen erhitzt, dann mit Wasser verdünnt. Will man Silicium bestimmen, so wird abfiltriert, sonst auf 300 ccm aufgefüllt und in einen trockenen Kolben abfiltriert. Von dieser Lösung werden 100 ccm (=  $\frac{5}{3}$  g) mit Bisulfit reduziert, mit Sodalösung nahezu neutralisiert und dann in eine kochende Mischung von 50 ccm reiner Kalilauge (= 10 g Kali) und 40 ccm reiner Cyankaliumlösung (= 8 g Cyankalium) eingegossen, wobei sich Eisenoxyd und vorhandenes Manganoxyd abscheiden. Man füllt nun auf zu 500 ccm, filtriert und gibt 300 ccm (= 1 g ursprüngliche Substanz) in eine geräumige Schale, setzt allmählich Ammonnitrat (15 g) zu und kocht, bis die Alkalität fast verschwunden ist, worauf noch ein Tropfen Ammoniak zugesetzt wird. Dann filtriert man, wäscht gut aus, glüht im Platintiegel, wägt und berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ergibt sich nach Behandeln des Rückstands mit etwas verd. heißer Salpetersäure auf dem Platinblech ein Glührückstand, so muß nach dem Auswaschen nochmals geglüht und gewogen

<sup>1</sup> Bull. soc. chim. Fr. (4) **11**, 410 (1912); vgl. auch *Döring*: Ch. Z. 1913, S. 1018. sowie die Methode von *Fairlie* und *Brook* (Z. Mkde. 1924, S. 442. — <sup>2</sup> *Brophy* empfiehlt die Lösung in Schwefelsäure, wodurch die Bestimmung des Aluminiums erleichtert werde; I. Ind. Eng. Chem. **16**, S. 963, ref. d. Cbtt. 1924, II, 2603.

<sup>3</sup> Ausführliche Analysengänge sind in neuerer Zeit veröffentlicht von *Withey* (siehe Z. angew. Ch. 1916, II, S. 512, und 1917, II, S. 233), *Stansbie* (Z. angew. Ch. 1918, S. 245), *Collitt* und *Regau* (Z. angew. Ch. 1919, S. 645), *Berry* (durch Cbtt. 1921, II, S. 340), *Walker* (durch Met. Erz 1923, S. 435), *Fox*, *Skelton* und *Ennos* (J. Soc. Ch. Ind. 1918, S. 328, durch Cbtt. 1919, IV, S. 249). — <sup>4</sup> Z. angew. Ch. 1891, S. 444.

werden. Ist der Niederschlag nicht rein weiß infolge von Zersetzung von etwas Ferrocyankalium durch längeres Kochen, so zieht man ihn im bedeckten Becherglas durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure aus und titriert mit Zinnchlorür; das gefundene Eisen zieht man, auf Oxyd berechnet, vom erstgewogenen Rückstand ab.

Das Mangan kann im ersten eisenhaltigen Rückstand bestimmt werden. Das Eisen läßt sich in der ersten schwefelsauren Lösung durch Titrieren bestimmen.

Nach diesem Verfahren dauert eine einzelne Untersuchung 5 Stunden; in einem Tag lassen sich bei richtiger Einteilung in einer großen Anzahl von Proben Silicium, Eisen, Aluminium und Mangan bestimmen<sup>1</sup>.

Bestimmung von Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor wie bei Roheisenanalysen.

b) Nach *Ziegler* schließt man entweder mit  $\text{NaHSO}_4$  auf, reduziert mit Natriumhypophosphit, fällt das Tonerdehydrat mit aufgeschlemmtem Zinkoxyd, löst den Niederschlag in Salzsäure und fällt wieder<sup>2</sup>, oder schmilzt mit  $\text{NaOH}$  und  $\text{NaNO}_3$  im Silbertiegel<sup>3</sup>.

Zur Bestimmung des Aluminiumgehalts wird auch das *Rothsche* Äther-trennungungsverfahren oder die Cupferronmethode von *Baudisch*<sup>4</sup> empfohlen; dreiwertiges Eisen und Kupfer sollen sich dadurch bequem von Aluminium, Chrom, Nickel, Kobalt trennen lassen<sup>5</sup>.

Aluminium-Kupfer-Legierungen<sup>6</sup>. Für die Leichtlegierungen (mit überwiegendem Aluminiumgehalt) bedient man sich der eingangs dieses Abschnitts erwähnten Lösemethode und im übrigen der bekannten und vorstehend mehrfach beschriebenen Bestimmungsweisen. Die vorwiegend Kupfer enthaltenden Schwerlegierungen (Aluminiumbronze) enthalten etwa 5 bis 12 Proz. Aluminium und können außerdem noch Silicium, Eisen, Zinn, Zink, Blei und andere absichtlich zugesetzte Metalle enthalten. Sie zeichnen sich schon äußerlich durch ihre charakteristische Färbung aus; eine Legierung mit 3 Proz. Al zeigt eine dem Kupfer ähnliche Färbung, 3 bis 4 Proz. wie rotes Gold, 5 Proz. ist schön goldgelb gefärbt; weiter hinauf wird die Farbe immer heller und ist mit 15 Proz. schon weiß mit rötlichem Stich.

Das (zinkhaltige) Aluminiummessing überschreitet kaum 3,5 Proz. Al; an Zink enthält es zwischen 33 und 40 Proz. Von anderen Elementen können sich, neben Silicium und Eisen, Zinn und Blei finden, gegebenenfalls bei Speziallegierungen auch andere Metalle. Die Lösemethode für diese Legierungen richtet sich nach den zu bestimmenden Elementen. Am besten wird man mit Königswasser oder, wenn Zinn anwesend, mit Salpetersäure in Lösung bringen und mit etwas Schwefelsäure abrauchen. Im Rückstand hat man alsdann Silicium, Blei und Zinn. Man schmilzt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  um, bringt mit Salpetersäure zur Trockne und nimmt damit auf, wobei Blei mit

<sup>1</sup> Über die Genauigkeit der Methode siehe die Angaben in *Z. angew. Ch.* 1891, S. 445 sowie im *Eng. Min. J.* 1893, S. 274. *Jüptner* (*Z. angew. Ch.* 1893, S. 728) bestimmt Eisen und Phosphor und aus deren Differenz das Aluminium.

<sup>2</sup> *Dingl. pol. J.* 275, 526 (1890). — <sup>3</sup> *Dingl. pol. J.* 279, 189 (1891). — <sup>4</sup> Siehe *Ch. Z.* 1909, S. 1298. — <sup>5</sup> *Biltz und Hödtke: Z. anorg. Ch.* 66, 426 (1910).

<sup>6</sup> Über die Gehaltsbestimmung der Bronzen und der Eisenaluminiumlegierungen nach dem spez. Gewicht s. S. 159.

etwas Eisen in Lösung geht; im Niederschlag läßt sich die Kieselsäure durch Abrauchen mit Fluorwasserstoff und einem Tropfen Schwefelsäure entfernen, während Zinnoxid zurückbleibt. In der Lösung bestimmt man Kupfer, Eisen, Mangan, Aluminium und Zink nach bekannten Methoden<sup>1</sup>.

Zink-Aluminium-Legierungen werden bei vorwiegendem Aluminiumgehalt mit Natronlauge, im anderen Falle mit Salpetersäure aufgeschlossen und dann, wie mehrfach beschrieben, weiter untersucht<sup>2</sup>.

Magnesium-Aluminium-Legierungen. Man löst nach *Handy* mit Königswasser-Schwefelsäure-Mischung, fällt Eisen und Tonerde mit Ammoniacetat und dann Magnesium als Phosphat<sup>3</sup>. Über die Bestimmung des Magnesiums in sehr kleinen Mengen, z. B. im Duralumin, u. a. neben Mangan, s. *Mendes de Costa-Vet*<sup>4</sup>, der einen Teil des Mangans mit Magnesium als Phosphat fällt und in diesem Niederschlag Mangan durch Titration bestimmt.

Zur Analyse von aluminiumhaltigen Weißmetallen (mit Blei und Zinn vorwiegend, neben Kupfer, Eisen, Nickel u. a.) haben *Drave*<sup>5</sup> und *Kurck* und *Flath*<sup>6</sup> Analysengänge angegeben.

Bei Legierungen mit Zinngehalt empfiehlt sich, selbst wo die Auflösung mit Ätzkali möglich, die gesamte Lösung samt Rückstand mit Salpetersäure zur Trockne zu bringen oder von vornherein mit Salpetersäure ( $\frac{3}{4}$  stark) aufzuschließen.

Ist Wolfram vorhanden, so löse man mit Königswasser, bringe mit Salpetersäure mehrmals zur Trockne, glühe und wäge den Rückstand und rauche ihn dann mit  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  ab (Differenz =  $\text{SiO}_2$ ); das Filtrat wird mit  $\text{HgNO}_3$  gefällt, der Niederschlag mit dem vorigen Rückstand vereinigt, mit  $\text{KHSO}_4$  geschmolzen, mit  $\text{NH}_3$  ausgezogen und der neue Rückstand vom vorigen Glührückstand abgezogen (Differenz =  $\text{WO}_3$ ). Besser raucht man nach dem Aufschließen mit Königswasser mit Schwefelsäure ab; es geht zwar eine größere Menge Wolframsäure wieder in Lösung, der Niederschlag läßt sich aber leicht abfiltrieren. Die Ammoniakfiltrate sind nochmals mit  $\text{HNO}_3$  anzusäuern und mit  $\text{HgNO}_3$  zu fällen<sup>7</sup>.

Legierungen mit Titan. Man löse 2 g in 50 ccm 10 proz. Kalilauge, verdünne mit Wasser und filtriere schnell. Der Rückstand wird im Porzellantiegel geglüht, fein gepulvert und mit  $\text{KHSO}_4$  geschmolzen, in Wasser gelöst, filtriert, mit  $\text{HF}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die  $\text{SiO}_2$  verjagt. Der titanhaltige Rückstand wird nochmals mit  $\text{KHSO}_4$  geschmolzen, das Filtrat mit  $\text{NH}_3$  gefällt, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder gelöst. Bei viel Eisen wird mit  $\text{SO}_2$ -Gas entfärbt, aufgeköcht, filtriert und der Glührückstand als  $\text{TiO}_2$  berechnet<sup>7</sup> (s. auch S. 148).

<sup>1</sup> Siehe z. B. Z. angew. Ch. 1891, S. 474f., wo auch Näheres über die hier ebenfalls auftretenden Siliciumabarten zu ersehen ist. Ferner *Hall* und *Dillon*: Die Bestimmung von Aluminium in Messing und Bronze in *Brass World and Platers Guide* 1910, S. 361, durch Ch. Z. Rep. 1910, S. 636.

<sup>2</sup> Von neueren Veröffentlichungen vgl. *Graefe*: Ch. Z. 1916, S. 102; ferner: *Belasio* und *Marchionneschi* durch Z. angew. Ch. 1914, II, S. 506 bei geringem Aluminiumgehalt. — Über diese Fällung s. auch *Wilke-Dörfurt*, sowie *Felkenhauer* und *Konarski* (Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 3, Nr. 2), sowie *Scheiderer* (Berl. Ber. 57, 1844 (1924). — <sup>4</sup> Durch Cbtt. 1922, IV, S. 348. — <sup>5</sup> Metall 1917, S. 334; Z. angew. Ch. 1918, S. 88. — <sup>6</sup> Ch. Z. 1918, S. 133. — <sup>7</sup> Siehe auch *Handy*: J. Am. Ch. Soc. 1896, S. 766f.

Legierungen mit Nickel. Sie enthalten meist noch etwas Kupfer und etwa bis zu 3 Proz. Ni. Man löst in Alkali und nimmt den Rückstand mit  $\text{HNO}_3$  auf, bestimmt zunächst darin das Kupfer elektrolytisch, raucht dann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab, verdünnt, übersättigt mit  $\text{NH}_3$  und bestimmt das Nickel ebenfalls durch Elektrolyse.

*Belasio*<sup>1</sup> empfiehlt, bei vorwiegendem Aluminiumgehalt die Hauptmenge des Aluminiums zunächst abzuscheiden. Er behandelt zu diesem Zweck die Lösung mit Natriumsulfid in Gegenwart von Natriumtartrat, wobei Kupfer, Blei, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Mangan ausfallen, während das Zinn mit Aluminium in Lösung bleibt und von diesem durch Elektrolyse getrennt und bestimmt werden soll. Wegen der teilweisen Lösung des Nickelsulfids in Alkalisulfid soll dieses für sich mit Diacetyldioxim gefällt werden.

#### 8. Zur Untersuchung von Aluminiumpulver und -abfällen, wie Aluminiumasche und -krätze.

Diese enthalten meist mehr oder weniger Aluminiumoxyd, welches, um nicht als metallisches Aluminium mitbestimmt zu werden, ein besonderes Vorgehen erfordert.

Verfahren der Analyse von Altaluminium nach *Klüß*<sup>2</sup>: Aufschließen mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, Abscheiden der Kieselsäure, Filtrat mit  $\text{H}_2\text{S}$  fällen,  $\text{H}_2\text{S}$ -Rückstand mit  $\text{HNO}_3$  lösen,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{PbS}$  und  $\text{CuS}$  bleiben zurück; es wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Schwefel geschmolzen; Zinn wird in der Lösung bestimmt, das Blei im Rückstand wird in  $\text{PbSO}_4$  übergeführt, das Kupfer in Lösung gebracht und mittels Elektrolyse bestimmt; etwa anwesendes Cadmium, das als  $\text{CdS}$  beim Kupfer bleibt, wird aus der Lösung abermals mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und als  $\text{CdSO}_4$  bestimmt. Aus der Lösung wird schließlich nach vorsichtigem Neutralisieren das Zink mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und im Filtrat Eisen und Aluminium mit  $\text{NH}_3$  zusammen abgeschieden.

*Kohn-Abrest*<sup>3</sup> benutzt zur Untersuchung von Aluminiumpulver die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas, um das metallisch vorhandene Aluminium als Aluminiumchlorid abzusublimieren. Nach Bull. Soc. chim. Paris (3) **31**, 232 (1904) läßt derselbe Ferrisulfatlösung (20 g Salz in 50 ccm Wasser auf 0,5 g Aluminiumpulver) im Kohlensäurestrom einwirken, setzt noch 20 ccm konz. Schwefelsäure zu und füllt nach dem Abkühlen bis 250 ccm auf, worauf in einem aliquoten Teil das entstandene Ferrosulfat mit Permanganat titriert wird; vorhandenes Eisen wird in einer besonderen Probe für sich bestimmt und hier abgezogen, worauf das verbrauchte Ferrisulfat auf Aluminium umgerechnet wird<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Ann. chim. anal. appl. (I) 1914, S. 101 u. 127, ref. in Z. angew. Ch. 1914, II, S. 506.

<sup>2</sup> Aus *Lunge-Berl* 1922, II, S. 541. — <sup>3</sup> Z. angew. Ch. 1910, S. 78. — <sup>4</sup> Eine ausführliche Beschreibung des ganzen Analysenganges s. in Z. angew. Ch. 1909, S. 933. Das letztere Verfahren der Aluminiumbestimmung wird von *Clennell* (Eng. Min. J. **101**, 813 (1916) bestätigt, während er das gasvolumetrische nach *Hiller* verwirft (Cbtt. 1919, II, S. 545).

*Hiller*<sup>1</sup> verwirft für Aluminiumasche das vorstehende Verfahren der Aluminiumbestimmung und empfiehlt dafür den mittels Schwefelsäure entwickelten Wasserstoff zu messen<sup>2</sup>.

Einen genauen Analysengang zur Untersuchung von sog. Aluminiumstaub gibt *Clennell*<sup>3</sup>; derselbe gibt auch ein genaues Verfahren der Manganbestimmung im Aluminiumstaub und Aluminiumlegierungen<sup>4</sup>.

Zur Untersuchung von Aluminiumkrätze behandelt *Bezenberger*<sup>5</sup> 1 g Substanz mit Bromwasser, vertreibt das Brom durch Erhitzen, filtriert, fällt im Filtrat mit NH<sub>3</sub>, glüht und wägt, worauf in dem Schwefelsäureauszug der Oxyde Kupfer elektrolytisch, Eisen titrimetrisch bestimmt werden; die Differenz ergibt ihm Aluminiumoxyd.

**9. Weitere Hilfsmittel zur Vorbereitung und Ergänzung der chemischen Analyse für Aluminium, Magnesium und deren Leichtlegierungen.**

a) Die metallographische Analyse.

Zu den Merkmalen, die den Metallkundigen gewisse Schlüsse auf die Güte des Metalls oder der Legierungen, auf die Art und Menge der Verunreinigungen im ersteren Falle, auf die Bestandteile im letzteren Falle ziehen lassen, gehört auch deren physikalisches und mechanisches Verhalten, vielfach schon erkennbar beim Schlagen mit dem Hammer (Bildung von Rissen), beim Durchhauen mit dem Meißel (mehr oder weniger früh eintretender Bruch) und die Beschaffenheit des „Bruches“ selbst. Metallographische Untersuchungen mit ihren mikrophotographischen Gefügebildern und ihren Erstarrungskurven-Schaubildern machen diese Betrachtungsweise noch wertvoller. Wenn sie auch eine genaue chemische Analyse nicht ersetzen können und sollen, so geben sie doch in vielen Fällen einen Aufschluß nicht nur über die vorhandenen Krystallarten, sondern auch über das Mengenverhältnis von Krystallarten und Eutektikum in der erstarrten Legierung, sowie über Menge, Verteilung und Art von etwaigen Fremdstoffeinschlüssen, vor allem aber lassen sie durch Saigerung entstandene Ungleichmäßigkeiten im inneren Aufbau des Probestücks erkennen, Ungleichmäßigkeiten, die schon bei der Probenahme für die chemische Analyse beachtet werden müssen und deren Nichtbeachtung diese gänzlich wertlos machen kann<sup>6</sup>.

b) Benutzung des spez. Gewichts zur annähernden Gehaltsbestimmung von Legierungen.

Aus dem Prozentgehalt einer Legierung und den Dichten ihrer Bestandteile läßt sich nach der Formel  $d = \frac{100}{\frac{A}{a} + \frac{B}{b}}$ , wo *A* und *B* die Prozentzahlen

<sup>1</sup> Z. angew. Ch. 1920, S. 35. — <sup>2</sup> Als Zusammensetzung einer Aluminiumasche gibt *Hiller* an: SiO<sub>2</sub> 2,50 Proz. — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 53,6 Proz. — Al 30,6 Proz. — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,0 Proz. — CaCO<sub>3</sub> 6,3 Proz. (zufällige Beimengung) — Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,1 Proz. — Glühverlust 2,3 Proz. C und andere 2,6 Proz. — <sup>3</sup> Eng. Min. J. 1917, S. 496 durch Z. angew. Ch. 1918, II, S. 130. — <sup>4</sup> Eng. Min. J. 1918, S. 407, durch Z. angew. Ch. 1918, II, S. 346. — <sup>5</sup> J. Ind. Eng. Ch. 1920, S. 78, durch Cbtt. 1920, II, S. 774. — <sup>6</sup> Vgl. hierzu das Kapitel „Metallographische Untersuchungsverfahren“ von *Heyn* in „Lunge-Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“, II. Bd., 1922, S. 1 bis 43.

der Legierungsbestandteile,  $a$  und  $b$  deren spez. Gewichtszahlen bedeuten, berechnen. Umgekehrt kann man auch, wenigstens bei binären, d. h. aus zwei Metallkomponenten bestehenden Legierungen, deren Zusammensetzung aus den bekannten spez. Gewichten der Einzelmetalle und dem spez. Gewicht der Legierung ermitteln. Dies hat man schon frühzeitig für Fabrikationszwecke benutzt und hat, um die Rechnung zu ersparen und die Bestimmungen möglichst unter gleichen Bedingungen durchzuführen, die Dichten einer großen Zahl von im Prozentgehalt aufeinanderfolgenden Proben einer Legierungsreihe bestimmt und in einem Koordinatensystem als Kurvenlinie eingetragen<sup>1</sup>. *v. Schwarz* hat auf Grund vorhandener Angaben über Dichten und chemische Zusammensetzung einer großen Anzahl von Legierungsreihen die Dichtekurven gezeichnet und eine einfache Wage zur Bestimmung des spezifischen Gewichts angegeben<sup>2</sup>. Allerdings leidet die Brauchbarkeit dieser Kurven — gleiche Bedingungen auch in der Behandlung der Legierung vorausgesetzt<sup>3</sup> — an der Ungenauigkeit, die der wechselnde Gehalt an fast nie fehlenden Verunreinigungen mit anderen Metallen hineinbringt. Die Methode läßt sich aber wohl verwerten und gibt häufig einen raschen und für Betriebszwecke genügenden Vergleichswert in einem und demselben Werk, weil hier die Bedingungen im allgemeinen die gleichen bleiben<sup>4</sup>.

#### 10. Untersuchung der Rohstoffe<sup>5</sup>.

Als Rohstoffe kommen hauptsächlich in Frage:

- a) für die Natriumfabrikation Ätznatron und Natriumchlorid;
- b) für die Calciumfabrikation Calciumchlorid;
- c) für die Magnesiumfabrikation Magnesiumchlorid und Carnallit;
- d) für die Aluminiumfabrikation calcinierte Tonerde und Kryolith, im weiteren Sinne auch Bauxit, Kaolin und Tonerdehydrat;
- e) schließlich für alle Fabrikationen die Elektroden und die dazu benötigte Kohle.

Das Ätznatron muß vor allem frei sein von Natriumchlorid, von Kalk und Schwefelsäure und von Soda und möglichst entwässert. Der Gesamtalkaligehalt wird durch Titrieren mit Normsalszäure, der Sodagehalt durch Titrieren in der Hitze mit Phenolphthalein, darauf mit Methylorange bestimmt.

Im Magnesiumchlorid und Carnallit soll keine Schwefelsäure, im ersten auch kein Magnesiumoxyd und Calciumoxyd vorhanden sein. Zur

<sup>1</sup> Vgl. z. B. die vom Verfasser aufgestellten Diagramme für Ferroaluminium und Aluminiumbronze in *Z. angew. Ch.* 1891, S. 473 u. 477. — <sup>2</sup> *Metall* 1916, S. 270 u. 329; siehe auch die Zeitschrift „Aluminium“, 1925, Nr. 2.

<sup>3</sup> *Heyn und Bauer* (*Int. Z. Metallogr.* 1911, I, S. 16) fanden, daß durch Kaltbearbeitung die Dichte der Metalle und Legierungen verringert, durch Glühen erhöht wird.

<sup>4</sup> Eine von *Hales* (s. *Eng.* **129**, 439 (1920): aufgestellte Formel  $x = \frac{100 S S_1}{S_2} - 100 S$  (Proz. Al)  $\frac{S_2}{S_1 - S}$  ( $S$  = Dichte des metallischen Aluminiums,  $S_1$  = Dichte von Zn oder Cu bzw. Fe, Mn,  $S_2$  bestimmte Dichte der Legierung), die für leichte Aluminiumlegierungen mit Zn, Fe, Mn, Cu allgemein gelten soll, gibt Werte, die zwischen +4,4 und -5,1 Proz. Aluminium schwanken. — <sup>5</sup> Genauere Angaben finden sich in *Lunge-Berl*: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, II. Bd., 1922, S. 767ff.



genauen Analyse zieht man das Magnesiumchlorid nach *T.* und *S. Wiernik*<sup>1</sup> mit absolutem Äthyl- und Amylalkohol aus.

Im übrigen geht man nach den bekannten Methoden vor.

Bauxit wird meist durch Erwärmen mit halbkonzentrierter Schwefelsäure bis zum beginnenden Abrauchen aufgeschlossen; der Rückstand, enthaltend  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und etwas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wird geglüht, gewogen, dann mit Flußsäure und einem Tropfen Schwefelsäure abgeraucht, geglüht und gewogen; die Gewichts Differenz =  $\text{SiO}_2$ . Der Rückstand wird nun wieder mit Bisulfat aufgeschlossen, gelöst und darin  $\text{TiO}_2$ , entweder colorimetrisch oder gravimetrisch, und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestimmt. Wo, wie bei ungarischen Bauxiten, die Aufschließung mit Schwefelsäure ungenügend ist, schmilzt man von vornherein mit Bisulfat oder nach *Hiller*<sup>2</sup> mit Soda. Da beim Aufschluß mit Bisulfat Platin angegriffen werden soll, wird empfohlen, mit Ätznatron im Silber- oder Aluminiumtiegel aufzuschließen.

Tonerdehydrat. Zur Bestimmung des Natrons zieht man mit Wasser aus und titriert heiß mit Phenolphthalein als Indicator. Zur  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bestimmung löst man in HCl.

Calcinierte Tonerde. Zum Aufschließen erhitzt man mit Bisulfat bis zum Abrauchen der Schwefelsäure, weil sonst nach der Erfahrung des Verfassers beträchtliche Mengen  $\text{SiO}_2$  in Lösung gehen.

Enthält die Tonerde Fluor, so kann man nach *Hampe*<sup>3</sup> zur Bestimmung der  $\text{SiO}_2$  mit Borax aufschließen. Die Aufschließung mit Soda oder  $\text{NaKCO}_3$  bietet nach Erfahrungen des Verfassers<sup>4</sup> insofern Schwierigkeiten, als immer etwas Fluor (wahrscheinlich durch Bildung von Natriumaluminiumfluorid bei der darauffolgenden Lösung in Salzsäure) beim Rückstand verbleibt<sup>5</sup> und beim Abrauchen mit Salzsäure zur Trockne das Ergebnis beeinträchtigt. In diesem Falle ist die Abdestillation des Siliciums mit Flußsäure als Siliciumfluorid nach Art der Siliciumbestimmung im Kryolith<sup>6</sup> vorzuziehen. Wenn man an Stelle des Bleiretörtchens für die Abtreibung der Flußsäure einen mit besonderem eindichtbaren Deckel versehenen Platintiegel<sup>7</sup> verwendet, so kann man mit konz. Schwefelsäure erhitzen, die Kieselsäure nebst Tonerde im Rückstande, als  $\text{SiF}_4$  flüchtiges Silicium und Fluor im absorbierten (von Ammoncarbonat) Destillat bestimmen. Während der Erhitzung, die im Sandbad bis 280 bis 300° gesteigert wird, saugt man ständig trockene, durch eine im Sandbad liegende Kupferspirale vorgewärmte Luft durch. Die Heizung dauert 3 bis 4 Stunden. Nach völligem Erkalten setzt man eine der angewandten Menge Schwefelsäure entsprechende Menge Kaliumsulfat zu, schmilzt zu klarem Fluß und bestimmt die  $\text{SiO}_2$  im Rückstand wie üblich. Die Flüssigkeit in den Absorptionsröhren (aus Hartgummi, während des Durchleitens in kaltes Wasser eingestellt) wird herausgespült und mit Soda

<sup>1</sup> Z. angew. Ch. 1893, S. 43. — <sup>2</sup> *Hiller*: Laboratoriumsbuch für die Tonerde- und Aluminiumindustrie 1922. — <sup>3</sup> Ch. Z. 1891, S. 1521 u. 1714. — <sup>4</sup> Z. B. Ch. Z. 1891, S. 1714. — <sup>5</sup> Noch ehe die Neutralisation beendet war, ließ sich schon (in besonderen Versuchen) ein Fluorgehalt des unlöslichen Rückstandes nachweisen. — <sup>6</sup> Siehe *Fresenius* und *Hintz*: Z. anal. Ch. 1889, S. 324. — <sup>7</sup> Seinerzeit von W. C. Heraeus geliefert.

die Kieselsäure gefällt, die im Filtrat verbleibende Kieselsäure wird noch mit Zinkoxyd-Ammoniak nachgefällt, im Filtrat kann gegebenenfalls das Fluor bestimmt werden.

Im Kryolith lassen sich Aluminium und Natrium durch Abrauchen des Fluors mit Schwefelsäure bestimmen. Hierbei entstehen jedoch nach *Hinrichsen*<sup>1</sup> Verluste durch Gelöstbleiben von Ammoniumaluminiumfluorid in ammoniakalischer Lösung. Das wird vermieden, wenn man sich der für fluorhaltige Tonerde zuletzt angegebenen Destillationsmethode bedient. Dabei wird gleichzeitig eine  $\text{SiO}_2$ -Bestimmung erreicht.

Elektrodenkohlen. Bei diesen kommt es vor allem darauf an, den Aschengehalt überhaupt zu bestimmen; dies geschieht am raschesten, wenn man die feingepulverte Substanz in einer Platinschale über nicht zu starker Flamme vorsichtig erhitzt, wobei ein darüber gesetzter Lampenzylinder, der genügend weit von der Schale absteht, einen stetigen schwachen Luftstrom über die zu veraschende Kohle saugt und dadurch die Veraschung sehr fördert. In der Asche kann man alsdann noch die Kieselsäure, Eisenoxyd, Phosphor bestimmen. Die Schwefelbestimmung würde hier viel zu ungenaue Werte geben; sie wird am besten nach der *Eschkaschen* Methode<sup>2</sup> durch Glühen mit Magnesia-Soda-Gemisch durchgeführt<sup>3</sup>.

---

<sup>1</sup> Z. anorg. Ch. **58**, 83 (1908).

<sup>2</sup> Vgl. Ch. Z. Rep. 1889, S. 183. — <sup>3</sup> Vergl. auch *Bahr* u. *Heide*, Z. angew. Ch. **1924**, S. 848.

## Kapitel V.

### Gewinnung der Leichtmetalle.

#### A. Allgemeines und Theoretisches.

Das im Vorangehenden geschilderte chemische Verhalten der Leichtmetalle und ihrer Legierungen läßt es leicht erklärlich erscheinen, daß, wie sie sich in der Natur nur in salzartigen oder, wie das Aluminium, in oxydischen Verbindungen finden, auch ihre Herstellung im freien Zustand schwieriger als bei den anderen Gebrauchsmetallen (den Schwermetallen) ist. Entsprechend der großen Wärmeentwicklung bei ihrer Bildung, wodurch sich diese Verbindungen vor anderen Metallverbindungen auszeichnen, muß auch der Energieaufwand, sei es thermische, sei es elektrische Energie, zu ihrer Zerlegung größer sein als bei anderen metallurgischen Verfahren. Haben doch die Leichtmetalle von allen Metallen die größte Affinität zu Sauerstoff und den Halogenen.

Man hat für die wichtigsten Verbindungen der Leichtmetalle die nachstehenden Wärmetönungen gefunden (zum Vergleich sind die Bildungswärmen der gleichen Verbindungen einiger Schwermetalle beige setzt)<sup>1</sup>:

Wärmetönungen in Kilogramm-Calorien auf Gramm Äquivalente.

	mit O	S	Cl	F
Rb	Rb + O + H = 102,0	Rb <sub>2</sub> + S = 43,5	Rb + Cl = 105,0	Rb + F = 107,85
Cs	Cs + O + H = 101,3	—	Cs + Cl = 106,4	Cs + F = 106,6
Li	Li + O + H = 111,0 bis 117,3	Li <sub>2</sub> + S = 57,5	Li + Cl = 93,8	Li + F = 120
K	K + O + H = 102,76	K <sub>2</sub> + S = 43,55	K + Cl = 104,05	K + F = 109,3
Na	Na + O + H = 102,7	Na <sub>2</sub> + S = 44,65	Na + Cl = 97,7	Na + F = 111,4
Ba	Ba + O = 62,9	Ba + S = 51,2	Ba + Cl <sub>2</sub> = 98,44	Ba + F <sub>2</sub> = 111,3
Sr	Sr + O = 70,8	Sr + S = 55,1	Sr + Cl <sub>2</sub> = 97,85	Sr + F <sub>2</sub> = 110,05
Ca	Ca + O = 72,9	Ca + S = 55,6	Ca + Cl <sub>2</sub> = 95,1	Ca + F <sub>2</sub> = 119,4
Mg	Mg + O = 71,95	Mg + S = 39,7	Mg + Cl <sub>2</sub> = 75,5	Mg + F <sub>2</sub> = 104,05
Be	Be + O = 75,7	fehlt	Be + Cl <sub>2</sub> = 56,3	—
Al	Al <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> = 63,37	Al <sub>2</sub> + S <sub>3</sub> = 21	Al <sub>2</sub> + Cl <sub>6</sub> = 53,66	Al <sub>2</sub> + F <sub>6</sub> = 83,0
Zn	Zn + O = 42,7	Zn + S = 21,5	Zn + Cl <sub>2</sub> = 48,6	Zn + F <sub>2</sub> = 72,0
Fe	Fe + O = 32,85	Fe + S = 9,4	Fe + Cl <sub>2</sub> = 41,0	—
Pb	Pb + O = 26,45	Pb + S = 9,2	Pb + Cl <sub>2</sub> = 42,74	Pb + F <sub>2</sub> = 53,8
H	H <sub>2</sub> + O = 34,1	—	—	—
C	C + O = 14,5	—	—	—

<sup>1</sup> Siehe z. B. die Schaubilder in *Gürtlers Metalltechn. Kalender 1923*, Abb. 1, 2, 3 u. 4.

Berücksichtigt man nun, daß es, um z. B. 1 kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur durch Wärme zu zersetzen, 3720 kg-Calorien, für 1 kg NaCl 1670 kg-Calorien bedarf, was Temperaturen entspricht, die über den Siedepunkt der betreffenden Verbindungen hinausgehen, so erklärt sich, daß man hier noch weniger als bei den bekannten Schwermetallen durch einfache Zerlegung der Verbindungen zum Ziele gelangen kann. Nur wenige Verbindungen, die Hydride, teilweise die Carbide, vielleicht auch die Sulfide, die von einigen hierhergestellt werden, die Amalgame und noch einige Legierungen mit leichter flüchtigen Metallen lassen eine solche unmittelbare Zerlegung durch Erhitzen zu; diese Verbindungen sind aber selbst erst Zwischenglieder, die sich aus den natürlich vorkommenden Verbindungen nur mit mehr oder weniger großem Energieaufwand herstellen lassen, so daß damit nur in seltenen Fällen etwas gewonnen scheint. Wir werden derartige Vorschläge im weiteren noch einzeln kennen lernen.

So kommen also auch für die Leichtmetalle nur die Verdrängungsmethoden, und zwar zunächst die auf rein thermischem Wege durch Reduktion mit Kohlenstoff, Wasserstoff oder reduzierend wirkenden Gasen (Kohlenwasserstoffen), unter gewissen Umständen auch mit Metallen, oder schließlich auf elektrolytischem Wege durch Abspaltung der Metallionen in Betracht, zwischen denen beiden noch die elektrothermischen unterschieden werden können, die teils rein thermisch-chemisch unter zusätzlicher Benutzung von Reduktionsmitteln, teils elektrolytisch wirken. Von technischer Wichtigkeit ist für die letzteren Methoden besonders der Umstand, daß die Außenheizung mittels besonderen Brennstoffes wegfällt, und entweder der elektrische Lichtbogen heizend wirkt oder das Zersetzungsgemisch (Reduktionsmischung) als Heizwiderstand dient und dadurch die erforderliche Wärme hervorrufft.

Tatsächlich hat man in der ersten Zeit der Leichtmetallgewinnung sich der thermischen Abspaltung durch Reduktion bedient, und wenn auch dieser Weg späterhin durch die rein elektrolytischen Methoden verdrängt worden ist, so hat man doch immer wieder bis heute wissenschaftlich und experimentell daran gearbeitet, ihn aufzuklären und womöglich technisch nutzbar zu machen. Die rechnerischen thermochemischen Verhältnisse liegen ja auch hierbei wesentlich günstiger als bei der rein thermischen Spaltung. Während z. B. NaOH zu seiner Spaltung einen (Mindest-) Wärmearaufwand von 102 700 Calorien auf das Gramm-Mol, also 2567 kg-Calorien auf 1 kg Natriumhydroxyd oder 4469 kg-Calorien auf 1 kg Natrium verlangt, genügen bei Anwendung von Kohle als Reduktionsmittel theoretisch 2348 kg-Calorien auf 1 kg Natrium, nämlich (nach der Gleichung:  $2 \text{NaOH} + \text{C} = 2 \text{Na} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ )

für die Spaltung von 2 NaOH	205 400 Calorien,	
ab für die Bildung von CO:	29 000	} 97 400 Calorien.
und von $\text{H}_2\text{O}$	68 400	

Für die Reduktion der Tonerde mit Kohle nach der Gleichung  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} = 2 \text{Al} + 3 \text{CO}$  ergibt sich:

für die Spaltung von $\text{Al}_2\text{O}_3$	380 400 Calorien,
ab für die Bildung von 3 CO	87 000 Calorien,

also 293 200 Calorien auf das Gramm-Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder 5410 kg-Calorien auf

1 kg Aluminium, während z. B. die Reduktion von 1 kg Zinkoxyd (ZnO) mit Kohle theoretisch 697 kg-Calorien erfordert.

Dabei hat sich nun allerdings herausgestellt, daß diese Reduktion mit Kohlenstoff, als dem gebräuchlichsten und billigsten Reduktionsmittel, außer beim Natrium keineswegs glatt vor sich geht, indem sich hierbei unter Bildung von Carbiden sehr bald Gleichgewichtszustände einstellen, die die Metallgewinnung verhindern oder doch sehr erschweren.

Angeregt durch die Erfolge bei der Natriumgewinnung durch *Deville* haben sich seitdem viele Forscher mit der Reduktion der Tonerde mit Kohle beschäftigt, sind aber lange zu keinen klaren und brauchbaren Ergebnissen gekommen. Während *Borchers*<sup>1</sup> aus Tonerde und Kohle durch elektrische Erhitzung mittels eines Kohlewiderstands, der die Mischung durchzog, stark kohlenstoffhaltiges Aluminium erhielt, kam *Moissan*<sup>2</sup> zur Ansicht, daß sich auf diese Weise Aluminiumcarbid bilde und Aluminium nur dann, wenn sich die beiden Reaktionskomponenten im dampfförmigen Zustand treffen, glaubte aber doch Aluminiumcarbid im elektrischen Ofen zersetzen zu können. *Tucker* und *Moody*<sup>3</sup> wollten Tonerde mit Calciumcarbid oder dessen Bildungsgemisch reduzieren, und *Pring*<sup>4</sup> meinte, daß in der schon länger bekannten Gleichung  $6 \text{ Al} + 3 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  die Reaktion sich bei höherer Temperatur von links nach rechts vor sich gehe. *Moldenhauer*<sup>5</sup> beobachtete beim Erhitzen von Aluminiumsilicat mit Kohle im Lichtbogen das Auftreten weißer Dämpfe, die er für Aluminiumdämpfe hielt; auch *Ruff*<sup>6</sup> beobachtete beim hohen Erhitzen von Tonerde in Gegenwart von Kohle eine Bildung von Aluminium. Von einer Anzahl von Vorschlägen, derartige wirkliche oder vermeintliche Reduktionen technisch auszuwerten, wird später noch die Rede sein. Hier sei nur noch auf die eingehenden Untersuchungen von *Hutton* und *Petaveli*, von *Askenasy* und *Lebedeff*<sup>8</sup> und von *Fraenkel*<sup>9</sup> hingewiesen. Erstere weisen, wohl zuerst, auf die Rückwirkung des bei der Reduktion entstehenden Kohlenoxyds auf das im Entstehungszustand bei der Reduktionshitze dampfförmig auftretende Aluminium hin. Alle diese Versuche und ihre Ergebnisse sind zusammengestellt und besprochen in *Askenasy*, Einführung in die technische Elektrochemie, II. Band, Aluminium, S. 289ff. Aus ihnen geht hervor, daß die Reduktion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  möglich ist und eine für hüttenmännische Prozesse nicht zu hohe Temperatur (Schmelzpunkt der Tonerde) verlangt, daß aber Vorsorge getroffen werden muß, das entstandene Aluminium sowohl vor der Einwirkung des mitgebildeten Kohlenoxyds (durch dessen Verdünnung und schnelle Abführung) zu schützen, als auch eine Bildung von Aluminiumcarbid bei Anwesenheit von Kohlenstoff zu verhindern bzw. die Temperatur so zu halten und zu leiten, daß das Carbid im Kohlenstoff und Aluminium zerfällt.

Auch von verkoppelten Reaktionen (nach *Ostwald* 1911), wie die Zumischung von Calciumoxyd zu dem Gemisch von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und C, wobei an-

<sup>1</sup> Siehe dessen Elektrometallurgie 1903, S. 95ff. — <sup>2</sup> C. r. **119**, 15 (1894). — <sup>3</sup> J. Soc. Ch. Ind. **20**, 970 (1901). — <sup>4</sup> J. Ch. Soc. (2) **87**, 1530 (1905). — <sup>5</sup> Met. **6**, 14 (1909). — <sup>6</sup> Berl. Ber. 1910, S. 1571. — <sup>7</sup> Phil. Transact. **207** A, 421 (1908). — <sup>8</sup> Z. Elch. 1908, S. 812, und 1910, S. 559. — <sup>9</sup> Z. Elch. 1913, S. 362.

scheinend eine vorübergehende Bildung von  $\text{CaC}_2$  stattfindet, hat man bessere Ergebnisse erhofft. (*De Souza*, S. 188; *Serpek*, S. 188; vgl. dagegen die Untersuchungen von *Tucker* und *Moody* 1902, S. 184.)

Mit Wasserstoff und flüchtigen Kohlenstoffverbindungen sind vielfach Versuche gemacht worden. Die thermochemischen Zahlen sprechen zwar nicht gegen die Möglichkeit; von praktischen Erfolgen hat man jedoch bis jetzt noch nichts gehört.

Metalle, insbesondere Schwermetalle, wie Kupfer, Eisen, Zink, ließen sich wohl zur Reduktion verwenden, und haben auch, wie früher schon erwähnt, z. T. längere Zeit zur technischen Gewinnung von Kalium und Natrium gedient, für die Herstellung von Erdalkalimetallen, Beryllium und Aluminium eignen sie sich jedoch nicht, weil man die Bildung von Legierungen hierbei nicht vermeiden kann und deren Spaltung, außer bei flüchtigen Metallen wie Zink oder Quecksilber, nicht oder schwer möglich ist.

Vielfach ist es die Apparatefrage, welche die einfachen thermochemischen Reduktionen unbenutzbar macht, da man bis auf die neueste Zeit, wo die flammenlose Oberflächenverbrennung und die elektrische Erhitzung andere Möglichkeiten eröffnet, hierbei stets auf die Beheizung von außen, in Tiegeln, Öfen oder Muffen (Retorten) angewiesen war und deren geringe Haltbarkeit und hohe Anschaffungskosten die praktische Ausführung unrentabel erscheinen ließen. Insbesondere ist es die elektrische Beheizung, welche die Hitze zu lokalisieren gestattet, und sich so durchführen läßt, daß man entweder das Reduktionsmittel, beispielsweise Kohle, als Widerstand benutzt oder die Hitze des Lichtbogens einwirken läßt. Wenn sich trotzdem diese Methode in der Technik der Leichtmetalle nicht mit Erfolg durchführen ließ, so liegt dies vor allem an der Reaktionsfähigkeit der Leichtmetalle, welche ihre Reinerhaltung schwieriger gestaltet als bei den Schwermetallen.

Wichtiger und zweckmäßiger als diese mittelbare Verwendung der elektrischen Energie bei der Zersetzung der Leichtmetallverbindungen hat sich deren unmittelbare Verwendung in der Form des elektrischen Gleichstroms, die Elektrolyse, erwiesen.

Soweit bekannt ist, bilden die Alkali- und Erdalkalimetalle sowie das Magnesium nur Kationen, d. h. ihre Ionen wandern in Lösung oder im Schmelzfluß der Salze bei der Elektrolyse stets nach der Kathode, während das Aluminium und Beryllium eine Doppelnatur besitzen und einerseits einfache Ionen bilden, die nach der Kathode wandern und sich mit Anionen (Säureradikalen), verbinden, andererseits aber auch in ihren Hydroxylverbindungen als Anionen auftreten können und mit Metallionen salzartige Verbindungen geben.

Will man daher die letztgenannten Metalle als solche abscheiden, so muß man solche Verbindungen nehmen, in denen sie als Kationen auftreten können. Bei der starken Affinität der Leichtmetalle zu Sauerstoff und Sauerstoff-Wasserstoff, wie es sich in ihrem Verhalten zu Wasser ganz besonders kundgibt, ist eine dauernde Abscheidung aus wässriger Lösung nicht zu erwarten und auch unter gewöhnlichen Umständen tatsächlich nicht zu erreichen,

weil eben die Neigung des Metalls, sich mit Wasser umzusetzen, nur durch entsprechenden Energieaufwand zurückzudämmen ist. Dies läßt sich aber — wenn man die Leichtmetalle nicht als Legierungen an die Metallkathode, z. B. Quecksilber, binden will, was aber auch mit später zu besprechenden Schwierigkeiten verknüpft ist — nur durch eine weitgehende Zurückdrängung der OH-Ionen und damit im Zusammenhang sehr große Stromdichte bewirken. So gelang ja auch die erste Gewinnung des Kaliums *Davy* aus angefeuchtetem Kalihydrat durch sehr hohe Stromdichte, und es ist viel später auch bei Laboratoriumsversuchen durch Anwendung einer fast breiförmig verdickten Lösung von Aluminiumchlorid und sehr rasch drehender drahtartiger Kathoden gelungen, Aluminium und ebenso Magnesium<sup>1</sup> abzuscheiden.

Um alles Wasser von vornherein auszuschließen, werden daher die wasserfreien schmelzbaren Verbindungen der Elektrolyse im geschmolzenen Zustand unterworfen; so die Verbindungen mit Sauerstoff bzw. (bei den Alkalimetallen mit OH), mit Schwefel, mit Chlor und Fluor. Da wo, wie z. B. das Aluminiumoxyd, die Verbindung für sich schwer schmelzbar ist, wird der Kunstgriff gebraucht, sie in einer leichter schmelzbaren Verbindung zu lösen. Vorteile, die hiermit noch verbunden sind, sind die beträchtliche Erniedrigung des Schmelzpunkts und auch häufig des spez. Gewichts. Hierbei entsteht dann die Frage nach dem geeigneten Elektrolyten. Man hat hier die verschiedensten Verbindungen herbeigezogen, insbesondere aber ebenfalls wieder Fluoride und Chloride und deren Doppelverbindungen mit Alkalimetallen.

Über die allgemeinen Bedingungen der Elektrolyse, die Grundsätze ihrer Durchführung, die hierbei auftretenden Erscheinungen, deren Erklärung, ihre Verhinderung oder Bekämpfung, muß hier auf die bekannten Lehr- und Handbücher der Elektrochemie und Elektrometallurgie sowie auf die Sonderliteratur verwiesen werden.

Was das Konstruktionsmaterial der Apparate, insbesondere für die Schmelzelektrolyse, anlangt, so wird diese früher bei der Außenheizung recht schwierige Frage durch die Möglichkeit der inneren (Strom-) Heizung sehr vereinfacht, wie sich später im einzelnen zeigen wird. Als Material für die Elektroden können z. T. Kohle, z. T., wenigstens bei den Alkali- und Erdalkalimetallen, schwer schmelzbare Metalle wie Eisen, Nickel, Kupfer dienen, während bei den genannten leichter schmelzbare Metalle, bei Magnesium und Aluminium überhaupt Metalle zu vermeiden sind, da sie sich damit legieren und die Bildung reiner Metalle verhindern. In manchen Fällen will man allerdings die Leichtmetalle unmittelbar an andere Metalle binden, um sie aus diesen Legierungen bequemer oder wirtschaftlich vorteilhafter zu gewinnen und benutzt dazu für die Alkalimetalle bei wässrigen Elektrolyten Quecksilber, bei Schmelzelektrolyse vor allem Blei als Kathode. Im letzteren Falle sind die Elektrolysierapparate häufig als „Doppelzellen“ ausgebildet, wobei in der einen Zelle (Primärzelle) z. B. ein Chlorid als Schmelzelektrolyt mit flüssigem Blei als Kathode, in der anderen Zelle (Sekundärzelle) die so erhaltene Legierung als Anode in einem (unverändert bleibenden) Elektrolyten

<sup>1</sup> *Tucker und Thomssen*: Elch. Met. Ind. 1909, S. 273, ref. durch Z. angew. Ch. 1909, S. 1553.

wieder zerlegt und für einen stetigen Umlauf der Bleilegierung bzw. des zurückerhaltenen Bleis unter Aufrechterhaltung der richtigen Temperatur gesorgt wird.

Man hat die Metalle nach ihren Elektrodenpotentialen in eine Reihe (Spannungsreihe) geordnet, die mit den Leichtmetallen als den elektropositivsten beginnt: Rb, Cs, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cd, Cu, Fe, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, (H), As, Sb, Bi, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Für die Verbindungen kann man die Zersetzungsspannung annähernd aus deren Wärmetönungen berechnen:  $E = \frac{Q}{0,24 \cdot n \cdot F}$ , worin  $Q$  die Wärmetönung der betreffenden Verbindung (in Calorien auf das Molekulargewicht in Gramm bezogen) bedeutet,  $n$  die Anzahl der Valenzen und  $F$  (Farad) = 96 540 Coulombs ist; das Ganze vermehrt oder vermindert um die mit der Zersetzung sonst noch verbundene Energieabgabe oder -aufnahme (Polarisations- oder Depolarisationserscheinungen). Sie ist gleich der Summe der Einzelspannungen der für den Vorgang in Betracht kommenden Ionen. Wechsel in den Ionenverhältnissen, auftretende Überspannungen, Änderungen in äußeren physikalischen Bedingungen sowie in der Konzentration und Zusammensetzung der Elektrolyte durch sekundäre Reaktionen lassen jedoch den Wert der Zersetzungsspannung und damit des gesamten Energieverbrauchs im Laufe des elektrolytischen Vorgangs schwanken. Die wirklich aufzuwendende Badspannung setzt sich zusammen aus dieser Zersetzungsspannung  $\varepsilon$  und der zur Überwindung der verschiedenen Widerstände ( $R$ ) im Elektrolyten, in den Elektroden und in der Leitung erforderlichen Spannung (für die Stromstärke  $J$  in Ampères); sie ist also  $E = \varepsilon + J \cdot R$ .

Für die wichtigsten der für die Elektrolyse der Leichtmetalle in Betracht kommenden Verbindungen und (zum Vergleich) einiger anderer Elemente hat *Richards* nachstehende Tabelle der Zersetzungsspannungen in Volt angegeben:

	Verbindung mit					Verbindung mit			
	F	Cl	O	S		F	Cl	O	S
K . . . . .	4,8	4,6	2,2	2,3	Mg . . . . .	4,6	3,3	3,2	1,7
Na . . . . .	4,7	4,3	2,2	1,9	Al . . . . .	4,0	2,3	2,8	0,9
Ba . . . . .	4,9	4,3	2,7	2,2	Zn . . . . .	3,0	2,3	1,9	0,9
Sr . . . . .	4,9	4,0	2,75	2,2	Fe . . . . .	2,7	1,8	1,5	0,5
Ca . . . . .	4,7	3,7	2,85	2,0	H . . . . .	1,6	1,0	1,5	0,1

Bei den Alkali- und Erdalkalimetallen ist die Verschiebung zu beachten, welche sie mit höherer Temperatur in der Spannungsreihe erleiden. Sie zeigt sich darin, daß einerseits (nach *Matthiessen*)<sup>1</sup> aus einem schmelzflüssigen Gemenge von Calciumchlorid mit 2 NaCl nur Natrium abgeschieden wird, während in wässriger Lösung sich Calcium als das edlere Metall zeigt, daß aber andererseits nach *Lies-Bodart* und *Jobin*<sup>2</sup> und *Moissan*<sup>3</sup> Natrium aus

<sup>1</sup> Ann. chim. phys. **93**, 285 (1855). — <sup>2</sup> Ann. chim. phys. **54**, 363 (1858). — <sup>3</sup> C. r. **126**, 1753 (1898).



$\text{CaJ}_2$  Calcium abscheidet. *Danneel* und *Stockem*<sup>1</sup> haben gefunden, daß dies von der angewandten Temperatur abhängt, indem die Abscheidung des Calciums oder Strontiums durch Natrium oder Kalium wohl bei Temperaturen über  $800^\circ$ , nicht aber bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. Das Verhältnis zwischen Calcium und Natrium kehrt sich also bei einer gewissen Temperatur gerade um.

Da bei höherer Temperatur sekundäre Bildungen (Suboxyde, Subchloride u. dgl.) stärker auftreten, die an sich und durch Bildung von Restströmen Stromausbeuteverluste nach sich ziehen, so ist — abgesehen von der Brennstoff- oder (bei elektrischer Heizung) Energiesparnis — nach möglichst niedriger Badtemperatur zu streben. Eine Möglichkeit hierzu besteht häufig darin, daß dem eigentlichen Elektrolyten andere Salze zugemengt werden, die eine Schmelzpunktserniedrigung geben. Damit ist auch meist eine erwünschte Veränderung des spez. Gewichts des Bades verbunden, wie sich späterhin noch zeigen wird.

Wegen des ganz verschiedenen Verhaltens der einzelnen Leichtmetallgruppen sollen die erlangten Forschungsergebnisse und die verschiedenen Vorschläge über die Gewinnung und Bildung der Leichtmetalle und ihrer Legierungen (letztere nur insoweit, als sie unmittelbar aus den Verbindungen selbst und nicht etwa durch Mischung und Zusammenschmelzen der Metalle hergestellt werden) nach den einzelnen Gruppen, und zwar, der leichteren Übersichtlichkeit halber, nach den beiden großen Abschnitten, der rein chemisch-thermischen und der elektrothermischen einerseits und der elektrolytischen Methoden andererseits besprochen werden. In einem weiteren Teil soll sich daran die Beschreibung der ausgeübten technischen Herstellung schließen und dabei auch diejenigen neueren Vorschläge Erwähnung finden, die sich als eine weitere Ausbildung und Verbesserung dieser ansehen lassen, soweit sie nicht schon im vorangehenden Teil Aufnahme gefunden haben.

## B. Vorschläge zur Herstellung der Leichtmetalle und ihrer Legierungen.

### 1. Chemisch-thermische Verfahren.

#### a) Alkalimetalle.

Als Reduktionsmittel hat man die Alkalimetalle selbst, das Calcium, das Magnesium und das Aluminium, ferner Blei, Eisen, Silicium, Wasserstoff, reduzierende Gase oder Kohle und schließlich andere reduzierend wirkende Verbindungen, wie Carbide, Silicide, benutzt oder zu benutzen versucht.

Als Ausgangsmaterialien dienen meist die Hydroxyde oder Carbonate, da die sonst wohl sehr geeigneten Oxyde nur schwierig zu gewinnen sind, ferner die Haloide und Cyanide, Sulfide, Sulfate, Silicate und Aluminate.

Alkalimetalle als Reduktionsmittel. Aus wirtschaftlichen Gründen kommt die Reduktion mit den Alkalimetallen selbst wohl nur für die Gewinn-

<sup>1</sup> Z. Elch. 1905, S. 209.

nung der selteneren Alkalimetalle in Betracht, für die übrigen hat sie im allgemeinen nur wissenschaftlichen Wert.

Nach *Wanklyn*<sup>1</sup> wirkt Natrium auf essigsames Kalium zersetzend ein unter Bildung einer Kalium-Natrium-Legierung.

Nach *Jaubert* (D. P. 122 544, Br. P. 17 459/00) entsteht durch Einwirkung von Natrium auf KOH oder von Kalium auf NaOH im Vakuum bei 200° bis 300° eine Legierung von Natrium und Kalium, die in vielen Fällen wirksam sein soll, wo Natrium allein versagt. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Legierung bildet sich als besondere Schicht über dem geschmolzenen Ätzalkali und kann nach dem Erstarren abgegossen und über Petroleum aufbewahrt werden. Durch Änderung des Mischungsverhältnisses lassen sich verschiedene Legierungen von 0 bis 80 Proz. Kalium erhalten. Beispielsweise werden 4 Tl. gut getrocknetes Ätznatron mit 12 Tl. Kalium bis 300° erhitzt und geben eine Legierung aus 77 Proz. Kalium und 23 Proz. Natrium (= NaK<sub>2</sub>). Aus 8 Tl. Ätzkali und 5 Tl. Natrium, bis 275° erhitzt, entsteht eine Legierung mit 63 Proz. Kalium und 37 Proz. Natrium. Die Legierungen sind leichter als die Einzelmetalle und schwimmen auf schwerem Petroleum. Nach *Williams*<sup>2</sup> ist die Umsetzung unter Bildung einer Kalium-Natrium-Legierung am besten, wenn man die Erhitzung von KOH mit Natrium unter einer Schicht Kautschin (Destillationsprodukt des Kautschuks) vornimmt. *Wickel* und *Loebel* (D. P. 307 175) zersetzen Ätzkali mit metallischem Natrium unter Luftabschluß; bei 670° entwickeln sich Kaliumdämpfe, die mit Wasserstoff abdestilliert und in einer Vorlage verdichtet werden.

Calcium als Reduktionsmittel. Nachdem bereits *Moissan* kurz auf das wechselseitige Verhalten von Calcium und Natrium gegen ihre Haloide aufmerksam gemacht hatte, untersuchte *Hackspill*<sup>3</sup> dieses Verhalten eingehender und empfahl das Calcium als brauchbar zur Gewinnung chemisch reiner Alkalimetalle, insbesondere des Caesiums und Rubidiums aus ihren Chloriden<sup>4</sup>. Er läßt die geschmolzenen Chloride von Caesium, Rubidium, Kalium, Natrium mit der vierfachen Menge Calcium im hohen Vakuum (0,01 mm) erhitzen. Dabei treten bei 500° gefärbte Wolken des betreffenden Alkalimetalls auf, das weiterhin abdestilliert. Die Ausbeute soll fast theoretisch sein. *Hackspill* hat an den so erhaltenen Metallen wegen ihrer Reinheit die elektrische Leitfähigkeit, Dichte und Ausdehnungskoeffizienten bestimmen können. Bei der gleichen Behandlung von Lithiumchlorid entsteht eine Legierung von Lithium mit Calcium<sup>5</sup>.

Magnesium als Reduktionsmittel. Eingehende Untersuchungen über das Verhalten der Oxyde und Carbonate der Leichtmetalle gegen Magnesium bei höherer Temperatur stellte *Winkler*<sup>6</sup> an. Er fand, daß bei Kalium die Destillation besonders gefahrlos und ruhig vor sich geht, wenn man ein

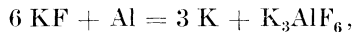
<sup>1</sup> Chem. News **3**, 66 (1861). — <sup>2</sup> Chem. News 1861, III, S. 21. J. pr. Ch. **83**, 128 (1861). — <sup>3</sup> Ann. chim. phys. **28**, 613 (1913). — <sup>4</sup> Siehe Bull. soc. chim. Fr. 1911, S. 446, ref. in Z. angew. Ch. 1911, S. 2379; s. auch C. r. **141**, 106 (1905). — <sup>5</sup> Vgl. auch *Hackspill* und *Staebling*: D. P. 363 735, Fr. P. 464 469, Schwz. P. 95 460, Br. P. 148 122. —

<sup>6</sup> Berl. Ber. 1890, S. 44.

Gemenge von Ätzkali (KOH) mit Magnesiumoxyd und Magnesiumpulver im eisernen Rohr erhitzt. Bei Anwendung der Carbonate findet die Reduktion unter Abscheidung von Kohle statt. Sorgfältige Entwässerung der Ausgangsmaterialien ist notwendig. Trotzdem tritt bei Natriumcarbonat heftige Reaktion unter Entstehung einer Natriumflamme ein, wobei sich Natrium verflüchtigt. *Winkler* konnte so auch Rubidiumcarbonat, nicht aber Caesiumcarbonat zersetzen. *Erdmann* und *Menke*<sup>1</sup> vermochten auch Caesiumhydroxyd mit Magnesiumpulver zu Caesium zu reduzieren, wenn sie während des Erhitzens Wasserstoff darüber leiteten. *Erdmann* und *Köthner*<sup>2</sup> reduzierten auch Rubidiumhydroxyd mit Magnesium, dieselbe Reaktion mit Rubidiumcarbonat verläuft explosionsartig. *Gräfe* und *Eckard*<sup>3</sup> reduzierten auch Kaliumcarbonat (sowie Rubidium und Caesiumcarbonat) mit Magnesium im Wasserstoffstrom bei heller Rotglut mit guter Ausbeute.

Aluminium als Reduktionsmittel. Die reduzierende Einwirkung von Aluminium auf Alkalien hat *Beketoff*<sup>4</sup>, nachdem durch *Deville* das Aluminium zugänglicher geworden war, zur Gewinnung von Kalium benutzt, indem er Kaliumhydroxyd in einem Flintenlauf mit Aluminium erhitzte. 1888 reduzierte *Beketoff*<sup>5</sup> auch Rubidiumhydroxyd mit 66 Proz. Ausbeute und konnte Rubidium und Caesium durch Erhitzen ihrer Carbonate mit Aluminium im Wasserstoffstrom abdestillieren. *Franck*<sup>6</sup> fand die Reaktion bei Lithiumcarbonat sehr energisch, stark bei Kaliumcarbonat, weniger bei Natriumcarbonat. Er vermochte ebenfalls die Leichtmetalle im Wasserstoffstrom abzudestillieren.

Daß an Stelle der schon länger bekannten Reaktion der Abscheidung des Aluminiums aus dem Aluminiumfluorid mit Natrium (s. S. 191) auch die umgekehrte Reaktion und damit eine Gewinnung des Alkalimetalls aus dem Fluorid mittels des Aluminiums möglich sei, hat *Specketer*<sup>7</sup> nachgewiesen. Die Chem. Fabrik *Griesheim-Elektron* hat darauf das D. P. 140 737, Br. P. 7505/02 und Ö. P. 11 350 erhalten. Die Reaktion setzt beim Schmelzpunkt des Alkalifluorids ein und verläuft (für Kalium) nach der Gleichung:



wobei unter heftiger Reaktion Kalium abdestilliert.

Sehr günstig gestaltet sich nach *Bucher*<sup>8</sup> die Reduktion mit Aluminium, wenn man von den Cyaniden oder Ferrocyaniden ausgeht. Es wird hierbei, beispielsweise beim Erhitzen des Lithiumcyanids mit Aluminium, Kohlenstoff und Stickstoff, unter vorübergehender Bildung von Lithiumnitrid, abgeschieden und das letztere unter Bildung von Aluminiumnitrid zersetzt. Dabei bindet sich auch der frei werdende Stickstoff an Aluminium; dadurch wird einerseits die reversible Reaktion  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{K} + 3 \text{CO}$ , andererseits die besonders dem Kalium eigene Neigung zur Bildung explosibler Kohlenstoffverbindungen umgangen.

<sup>1</sup> Cbtt. 1899, I, S. 962. — <sup>2</sup> Ann. Ch. **294**, 55 (1897). — <sup>3</sup> Z. anorg. Ch. **22**, 158 (1900).

<sup>4</sup> Jber. 1865, S. 161. — <sup>5</sup> Berl. Ber. 1888, S. 424, Ref. — <sup>6</sup> Bull. soc. chim. Fr. (3) **11**, 439 (1894). — <sup>7</sup> Festschrift für Nernst. Halle 1912, Knapp. S. 424. — <sup>8</sup> Am. P. 1 079 974, Fr. P. 453 086, Br. P. 139/13.

Calciumcarbid als Reduktionsmittel. Der Reduktion mit Calcium sehr nahe steht die Reduktion mit Calciumcarbid, das sich selbst bei höherer Temperatur zersetzt, so daß die reduzierenden Wirkungen von Calcium und Kohlenstoff sich geltend machen können. *Wolfram* läßt dieses in die geschmolzenen Alkalihydroxyde eintragen (D. P. 101 374, Br. P. 18 604/98) und destilliert die Alkalimetalle ab. Da jedoch hierbei Acetylen entsteht, so besteht Explosionsgefahr. Ähnlich geht auch *Jaubert* vor (Fr. P. 524 804 von 1915); statt  $\text{CaC}_2$  empfiehlt er auch Eisenlegierungen des Aluminiums, Siliciums oder Chroms. Der Explosionsgefahr beugt die Chem. Fabrik *Griesheim-Elektron* vor, indem sie andere Ausgangsmaterialien, die frei von OH-Ionen sind, anwendet. Zuerst ließ man Calciumcarbid auf Alkalifluoride, -doppelfluoride oder -silicofluoride unter Luftabschluß bei Rotglut einwirken, wobei, ähnlich wie bei der Einwirkung von Aluminium (s. vorstehend) Alkalimetall abdestilliert<sup>1</sup>. Später nahm man statt der Fluoride die wasserfreien Sulfide, deren technische Herstellung von der gleichen Fabrik vervollkommenet wurde, oder unmittelbar das entsprechende Alkali-Sulfat-Kohle-Gemisch. Als Zersetzungstemperatur wird in der Patentschrift helle Rotglut<sup>2</sup>, von *Specketer*<sup>3</sup> 850° C, angegeben.

*Hackspill* und *Stachling*<sup>4</sup> haben die gleiche Reaktion auf die geschmolzenen Halogensalze der Alkalimetalle angewendet und die Destillation durch Anwendung des Vakuums unterstützt, was übrigens vermutlich die vorigen auch tun, da dies eine für die Entfernung von Dämpfen aller Art, aber auch für die Destillation der Alkalimetalle selbst schon bekannte Maßnahme ist. *Hackspill* nimmt beispielsweise gleiche Teile Natriumchlorid und Calciumcarbid und erhitzt anfangs im Vakuum bis 350°, wo starke Gasentwicklung beginnt, und steigt dann allmählich auf etwa 800°. Statt des Calciumcarbids empfiehlt *Hackspill* auch andere reduzierend wirkende Verbindungen des Calciums, wie Calciumhydrid, Calciumsilicid.

Auch *Freeman* (Am. P. 1 319 148) will bei 1200 bis 1300° Natrium aus Natriumchlorid mit Calciumcarbid freimachen.

Silicium und Silicide als Reduktionsmittel. Die Legierungen des Siliciums und dieses selbst will *Löwenstein* (D. P. 259 004) zur Reduktion benutzen. Er geht dabei von den Alkalisilicaten aus, die er mit dem Reduktionsmittel im elektrischen Ofen erhitzt; die entweichenden Alkalimetalldämpfe werden kondensiert. Dabei bildet sich zunächst ein Silicid, das aber bei erhöhter Temperatur wieder zerfällt. Die Reaktion ist endothermisch. Etwas anders geht *Morrison* (Am. P. 1 265 360) vor; er bildet erst durch Erhitzen der Alkaliverbindung mit Silicium das wasserfreie Oxyd nach der Gleichung:



und reduziert im elektrischen Ofen mit Eisen oder Ferrosilicium.

<sup>1</sup> D. P. 138 368, Br. P. 295/02, Fr. P. 320 815, Ö. P. 11 051. — <sup>2</sup> D. P. 239 106, Am. P. 1 034 320, Br. P. 29 795/09, Fr. P. 416 926, Ö. P. 48 688, Schwz. P. 51 988. —

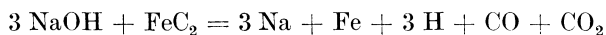
<sup>3</sup> Siehe Festschrift für Nernst. Knapp, Halle 1912. S. 424. — <sup>4</sup> Fr. P. 464 469, D. P. 363 735, Br. P. 148 122.

Eisen und Eisencarbid und andere Metalle als Reduktionsmittel. Daß auch das Eisen als Reduktionsmittel sich verwenden lasse, haben schon sehr früh *Gay-Lussac* und *Thénard*<sup>1</sup> erkannt. Nach ihnen hat sich *St. Claire Deville* dieser Methode zur Gewinnung des von ihm für die Herstellung von Aluminium gebrauchten Natriums bedient<sup>2</sup>; um ihre Ausbildung hat sich besonders *Dolbear* verdient gemacht, der auch Kaliumsulfid mit Eisenfeile bei Rotglut reduzierte<sup>3</sup>.

*Thompson* (Br. P. 2101/79) schlug vor, Natronhydrat in einem konverterähnlichen Apparat mit Eisen und Kohle zu behandeln und destillierte das Natrium ab. Für Kalium fand er dies Verfahren nicht geeignet, da dieses sich mit dem Eisen legierte. Die Natriumdämpfe benutzte er zur Aluminiumgewinnung aus dessen Chlorid oder Fluorid.

*Forster* (Br. P. 10 785/88) gab eine Einrichtung an, die eine Durchmischung des Alkalis mit dem eingetragenen Eisen ermöglichen sollte.

Eine wesentliche Verbesserung, die sich in den sehr verringerten Herstellungskosten aussprach und damals auch die Aluminiumgewinnung, die ja, wie wir in der geschichtlichen Einleitung gesehen haben, vor allem von dem Preis des Natriums abhing, auf eine breitere Basis zu stellen versprach, brachte *Castner*<sup>4</sup> dadurch an, daß er das Eisen im innigen Gemisch mit Kohle oder als Eisencarbid anwandte. Da sich die Reaktion nach der Gleichung



vollzieht, so reduziert in Wirklichkeit die Kohle. Um einer Carbidbildung durch Einwirkung der Kohlensäure vorzubeugen, muß ein Überschuß von Kohle angewendet werden.

Auch bei einem neueren Vorschlag von *Mehner*<sup>5</sup>, der die oxydischen Verbindungen mit geschmolzenem Gußeisen zerlegen will, ist es wichtig, daß das Eisen reichlich mit Kohle gesättigt ist.

Eisen wirkt auch statt Aluminium bei *Bucher* (s. S. 171). Im wesentlichen mit dem *Bucherschen* Verfahren übereinstimmend ist das Verfahren der Nitrogen Products Co.<sup>6</sup>

*Niewerth* (Br. P. 9219/91) will Zink als Reduktionsmittel benutzen, allerdings hauptsächlich für Aluminiumgewinnung.

Kohle als Reduktionsmittel. Die Reduktion mit Kohle, dem üblichen metallurgischen Reduktionsmittel, ist eine der ersten Methoden zur Gewinnung der Alkalimetalle gewesen und war lange Zeit der einzige Weg.

Um ihre erste technische Ausbildung hat sich insbesondere *Curaudau*<sup>7</sup> verdient gemacht.

Schon *Bunsen*<sup>8</sup> hatte, um ein inniges Gemenge von Alkalicarbonat und Kohle zu erhalten, das weinsaure Kalium, später auch das gleiche Rubidiumsalz verkohlt und daraus durch Glühen das Alkalimetall hergestellt.

<sup>1</sup> Gilberts Ann. **29**, 1351 (1808); **32**, 23 (1809). — <sup>2</sup> Ann. chim. phys. (3) **43**, 5 (1855). — <sup>3</sup> Chem. News **26**, 33 (1872). — <sup>4</sup> D. P. 40 415, Am. P. 342 897.

<sup>5</sup> Br. P. 26 025/11, Am. P. 1 016 758. — <sup>6</sup> D. P. 277 773, Ö. P. 68 068, Schwz. P. 66 164. — <sup>7</sup> Ann. chim. phys. **66**, 27 (1808); Gilberts Ann. **29**, 85 (1808). — <sup>8</sup> Ann. Ch. **125**, 367 (1863).

Später hat *Setterberg*<sup>1</sup> Rubidium durch Glühen des Carbonats mit Kohle erhalten.

*Faure* (Br. P. 6058/82 und 5489/83) erhitzt Alkalicarbonat mit Kohle, z. B. Ruß, in einem reduzierenden Gas, wie CO, im Schachtofen mittels Lichtbogen oder Widerstandserhitzung (die Retorte als Widerstand ausgestaltet).

Auch *Becker* (Fr. P. 288 274) will Oxyde und Carbonate der Alkalien mit Kohle reduzieren, die Alkalimetalle hierbei verdampfen und dann kondensieren.

Nach *Warren*<sup>2</sup> ist es empfehlenswert, bei der Zersetzung von Natriumcarbonat mit Kohle so viel Kaliumsalze zuzugeben, daß eine Legierung mit 6 Proz. K entsteht, die bei der Destillation leichter flüchtig ist.

*Thomas* (Br. P. 6367/84) bringt ein Gemenge von Natriumcarbonat mit Kohle in eine vorgeheizte, mit feuerfestem Material ausgefütterte Retorte und leitet stark erhitztes reduzierendes Gas darüber. Dabei ist eine weitere äußere Heizung nicht erforderlich. Die Dämpfe werden kondensiert, die Gase in Regeneratoren verbrannt.

*Thompson* und *White* (D. P. 43 235) mischen Alkalicarbonat oder -hydroxyd mit kohlenstoffhaltiger Substanz, z. B. Teer, schmelzen beides zusammen und erhitzen dann auf helle Rotglut. Dabei entweicht während der Reaktion CO, dessen Aufhören das Ende anzeigt. Die Abgase sollen zur Erhitzung der Mischung dienen.

*Cunningham* (Br. P. 3601/88) stellt ein Gemisch von geschmolzenem Ätznatron und gepulverter Kohle her und bringt die Masse noch flüssig in eiserne Retorten, wo sie, auf helle Rotglut erhitzt, Natriumdämpfe abgibt, die kondensiert werden.

*Jarvis* (Br. P. 4842/88) füttert eine eiserne Retorte mit einer Masse aus Eisenoxyd und Natriumaluminat oder aus Magnesia und Flußspat aus. Darin schmilzt er Ätzalkali und führt mittels eines langen Rohres in dieses eine besonders verkokte Kohle ein.

*White* (Br. P. 13 125/88) läßt geschmolzenes Alkali von Holzkohle- oder Koksstücken aufsaugen und erhitzt diese Stücke.

*Thowless*<sup>3</sup> läßt das geschmolzene Carbonat oder Hydrat der erhitzten Kohle zulaufen und kondensiert die entweichenden Dämpfe. Die Temperatur wird als niedrig bezeichnet.

Ähnlich geht *Netto*<sup>4</sup> vor. Zur Entfernung des sich intermediär bildenden Natriumcarbonats wendet er eine im Ofen stehende Retorte mit hydraulischluftabgeschlossenem Abfluß an und läßt das flüssige Ätzalkali regelmäßig der hochehitzten Kohle zufließen. Um die kostspielige Retorte zu vermeiden, hat *Netto* bald darauf (D. P. 52 555) einen mit eigener innerer Feuerung arbeitenden Schacht- oder Flammofen gebaut, in den das Alkali-Kohle-Gemenge eingetragen und unzureichende Luft zugeführt wird, um die zur Heizung erforderliche Kohle, nicht aber die Natriumdämpfe zu verbrennen.

<sup>1</sup> Ann. Ch. **211**, 100 (1882). — <sup>2</sup> Chem. News **64**, 239 (1891). — <sup>3</sup> D. P. 45 378, Fr. P. 186 072. — <sup>4</sup> D. P. 45 105, Fr. P. 187 349, Z. angew. Ch. 1888, S. 705, m. Abb.

*Parker* (Br. P. 19 196/03) erhitzt Natrium- (Kalium-) Aluminat mit Kohle im elektrischen Ofen und kondensiert die entweichenden Natrium- (Kalium-) Dämpfe. *Waldo* (Am. P. 1493/126) nimmt statt der Aluminate die Borate.

Einen für die Herstellung von Alkalimetallen durch Destillation geeigneten Ofen, der mit Magnesia ausgefüttert ist, gab *Pfleger* 1894 (D. P. 81 438) an.

Einen merkwürdigen, für den damaligen Stand elektrotechnischer Kenntnisse zeugenden Vorschlag machte *Niewerth*<sup>1</sup>, indem er die Reduktion mit Kohle unter gleichzeitiger Einwirkung von „Reibungs- oder Induktions-elektrizität“ bewirken will.

Der elektrischen Erhitzung bedienen sich auch *Parker* und *Robinson* (Br. P. 11 707/89), indem sie, jedenfalls rationeller als die vorhergehenden, das Gemenge von Kohle und Alkalien als Widerstand benutzten, wobei sie gleichzeitig geschmolzenes Eisen als die eine Elektrode verwenden.

*Kendall*<sup>2</sup> gab eine besondere Retorte an, die den zerstörenden Einflüssen der Alkalien besser standhalten sollte. Es ist eine Doppelretorte, deren innerer Teil aus Nickel oder Kobalt besteht und deren Zwischenraum mit Wasserstoff oder Wassergas beschickt werden soll. Später empfahlen *Swan* und *Kendall* (Br. P. 25 100/10) stehende Retorten aus Nickel oder nickelplattiertem Eisen. Sie sollten mit glühender Kohle gefüllt und das flüssige Carbonat von unten einbeschickt werden, während die Dämpfe oben seitlich entweichen konnten. Später hat *Kendall*<sup>3</sup> vorgeschlagen, Alkaliwolframat oder -molybdat, die er durch Erhitzen von Alkalichloriden mit Wasserdampf in Gegenwart von Wolfram oder Molybdän erhalten will, bei 1200 bis 1300° mit Kohle zu reduzieren zu Alkalimetall und Wolfram oder Molybdän.

Nach *Rossiter* und *The British Cyanides Co.*<sup>4</sup> wird die Reduktionstemperatur des Alkalis durch Kohle beträchtlich herabgesetzt und dadurch die Apparatenfrage wesentlich vereinfacht durch Zusatz von Blei zur Mischung. Diese soll entweder im erhitzten (erweichten) Zustand auf geschmolzenes Blei aufgegossen und gut damit verrührt werden oder es kann auch das Ätznatron mit dem Blei in Gegenwart von Kohlengas so lange geschmolzen werden, bis alle Feuchtigkeit verdampft ist, und darauf Holzkohle zugeführt werden. Die Reaktion soll bei 750° vor sich gehen, das daneben entstehende Natriumcarbonat wird wieder in Ätznatron übergeführt. Freilich entsteht bei dem Verfahren nur eine Blei-Natrium-Legierung, die aber als solche in vielen Fällen an Stelle des reinen Natriums Verwendung finden oder durch weitere Behandlung (z. B. als Anode in einem elektrolytischen Bad, s. S. 221) in reines Natrium übergeführt werden kann.

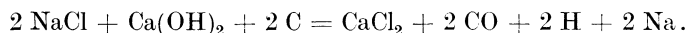
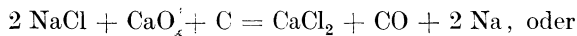
*Cowles*<sup>5</sup> hat einen zur elektrischen Widerstandsheizung und für den Abzug und die Kondensation der Natriumdämpfe geeigneten Ofen beschrieben, in welchem er verschiedene Natriumsalze, z. B. Chlorid, Aluminat, mit Kohle behandelt; im letzteren Falle soll Aluminiumcarbid oder, wenn man Kalk zugemischt hatte, Calciumcarbid im Tiegel oder in der Muffel zurückbleiben.

<sup>1</sup> Br. P. 9219/91 = D. P. 65 921 von *Hasenclever & Söhne*. — <sup>2</sup> D. P. 87 780 u. 88 956, Br. P. 23 045/95. — <sup>3</sup> D. P. 323 840, Br. P. 26 896/1912. — <sup>4</sup> D. P. 275 205, Br. P. 14 254/12, Am. P. 1 073 523. — <sup>5</sup> Am. P. 673 761, 679 253, 681 107 Br. P. 9676/01 und 9903/01.

*Lage*<sup>1</sup> und *Emanuel*<sup>2</sup> gehen vom Natriumsulfat oder vom Natriumaluminat aus, das in einer Retorte mit Kohle erhitzt wird, worauf Kalk zugegeben und die Temperatur allmählich zunächst bis 600°, dann bis 850° gesteigert werden soll, um Natrium abzudestillieren.

*Malovich & Co.*<sup>3</sup> wollen die Reduktion der Oxyde durch Kohle unter Zumischung des Sulfids oder Sulfats eines anderen Metalls bewirken.

*Barth* (D. P. 258 353) glaubt die billigen Alkalichloride benutzen zu können, indem er sie mit einem Gemisch von Kohle und einem Erdalkalimetall- oder Metalloxyd oder -hydroxyd zusammenschmilzt und das Alkalimetall abdestilliert. Die Reaktion soll etwa nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Wenn man Flußmittel, wie  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ , zusetze, lasse sich der Schmelzpunkt und damit die Umsetzungstemperatur herabsetzen, durch Eintragen des Reaktionsgemisches in gebrauchte Schmelze ergebe sich ein ununterbrochener Betrieb.

Als von wissenschaftlichem Interesse mag hier auch die Beobachtung *Bambergers*<sup>4</sup> erwähnt sein, daß  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , mit Kohle auf 300 bis 400° erhitzt, unter heftiger Reaktion Metall abdestillieren läßt.

Kohlenstoffhaltige Gase als Reduktionsmittel. Lediglich mit kohlenstoffhaltigen Gasen oder Dämpfen wollen *Forster* (Br. P. 9391/88) sowie *Castiglioni* und *Calastretti* (Br. P. 13 565/04) reduzieren. Ersterer leitet die Gase in geschmolzenes Alkalihydroxyd, dabei soll das Metall abdestillieren; im Br. P. 14 394/88 ist ein hierzu gehöriger Apparat beschrieben. Letztere erhitzen in von außen beheizten Muffeln die feingepulverten Sulfate der Alkalien oder auch der alkalischen Erden in einem Strom reduzierender Gase. Hier mag bemerkt sein, daß auch beim Überleiten von Wasserstoff über die Chloride von Kalium und Natrium bei Rotglut *Spring*<sup>5</sup> die Bildung von etwas metallischem Kalium oder Natrium, die sich mit dem Platin des verwendeten Schiffchens verbanden, beobachtet hat.

Nach *Beketoff*<sup>6</sup> sind zwar die (wasserfreien) Alkalioxyde, nicht aber die Hydroxyde durch Wasserstoff reduzierbar.

Zersetzung von Alkalimetall-Legierungen durch Erhitzen. Die Gewinnung der Metalle aus den Legierungen hat insofern ein gewisses Interesse, als man, wie wir schon im vorhergehenden gesehen haben und später, bei der Elektrolyse, noch weiter sehen werden, in einigen Fällen zunächst leichter zu den Legierungen gelangen kann. Wenn man diese auch in erster Linie weiterhin chemisch auf Alkaliverbindungen zu verarbeiten sucht, z. B. zu Ätznatron, so macht sich doch gelegentlich auch das Bedürfnis geltend, ohne weiteres hieraus zu den Metallen selbst zu gelangen.

<sup>1</sup> Fr. P. 419 289 u. 419 290. — <sup>2</sup> Br. P. 20 046/10. — <sup>3</sup> D. P. 161 428, Zusatz zu 159 632. — <sup>4</sup> Berl. Ber. 1898, S. 451.

<sup>5</sup> Berl. Ber. 18, 345 (1885). — <sup>6</sup> Bull. Acad. St. Petersb. 1, 117 (1894).



Hierher gehört beispielsweise die Aufarbeitung von Alkali amalgamen, die man durch Elektrolyse der Alkalichloridlösungen unter Anwendung einer Quecksilberkathode erhalten kann, ein Verfahren, das in einer großen Anzahl von Abänderungen ausgearbeitet ist.

Dazu bietet sich wegen des niedrigeren Siedepunktes des Quecksilbers vor dem Alkalimetall die Trennung durch Destillation dar.

Sie wird auch von *Baker* und *Burwell* in verschiedenen Patentschriften im unmittelbaren Anschluß an die elektrolytische Gewinnung des Amalgams ausgeübt<sup>1</sup>. Um die Destillation des Quecksilbers zu erleichtern, wird im Wasserstoffstrom gearbeitet und das hierbei zurückbleibende Hydrid durch höhere Temperatur zersetzt.

*McNitt* und seine Mitarbeiter gehen von anderen Metallegierungen aus, die sie durch schmelzflüssige Elektrolyse der Alkalichloride mit den entsprechenden Metallen (Zinn oder Blei) als schmelzflüssige Kathode erhalten (s. S. 227). Die Destillation wird zweckmäßig in einer Vakuumkammer, die sich unmittelbar an den elektrolytischen Apparat anschließt, ohne oder mit Durchpressen eines inerten Gases, wie Stickstoff, durch die auf Rotglut (etwa 800°) erhitzte Legierung ausgeführt. Bei einem Vakuum von 300 mm setzt die Spaltung und Austreibung des Natriums bereits bei 600 bis 700° ein und wird bei 700 bis 800° sehr lebhaft<sup>2</sup>.

#### b) Erdalkalimetalle.

Thermische Spaltungen ohne und mit Reduktionsmittel. Von Verbindungen, die lediglich durch Hitze zu spalten sind, kommen außer einigen Legierungen, wie Amalgame, Zinklegierungen u. ä., die die Erdalkalimetalle mit leichter flüchtigen Metallen verbunden enthalten, nur die Hydride und Carbide in Betracht. Die Thermodynamik der Hydride hat zuerst *Brönstedt*<sup>3</sup> näher untersucht. Er fand, daß bei 900° und einem Druck von  $\frac{1}{10}$  Atm. (unter normal) die Verbindung lebhaft dissoziiert.

Die Zersetzung des Calciumcarbids zur Gewinnung von metallischem Calcium hat 1910 *Arsem*<sup>4</sup> angegeben. Die Zersetzungstemperatur ist etwa 1500°, wenn man Vakuum anwendet. Die abgesaugten Calciumdämpfe werden kondensiert. *Briner* und *Kuhne*<sup>5</sup> fanden, daß sich  $\text{CaC}_2$  im zugeschmolzenen Rohr bei 800 bis 1000° in seine Elemente zersetzt.

*McNitt* (Am. P. 993 391, Fr. P. 419 830) will, ebenso wie die Alkalimetalle (s. oben), so auch die Erdalkalimetalle aus ihren elektrolytisch erhaltenen Legierungen durch Erhitzen im Vakuum oder im indifferenten Gasstrom herstellen. Schon *Caron*<sup>6</sup> hat aus der Calcium-Zink-Legierung mit 10 bis 15 Proz. Calcium durch Abtreiben des Zinks mittels Erhitzens Calciummetall erhalten. *Berzelius* und *Pontin*<sup>7</sup> hatten Barium aus Bariumamalgam im

<sup>1</sup> Am. P. 734 499, 739 139, 782 893.— <sup>2</sup> Vgl. die D. P. 240 367, Am. P. 993 391, 959 875, Kanad. P. 137 406, Br. P. 20 339/10, 20 989/10, Fr. P. 419 830, 420 288, Ö. P. 51 769, 58 166, Schwz. P. 52 433. — <sup>3</sup> Z. Elch. 1914, S. 81. — <sup>4</sup> Am. P. 984 503; Z. Elch. 1911, S. 649. — <sup>5</sup> Par. Akad. d. Wiss., Sitz. v. 24. II. 1913, ref. in Ch. Z. 1913, S. 442. — <sup>6</sup> C. r. **50**, 547 (1860); Ann. Ch. **115**, 355. — <sup>7</sup> Gilberts Ann. **36**, 247 (1808).

Wasserstoffströme angetrieben, vgl. auch *Franz*<sup>1</sup>, der Strontium durch Erhitzen des Amalgams im Wasserstoffstrom erhalten haben will. *Guntz*<sup>2</sup> hat das Verhalten der Amalgame eingehend untersucht und vermochte bei sorgfältiger Beobachtung der Temperatur aus ihnen unmittelbar reines Barium und Strontium zu erhalten, gegen *De Lengyel* und *Stansfield*<sup>3</sup>, die auch im Vakuum kein Barium zu erhalten vermochten, nach *Guntz* wegen zu hoher Destillationstemperatur. Als Ausgangsmaterial verwendete *Guntz* 3proz. Bariumamalgam, das durch Elektrolyse von Bariumchloridlösung mit Quecksilberkathode und Platin-Iridium-Anode erhalten war. Bei langsamem Anheizen der Retorte (mit elektrischem Widerstandsdraht) schmolz das Amalgam bei 600°, bei 850° blieb ein Barium mit 90 bis 100 Proz., bei 1150° kochte der Regulus und Barium verdampfte. *Guntz* destillierte daher im Vakuum, und zwar bei 900°. Das erhaltene Barium war frei von Quecksilber, enthielt aber etwas Oxyd, weil es sich beim Herausnehmen aus dem Rohr etwas oxydiert, und hatte daher nur einen Metallgehalt von 97,7 bis 97,9 Proz. Barium. Eine weitere Vorschrift für die Zersetzung von Bariumamalgam gibt *Guntz* in C. r. **141**, 1240 (1905). Danach erhitzt er in trockenem Wasserstoffstrom, der rasch absorbiert wird, hält mehrere Stunden auf 900° und erhitzt schließlich auf 1200° (Schmelzpunkt des Hydrürs). Zwischen 900 und 1200° läßt sich dieses im Vakuum zersetzen und liefert ein reines Bariummetall mit 99,5 bis 99,6 Proz., das keinen Wasserstoff mehr enthält und die Dichte 3,78 besitzt.

Das Strontiumamalgam gibt nach *Guntz* das Quecksilber schwerer ab als das Bariumamalgam; es nimmt leichter Wasserstoff auf unter Hydrürbindung.

Bei den elektrothermischen Verfahren von *Willson* und *Haff* und von *Halvorsen* wirkt das gleichzeitig anwesende Reduktionsmittel (Kohlenstoff oder Silicium) mit, bei *Kleiner-Fiertz* der elektrolysierende Einfluß des Gleichstroms. Das gleiche gilt für *Le Redottes* Vorschlag (Br. P. 21 976/96).

Alkalimetalle als Reduktionsmittel. Des Kaliums (in Dampfform) bedienten sich *Davy* und später *Clarke*<sup>4</sup>, um Barium aus dem Oxyd bzw. dem Chlorid zu reduzieren.

*Liès-Bodart* und *Jobin* erhielten Calcium durch Erhitzen von Jodcalcium mit Natrium im geschlossenen Tiegel auf etwa Hellrotglut<sup>5</sup>.

*Kern*<sup>6</sup> zersetzte Jodbarium mit Natrium; aus der rückständigen Mischung soll das Metall mit Quecksilber ausgezogen werden.

*Bull & Co.* (Belg. P. 82 131/1888) lassen Natriumdämpfe mit den Chloriddämpfen zusammentreffen.

Alkalimetall-Legierungen als Reduktionsmittel. Der Legierungen der Alkalimetalle bedienten sich verschiedene. Zuerst *Caron*<sup>7</sup>, der Zink zusammen mit Natrium auf geschmolzenes Chlorcalcium wirken ließ,

<sup>1</sup> J. prakt. Ch. **107**, 263 (1869). — <sup>2</sup> C. r. **133**, 872 u. 1209 (1901); Z. Elch. **8**, 130 (1902) u. **9**, 684 (1903). — <sup>3</sup> Chem. News **85**, 19 (1902); Z. Elch. 1902, S. 130. —

<sup>4</sup> Siehe *Gmelin-Krauts*, Anorg. Ch., 6. Aufl., II, 1, S. 256. — <sup>5</sup> Siehe Ann. chim. phys. (3) **54**, 364 (1858), ferner *Dumas*: C. r. **47**, 575 (1858) und *Sonstadt*: Chem. News **9**, 140 (1864). — <sup>6</sup> Chem. News **31**, 243 (1875). — <sup>7</sup> C. r. **48**, 440 u. **50**, 547 (1860).

dadurch allerdings die Legierung Calcium-Zink erhielt, die sich jedoch durch Erhitzen zersetzen ließ. Das Einwirkungsprodukt von Zink und Natrium auf geschmolzenes Calciumchlorid, eine Zinklegierung mit 6,36 Proz. Calcium im Maximum, untersuchte *Norton*<sup>1</sup>.

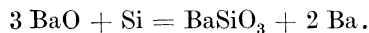
In ähnlicher Weise erhielt *Stansfield*<sup>2</sup> aus Bariumchlorid eine Barium-Zink-Legierung, die sich jedoch durch Erhitzen nicht spalten ließ. Neuestens auch noch *Kroll* (Br. P. 164 608), der eine Alkalimetall-Legierung auf Erdalkalisalze einwirken läßt.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Chloridlösungen erhielt *Crookes*<sup>3</sup> das Bariumamalgam und *Franz*<sup>4</sup> das Strontiumamalgam und daraus durch Abdestillieren das reine Metall.

Magnesium, Calcium und Aluminium als Reduktionsmittel. Nach *Guntz* (Fr. P. 366 761/1906) sollen Barium- und Strontiumoxyd im Vakuum oder im Wasserstoffstrom mit Calciumpulver erhitzt, sich unter Abdestillieren von Barium oder Strontium zersetzen lassen. *Biltz* und *Hüttig*<sup>5</sup> haben diese Reduktion unter Anwendung von Aluminiumgriß studiert.

*Winkler*<sup>6</sup> erhielt Barium und Strontium durch Erhitzen von Bariumoxyd oder Strontiumoxyd mit Magnesium, nach *Guntz*<sup>7</sup> sollen diese bei 1100° mit Magnesium nicht reduziert werden, wohl aber mit Aluminium. *Seubert* und *Schmidt*<sup>8</sup> fanden, daß Magnesium auch die Erdalkalichloride in der Glühhitze teilweise reduziere. Auch mit Aluminium vermochte *Franck*<sup>9</sup> das Bariumoxyd beim Erhitzen zu spalten, desgleichen *Dajert* und *Miklausz*<sup>10</sup>, die die Erdalkalimetalle im Vakuum abdestillieren.

Silicium oder Silicide als Reduktionsmittel. *Matignon*<sup>11</sup> empfahl die Reduktion des Bariumoxyds mit Silicium oder Ferrosilicium. Sie soll im Vakuum bei 1200° unter Abdestillieren des Bariums vor sich gehen nach der Gleichung:



1 kg Silicium soll 10 kg Barium von 98,5 Proz. Reingehalt geben. Die Zersetzung wird im Stahlrohr ausgeführt, in dessen kälteren Teilen sich das Barium kondensiert.

*Thompson* (Br. P. 2101/79) will die Erdalkalimetalle ähnlich wie Aluminium (s. S. 194) mittels Eisen aus den Chloriden gewinnen.

Kohle als Reduktionsmittel. Die Reduktion mit Kohle oder kohlehaltigen Stoffen ist, wie zu erwarten, frühzeitig und immer wieder versucht worden. Schon *Clarke*<sup>12</sup> machte darauf aufmerksam, daß sich durch Erhitzen von Bariumoxyd oder -nitrat auf Kohle oder Schiefer vor dem Knallgasgebläse metallisches Barium erhalten lasse. *Faure* (Br. P. 6058/82) will die Erdalkalimetalle ähnlich wie Natrium (s. S. 174) gewinnen.

<sup>1</sup> Am. Chem. J. **10**, 70 (1888) durch Berl. Ber. **21**, 220 (1881). — <sup>2</sup> Chem. News **85**, 19 (1902). — <sup>3</sup> Jber. 1862, S. 126. — <sup>4</sup> J. pr. Ch. **107**, 253 (1869). — <sup>5</sup> Z. anorg. Ch. **114**, 242 (1920) und **134**, 1 (1924). — <sup>6</sup> Berl. Ber. 126, 2647 (1890). — <sup>7</sup> C. r. **143**, 339 (1906); vgl. auch *Danner*: J. Ch. Soc. **46**, 2382 (1924). — <sup>8</sup> Ann. Ch. **267**, 224 (1892). — <sup>9</sup> Ch. Z. Rep. 1898, S. 244. — <sup>10</sup> Z. angew. Ch. 1915, I, S. 86. — <sup>11</sup> C. r. **156**, 1378 (1913), und Ch. Z. 1913, S. 795. — <sup>12</sup> Gm. Kr. 7. II., 2. Abt. S. 9.

*Niewerth* bzw. *Hasenclever & Söhne* (Br. P. 9219/91, D. P. 65 921) wollen, wie Alkalimetalle, auch Erdalkalimetalle gewinnen (s. S. 175).

Bei den nun folgenden Verfahren wird zwar die notwendige Hitze auf elektrischem Wege zugeführt, die Reduktion selbst findet aber, offenbar unter Mitwirkung eines besonderen Reduktionsstoffes, meist Kohle, statt. Hierher gehört das schon besprochene Verfahren von *Faure*, der auch einen besonderen Lichtbogenofen angegeben hat (Br. P. 5489/83); ferner die Vorschläge von *Gérard-Léscuyer*, *Knöfler* und *Ledderboge*, *Willson*, *Hartenstein* und *Weber*, *Price*.

*Gérard-Léscuyer* (Br. P. 18 994/88, D. P. 48 040) preßte die Oxyde, mit Kohle und Teer zusammengemengt, zu Elektroden, zwischen denen in einem schachtartigen Raum Lichtbogen übergingen. Ähnlich arbeiten *Knöfler* und *Ledderboge* (D. P. 49 329), jedoch lassen sie den Lichtbogen im Vakuum oder in einem indifferenten Gas, wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, übergehen, um eine oxydierende Einwirkung des entstehenden CO zu verhindern.

*Willson* (Br. P. 4757/91, 21 701/92) benutzt das mit hinreichender Kohle, um keinen Schmelzfluß zu erhalten, gemischte Gemenge, indem er es als Lichtbogenelektrode und gleichzeitig als Widerstand in den Strom einschaltet.

*Hartenstein* und *Weber* (Br. P. 224/98) mengen Hochofenschlacke mit feinem Koks pulver und leiten den elektrischen Strom durch die geschmolzene Mischung. Nach Art des Bessemerverfahrens wird gleichzeitig Reduktionsgas mit Koks pulver eingeblasen.

Das Verfahren von *Price* (Am. P. 790 389/1905) beruht auf Anordnungen, die eine Verflüchtigung des reduzierten Metalls verhindern und seine schnellstmögliche Entfernung aus der Zone der elektrischen Heizung erlauben sollen.

Verschiedene Reduktionsverfahren. Von anderen Reduktionen auf chemischem Wege sind noch zu erwähnen: *Blackmore* (Br. P. 23 707/95), der die Sulfide mittels Metalle, wie Blei, Kupfer, Zink, Eisen oder mit Kaliumcyanid reduziert; von *Castiglioni* und *Calastretti* (Br. P. 13 565/04), deren Verfahren, Zersetzung der Sulfate mit reduzierenden Gasen, bereits bei den Alkalimetallen (S. 176) erwähnt ist, von *Malovich & Co.* (D. P. 159 632 und 161 428; s. ebenda), die die Oxyde, Sulfate oder Sulfite mit Schwefel und, wenn sie Legierungen herstellen wollen, mit dem Sulfat oder Sulfit des Legierungsmetalls zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt des Erdalkalimetalls erhitzen; beispielsweise soll Barium erhalten werden durch Erhitzen von Bariumsulfat mit Schwefel auf 1800°.

#### Herstellung von Legierungen aus den Verbindungen auf chemischem Wege.

*Crookes* (Jber. 1862/126) erhielt Bariumamalgam aus gesättigter Bariumchloridlösung mit Natriumamalgam.

*Caron*, *Norton*, *Stansfield*, *Kroll* machten intermediär Legierungen mit Zink und anderen Metallen (s. S. 179).

*Chenot*<sup>1</sup> hat schon 1847 und 1849 darauf hingewiesen, daß sich Erdmetalloxyde, wie Barium- und Aluminiumoxyd, durch Verschmelzen mit Metallschwamm, z. B. Eisen aus Eisenoxyd, oder Kupfer, zu Legierungen mit bis zu 40 Proz. Erdmetall reduzieren lassen.

Durch Zumischung anderer Metalloxyde bei der Formung der Elektroden (s. S. 180) kann *Gérard-Lésuyer* (Br. P. 18 994/88, D. P. 48 040) Legierungen erhalten, ähnlich auch *Malovich & Co.* (s. S. ebenda).

*Becket* (Am. P. 858 327/1907) erhält titan- und calciumhaltige Legierungen (mit vorherrschendem Eisen) durch Reduktion der die entsprechenden Oxyde enthaltenden Erze im elektrischen Ofen.

Durch Reduktion der Borate mit Kohle im elektrischen Ofen erhielt *Halvorsen*<sup>2</sup> Calciumborid,  $\text{Ca}_2\text{B}_6$ . Calciumsilicide erhalten *Willson* und *Haff* (Am. P. 934 379) und *La Cie. Générale d'Electrochimie de Bozel* (D. P. 206 785), indem Calciumcarbid von den einen mit Kieselsäure und Kohle, von den anderen mit Silicium unter gewissen Vorsichtsmaßregeln verschmolzen wird. *Berger-Scherer* (Schweiz. P. 82 279) reduziert Calciumcarbid mit Kupfer oder kupferhaltigen Stoffen und erhält dadurch Kupfer-Calcium-Legierungen.

### c) Magnesium.

Thermische Spaltungen ohne und mit Reduktionsmittel. Für die Herstellung des Metalls unmittelbar aus den Verbindungen ist nur der Vorschlag von *Montgelas*<sup>3</sup> bekannt geworden, der aus der Magnesium-Zink-Legierung das Zink abdestillieren will.

Vielfach ist die Einwirkung der Alkalimetalle auf die Magnesiumhaloide untersucht und benutzt worden. Schon 1830 läßt *Bussy*<sup>4</sup> Kaliumdämpfe auf erhitztes Magnesiumchlorid einwirken. *Wöhler* und *Matthiessen*<sup>5</sup> setzen der Schmelze noch NaCl oder KCl zu und wenden festes Natrium an; *Schwarz*<sup>6</sup> nimmt statt dessen das natürliche Kalium-Magnesiumdoppelchlorid, den Carnallit.

*Deville* und *Caron*<sup>7</sup> geben der Magnesiumchloridschmelze einen Zusatz von Flußspat und reduzieren mit Natrium.

Für die Zersetzung von geschmolzenem, schwefelsäurefreiem Carnallit sprechen sich auch *Sonstadt*<sup>8</sup>, *Hoyer*<sup>9</sup> und *Reichhardt*<sup>10</sup> aus.

*Bull* (Br. P. 10 199/87, 10 735/92) will Chloriddämpfe und Alkalimetaldämpfe aufeinander wirken lassen.

*Guntz* (Fr. P. 366 761, 1906) reduziert Magnesiumoxyd oder Magnesiumoxychlorid, denen als Flußmittel noch Magnesiumchlorid, Calciumchlorid oder Calciumfluorid zugesetzt werden sollen, mit Calcium im elektrischen Ofen im Vakuum; unter Durchleiten von Wasserstoff soll Magnesium abdestillieren.

<sup>1</sup> *Deville's* Mitteil. in C. r. **38**, 415 (1854). — <sup>2</sup> Norw. P. 20 844; Ch. Z. Rep. 1911. S. 136. — <sup>3</sup> Lum. él. **59**, 98 (1888). — <sup>4</sup> Pogg. Ann. **18**, 140; **19**, 137 (1830). — <sup>5</sup> Jber. Chem. 1855, S. 320ff. — <sup>6</sup> Dingl. pol. J. **169**, 44. — <sup>7</sup> Ann. chim. phys. (3) **67**, 340 (1863). — <sup>8</sup> J. pr. Ch. **90**, 307 (1863). — <sup>9</sup> Wagn. Jb. 1866, S. 1. — <sup>10</sup> Dingl. pol. J. **176**, 141 (1865).

Nach *Matignon*<sup>1</sup> läßt sich Magnesiumoxyd vorteilhaft mit Aluminiumpulver reduzieren bei Temperaturen, bei denen Magnesium flüchtig ist (1200°). Die Reduktion soll praktisch vollständig sein und das elektrolytische Verfahren ersetzen. Auch *Waldo* (Am. P. 1 379 880/1920) hat mit Aluminium in hoher Hitze, aber unter Anwendung von Vakuum reduziert. *Matignon* hat die Einwirkung von CaC<sub>2</sub> auf MgO oder MgCl<sub>2</sub> untersucht, jedoch hauptsächlich wegen Apparateschwierigkeiten ohne brauchbaren Erfolg. Er erhielt zusammen mit *Thierry* hierauf das Fr. P. 488 735.

*Thompson* (Br. P. 2101/79) will, ähnlich wie die Alkalimetalle, das Calcium und das Aluminium (s. S. 173, 194) auch Magnesiumoxyd mit Eisen im Bessemerkonverter reduzieren.

*Petitjean*<sup>2</sup> läßt Magnesiumsulfid mit Eisen (oder Kohlenwasserstoffen), *Basset*<sup>3</sup> mit Zink reduzieren. Das im letzteren Fall erhaltene zinkhaltige Metall wird mit MgS geschmolzen, um alles Zink wegzunehmen, dann mit Flußspat umgeschmolzen; schließlich soll das Magnesium noch durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt werden. Allerlei reduzierende Agenzien, wie Blei, Kupfer, Zink, Eisen, KCN, will *Blackmore* (Br. P. 23 707/95) auf das Sulfid wirken lassen. *Lauterborn* (D. P. 39 915/1887) will die Cyanide, z. B. Magnesiumnatriumcyanid, mit Zink zersetzen.

Andere reduzieren — ähnlich wie bei den Erdalkalimetallen erwähnt — mit Kohle oder kohlehaltigen Stoffen. So *Püttner* (D. P. 31 319/1885), *Niewerth*, *Lésucyer*, *Parker* und *Robinson* (Br. P. 11 707/89), *Knöfler* und *Ledderboge*, *Willson*, *Price Malovich & Co.* (sämtliche s. auch S. 180) und endlich *Viel* (S. 188). Hierher ist auch das Verfahren von *Grosvenor* (Am. P. 1 239 178) zu stellen, Erhitzen des MgO im inerten Gas (H) mit einem Reduktionsmittel bis zur Abtreibung der Magnesiumdämpfe, die alsdann kondensieren.

Bei dem Verfahren von *Cowles* (Br. P. 11 601/90) handelt es sich mehr um Elektrolyse (s. S. 230).

Legierungen erhält *Faurie* (Br. P. 10 043/87, Belg. P. 78 213/1887) der die Oxyde mit Teer und Kohle oder Schwefel mischt und Kupfer (Eisen, Blei) beimengt und dann im Tiegel oder Kupolofen erhitzt. Durch wiederholte Benutzung des erhaltenen Legierungsprodukts als Zusatz wird die Legierung immer reicher an Magnesium. Legierungen erhalten in ähnlicher Weise ferner *Gérard-Lésucyer* (Br. P. 18 994/88 und D. P. 48 040) und *Grabau* (D. P. 44 511/1888), S. 197. *Kroll* (D. P. 381 049) reduziert die Halogenverbindungen von Magnesium und Beryllium mit einer Legierung des anderen Metalls mit einem Leichtmetall.

Auch nach dem Verfahren von *Blackmore* (Br. P. 23 707/95, s. oben) dürften Legierungen entstehen<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> C. r. **156**, 1157, 1536 (1913). — <sup>2</sup> Dingl. pol. J. **148**, 371 (1858).

<sup>3</sup> Fr. P. 256 931; Jber. 1897, S. 777.

<sup>4</sup> Hier mag auch Erwähnung finden, daß die Bildungswärmen der Legierungen von Magnesium mit Zink, Cadmium, Aluminium, Calcium von *Biltz* und *Hohorst* (Z. anorg. Ch. **121**, 1 (1922)) untersucht worden sind.

**d) Beryllium.**

Thermische Spaltung mit Reduktionsmitteln. Durch bloße Erhitzung seiner Verbindungen hat man bisher Beryllium noch nicht erhalten; man mußte immer mit einem Reduktionsmittel, Alkalimetalle, Aluminium, Kohle, Metallen, arbeiten.

Zuerst haben *Wöhler*<sup>1</sup> und *Bussy*<sup>2</sup> Beryllium aus Berylliumchlorid mit Kalium erhalten, indem sie Kaliumdämpfe in geschmolzenes Berylliumchlorid einleiteten. *Reynolds*<sup>3</sup> vereinfachte das Verfahren durch Anwendung von festem Natrium.

*Nilson* und *Pettersson*<sup>4</sup> fanden, daß nach *Debray* unreines Metall erhalten werde. Sie finden auch die Reduktion von geschmolzenem Berylliumchlorid mit eingetauchtem Natrium besser.

*Krüss* und *Morah*<sup>5</sup> empfehlen, Fluorberylliumkalium im Stahliegel mit Natrium zu erhitzen, jedoch nicht zu lange, da sonst Eisen aufgenommen wird. Das Produkt gibt, mit Wasser ausgelaugt, hexagonale Krystalle von Beryllium. Das Verfahren ist schon von *Berzelius* vorgeschlagen worden.

Nach *Just* und *Mayer* (D. P. 208 402) scheidet Aluminium beim Erhitzen mit Berylliumoxyd Beryllium aus. Um pulverige Verteilung zu vermeiden, soll man bis zum Schmelzpunkt des Berylliums (1400°) erhitzen. Übrigens schlug schon *Vautin* (Br. P. 8306/94) die Erhitzung des Oxyds, Sulfids, Sulfats oder Alauns mit Aluminiumpulver, das den Sauerstoff oder Schwefel binden sollte, vor.

Auch die *Titan-Gesellschaft* (Schwz. P. 42 669, Zusatz zu 42 513) will dieses aluminothermische Verfahren unter Zusatz von leicht Sauerstoff abgebenden Körpern, wie Chlorat u. a., zur Berylliumgewinnung benutzen. Nach *Krafft*<sup>6</sup> soll sich jedoch das Aluminothermitverfahren für die Berylliumgewinnung nicht eignen. Nach D. P. 410 563 soll Beryllium aluminothermisch aus dem Oxyd mittels Aluminium und Bariumsuperoxyd hergestellt werden.

*Liebmann* (D. P. 94 102/1897) reduziert Berylliumoxyd mit elektrisch erhitztem Kohlenstoff.

Ähnlich arbeitet *Lebeau*<sup>7</sup>.

Nach *Liebmann* (D. P. 101 326, Br. P. 3497/98) soll ein Gemenge von Fluoriden mit Beryllmineralien und Kohle bis zur Weißglut erhitzt Beryllium ergeben. Erhitzt man das gleiche Gemenge mit Metallen, z. B. Kupfer oder Silber, mit dem elektrischen Strom (D. P. 104 632), so erhält man zunächst Legierungen, kann aber schließlich durch deren wiederholte Verwendung an Stelle des Metalls zu reinem Beryllium gelangen.

Für die Herstellung von Berylliumlegierungen hatte *Liebmann* (außer den eben erwähnten) schon früher (D. P. 94 507) ein anderes Verfahren an-

<sup>1</sup> Pogg. Ann. Phys. **13**, 577 (1828). — <sup>2</sup> Schweiggers Jahrb. **54**, 241 (1828). — <sup>3</sup> Cbtt. 1877, S. 210. — <sup>4</sup> Berl. Ber. 1878, S. 381 u. 906; *Debray*: Ann. chim. phys. **44**, 1 (1855). — <sup>5</sup> Berl. Ber. 1890, S. 730; Ann. Ch. **260**, 190 (1890). — <sup>6</sup> Dessen anorg. Ch. **1**, 305; vgl. hierzu auch die Untersuchungen von *Hunter* (durch ETZ. 1924, S. 377), der ein Metall mit nur 0,4 Proz. Verunreinigungen erhielt. — <sup>7</sup> C. r. **125**, 1172 (1897); **126**, 1203 (1898); s. auch Z. Elch. **5**, 39 (1898/99).

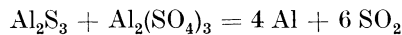
gegeben, das auf der Erhitzung eines Gemenges von Beryllerde mit Kohle und Metallspänen zu stärkster Weißglut im elektrischen Lichtbogen beruhte. Vgl. auch *Kroll* (S. 182).

Schließlich mag noch angeführt sein, daß nach *Warren*<sup>1</sup> Berylliumoxyd, in Röhren aus Calciumoxyd im Wasserstoffstrom im Knallgebläse erhitzt, zu Beryllium reduziert wird.

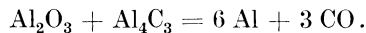
#### e) Aluminium.

Thermische Spaltung ohne besondere Reduktionsmittel. Wie *Askenasy* und *Lebedeff*<sup>2</sup> gezeigt haben, besteht die Möglichkeit, aus dem Aluminiumcarbid durch einfache mäßige Erhitzung Aluminium abzuspalten. In der Tat geht aber diese Methode auf die Reduktion von Tonerde mit Kohle zurück, durch die zuerst das Aluminiumcarbid entsteht und die technisch anscheinend noch keine befriedigende Lösung gefunden hat. *Askenasy* hat hierauf das Fr. P. 407 875 und das Br. P. 23 315/09 erhalten. Nach den Angaben der Patentschriften soll 1 kg Carbid 340 g Aluminium liefern. Neuerdings hat auch *Hershman* das Am. P. 1 220 843 erhalten, wonach eine wesentlich höhere Temperatur als bei *Askenasy* zur Zersetzung verwendet wird unter Anwendung von Druck in einer Atmosphäre von wasserstoffhaltigem Gas; die Herstellung des Aluminiumcarbids als Ausgangspunkt beschreibt das Am. P. 1 273 220. Schon *Cowles* war 1901 der Ansicht, Aluminiumcarbid unter Druck im elektrischen Ofen spalten zu können. Er gab eine Einrichtung an, bei der zunächst durch Erhitzen von Natriumaluminat mit Kohle Natrium abdestilliert und dann das zurückbleibende Aluminiumcarbid unter Druck zersetzt werden sollte.

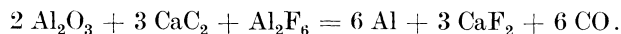
Eine Reihe von Vorschlägen bedienen sich der gegenseitigen Einwirkung und Umsetzung zweier Aluminiumverbindungen. So will schon 1858 (Br. P. 461) *Cumenge* durch Glühen von Aluminiumsulfid mit Tonerde oder mit calciniertem Aluminiumsulfat nach der Gleichung



Aluminium frei machen. *Blackmore*<sup>3</sup> setzt Tonerde mit Aluminiumcarbid um, gemäß der Gleichung



Statt des schwer erhältlichen Aluminiumcarbids kann auch Calciumcarbid dienen. Die Metalloxyde (denn das Verfahren gilt auch für die Reduktion anderer Oxyde) werden in indifferenten Flußmitteln, z. B. in einem Fluoridbad, aufgelöst und darin unter Zusatz von Carbid, gegebenenfalls in Form von Elektroden, erhitzt (auf elektrischem Weg). Die Reduktion soll bei niedriger Temperatur stattfinden. In Anwesenheit von Fluoriden dürfte die Reaktion etwa in folgender Weise verlaufen:



Ähnlich gehen *Pfiel* und *Auspitzer* (Ö. P. 3225) vor. Auch nach *Tucker* und *Moody*<sup>4</sup> (Am. P. 699 282) sollen sich Tonerde und Calciumcarbid zu Aluminium-

<sup>1</sup> Jber. 1894, S. 592. — <sup>2</sup> Z. Elch. 1910, S. 230. — <sup>3</sup> Am. P. 675 190, Br. P. 11 933/01. — <sup>4</sup> Z. Elch. 1902, S. 53.



carbid umsetzen. *Serpek* (Schwz. P. 44 393) zersetzt ein Gemenge von Aluminiumcarbid mit Tonerde ohne Anwendung eines Flußmittels im Gebläsefeuer. Ähnlich auch *Tone*<sup>1</sup>. Das Carbid wird für sich aus Tonerde und Kohle hergestellt, weil bei der höheren Reduktionstemperatur durch das entstehende Kohlenoxyd Aluminium mitgerissen und oxydiert wurde. Zur Ausführung des Verfahrens dient ein elektrischer Ofen nach Am. P. 921 183.

Auf die Zersetzbarkeit von Aluminiumlegierungen gründen sich mehrere Vorschläge. So von *Vialay* (Fr. P. 458 189), der die Zink-Aluminium-Legierung im Vakuum bei 1200 bis 1300° zersetzen läßt. Diese Reaktion hat schon *Fleury*<sup>2</sup> benutzt, um in der Reduktionsmasse fein verteiltes Aluminium zu gewinnen, indem er es nämlich an Zink band, ausschmolz und aus dieser Legierung nachher das Zink abdestillierte. Auch *Pearson* und Genossen sowie *Seymour*<sup>3</sup> benutzen die gleiche Methode.

Nach *Diehl*<sup>4</sup> soll Ferroaluminium mit 60 bis 90 Proz. Al (dessen Darstellung s. S. 195ff.) durch Erhitzen sich spalten in Aluminium und eine schwer schmelzbare aluminiumärmere Eisenlegierung.

Reduktion mit Kohle oder Kohlenwasserstoffen. Ausgedehnt ist die Zahl der Vorschläge, die sich der Reduktion der Aluminiumverbindungen mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Stoffen bedienen.

Schon *Chapelle*<sup>5</sup> hatte durch reduzierendes Schmelzen von Ton mit NaCl und Holzkohlenpulver geglaubt, Aluminium abzuscheiden, wohl aber nur ein Silicid erhalten. Die Reduktion von Aluminiumsilicaten mit Kohle hat auch *Moldenhauer*<sup>6</sup> untersucht.

*Corbelli*<sup>7</sup> will durch Erhitzen von geglühtem Aluminiumsulfat mit getrocknetem Blutlaugensalz (Kohlenstoff liefernd) und Kochsalz, alles gut gemischt, bis zur Weißglut einen Aluminiumregulus erhalten haben. *Joy*<sup>8</sup> zeigte, daß man auf diese Weise nur Eisen, nicht aber Aluminium erhalte.

*Fleury*<sup>2</sup> erhält das Aluminiumpulver, indem er Tonerde mit Gasteer, Harzen, Petroleum und ähnlichen Stoffen zu Kugeln formt, trocknet und im Rohr bei Rotglut mit Kohlenwasserstoffen unter Druck erhitzt. *Fleury* will durch Beimischung von Metalloxyden zur Reduktionsmischung auch Aluminiumlegierungen erhalten (dann ist aber entweder das Ausziehen mit Zink nicht erforderlich oder die Legierung wird zinkhaltig sein).

Den gleichen Gedanken benutzen *Pearson*, *Liddon* und *Pratt* (Br. P. 5316/88), die eine Mischung von Kryolith, Bauxit (auch Tonerde oder Kaolin) mit Koks bei dunkler Rotglut zusammenschmelzen und daraus das Aluminium entweder durch Zusammenschmelzen mit Chlornatrium (Chlorkalium) oder besser mit Zink gewinnen wollen. Bei Anwendung von Kupfer statt Zink geben sie an, Bronzen zu erhalten.

<sup>1</sup> Am. P. 961 913; ref. durch Z. angew. Ch. 1911, S. 129. — <sup>2</sup> Br. P. 2137/68; Wagn. Jb. 1869, S. 6. — <sup>3</sup> Am. P. 291 631 1884, *Seymour* u. *Brown*: Am. P. 337 996, Br. P. 1639/84. — <sup>4</sup> Z. Ver. D. Ing. 37, 596 (1893). — <sup>5</sup> J. pr. Ch. 61, 389 (1854). — <sup>6</sup> Met. 6, 14 (1909). — <sup>7</sup> Wagners Jb. 1858, S. 2, u. Br. P. 142/58. — <sup>8</sup> Sillimann Am. J. (2) 36, 87.

*Seymour* bzw. *Seymour* und *Brown*<sup>1</sup> verfolgen offenbar den gleichen Gedanken, wenn sie Aluminiumerze, wie Kaolin, zusammen mit Zinkerzen, wie Galmei, und mit Kochsalz als Flußmittel mit Kohle in Retorten erhitzen und schließlich das Zink abdestillieren. Sie sind allerdings der Meinung, daß zunächst Aluminium und Zinkdämpfe zusammen abgehen und dann erst aus dem Kondensat getrennt werden sollten.

*Maussier* (Fr. P. 194 181, 208 865 und Zusatz hierzu, 1887) will sich zunächst Tonerde durch Behandlung von Aluminiumsilicaten mit Flußspat bei hoher Temperatur oder, nach *Tessié du Motay*, durch Erhitzen der Tonerdeverbindung mit Kohle und Fluorid machen, wobei in beiden Fällen Silicium als Fluorid ( $\text{SiF}_4$ ) weggehen soll. Die erhaltene Tonerde wird dann mit Soda und Kohle zusammen mit einem leichter verdampfenden Metall, wie Antimon, Zink, Blei, Zinn oder deren mit Kohle gemengten Metallverbindungen, geschmolzen.

Aus Aluminiumsilicaten wollen auch *Sinding-Larsen* und *Storm* (D. P. 242 311) durch Reduktion mit Kohle unmittelbar oder mittelbar über Aluminiumsilicid und Siliciumcarbid hinweg zu reinem Aluminium gelangen<sup>2</sup>.

*Niewerth* (D. P. 27 142) glaubt Aluminium zu erhalten durch Erhitzen von Sulfiden mit Kohle, wobei die Sulfide erst im Verfahren selbst aus einem Gemenge von Tonerde, Aluminiumsulfat, Schwefel, Kohle und calcinierter Soda entstehen. Hierzu dient ihm ein besonders gebauter Ofen, der sich im wesentlichen durch drei nebeneinandergeordnete Schächte, die unten verbunden sind und von denen der mittlere die Beschickung aufnimmt, kennzeichnen.

Einen besonderen Ofen für die Reduktion des Oxyds hat *Faure* (Br. P. 5489/83) beschrieben. Vgl. auch die Öfen von *Cowles* (S. 196); in der Praxis ist damit unter Zumischung von Kupfer vor allem Bronze gemacht worden.

Nach *Bessemer* (Br. P. 12 033/89) soll das Oxyd mit Kohle, Soda, Kalk oder Borax in Brikkettform gepreßt und im Lichtbogen unter Druck erhitzt und das abdampfende Metall kondensiert werden.

Noch 1915 wollen *St. Laurent* und *Mackintosh* (Br. P. 11 820/15) aus Aluminiumoxyd, aus Ton durch Ausziehen mit Salzsäure und Fällen mit Ammoniak erhalten, durch Reduktion mit Kohle das Metall darstellen.

Viele gehen von dem Aluminiumsulfid (oder Doppelsulfid) aus (wie *Niewerth*), sei es, daß sie das Material vorher oder erst im Prozeß selbst herstellen. So *Cleaver* (Br. P. 1276/87), der Aluminiumsulfid mit feiner Gaskohle oder Ruß im Flammofen erhitzt, aber dann das fein verteilte Aluminium durch Zusammenschmelzen mit Eisen in eine Eisenlegierung überführt.

*Farmer* (Br. P. 10 815/87) mischt Korund oder Schmirgel oder Aluminiumsulfat mit Kohle, formt das Gemenge mit Melasse oder Petroleum zu Elektroden, die gebrannt werden, und benutzt sie als positive Elektroden in einem Lichtbogen gegenüber negativen Kohleelektroden.

*Bennett* (Br. P. 12 343/88) erhitzt unter besonderen Maßnahmen ein Gemenge von Kryolith oder Bauxit mit Ton, Aluminiumsulfat, Kochsalz

<sup>1</sup> Am. P. 291 631, Br. P. 1639/84 u. Am. P. 337 996. — <sup>2</sup> Ähnlich stellt die AlAG. eine Al- u. Si-Legierung her (Fr. P. 555 207, Schwz. P. 102 796).

und Kohle, bis alle Gase ausgetrieben sind und glüht dann weiter in geschlossener Retorte, wobei sich reines Aluminium in Kugeln ansammeln soll. Auch *Netto* (Br. P. 359/89) will Kryolith mit Kohle reduzieren.

Des Schwefelaluminiums bedienen sich auch *Reillon*, *Montagne* und *Bourgerel* (D. P. 41 891); zur Reduktion verwenden sie aber erhitzte Kohlenwasserstoffgase; bei lebhafter Glühhitze soll sich hierbei Aluminium neben Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff bilden.

Hier ist auch das Verfahren von *Blackmore* (Br. P. 23 707/95) zu erwähnen, der z. B. Bauxit in Aluminiumsulfid überführen und dieses dann mit einem Element, das Schwefel binden kann, zu Aluminium reduzieren will.

Auf die Mitwirkung von Schwefelverbindungen laufen wohl auch die Verfahren von *Schwahn* bzw. *Rübel* hinaus.

*Schwahn*<sup>1</sup> erhitzt ein Gemenge von Aluminiumsulfat und Pech in einem ringartig gebauten Ofen, dem transformierter Strom mittels Boden- und Seitenelektroden zugeführt wird. Es werden noch Fluoride u. dgl. als Flußmittel zugegeben. Durch Zusatz von Metallen erhält man Legierungen. Schon vorher<sup>2</sup> hatte *Schwahn* einen Schachtofen angegeben, in dem er calciniertes Aluminiumsulfat mit schwefelkohlenstoffhaltigen Reduktionsgasen zu Metall reduzieren will.

*Faurie*<sup>3</sup> stellt sich zunächst aus Tonerde mit Schwefelsäure und Erhitzen mit Petroleum oder dgl. das Ausgangsmaterial her, das mit Ruß und einem Metall zusammen in geschlossenem Graphittiegel auf Weißglut erhitzt wird. Durch Wiederholung des Prozesses mit der erhaltenen Legierung will er allmählich zu reinem Metall gelangen. Auch ein Gemenge von Schwefel, Kohle und Tonerde, das bei Rotglut zunächst Aluminiumsulfid und Schwefelkohlenstoff gibt, soll bei weiterem Erhitzen zur Weißglut Aluminium liefern. Allerdings gibt er im Br. P. 10 043/87 an, daß das Aluminium aus der Masse mit Kupfer oder Zink herausgezogen werden müsse.

Auf dem Umweg über die Legierung will auch *Gérard-Léscuyer* (D. P. 48 040) zu reinem Aluminium gelangen. Er nimmt zur Herstellung der Kohle (s. S. 180) an Stelle des Kupfers weiterhin die erhaltene Legierung und will so schließlich reines Aluminium erhalten.

Auch *Menges* (D. P. 40 354) fertigt aus Kohle und Oxyd Elektroden, die er in einem mit gut schließendem Deckel versehenen Tiegel einführt und zur Bildung eines Lichtbogens mit dem Tiegelboden benutzt. Ähnlich auch *Knöfler* und *Ledderboge* (D. P. 49 329); der Lichtbogen wird hier im Vakuum oder innerhalb indifferenten Gase erzeugt.

*Rübel*<sup>4</sup> mischt Ton mit Calciumphosphat, Schwefelsäure und einem kohlehaltigen Material und glüht unter Luftabschluß bei 1200 bis 1600°. Es soll sich eine Schlackenschicht oben und ein Regulus von Aluminium unten bilden.

<sup>1</sup> Mit *Schneller*: Am. P. 562 785, 962 532, 964 566 u. 1 171 360; Z. angew. Ch. 1911, S. 130. — <sup>2</sup> D. P. 160 286, Am. P. 719 698, Br. P. 2086/03, Fr. P. 329 071.

<sup>3</sup> Belg. P. 78 213/1888; C. r. **105**, 194 (1887); Br. P. 10 043/87.

<sup>4</sup> D. P. 140 231, 141 105, Am. P. 770 389, Br. P. 13 025/02, Fr. P. 322 353, Ö. P. 15 101.

Wenn auch schon 1883 *Weldon*<sup>1</sup> es ausgesprochen hat, daß die Versuche der Reduktion von Tonerde mit Kohle oder Wasserstoff wegen der endothermischen Natur dieser Reaktion zu keinem Erfolg führen konnten, sind doch fortgesetzt in dieser Richtung neue Vorschläge aufgetaucht, die sich zumeist an die bisherigen anlehnen.

*Moissan*<sup>2</sup> fand, daß Aluminiumoxyd (Korund) im elektrischen Ofen mit Kohle zwar reduziert wird, aber nur, wenn die Dämpfe beider Körper bei sehr hoher Temperatur aufeinander einwirken. Das Aluminium geht dabei zum Teil in Carbide über.

*Morris* (D. P. 22 150) glüht ein inniges Gemenge von Tonerde und Kohle im Kohlensäurestrom in schmiedeeisernen Retorten oder Röhren bei mäßiger Rotglut. Das Metall soll sich als Schwamm ausscheiden und mittels Flußmittel, wie Kryolith, sich zusammenschmelzen lassen.

*Meyer*<sup>3</sup> will Aluminate mit Kohle oder einem in der Hitze Koks gebenden Material im reduzierenden Feuer oder unter Luftabschluß glühen und die entstehenden Gase in Wasser leiten, um die Hydroxyde der beigemengten Alkalien zu erhalten, während das dampfförmig entweichende Metall als solches gewonnen werden soll.

*Willson*<sup>4</sup> reduziert Tonerde mit Kohle (gleichzeitig als Heizwiderstand) in einem elektrischen Ofen.

*Naef* (Br. P. 2888/00 A, B, C\*) erhitzt tonerdehaltiges Material mit Brennstoff gemengt in einem Schachtofen mit horizontal von außen durch einen Kühlmantel hindurchgeführten Elektroden, wobei das Metall aus dem Ofen fließt.

*Tone*<sup>5</sup> führt die aus Oxyd und Kohle bestehende Reaktionsmasse parallel zu einer vertikal oder horizontal angeordneten Zone hoher Temperatur aus übereinandergesetzten oder im Bogen gespannten Widerstandsblöcken, um sie möglichst rasch aus der Hitzezone herauszubringen und eine Verdampfung zu verhindern.

Auch *Price* (Am. P. 790 389) geht darauf aus, das Reaktionsgemenge möglichst rasch aus der Reaktionszone herauszuschaffen.

*De Souza* (Fr. P. 353 277) erhitzt Tonerde mit Kalk und Kohle im Lichtbogen.

*Serpek*<sup>6</sup> erhitzt ebenfalls Tonerde mit Kohle unter Zusatz von Kalk oder besser Baryt auf elektrischem Wege (doch wohl Elektrolyse?).

*Viel* hat in einer großen Anzahl von Patenten Ofenkonstruktionen angegeben, die erlauben sollen, ein Gemenge von Aluminiumsilicat mit Erdalkalioxyd und Kohle im Lichtbogen, der magnetisch gerichtet wird, zur Reduktionstemperatur zu erhitzen und das Produkt sofort aus der Zone hoher Temperatur herauszuschaffen<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> Ch. Z. 1883, S. 1379. — <sup>2</sup> L'Electricien 1894, II, S. 410; ETZ. 1894/95, S. 222. —

<sup>3</sup> D. P. 59 888, Br. P. 1785/91, Fr. P. 211 148 u. Zusatz v. 13. 1V. 1891; Z. angew. Ch. 1892, S. 83, Ref. — <sup>4</sup> Am. P. 486 575, 491 394, 492 377, Br. P. 4757/91, 21 696/92, 21 701/92, ferner Am. P. 820 031 u. Br. P. 21 696/92.

<sup>5</sup> Br. P. 23 964/03, Am. P. 921 183, Am. P. 745 122, Am. P. 870 326, D. P. 174 476.

<sup>6</sup> Schwz. P. 42 567, D. P. 206 588. — <sup>7</sup> Am. P. 883 594/5, Br. P. 24 352/06, 24 612/07, 24 807/07, Fr. P. 353 070, 355 539, 359 042, 380 087, 380 610, 6837, Zusatz zu vor. Schwz. P. 38 487; C. r. du congrès des sociétés savantes 1909, Paris 1910.

Mit der Herstellung von Aluminiumcarbid neben Siliciumcarbid und der Darstellung von Aluminium hieraus befaßt sich auch das Am. P. 728 528 von *Weber*.

*Gebr. Giuliani*<sup>1</sup> erhitzen im Vakuum Aluminiumoxyd mit Kohle und leiten die entstehenden Gase ständig ab, um die Wechselwirkung des entstehenden Kohlenoxyds auf Aluminium zu hindern (s. *Askenasy*). Dabei verflüchtigt sich auch Aluminium und wird in besonderen Kühlkammern kondensiert. Die Erhitzung geschieht zweckmäßig elektrisch. Auch *Burgess* (Fr. P. 535 084, Am. P. 1 379 523) will ein inniges Gemenge von Tonerde mit Kohle im elektrischen Lichtbogen reduzieren; er erhält dabei zunächst Aluminiumcarbid, das aber beim Erhitzen mit Aluminium (oder Aluminiumlegierungen) Kohlenstoff abspalten soll.

*Haglund* (Fr. P. 567 481) schlägt vor, die Aluminiumerze mit Kohlenstoff im Lichtbogen in Gegenwart von Schlacken niedrigen spez. Gewichts zu erhitzen; das Verfahren soll auch für Calcium und Magnesiumgewinnung brauchbar sein.

*Malovich & Co.* (D. P. 159 632 und 161 428) reduzieren Sulfate und Sulfite mit Kohle (s. S. 180).

Gase als Reduktionsmittel. Verschiedene verwenden, wie bereits *Reillon* (S. 187), *Schwahn* (S. 187), statt der Kohle reduzierend wirkende Gase. So *Peniakoff* (D. P. 83 638, Am. P. 728 129), der von Schwefelaluminium (das er nach D. P. 79 781 erhält) ausgeht. Es werden Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise getrocknete, z. B. Generatorgase, die Ammoniak enthalten, verwendet. Es bilde sich hierbei ein schwarzer, koksähnlicher Körper, der wahrscheinlich eine Verbindung von Aluminium und Kohlenstoff enthalte und durch Schmelzen mit Flußmitteln metallisches Aluminium geben soll.

*Hartenstein* und *Weber* mischen Hochofenschlacken mit feinem Koks-pulver und schmelzen sie mit dem elektrischen Strom, wodurch Carbide mit Aluminium, Calcium, Silicium entstehen sollen. Diese werden zusammen mit Koks-pulver mittels eines Reduktionsgases in eine Art Bessemerkonverter eingeblassen, wodurch eine Reduktion des Aluminiums erzielt werden soll (Br. P. 224/98).

*Green* (D. P. 54 133, Br. P. 9358/89) behandelt Fluoride oder Doppel-fluoride des Aluminiums im Gemisch mit Kieselsäure oder Alkali-Silicaten unter Zusatz von Kalk und Kohle in der Glühhitze in einem Strom von Kohlen-wasserstoffgas.

*Reuterdahl* (Am. P. 738 733/1903) erhitzt mit Kohlenwasserstoffen teig-förmig gemischtes Aluminiumoxyd unter Durchpressen flüchtiger Kohlen-wasserstoffe; die Masse gibt, im geschlossenen Behälter erhitzt, Aluminium.

*Monckton* (Br. P. 264/62) erhitzt Aluminiumerze (z. B. im elektrischen Ofen) in Gegenwart von Flußmitteln und leitet reduzierende Gase darüber, wodurch Aluminium frei werden soll.

*De Groussilliers* (D. P. 34 407/1886) will Aluminiumchlorid unter Druck auch mit reduzierenden Gasen zersetzen.

<sup>1</sup> D. P. 302 594, Am. P. 1 257 995, Fr. P. 456 290, Br. P. 8166/13, Ö. P. 69 179, Schwz. P. 63 626.

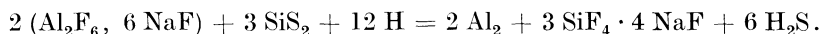
*Schneller* und *Astjalck*<sup>1</sup> erhitzen Tonerde od. dgl. mit Lichtbogen und leiten Kohlenwasserstoff oder Wasserstoff ein. Der Ofen ist ein Schachtofen mit Verschußplatte. Das Silicium soll als Siliciumwasserstoff (SiH<sub>4</sub>) entweichen. Mit Wasserstoff will auch *Gerber*<sup>2</sup> geschmolzene und mit Kohle gemischte Tonerde reduzieren.

Neben dem Ofen von *Castiglioni* und *Calastretti* (Br. P. 13 565/04) mag auch der mit Lichtbogen arbeitende Reduktionsofen von *Reuleaux* (Schwz. P. 472) erwähnt sein.

Mit Wasserstoff reduzieren auch *Cumenge* (Br. P. 461/58), indem er ihn über rotglühendes Aluminiumsulfid leitet, *Niewerth* (Br. P. 23 773/92), der damit Aluminiumcarbid zersetzen will<sup>3</sup> und hierfür einen elektrischen Ofen beschrieben hat, und schließlich *Warren*<sup>4</sup> mittels Einwirkung auf Aluminiumoxyd bei hoher Hitze. *Weißhaupt*<sup>5</sup> beschreibt ein Verfahren, wonach reine, elektrisch geschmolzene Tonerde mit Kohlenstoff und Wasserstoff oder mit Kohlenwasserstoffen behandelt wird, wobei Aluminiumdämpfe entweichen sollen, die in der Kondensation mit Hilfe eines elektrischen Hochspannungs-Gleichstromfeldes gesammelt werden sollen.

An Stelle der oxydischen Verbindungen des Aluminiums werden auch seine Halogenverbindungen der Wirkung des Kohlenstoffs oder reduzierender Gase ausgesetzt. Bereits 1856 (Br. P. 2980) beschrieb *Gerhard* einen Ofen, in dem Aluminiumfluorid, evtl. mit anderen Fluoriden gemengt, mit Wasserstoff reduziert werden sollte, dabei sollte Fluorwasserstoff entweichen.

Auch die *Great Western Aluminium Smelting and Refining Co.* in Denver (D. P. 57 369, Fr. P. 200 538) will Aluminiumfluoride mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff reduzieren, und zwar zusammen mit Verbindungen des Siliciums oder Bors mit Schwefel, Stickstoff oder Wasserstoff unter Luftabschluß etwa nach der Gleichung:



*Schwahn* (Am. P. 562 785) mengt auf besondere Weise (Am. P. 514 039) erhaltenes Aluminiumchlorid mit Kohle und zersetzt es durch elektrische Hitze; nach Am. P. 626 635 bringt er heiße Dämpfe einer Aluminiumverbindung, z. B. von Aluminiumchlorid oder -fluorid, mit Kohle in hoch erhitztem Zustand und heißen Kohlengasen zusammen (s. auch S. 187).

*Wanner* (Am. P. 410 568) behandelt Aluminiumfluoride im Schmelzfluß mit einer Verbindung, deren einer Bestandteil ein Fluorid bildet, und die bei höherer Temperatur dissoziiert, z. B. die Sulfide oder Hydride des Siliciums oder Bors.

Reduktion mit Alkali- und Erdalkalimetallen. Historisch gehen diese Vorschläge, wie schon im geschichtlichen Teil (S. 9ff.) gezeigt worden ist, den vorigen Methoden voran.

<sup>1</sup> Br. P. 13 486/90, Fr. P. 208 374. — <sup>2</sup> Am. P. 1 350 150, Br. P. 139 194/20, D. P. 330 988/1920. — <sup>3</sup> Nach *Gniadek*: Darstellung und Verhalten des Aluminiumcarbids, Diss. München 1912, wird das Aluminiumcarbid in Wasserstoff vollständig schon bei 900° gespalten. — <sup>4</sup> Metallarb. 1895, S. 85. — <sup>5</sup> Elch. Z. 28, 1 (1921).

1827 isolierte *Wöhler*<sup>1</sup> Aluminium unrein und in kleinen Mengen durch Einwirkung von Kalium auf wasserfreies Aluminiumchlorid, was zuerst *Örstedt* 1824 ohne sicheren Erfolg mit Kaliumamalgam versucht hatte, 1845 leitete *Wöhler*<sup>2</sup> Kalium als Dampf über das erhitzte Chlorid. 1856<sup>3</sup> gelang es *Wöhler*, das Verfahren so zu verbessern, daß er das Aluminium anstatt als graues Pulver in Form metallischer Kügelchen erhalten konnte.

*St. Claire-Deville*<sup>4</sup> bildete das Verfahren in technischer Richtung so vollkommen aus, daß es über drei Jahrzehnte zur fabrikmäßigen Herstellung des Metalls dienen konnte, bis es durch die Einführung der Elektrolyse verdrängt wurde. Bereits *Rousseau* und *Morin* (Br. P. 1810/1856) haben Aluminium-Natriumchlorid mit einem Zusatz von Calciumfluorid als Schmelze für das reduzierende Natrium verwendet. Die Ersetzung des ursprünglich verwendeten, künstlich herzustellenden Aluminiumchlorids durch den natürlich vorkommenden Kryolith haben gleichzeitig und unabhängig voneinander 1855 *Rose*<sup>5</sup> und *Percy* gefunden und die *Gebrüder Tissier* 1856 in die Fabrikation eingeführt<sup>6</sup>.

1857 schlug *Wagner*<sup>7</sup> die Verwendung der leichter schmelzbaren Legierung Natrium-Kalium vor.

*Werdermann* (Br. P. 1933/73) wollte anstatt des reinen Natriums ein bei der Elektrolyse von Natriumchlorid oder -fluorid angeblich erhältliches Subhaloid mit Aluminiumchlorid oder Kryolith mischen und damit die Reduktion durchführen.

*Thouless* (Fr. P. 186 113) erhitzte Aluminiumchlorid mit Natrium oder dessen Bildungsgemisch im geschlossenen Ofen auf 1000° und laugte die Masse mit Wasser aus.

Um die Schwierigkeiten bei der Einbringung des Natriums in die geschmolzene Kryolithmasse zu umgehen, empfahl *Cunningham* (Br. P. 16 727/87) das Natrium mit Blei zusammenschmelzen, da diese Legierung zunächst von selbst im Schmelzbade untersinkt.

*Thompson* und *White* (D. P. 42 578) vermischten den Kryolith erst bei niedriger Temperatur (100°) mit dem Natrium und brachten ihn dann in einen Flammofen mit halbkuglig vertiefter Sohle, um die Reduktion durchzuführen.

*Forster* (Br. P. 7685/88) machte Vorschläge über die Regenerierung des Kryoliths aus dem Zersetzungsrückstand der Doppelfluoride.

Eine ähnliche Aufgabe hat sich *Grabau* gestellt und nach seinen Angaben<sup>8</sup> zu lösen versucht. Zur Umsetzung geht er vom Aluminiumfluorid aus, das in besonderen Tiegeln unter Vermeidung der Überhitzung im auf 600° vorgewärmten Zustand mit geschmolzenem Natrium übergossen oder auf dieses geschüttet wird, wobei neben Aluminium sich ein kryolithartiges Doppel-

<sup>1</sup> Pogg. Ann. **11**, 146 (1827). — <sup>2</sup> Ann. Ch. **53**, 422. — <sup>3</sup> Ann. Ch. **99**, 255. — <sup>4</sup> C. r. **38**, 279, **39**, 321, 535, 901 (1854); Ann. chim. phys. 1854, S. 49; *Deville's* Buch „De l'Aluminium“ 1859. — <sup>5</sup> Pogg. Ann. **96**, 152 (1855). — <sup>6</sup> C. r. **43**, 885 (1856). — <sup>7</sup> Dingl. pol. J. **143**, 343 (1857).

<sup>8</sup> D. P. 47 031, 48 535/89, 49 311, Br. P. 15 593/87; Z. angew. Ch. 1889, S. 150.

fluorid bildet, das mittels Aluminiumsulfat immer wieder in das einfache Fluorid zurückgeführt wird.

Auch *Netto* hat, um die plötzliche heftige Reaktion beim Einbringen des geschmolzenen Natriums in die Haloidmasse abzuschwächen, ein Verfahren (D. P. 45 198) ausgearbeitet, das einige Zeit in der Fabrik der Aluminium Alliance Cy in Wallsend in England in Betrieb war. Es besteht im wesentlichen darin, daß die Haloide vor dem Einbringen des Natriums (im festen Zustand) geschmolzen werden. Dadurch findet eine raschere Verteilung des Natriums statt; die starken Natriumverluste (bisher bis zu 70 Proz., daher auch nur ein Ausbringen von 4 Proz. Al statt 13 Proz. aus dem Kryolith) werden vermieden und das Aluminium sammelt sich leichter zu größeren Kugeln. Gleichzeitig wird auch der Angriff des unzersetzten Natriums auf das Schamottematerial des Tiegels vermieden. Zur Erniedrigung des Schmelzpunkts des Bades und der Umsetzungstemperatur, sowie zur Auskleidung der Wandung des Schmelzgefäßes wird dem Bade etwas Kochsalz zugegeben. *Netto* hat auch geeignete Werkzeuge zum Eintauchen des Natriums angegeben. Um ein reines Metall zu erhalten, soll nach Br. P. 359/89 die Reduktion fraktioniert vorgenommen werden, wobei die Verunreinigungen (Eisen, Silicium) des Ausgangsmaterials zuerst mit Aluminium ausgeschieden werden. Fast gleichzeitig mit *Netto* hat *Castner* (D. P. 52 770) einige Verbesserungen in der Einwirkung des Natriums auf geschmolzenes Aluminiumnatriumchlorid angegeben, durch die hauptsächlich eine Vorreinigung von dem darin enthaltenen Eisen und damit die Erzielung reineren Aluminiums erreicht werden sollte.

*White* (Br. P. 859/90) beschreibt die Herstellung reinen Aluminiumfluorids und dessen Umsetzung mit Natrium oder Kalium.

*Gin* (Fr. P. 334 132) beschreibt ein Verfahren, bei welchem Aluminiumchlorid oder -doppelchlorid mit (elektrisch zu erhaltendem) Zink-Natrium reduziert wird; das bei der Herstellung der Natriumlegierung entweichende Chlor soll bei der Bildung des Aluminiumchlorids aus Bauxit benutzt und so ein technisch wirtschaftlicher Kreislauf geschaffen werden.

Erwähnt sei hier noch die Untersuchung von *Vournasos*<sup>1</sup> über die Reduktion einiger flüchtiger Haloidverbindungen mit pulverisiertem Kalium (ohne jedoch das Aluminiumchlorid zu erwähnen).

Nach Ch. Z. 1892, S. 1729, soll, gemäß einem Bericht aus London, Natriumaluminat mit Kohle in Aluminiumsuboxyd umgewandelt und dieses mit Natrium reduziert werden.

Hier schließt sich auch das Verfahren von *Viel* (Fr. P. 397 399) an, der Aluminiumdoppelchloride oder Doppelfluoride mit einem Alkali- oder Erdalkalimetall im Entstehungszustand (aus Carbonat und Kohle) zersetzen will.

Eine Klasse für sich bilden diejenigen Verfahren, die die Alkalimetalle im dampfförmigen Zustand einwirken lassen.

*Gadsden*<sup>2</sup> stellte eine Schmelze dar aus natürlichen aluminiumhaltigen Stoffen (Korund, Bauxit) mit Flußspat und Fluornatrium, indem er sie nach-

<sup>1</sup> Z. anorg. Ch. **81**, 364 (1913). — <sup>2</sup> D. P. 27 571, 27 572, Br. P. 4930/1883.



einander erhitzt, dann Holzkohle, Natrium- und Kaliumchlorid hinzufügt und dieses Gemenge auf dem falschen Boden einer Retorte zur Weißglut bringt unter Überleiten von Dämpfen von Natrium, die aus einer andern damit verbundenen Retorte durch Glühen von Natriumcarbonat mit Calciumcarbonat und Kohle erhalten werden. Nach D. P. 27 572 soll das nach dem vorher angegebenen Verfahren erhaltene Aluminiumfluorid mit Chlorgas in Aluminiumchlorid übergeführt, dieses durch Destillation über Eisen gereinigt und dann der Einwirkung der Natriumdämpfe unterworfen werden.

*Henne* (D. P. 32 644) läßt Kalium- oder Natriumdämpfe auf geschmolzenes Aluminiumoxyd einwirken, wobei sich Alkalioxyd neben Kohlenoxyd und Aluminium bilden. Im Erhitzungsgefäß liegt die Tonerde auf besonderem Teller über dem Retortenboden, auf welchem sich die Alkalimetalldämpfe aus Carbonat und Kohle bilden, falls hierzu nicht eine getrennte Retorte angewendet wird. Ähnlich will das D. P. 359 926 im Schachtofen vorgehen.

*Bull* (Br. P. 10 199/87) läßt die in einen Graphittiegel elektrolytisch entwickelten Alkalimetalldämpfe auf Aluminiumchloriddämpfe einwirken, die mittels Kohlenwasserstoffgasen in den Graphittiegel eingeführt und von da in den Sammelbehälter für das Metall geleitet werden; nach demselben (Br. P. 10 735/92) soll in die Aluminiumchloridschmelze als Träger der Dämpfe Wasserstoff eingeleitet werden.

Nach *Frishmuth* (s. *Richards*, Aluminium, 1896) wird Aluminium-Natriumchlorid im Chlorstrom verflüchtigt und dann mit dampfförmigem Natrium zusammengebracht.

*Brogowski* (D. P. 59 240, Fr. P. 208 891) läßt die Natriumdämpfe gleichmäßig durch geschmolzenen Kryolith strömen.

*Cowles* (Am. P. 679 253, Br. P. 9903/01) läßt Natriumdämpfe auf ein Gemenge von Aluminiumfluorid und Natriumfluorid einwirken.

Die *Societa Italiana di applicazione elettrica* (D. P. 133 508, Fr. P. 312 296, Ö. P. 10 834) und *Taddei* (Am. P. 715 625/6 und Br. P. 13 379/01) lassen elektrolytisch entwickelte Natriumdämpfe auf dampfförmiges Aluminiumchlorid bei 1000° einwirken, wobei sie Vorsorge treffen, daß die Reaktionswärme zur Verdampfung des Aluminiumchlorids benutzt wird.

Mit Magnesium. Schon *Beketoff*<sup>1</sup> hat Kryolith mit Magnesium reduziert; mit Magnesium (evtl. in Dampfform) will auch *Grätzel* (Br. P. 14 325/85) die Aluminiumalkalifluoride zersetzen; bei Einführung von Kupfer entsteht Aluminiumbronze.

*Seubert* und *Schmid*<sup>2</sup> haben die Einwirkung von Magnesium auf Aluminiumchlorid untersucht; die Reduktion findet nicht bloß trocken statt in der Glühhitze, sondern auch in wässriger Lösung, aber das Aluminium oxydiert sich dann sofort zum Hydroxyd.

Hier mag auch das Verfahren von *Knowles* (Br. P. 1742/57) erwähnt sein, der Cyankalium oder Cyannatrium in der Hitze auf Aluminiumchlorid einwirken läßt, wobei Aluminium frei werden soll.

<sup>1</sup> Jb. 1865, S. 161; Z. Ch. 1865, S. 376. — <sup>2</sup> Ann. Ch. 267, 224 (1892).

Reduktion mit Metallen mit intermediärer Legierungsbildung. *Cumenge* (Br. P. 461/58, *Petitjean*) erhitzt Aluminiumsulfid anstatt in Kohlenwasserstoffen auch mit Eisen (oder anderen Metallen).

*Thompson* (Br. P. 2101/79) erhitzt die zu reduzierende Aluminiumverbindung mit flüssigem Eisen allein oder in Verbindung mit Wasserstoff oder Kohle in einem dem Bessemerkonverter ähnlichen Ofen, der zwei Abteilungen hat. In der einen wird das Eisen vorerst geschmolzen, dann nach der andern geschafft, während durch ein Rohr geschmolzenes Aluminiumchlorid oder -fluorid, durch ein anderes die Reduktionsgase eingelassen werden. Dabei soll Wasserstoff und Eisenchlorid entweichen, Aluminium und Kohlenstoff zurückbleiben, die nach der ersten Abteilung zurückgeschafft werden, wo Aluminium mit dem Eisen sich legiert, während der Kohlenstoff verbrennt. Um Reinaluminium darzustellen, wird aus Ätznatron mit Eisen und Kohle Natrium hergestellt und in diesen Raum das Aluminiumhaloid eingelassen (unter Luftabschluß); die Kammer muß eine Rührvorrichtung enthalten. (Das Verfahren soll auch Magnesium, Calcium, Barium, Strontium herstellen lassen.)

*Lauterborn* (D. P. 14 495) will Aluminiumsulfid durch Erhitzen mit Eisen reduzieren. Das zur Bildung des Aluminiumsulfids angegebene Verfahren gründet sich auf die ganz unmögliche Spaltung von Kryolith mit Wasser in unlösliches Aluminiumfluorid und lösliches Natriumfluorid und die Umsetzung von ersterem mit Schwefelcalcium, oder auf die ebenfalls sehr wenig eintretende Umsetzung von Aluminiumchlorid mit Fluorcalcium.

*Gerhard* (Br. P. 2980/56) will Aluminium mittels Cadmium-, Zink- oder Quecksilberdämpfen gewinnen.

*Basset*<sup>1</sup> zersetzt Aluminiumnatriumchlorid mit Zink bei 250 bis 300°. Die entstehende Zinklegierung soll immer wieder mit dem Doppelsalz zusammengebracht werden, wodurch man schließlich zu reinem Metall gelange.

*Montglas* (Br. P. 10 605 und 10 608/86) schmilzt Aluminiumnatriumchlorid mit anderen Metallchloriden zusammen und setzt dann Zink zu; dadurch bilde sich eine Zink-Aluminium-Legierung, die, immer wieder mit dem Doppelchlorid zusammengeschmolzen, immer reineres Aluminium ergebe, das schließlich durch Umschmelzen mit Natrium-Kaliumchlorid rein erhalten werde. In gleicher Weise soll statt Zink Blei verwendet werden.

Nach *Stephan* und *Southerton* (Br. P. 10 266/88) soll man Zink dampfförmig auf Aluminiumchlorid einwirken lassen und die entstehende Zinklegierung durch Erhitzen auf 1100° durch Abdestillieren des Zinks zersetzen.

*Lauterborn* (D. P. 39 915/1887) reduziert Alkalialuminiumcyanide durch Schmelzen mit Zink; dabei soll sich Aluminium als Regulus abscheiden. Nach einem anderen Vorschlag (D. P. 32 116) reduziert *Lauterborn* eine Aluminiumsulfatverbindung mit Kohle und Antimon, wobei sich letzteres als Schwefelantimon und Aluminium als Regulus abscheiden soll.

<sup>1</sup> Br. P. 266/64; *Wedding*, Verh. Ver. f. Gew. Fleiß 1865, S. 51; *Wagners Jb.* 1864, S. 19, u. 1865, S. 17.

Auf der Bildung einer Aluminium-Zink-Legierung und deren Zersetzung in der Hitze beruhen noch weitere Vorschläge. Die einen, von denen z. T. schon früher (S. 185) die Rede war, ziehen das in der Reaktionsmasse nach erfolgter Reduktion durch ein Mittel, wie Kohle, fein verteilte Aluminium mit Zink aus (wie *Hasenclever & Söhne*; D. P. 65 921), die anderen stellen unmittelbar aus der Aluminiumverbindung durch Erhitzen mit Zink dessen Legierung mit Aluminium her, die sie dann in der Hitze zersetzen. So *Bamberg* (Br. P. 7667/89), der dampfförmiges Aluminiumchlorid oder Aluminiumnatriumchlorid mit Zinkdampf zusammenbringt und aus der so erhaltenen Legierung das Zink abdestilliert.

In ähnlicher Weise wird auch Antimon benutzt. So von *Maussier* (Fr. P. 208 865), der der Reduktionsmischung Antimon zusetzt.

*Lauterborn* (D. P. 32 116) reduziert Aluminiumsulfid, das er aus entwässertem Aluminiumsulfat mit Kohle und Flußspat oder Soda oder Natriumsulfid als Flußmittel erhält, indem gleichzeitig Antimon zugesetzt wird.

*Gebr. Giuliani* (D. P. 302 594) erhitzen aluminiumcarbidhaltige Massen mit Zink oder Cadmium.

Auch *Diehl* (D. P. 62 353) macht zuerst Legierungen mit Blei oder Antimon (auf elektrolytischem Wege) und zersetzt sie dann durch Schmelzen mit Nitraten oder Schwefel oder auch (bei Antimon) nur durch Verflüchtigen des Legierungsmetalls.

#### f) Herstellung von Legierungen.

Diese ist bei der leichten Legierfähigkeit des Aluminiums ohne weiteres möglich, wenn man bei der Reduktion Metalle oder deren Verbindungen zusetzt. Bereits in den vorhergehenden Blättern ist zahlreich darauf hingewiesen worden, so daß auf deren eingehende Beschreibung hier verwiesen werden kann. Es zählen dazu die Vorschläge von *Cumenge* (S. 194), *Fleury* (S. 185), *Thompson* (S. 194), *Lauterborn* (S. 194), *Seymour* und *Brown* (S. 185), *Basset* (S. 194), *Cleaver* (S. 186), *Maussier* (S. 186), *Pearson*, *Liddon* und *Pratt* (S. 185), *Niewerth* bzw. *Hasenclever & Söhne* (s. oben), *Pfiel* und *Auspitzer* (S. 184), *Blackmore* (S. 187), *Viel* und *Jeanet* (S. 188), *Tone* (S. 188), *Schwahn* und *Schneller* (S. 187), *Serpek* (S. 188).

Andere haben erkannt, daß die Gewinnung von reinem Aluminium allein durch einfache Reduktion seiner Verbindungen mit Kohle oder Metallen, außer den Leichtmetallen, nicht durchführbar ist. Nachdem bereits 1847 *Chenot* (s. S. 181) auf die Reaktion der Erden mit Metallschwamm hingewiesen hatte, haben 1855 *Calvert* und *Johnson*<sup>1</sup> Aluminiumbronze oder Eisenaluminium herzustellen vorgeschlagen durch hohe Erhitzung von Aluminiumchlorid mit Kupfer oder Eisen und evtl. Kalkzusatz.

*Niewerth* (D. P. 26 182) mengt Fluoraluminium in äquivalenten Verhältnissen mit Ferrosilicium und erhitzt zum Schmelzen. Das entstandene Ferroaluminium wird mit Kupfer behandelt, wodurch sich die Schmelze in Bronze und Eisen trennen soll.

<sup>1</sup> Phil. Mag. 1855, S. 242; J. pr. Ch. **1**, 212 (1856).

*Kagenbusch* (Br. P. 4811/72) reduziert Ton durch Schmelzen mit Flußmitteln unter Zinkzusatz und will daraus das Aluminium durch einen „Treibprozeß“ vom Zink trennen.

*Fauries* Verfahren s. S. 187.

*Baldwin* (D. P. 48 043) erhitzt gepulverten Bauxit und Kohle zusammen mit Chlornatrium und übergießt das — seiner Ansicht nach — aus einer Legierung von Aluminium und Natrium bestehende Reduktionsgut mit geschmolzenem Kupfer im Tiegel selbst.

*Lebedeff* (Belg. P. 83 506/1888) schmilzt Ton in Gegenwart von Kupfer- oder Eisenerzen und Kalk unter Einleiten von Reduktionsgasen. Siehe auch *Pearsons* und *Genossen* Verfahren nach Br. P. 12 332/87 (S. 197).

*Clark*<sup>1</sup>: Aluminiumsilikate oder -fluoride werden mit Ätzkalk, Flußmitteln und Kohle in Gegenwart der zu legierenden Metalle, oder statt ihrer einem reduzierenden Metall, wie Zink, niedergeschmolzen (im elektrischen Ofen).

*Sinding-Larsen* (Norw. P. 16 601/1906) will Aluminiumsilicat mit Eisen, Koks und Flußmitteln (Kryolith) im elektrischen Ofen niederschmelzen, wobei Eisenaluminium neben Ferrosilicium entsteht; die erhaltene Aluminiumlegierung soll sich elektrolytisch zerlegen lassen. Siehe auch *Greens* Verfahren (S. 189).

*Willson*<sup>2</sup> erhitzt Korund oder andere oxydische Erze mit Kupfer oder Eisen oder deren Erzen elektrisch, indem er unter Umständen gleichzeitig durch die hohle Anode reduzierende Gase leitet. In den Patentschriften werden verschiedene Ofeneinrichtungen, die Lichtbogen oder Widerstandsheizung und Zufuhr des Materials gestatten, beschrieben.

*Heibling* (Br. P. 18 487/95) macht Eisenlegierungen, auch mit Aluminium, durch Erhitzen der gemischten Erze mit Kalk und Flußspat im elektrisch geheizten Hochofen.

*Bertolus* (Fr. P. 10 391, Zusatz zu 393 818) reduziert Schlacken vom Martin- oder Bessemerprozeß mit einem Überschuß von Reduktionsmitteln, wodurch Ferroaluminium entstehen soll.

*Cowles*<sup>3</sup>, z. T. mit *Mabery*, mischt das Erz mit Metall und Kohle und legt außerdem noch Metallstäbe quer zur Stromrichtung, die durch zwei an den Schmalseiten des langen gemauerten oder ausgekleideten Troges eingesteckte Elektroden bestimmt wird, und benutzt diese Masse zugleich als Heizwiderstand. Er erhält so aus Bauxit mit Eisenspänen und Kohlenklein Ferroaluminium mit 5 bis 20 Proz. Al und aus Schmirgel oder Korund (wegen des geringeren Eisengehalts) mit Kupferspänen Aluminiumbronze mit 18 bis 30 Proz. Al. Nach Am. P. 681 107 (vgl. auch Am. P. 673 761, S. 175) erhält *Cowles* bei seiner Natriumgewinnung durch Verflüchtigung im Rückstand Aluminiumcarbid, das mit einem zugesetzten Metall, wie Eisen, Kupfer, Legierungen bildet.

<sup>1</sup> D. P. 40 205, 42 601, 52 639, Br. P. 12 648, 89. — <sup>2</sup> Br. P. 9361/90, 4757/91, 21 696/92, 21 701/92, Am. P. 486 575, 491 394, 430 453, 492 377; s. auch S. 188.

<sup>3</sup> D. P. 33 672, 35 579, 36 601, 36 602, 41 914, Am. P. 319 795, 324 658, 9; sowie der Bericht von *van Langenhove* in *Révue univ. d. min. mét.* (3) 8 (1889/90).

*Grabau* (D. P. 44 511/1888) erhitzt das Gemenge aus Kohle und Aluminiumverbindung mit Lichtbogen unter Anwendung einer Metallelektrode (als  $+$ -Pol).

*Gérard-Léscuyer* (Br. P. 18 994/88 und D. P. 48 040) preßt das Oxyd-Kohle-Gemenge unter Zusatz des betreffenden Metallpulvers, z. B. Kupfer, zu Elektroden, zwischen denen der Lichtbogen erzeugt wird. Ein hierzu passender Ofen ist in der Patentschrift beschrieben.

*Onda* (Am. P. 760 554/1904) erhitzt Tonerde und Kohle mit einem Metallsulfid oder -sulfat mit Kohlenelektrode bis zu  $2000^{\circ}$ ; das sich bildende Aluminiumsulfid setzt sich mit dem reduzierten Metall zu einer Legierung um. Die vorhandene Kieselsäure soll als Siliciumsulfid mit dem Kohlenoxyd entweichen. In der Patentschrift ist auch ein geeigneter Ofen beschrieben, dessen Hauptmerkmal die Anordnung zweier verschieden hoher Überläufe an der Sohle ist, der eine für das Metall, der andere für das Sulfid. Auch *Blackmore* (Am. P. 605 380) arbeitet mit einer aluminiumsulfidhaltigen Schmelze, die er mit Eisen zersetzen will. *Haglund* (D. P. 407 927, Schwz. P. 107 250) bedeckt bei der Reduktion tonerdehaltiger Beschickung das abgeschiedene Metall mit einer sulfidhaltigen Schlackenschicht von niedrigem spezifischen Gewicht, um Verluste an Metall zu verhindern.

*Askenasy*<sup>1</sup> hat die Reduktion des Aluminiumoxyds durch Kohle in Gegenwart von Eisen untersucht und bestätigt die Bildung von Ferroaluminium.

Die *Soc. Néo-Métallurgie* (Fr. P. 246 648, Br. P. 3179/05) stellt Legierungen schwer schmelzbarer Metalle mit leicht schmelzbaren, wie Aluminium, u. a. durch Behandeln ihrer Oxydgemische mit Kohle im Lichtbogen her; sie macht auf diese Weise beispielsweise verschiedene Kombinationen von Mangan, Silicium und Aluminium für die Stahlraffination.

*Basset* (Fr. P. 230 321/93) erhitzt Tonerde (aus Aluminiumsulfat) mit Zinnoxid und Kohle in Gegenwart von Alkalien.

Einen Elektrodenofen für elektrothermische Reduktion von Metallverbindungen hat *Danne* (Am. P. 958 855) angegeben.

*Grätzel* (Br. P. 14 325/85) zersetzt Aluminium-Alkalifluorid mit Magnesium in Gegenwart von Kupfer und erhält Aluminiumbronze in der Schmelze.

*Petit-Devaucelle* (D. P. 54 132) schmilzt Aluminiumsulfid mit zwei Metallen, z. B. Kupfer und Zink, zusammen, von denen das eine (Zink) den Schwefel bindet, während sich das andere (Kupfer) mit dem frei werdenden Aluminium legiert.

Die *Alliance Aluminium Co.* (D. P. 50 723, Fr. P. 197 215) benutzt die Legierungsfähigkeit des Aluminiums (auch des Calciums) mit Eisen und Silicium, um die Reduktionsmischung für die Aluminiumgewinnung mit Natrium (s. S. 192) durch fraktionierte Reduktion von diesen Elementen zu befreien. Man erhalte so beispielsweise nach dem Verfahren des D. P. 45 198 zu einem Drittel unreines, zu zwei Dritteln reines Aluminium aus dem Kryolith.

*Pearson, Turner* und *Andrews* (Br. P. 12 332/87) erhitzen Aluminiumsilicate und Flußspat oder Kryolith zusammen mit Flußmitteln, wie Soda,

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Elektrotechnik, Wien 1902, S. 79.

Ätznatron, zum Schmelzen und setzen das betreffende Legierungsmetall zu, welches gleichzeitig die Reduktion bewirken soll.

*Brin* (Br. P. <sup>1</sup>3547, <sup>2</sup>3549, <sup>3</sup>8747/88; Fr. P. <sup>4</sup>189 167, 189 170, <sup>2</sup>189 171, <sup>2</sup>193 331; Br. P. <sup>6</sup>14 287/88) läßt nach 1. flüchtige Aluminiumsalze bei 800 bis 900° auf Kupfer wirken, um Aluminiumbronze zu erhalten; nach 2. wird Ton od. dgl. mit Natriumchlorid und Borax oder Flußspat geschmolzen, und zwar in einem Schachtofen derart, daß je eine Schicht Koks, Legierungsmetall und Tonmischung abwechseln, dabei wird Luft eingeblasen, die entstehenden flüchtigen Aluminiumsalze wirken auf das Metall, welches sich mit dem hierbei gebildeten Aluminium legiert; nach 3. wird die Mischung von 2. zusammen mit Metall in einem Tiegel erhitzt; 4. gibt geeignete Ofenkonstruktionen; nach 5. wird statt des Metalls eine Schicht Eisenerz abwechselnd mit Tonerdemischung, Brennmaterial und Kalk unter Lufteinblasen erhitzt.

*Stephan* und *Southerton* (Br. P. 10 266/88) mischen Schmirgel und Alaun (oder andere Aluminiumverbindungen), leiten in der Hitze Fluor oder Flußsäure ein, schmelzen mit Eisen unter Hämatitzusatz nieder, es soll sich dabei aluminiumhaltiger Stahl bilden.

*Mann* (D. P. 45 775, Br. P. 9313/87) gibt zu einem Gemenge von Aluminiumchlorid, das aus Aluminiumsulfat, Kochsalz und Kalk (CaO) zusammen mit Kohle erhalten wird, Chlorcalcium und Kupfer und erhitzt, wobei sich neben Calciumsulfid und Kupferchlorid Aluminiumbronze bildet.

*Faure*<sup>1</sup> verwertet die bereits von *Calvert* und *Johnson* 1855 (s. S. 195) vorgeschlagene Reaktion zwischen Eisenspänen und Aluminiumchloriddämpfen zur Gewinnung von Ferroaluminium. Zu diesem Behufe wird zunächst Eisenchloriddampf über ein rotglühendes Gemenge von Tonerde mit Kohle geleitet, wobei durch Kondensation ein Gemisch von Aluminiumchlorid und Eisenchlorür entsteht, das über Eisenspänen verdampft, in Eisenchlorid einerseits und Ferroaluminium andererseits übergeführt wird.

*Basset* (Fr. P. 240 412) geht von Ton aus und führt ihn unter Mitwirkung von Kochsalz und Wasserdampf in Tonerde und Salzsäure über, die auf das mit Kohle gemengte Gemisch gleichzeitig unter Freiwerden von Wasserstoff so einwirkt, daß Aluminiumchlorid neben Natriumsilicat entsteht. Das letztere Gemisch wird mit Metall erhitzt, wobei neben dem Metallchlorid auch dessen Aluminiumlegierung sich bildet.

Natürlich ist auch die stark reduzierende Eigenschaft des Aluminiums selbst zur Herstellung von Legierungen benutzt worden; z. B. von *Combes*<sup>2</sup> durch Einwirkung auf die Metallsulfide oder -chloride (statt der Oxyde) und von *Weber* (Am. P. 725 520), durch Reduktion der Oxyde.

Die *Rhein. Elektrowerke A.-G.* (D. P. 327 055) machen Ferroaluminium durch Zusammenschmelzen von Bauxit mit Eisen und Eisenverbindungen und Kohle im elektrischen Ofen. Vgl. auch das D. P. 303480.

<sup>1</sup> D. P. 55 096, Br. P. 3057/91, Fr. P. 211 563, Schwz. P. 3855. — <sup>2</sup> C. r. **122**, 1482 (1896).

## 2. Kaltflüssige Elektrolyse.

Die Elektrolyse wässriger Lösungen, insbesondere von Magnesium und Aluminium, ist immer wieder versucht und ein Erfolg behauptet worden; eingehende Untersuchungen haben aber — abgesehen von den Verfahren mit Quecksilberkathode und einigen unter besonderen Umständen stattfindenden Legierungsbildungen bei Anwesenheit anderer Metallsalze — stets ergeben, daß die Urheber sich getäuscht und wahrscheinlich Zink- oder Zinnniederschläge, von Verunreinigungen herrührend, für Magnesium- oder Aluminiumniederschlag angesehen hatten<sup>1</sup>.

Bei der stark elektropositiven Natur der Alkali- und Erdalkalimetalle erscheint für diese von vornherein die Möglichkeit der Gewinnung als freies Metall aus wässriger Lösung unter gewöhnlichen Umständen ausgeschlossen. Durch Bindung an Quecksilber, das als Kathode dient, zuerst von *Davy*<sup>2</sup> 1808 am Calciumamalgam und *Bunsen*<sup>3</sup> 1854 am Bariumamalgam gezeigt, kann bei Elektrolyse von Natrium- und Kaliumsalzen nur ein schwaches (1 bis 2 Proz.) Amalgam erhalten werden; da diese Methode hauptsächlich der Gewinnung von Ätzalkali, durch Umsetzung des Amalgams mit Wasser, dient, kann hier auf die nähere Beschreibung der äußerst zahlreichen Vorschläge verzichtet werden<sup>4</sup>.

Unter ganz besonderen Maßnahmen ist es aber *Tucker* und *Thomssen*<sup>5</sup> gelungen, Leichtmetalle aus ihren Salzen in Gegenwart von Wasser abzuscheiden, nämlich dadurch, daß sie die OH-Ionen sehr zurückdrängten, indem sie eine äußerst konzentrierte (breiförmige) wässrige Lösung, besser Aufschwemmung, anwendeten und die Kathode sehr rasch drehen ließen, etwa 15 000 Umdrehungen in der Minute. So vermochten sie zwar nicht Kalium und Natrium, aber Calcium, Magnesium und Aluminium mit einer Anodenstromdichte von 0,085 Amp./qcm herzustellen. Sie geben noch an, daß der Aluminiumniederschlag in Gegenwart von Zinn sich leichter zu bilden scheinete.

Die elektrolytische Abscheidung auch von Alkalimetallen in der Kälte gelingt aber, wenn man ein wasserfreies und von Natrium (Kalium) nicht angreifbares Lösungsmittel für das Elektrolytsalz nimmt, wie 1904 *Siemens*<sup>6</sup> gezeigt hat, indem er aus einer Lösung von Strontiumchlorid in Aceton Strontium erhielt.

<sup>1</sup> *Treadwell* und *Stern* (Helv. chim. acta **7**, 627, durch Cbtt. 1924, II, S. 1159): Über die Bestimmung des Abscheidepotentials des Aluminiums in wässriger Lösung. — <sup>2</sup> Phil. Mag. 1808, S. 343; Gilberts Ann. **32**, 369 (1809). — <sup>3</sup> Pogg. Ann. **91**, 623 (1854). —

<sup>4</sup> Vgl. z. B. D. P. 64 409<sup>12</sup> von *Atkins* und *Applegarth*; Am. P. 528 322 von *Castner*; Am. P. 734 499, 739 139 und 782 893 von *Baker* und *Burwell*; Br. P. 17 640/03 von *Ashcroft*, der das Amalgam jedoch nur als Zwischenelektrode in einer Doppelzelle (s. S. 221) benutzt, und desgleichen Am. P. 895 159 von *Carrier*, Br. P. 4349 82 von *Nolf*, Am. P. 719 870 von *Reed*; Br. P. 7470 u. 7471/1898 von *Solvay & Co.*, D. P. 272 476 von *Madsen*; ferner die Untersuchungen von *Smith* und *Withrow*: J. Am. Ch. Soc. **29**, 321 (1907). *Smith* und *Bennett*: J. Am. Ch. Soc. **31**, 799 (1909) und *Giesy* und *Withrow*: J. Ind. Eng. Chem. **15**, 37 (1923) über die Herstellung fester Alkaliamalgame. — <sup>5</sup> Elch. Met. Ind. **7**, 273 (1909); Z. angew. Ch. 1909, S. 1553, als Ref.; Transact. Am. Elch. Soc. 1909, S. 497. — <sup>6</sup> Z. anorg. Ch. **41**, 270.

Von *Patten* und *Mott*<sup>1</sup> wird hierzu für Natrium und Strontium die Lösung ihrer Jodide in Aceton genannt, für Lithiumchlorid Alkohol, Aceton, Pyridin oder Amylalkohol, bei ziemlich „hoher“ Stromdichte. Sie fanden nach *Elch. Z.* 1908/09, S. 87, bei  $D_k = 0,01$  qcm in Pyridin 23,3 Proz., bei  $D_k = 0,001$  qcm in Aceton 38,5 Proz., in Amylalkohol 44,8 Proz. Stromausbeute.

*Kahlenberg*<sup>2</sup> fand für Pyridinlösungen des Lithiumchlorids eine Kathodenstromdichte von 0,2 bis 0,3 Amp./100 qcm für günstig. Vgl. auch die Untersuchungen von *R. Müller* und Mitarbeitern<sup>3</sup> zu diesem Gegenstand.

Über die Elektrolyse von Lösungen des Lithiumchlorids stellten auch *Öchsner de Köninck* u. a. Untersuchungen an<sup>4</sup>.

*v. Hevesy*<sup>5</sup>, der Erdalkalijodide in Pyridin gelöst untersuchte, fand den Erfolg gering, weil schon Spuren von Wasser einen nicht leitenden Bezug auf die Kathode bilden; besser ist die Ausbeute mit Bariumjodid bei Anwendung einer Quecksilberkathode; es wurde ein 30proz. Amalgam mit 80 Proz. Stromausbeute erhalten.

*Hoopes* schlug (Am. P. 788 315) für Natrium-, Kalium- und Magnesiumchlorid flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel vor. Die Elektrolyse soll in einer Diaphragmenzelle ausgeführt werden, in deren Kathodenraum von Zeit zu Zeit das Chlorid zugegeben wird. Die Elektrolyse soll mit 5 Volt und einer Anodenstromdichte von 0,055 Amp./qcm ausgeführt werden. Auch *Ewan* (Br. P. 218 373, 218 563, 218 606; Fr. P. 583 653/4) benutzt flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel, in dem er entweder Alkali amalgame als Anoden in Cyaniden oder Haloiden elektrolysiert oder unmittelbar Alkalijodide löst.

Der Vollständigkeit halber sollen nun im folgenden die Vorschläge oder Untersuchungsergebnisse zur Elektrolyse wässriger Lösungen, besonders von Magnesium- und Aluminiumsalzen, kurz aufgeführt werden:

*Becquerel*<sup>6</sup> will in einer Diaphragmenzelle, an deren Kathode  $MgCl_2$ -Lösung, an deren Anode NaCl-Lösung eingegeben war, an der Kathode silberweiße Oktaeder von Magnesium erhalten haben.

*St. Claire-Deville*<sup>7</sup> hat aus wässriger Lösung Aluminium nicht erhalten können.

*Wöhler*<sup>8</sup>, der eine Lösung von Kryolith in Natronlauge elektrolysierte, erhält ebenfalls keine Spur von Aluminium.

*Gore*<sup>9</sup> will Aluminium erhalten haben durch Elektrolyse von Aluminiumchlorid oder -acetat in Diaphragmenzelle, in deren anderer Abteilung amalgamiertes Zink als Anode in sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) untergebracht ist. *Nicklès*<sup>10</sup>, der diesen Versuch nachmachte, ist der Ansicht, daß *Gore* kein Aluminium, sondern Zink niedergeschlagen habe.

<sup>1</sup> Z. *Elch.* 1912, S. 289; *Elch. Met. Ind.* **6**, 273 (1909); *J. Phys. Ch.* **8**, 153 (1904); **12**, 49 (1908); *Transact. Am. Elch. Soc.* **15**, 529 (1909). — <sup>2</sup> *J. Phys. Ch.* **3**, 602 (1899). — <sup>3</sup> *Monatsh. Chem.* **43**, 419 (1923). — <sup>4</sup> *Ann. chim. phys.* (8) **29**, 471 (1923). — <sup>5</sup> *Z. Elch.* 1910, S. 672. — <sup>6</sup> *Ann. chim. phys.* (2) **48**, 344 (1831). — <sup>7</sup> *Ann. chim. phys.* **43**, 27 (1855). — <sup>8</sup> *Ann. Ch.* **99**, 256 (1856). — <sup>9</sup> *Phil. Mag.* (4) **7**, 227 (1854); *Dingl. pol. J.* **3**, 237 (1854). — <sup>10</sup> *J. pharm. ch.* 1854, S. 476.



*Bertram*<sup>1</sup> will bei der Elektrolyse von Ammonium-Aluminium- (Magnesium-) Chlorid vom spez. Gewicht 1,03 bis 1,07 bei gewöhnlicher Temperatur Aluminium bzw. Magnesium erhalten haben.

*Senet*<sup>2</sup> beschreibt einen Versuch mit einer Diaphragmencelle, an deren einer Seite gesättigtes Aluminiumsulfat, an deren anderer NaCl untergebracht war und wobei mit 6 bis 7 Volt und 4 Amp. elektrolysiert wurde.

*Watts*<sup>3</sup> hat viele Versuche, alle mit negativem Erfolg, angestellt.

*Ancel* und *Thiollier* (Br. P. 942/83) verwenden einen Elektrolysierbehälter mit mehrteiligen porösen Zellen, die an einem Metallrahmen aufgehängt sind, und die Oxyde der betreffenden Metalle mit Kohle gemengt und gut leitende Stäbe als Anoden enthalten. Für Magnesium soll Magnesiumcarbonat und Magnesiumchloridlösung, allein oder mit Natriumchlorid, verwendet werden.

*Gerhard* und *Smith*<sup>4</sup> verwenden Magnesium-Ammonsulfat bzw. Aluminium-Ammonsulfat bzw. Calciumammonchlorid. Mit Kupfer- oder Nickelanode wollen sie die betreffende Legierung erhalten.

*Lévy* (Br. P. 8961/88) hängt den Gegenstand an einen Zinkdraht in die Metallsalzlösung und schließt kurz (für Magnesium und Aluminium).

*Montgelas* (Br. P. 14 760/86) verwendet eine Chlorzink-Chlormagnesiumlösung von 18° Bé und erhält dabei eine Magnesium-Zink-Legierung, die er alsdann durch Erhitzen unter einer Kochsalzdecke unter Abdestillieren des Zinks trennt. Andere Vorschläge (für Aluminium) sind enthalten in Br. P. 10 607/86 und 1750, 1751/87, Fr. P. 178 129 und 181 395.

*Maiche* (Fr. P. 180 437/86) behandelt die wässrige Lösung des Sulfats, Chlorids oder Cyanids des Magnesiums oder Aluminiums mit Quecksilber- oder Aluminiumkathode. Aus dem Amalgam soll das Aluminium durch Waschen mit Salpetersäure gewonnen werden.

*Nahsen* und *Pfleger*<sup>5</sup> nehmen eine kaltgesättigte Lösung von Magnesiumchlorid, der sie zeitweilig Magnesiumhydrat zufügen, meist in der Weise, daß sie die Kohlenanode damit tränken. Die Elektrolyse soll bei einer Temperatur unter +4° C durchgeführt werden. Das Verfahren sei auch auf die Gewinnung von Aluminium (mit den entsprechenden Salzen) und von Legierungen anwendbar.

Verfahren von *Rietz* und *Herold* (D. P. 58 136) sowie von *Placet* und *Bonnet* (1890) s. bei Aluminium, S. 204.

*Société des piles électriques*<sup>6</sup> verwenden (für die Plattierung) eine Diaphragmencelle, in deren Anodenraum sie die lösliche Metallanode in die Metallsalzlösung oder in verdünnte Säure einhängen, in deren Kathodenraum sie die Lösung des betreffenden Metallsalzes zirkulieren lassen. Beide Räume sind durch zwei poröse Scheideräume getrennt.

Wie *Maiche*, so sucht auch *Decker* (D. Manufacturing Co.) die Schwierigkeiten, die die Anwesenheit von Wasser bietet, durch Anwendung einer

<sup>1</sup> C. r. **83**, 854 (1876).

<sup>2</sup> Cosmos (Les Mondes) Cosmos 1885, II, S. 27. — <sup>3</sup> El. Rev. **20**, 590, **21**, 4, **29**, 52 (1887). — <sup>4</sup> Br. P. 16 651, 16 652, 16 653 u. 16 654/1884. — <sup>5</sup> D. P. 46 753, Br. P. 8552/89, Fr. P. 197 620. — <sup>6</sup> D. P. 118 676\*, Br. P. 9563/00, Ö. P. 5689, Schwz. P. 21 709.

Quecksilberkathode zu umgehen, wie sie in den verschiedensten Ausführungsformen auch zur Alkaligewinnung durch Elektrolyse von Alkalichlorid dient. Die Beschreibung der von *Decker* angegebenen Einrichtung kann hier übergangen werden; es mag nur auf die betreffende Literatur verwiesen sein: D. P. 184 516, Am. P. 789 721, Br. P. 4100/05, Fr. P. 352 029.

Nach *Schaag* (D. P. 45 220 und 49 826) soll sich Magnesium mit Zink zusammen auf Eisen oder Stahl niederschlagen aus Bädern, die außer den Zink- und Magnesium-Ammoniumdoppelsalzen noch Essigsäure, Weinsäure oder Citronensäure enthalten.

*Coehn*<sup>1</sup> hat aus Magnesium-Nickel-Lösungen eine gut haftende Legierung von Nickel mit bis zu 10 Proz. Magnesium erhalten.

Beryllium gibt nach den Untersuchungen von *Nilson* und *Pettersson*<sup>2</sup> bei der Elektrolyse der Berylliumchloridlösung mit Quecksilberkathode kein Amalgam.

Für Aluminium kommen noch außer den schon erwähnten Vorschlägen von *Bertram*, *Senet*, *Ancel* und *Thiollier*, *Montgelas*, *Gerhard* und *Smith*, *Maiche*, *Lévy*, *Nahsen* und *Pfleger* die folgenden, die zum größten Teile für galvanotechnische Zwecke gedacht sind, in Betracht:

*Thomas* und *Tilley* (Br. P. 2724/54, 2756/55) aus cyankalischer Aluminiumlösung mit Aluminiumanode (für Galvanisierungen). Um Legierungen herzustellen, werden andere Metalleyanide hinzugefügt und mit den betreffenden Metallanoden gearbeitet.

*Corbelli* (Br. P. 507/58) läßt (2 Tl.) Aluminiumsulfat oder Alaun in Lösung von Calciumchlorid (!) oder Natriumchlorid in (7 Tl.) Wasser lösen und mit Quecksilberanode und Zinkkathode elektrolysieren.

*Braun* (D. P. 28 760) will eine Alaunlösung von 1,03 bis 1,07 spez. Gewicht, der zur Verhinderung der Ausfällung von Tonerde Weinsäure zugesetzt ist, bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysieren.

*Davies* (Br. P. 1705/80, prov. spec.) löst Tonerdehydrat in Kaliumbitartrat und elektrolysiert mit Anoden aus Kohle oder Platin. Bei Zusatz von Kupfersalzen sollen Kupferlegierungen entstehen.

*Howard* [Am. P. 228 900 (1880)] will durch Kochen von Kryolith mit Lösungen von Mangan- und Magnesiumchlorid den ersteren in Lösung (?) bringen und beim Elektrolysieren mit einer Bleianode eine Aluminiumlegierung erhalten können.

*Linsenmayer* (Am. P. 231 064) will eine Aluminium-Gold-Legierung erhalten durch Elektrolyse bei 100° einer Aluminiumlösung, die mit einer Goldlösung, Cyankalium, Natriumphosphat oder anderen Natriumsalzen, Chlorammonium, Schwefelblumen, Essigsäure, Weingeist versetzt ist.

*Overbeck* und *Niewerth* (Br. P. 5756/83) binden Tonerde an organische Säuren und benutzen diese Lösung in Verbindung mit weiteren organischen Säuren als Elektrolyt. Für Legierungen sollen noch andere Metallchloride zugesetzt werden.

*Williams* (Br. P. 5110/83) will unter anderen Metallen auch Aluminium niederschlagen, indem er das Erz mit Kohle gemengt als Anode in einem

<sup>1</sup> Z. Eleh. 1902. S. 591. — <sup>2</sup> Berl. Ber. 1878, S. 381 u. 906.

nicht näher genannten Elektrolyten benutzt und als Kathode Kohlenplatten anwendet. Dabei soll noch elektrische Energie gewonnen werden.

*Burghardt* und *Twining* (Br. P. 2602/87, 9389/87, 12 856/87, Fr. P. 185 017 = D. P. 45 020 von *Burghardt*) benutzen als Elektrolyt Kupferchloridlösung mit Aluminiumchlorid, der NaOH, CNK,  $K_2CO_3$ , HCN zugesetzt sind, und erhalten einen je nach der Niederschlagstemperatur von hell- (niedere Temperatur) bis dunkelgoldgelb gefärbten Aluminium-Kupfer-Niederschlag. Nach Entfernung des Kupfers soll auch Aluminium allein erhalten werden.

In *Wiedemanns Ann.* **12**, 692 (1888) wird mitgeteilt, daß aus einem Bad von Aluminiumchlorid und Alaun mit Cyankaliumzusatz mit einer Aluminiumanode bei Anwendung einer sehr geringen Stromdichte Aluminium sich kathodisch niederschlagen lasse.

*Walter* (D. P. 40 626) nimmt eine Lösung von Aluminiumnitrat, der freies Alkali, Chloride von Eisen, Calcium, Magnesium, Phosphorsäure, Schwefelsäure und schließlich organische Säuren zugesetzt sind, und elektrolysiert mit platinieren Kupferelektroden.

*Falk* (D. P. 47 457) schlägt Aluminium zusammen mit Zink, Zinn, Nickel, Kupfer aus alkalifreiem Bad, das neben dem betreffenden Metallsalz ein basisches Aluminiumsalz enthält, nieder.

*Reinbold*<sup>1</sup> löst 50 Tl. Alaun in 300 Tl. Wasser, setzt 10 Tl. Aluminiumchlorid hinzu, erwärmt auf 90 bis 95°, setzt nach dem Abkühlen noch 39 Tl. Cyankalium zu und elektrolysiert mit schwachem Strom. „Der Niederschlag soll, um ihn glänzend zu machen, mit Natronlauge gewaschen werden.“

*Marino* (Br. P. 14 445/88 und 20 354/94) gibt verschiedene Bäder an, die Cyankalium und organische Säuren und andere organische Stoffe, z. B. Zuckerarten, und für Legierungen außer dem Aluminiumsalz die entsprechenden Metallsalze enthalten. Nach Br. P. 10 133/15 soll der Aluminiumsalzlösung Natriumpyrophosphat, phosphorige Säure und Sulfanilsäure zugesetzt und mit löslicher Anode elektrolysiert werden.

*Falk* und *Schaag* (D. P. 48 078) elektrolysieren Lösungen von Aluminiumsalzen nichtflüchtiger organischer Säuren; mitzulegender Metalle (Kupfer, Gold, Silber, Arsen, Zinn, Zink) sollen als Cyanide und etwas Alkalinitrat oder -phosphat als Leitsalz zugesetzt werden.

*Felt & Co.* (Br. P. 8933/90 und Fr. P. 206 250) empfehlen ein galvanisches Element mit horizontalem Porzellandiaphragma, unten einen Kupferstern in verdünnter Schwefelsäure mit etwas Quecksilbernitrat, oben Zinksulfatlösung mit amalgamiertem Zink. In der Mitte zwischen Diaphragma und einem Kupfernetz über der Kupferkathode wird Ton zugesetzt. Das „entstehende Aluminium“ bildet ein Amalgam, das sich unten in einem besonderen Gefäß mit Quecksilber sammelt.

*Jeançon* (Am. P. 436 895) zersetzt gesättigte Aluminiumsulfitlösung bei Siedetemperatur mittels Anoden aus Aluminium und Kohle (oder anderem nicht angreifbaren, auch nicht leitendem Stoff, wie Asbest) zusammengesetzt.

<sup>1</sup> Electrician London **19**, 470 (1888).

*Placet* und *Bonnet* (Br. P. 19 344/90 und Fr. P. 214 940) bringen einen Elektrolyten aus anorganischen und organischen Salzen des Aluminiums oder Magnesiums in poröser Zelle mit unlöslichen Anoden und einer geeigneten Depolarisationsflüssigkeit. Der Elektrolyt soll zirkulieren. Bei Anwendung von löslichen Metallanoden soll Legierung entstehen.

*Wohle* (Br. P. 9257/90, Fr. P. 206 376) versetzt Ammoniakalaun mit Kaliumcarbonat und Ammoncarbonat und Cyankalium und elektrolysiert mit Aluminiumanoden bei 20 bis 50°.

*Rietz* und *Herold* (D. P. 58 136) stellen eine alkalifreie Lösung von Tonerdehydrat in kochender organischer Säure her, neutralisieren mit Erdalkali, geben Stärke oder Traubenzucker zu und elektrolysieren bei hoher Stromdichte zwischen Platinelektroden, wobei sich das Aluminium in schwammiger Form abscheidet. Für Legierungen wird ein Zusatz des betreffenden Metalleyanids gegeben und mit den entsprechenden Metallanoden gearbeitet.

*Frishmuth*<sup>1</sup> elektrolysiert eine Aluminiumlösung mit einer Messingkathode.

*Kaselowski* (D. P. 61 845) erhält einen aluminiumhaltigen Zinkniederschlag aus einem aluminiumhaltigen Zinkbad mit Ammoniumsalzen und mit organischen Zusätzen wie Traubenzucker.

*Marino* (Br. P. 20 354/94) (s. S. 203) setzt, um Legierungen zu machen, Zinn-, Nickel-, Blei-, Zink-, Silber-, Gold-, Platinsalze zu. Es wird ausdrücklich angegeben, daß das entstandene Aluminium „nicht durch die gewöhnlichen Reagenzien angreifbar“ sei.

*Gomess* (Br. P. 7205/94, 14 327/94) Aluminiumtartrat mit Alkalihaloid, unlösliche oder Aluminiumanode in einer porösen Zelle umgeben von Tonerdehydrat. Für Legierungen werden dem Bad noch Metallchloride oder -tartrate zugesetzt.

*Harris* (Br. P. 4325/94) stellt Überzüge von Aluminium in einem Bade aus Aluminiumnitrat mit gesättigter NaHSO<sub>4</sub>-Lösung, die mit etwas NH<sub>3</sub> alkalisch gemacht ist und etwas CNK enthält, mit Aluminiumelektroden her.

*Thoms* und *Burgum* (Br. P. 7853/94) wollen Legierungen mit Iridium, Platin und Palladium herstellen, indem sie Lösungen dieser Metalle mit Aluminiumsalzen in verschiedenen Verhältnissen heiß mit einer Anode aus dem Legierungsmetall elektrolysieren.

*Roger* (D. P. 83 109, Br. P. 6431/95) zersetzt Aluminatlösungen mit Quecksilberkathode. Das erhaltene Aluminiumamalgam soll durch Auspressen in ledernen Beuteln oder durch Destillieren zersetzt werden. Als Anode dient eine mit Aluminiumsalzen getränkte, aus Teer, Kohle und Bauxit geformte Elektrode. Im Quecksilber soll ein Rührer angeordnet sein. *Warren*<sup>2</sup> versetzt Aluminiumchloridlösung mit Weinsäure und Ammoniak und elektrolysiert mit Aluminiumanoden. Bei 12 Volt und 9 Amp. soll man „einen sehr dünnen Überzug“ auf Messingkathoden erhalten.

<sup>1</sup> Z. angew. Ch. 1892, S. 738, Ref. — <sup>2</sup> Chem. News 73, 122 (1896).

*Collins* (Am. P. 577 186) verwendet eine Zelle mit Diaphragma und am negativen Pol eine Lösung(!) aus Kaliumcarbonat und Aluminiumphosphat, am positiven eine saure Lösung eines Aluminiumsalzes.

*Dufay*<sup>1</sup> will einen aluminiumhaltigen Überzug von Kupfer auf Gipsgegenständen erzeugen, indem er die graphitierten Gegenstände einige Minuten in eine 10proz. Lösung von Aluminiumsulfat oder Alaun steckt, dann galvanisch mit Kupfer überzieht, welches sich mit dem „zuerst abgeschiedenen Aluminium verbindet“.

Dieses Verfahren soll sich auch zur analytischen Bestimmung des Aluminiums verwenden lassen.

*Kremann, Lorber* und *Maas*<sup>2</sup> haben elektrolytisch aus wässriger Lösung eine Zirkonium-Aluminium-Antimon-Chrom-Bronze und eine Eisen-Aluminium-Legierung erhalten können.

Nach *De la Fresnaye* (Fr. P. 450 131) soll wie Nickel und andere Metalle auch Aluminium auf Eisen und anderen Metallen durch Eintauchen oder Aufbürsten der betreffenden Lösung, bei Aluminium z. B. Aluminiumnitrat, erhalten werden.

Wie mit den anderen Leichtmetallen, so sind auch mit Aluminiumsalzen Versuche gemacht worden, durch deren Lösung in nichtwässrigen Lösemitteln metallisches Aluminium zu erhalten. So hat *Lalbin* (Br. P. 106 400) 1916 durch Lösen von Aluminiumchlorid (mit etwas Aluminiumfluorid) in Toluol oder Acetonitril Aluminium erhalten. *Williams* (Am. P. 1 351 144) schlägt als wasserfreies Lösungsmittel für Aluminiumsulfat Oleum mit etwa 85 Proz. SO<sub>3</sub>-Gehalt vor. Es löst 10proz. Aluminiumsulfat und gibt mit 3 V mit Aluminiumkathode und Graphitanode (unter Ergänzung durch Tonerde oder Aluminiumsulfat) Aluminium, ohne daß Oleum hierbei zersetzt wird.

Herstellung von Legierungen.

Von den im vorstehenden genannten Verfahren beschäftigen sich die nachstehenden vorzugsweise oder nebenbei mit der Herstellung von Legierungen: *Howard*, Am. P. 228 900; *Linsenmayer*, Am. P. 231 064; *Thomas* und *Tilley*, Br. P. 2724/54, 2756/55; *Warren*, Chem. News 1857; *Davies*, Br. P. 1705/80; *Niewerth* und *Overbeck*, Br. P. 5756/83; *Gerhard* und *Smith*, Br. P. 16 653/84; *Montgelas*, Br. P. 10 607 und 14 760/86, 1750 und 1751/87; *Burghardt* und *Twinning*, Br. P. 2602, 9389, 12 856/87; *Falk* und *Schaag*, D. P. 48 078; *Rietz* und *Herold*, D. P. 58 136; *Kaselowski*, D. P. 61 845; *Marino*, Br. P. 14 445/88, 20 354/94; *Nahnsen*, Br. P. 8552/89; *La Comp. Felt*, Br. P. 8933/90; *Placet* und *Bonnet*, Br. P. 19 344/90; *Thoms* und *Burgum*, Br. P. 7853/94; *Gomess*, Br. P. 7205 und 14 327/94; *Roger*, D. P. 83 109; *De la Fresnaye*, Fr. P. 450 131.

Über Aluminium-Amalgame sind von verschiedenen Seiten Untersuchungen angestellt; sie sind zusammengestellt in *Biernackis* Abhandlung in *Wiedemanns Ann.* **59**, 664 (1896).

Der Vorschlag von *Bull & Co.* (Br. P. 10 199/87) unterscheidet sich von den vorstehend aufgeführten Vorschlägen wesentlich dadurch, daß das Legierungsmetall aus einer Metallsalzlösung auf einer Aluminiumkathode niedergeschlagen und mit dieser zusammen alsdann eingeschmolzen wird.

<sup>1</sup> Chem. News **106**, 225 (1912). — <sup>2</sup> Monatsh. Ch. **35**, 581 bis 603 (1914).

### 3. Schmelzelektrolyse.

#### I. Alkalimetalle.

##### a) Elektrolyse der Oxyde und Hydroxyde.

Rubidium stellte *v. Hevesy* dar<sup>1</sup>, indem er Rubidiumhydroxyd (Schmelzp. 301°) nach dem *Lorenz*'schen Vorschlag für Kalium elektrolysierte mit einem Diaphragma aus Magnesit für die Kathode und einer Magnesithüllung für die Anode. Die Ausbeute betrug 30 Proz. Als Hauptursache des Verlustes nimmt er die Sauerstoffübertragung in der Schmelze und die Auflösung von Metall darin an.

Das Verfahren ist auch eine einfache Methode zur Herstellung von rubidium- und caesiumreichen Legierungen des Natriums und Kaliums.

Über die Schmelzelektrolyse des Natriumhydroxyds hat sich seit 1901 eine reiche wissenschaftliche Literatur entwickelt.

Die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Ätznatrons hat *Sacher*<sup>2</sup> zu 2,0 V kathodisch und 1,3 V anodisch bei 394° bzw. 396° bestimmt.

*Leblanc* hat mit *Brode* bzw. *Carrier* bzw. *Bergmann* zusammen<sup>3</sup> die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron und Ätzkali sowie die gegenseitige Einwirkung von Natrium und Natriumhydroxyd untersucht. Sie konnten nach *Castner* kein Kalium erhalten. Die gegenseitige Umsetzung von Natrium und Natriumhydroxyd zu Natriumoxyd und Wasserstoff fanden sie bereits bei 450° eintretend.

Ähnliche Versuche mit teilweise etwas anderem Verlaufe machten *Lorenz* und *Clark*<sup>4</sup>.

Ferner ist hinzuweisen auf die Dissertation von *v. Hevesy*<sup>5</sup> und seine Abhandlungen hierzu<sup>6</sup> sowie auf *v. Wartburg*<sup>7</sup>. Die Versuche von *v. Hevesy* ergaben günstigere Stromausbeuten für Kalium als für Natrium, wegen des ersteren geringerer Löslichkeit im Hydroxyd, wenn nur der Zutritt des atmosphärischen und des anodisch entwickelten Sauerstoffs ausgeschlossen war. Die Versuche, durch Zusatz anderer Salze, wie Natriumchlorid, die Löslichkeit des Natriums in der Schmelze herabzudrücken, haben nicht zum Ziele geführt.

Einen Vorlesungsversuch zur Darstellung von Natrium hat *Wiechowski*<sup>8</sup> angegeben.

*Neumann*<sup>9</sup> hat Studien über die Gewinnung von Natrium veröffentlicht (s. S. 250).

Schließlich sei noch auf die Versuche von *Hambuechen* und *Burgess*<sup>10</sup> hingewiesen. Sie fanden, daß bei Einschaltung eines gelochten Aluminium-

<sup>1</sup> Z. anorg. Ch. **67**, 242 (1910); Z. angew. Ch. 1910, S. 2096. — <sup>2</sup> Z. anorg. Ch. **28**, 385 (1901). — <sup>3</sup> Siehe Z. Elch. **8**, 697, 717, 817, 939 (1902); **9**, 230 (1903); Berl. Ber. 1909, S. 4728. — <sup>4</sup> Z. Elch. **8**, 873 (1902); **9**, 155, 269, 333 (1903). —

<sup>5</sup> 1908: Über die schmelzelektrolytische Abscheidung der Alkalimetalle aus Ätzalkali und die Löslichkeit dieser Metalle in der Schmelze.

<sup>6</sup> Z. anorg. Ch. **67**, 242 (1910); Z. Elch. 1909, S. 529. — <sup>7</sup> 1912: Über die elektrolytische Darstellung von Natrium.

<sup>8</sup> Z. phys.-chem. Unt. **25**, 367 (1912); auch Ch. Z. 1917, S. 739. — <sup>9</sup> Z. angew. Ch. (1914, I, S. 65, 195; Z. Elch. 1914, S. 271. — <sup>10</sup> L'Industrie electrochimique durch Ch. Z. Rep. 1904, I, S. 48; Elch. Ind. **1**, 488; Transact. Am. Elch. Soc. **4**, 105.

diaphragmas, das nicht an der Stromleitung teilnimmt und im geschmolzenen Natriumhydroxyd unangreifbar ist, sich mittels Wechselstroms Natriumhydroxyd und Natriumnitrat mit 70 Proz. Wirkungsgrad zersetzen lassen. Bereits 1848 hat *Linnemann*<sup>1</sup> durch Elektrolyse von Cyankalium in kleinem Maßstabe Kalium hergestellt. *Dickson* (Br. P. 2266/62) hat vorgeschlagen, geschmolzenes Ätznatron im Gußeisenkessel mit Kohleanode zu elektrolysieren.

1890 hat *Castner*<sup>2</sup> ein wirtschaftliches Verfahren für Natrium angegeben. Die Elektrolyse muß bei einer möglichst niedrigen Temperatur, nicht mehr wie etwa 20° über dem Schmelzpunkt des Ätznatrons, etwa 330°, stattfinden wegen der Einwirkung der Schmelze auf das Metall. Der

Apparat (Abb. 1) besteht aus einem zylindrischen gußeisernen Kessel mit einem zentralen Rohrfortsatz nach unten, durch den innen die Kathode, ein Eisenstab, der sich oben zylindrisch verbreitert, hochgeführt ist. Der Kessel (C) ist seitlich und unten, heizbar (G). Der verbreiterte Teil K der Kathode wird von einem frei von oben in das Bad hereinhängenden, von dem Kessel C gut isolierten Zylinder, der einen Drahtnetzzyylinder D hält, umgeben, wodurch das sich an und über der Kathodesammelnde Metall

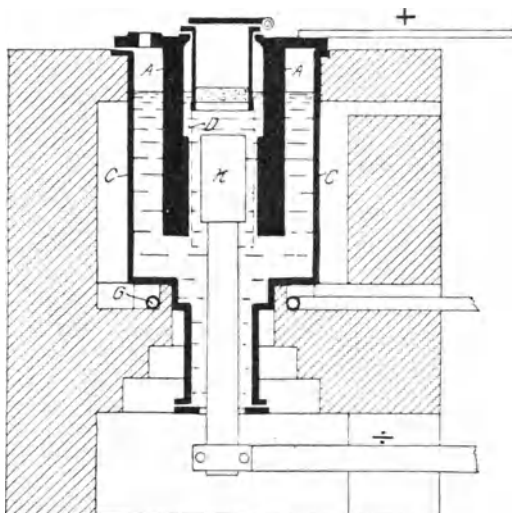


Abb. 1. *Castners* Apparat.

von dem Übertritt nach dem umgebenden Anodenzylinder 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. Das sich oben sammelnde Metall wird mit eisernen Sieblöffeln abgeschöpft, durch Umschmelzen und Ausgießen in eiserne Formen rein gewonnen und unter Steinöl aufbewahrt. Die Ausbeute wird zu 70 Proz. der Theorie angegeben.

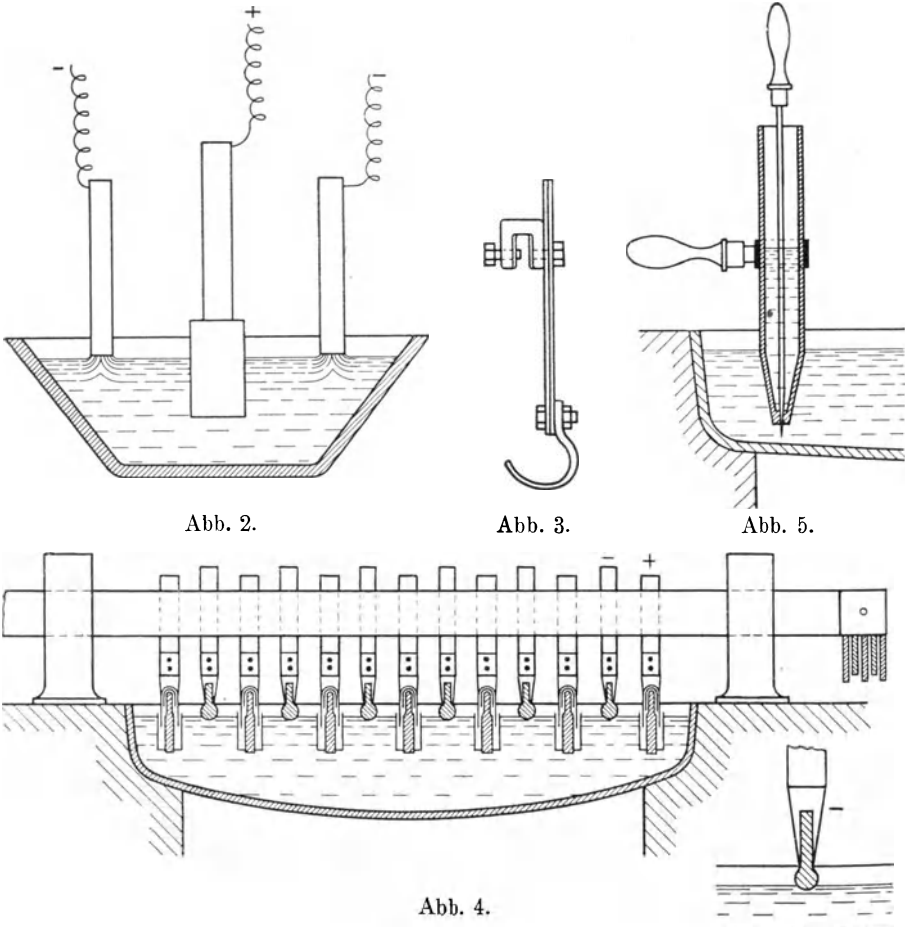
*Hetherington*, *Hurter* und *Muspratt* (Br. P. 5381/94) verwenden eine Bleikathode und erhalten daher eine Blei-Natrium-Legierung. Der untere schalenförmige Teil des Kessels dient als Kathode und ist von dem zylindrischen Teil durch Asbestzwischenlage isoliert. Die scheibenförmig gestaltete Anode hängt von oben in den durch Außenheizung geschmolzen gehaltenen Elektrolyten herein. Die Legierung darf natürlich die Höhe der Schale nicht überschreiten<sup>3</sup>.

*Rathenau* und *Suter* (D. P. 96 672) haben 1896 eine eigenartige Form und Einbringung der Kathoden, sog. Berührungskathoden, angegeben, die mit

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 73, 415 (1848). — <sup>2</sup> D. P. 58 121, Am. P. 452 030, Br. P. 13 356/90, Fr. P. 211 419, Schwz. P. 3552. — <sup>3</sup> Siehe auch S. 217.

gebogenen Enden und federnder, gleichzeitig als Zuleitung dienender Aufhängung eben die Schmelzoberfläche berühren, wodurch ein rascheres Abkühlen des Metalls herbeigeführt und dessen Verteilung in der Schmelze verhindert werden sollte. (Abb. 2 und 3).

1896 hat auch die *Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft* bzw. *Bölsterli*<sup>1</sup> eine Vorrichtung angegeben. Sie besteht aus einer gußeisernen flachen beheizten



Pfanne. Längsgestreckte, abwechselnd als Anoden und Kathoden ausgebildete Eisenschienen in den oberen Teil der Schmelze ein. Die federnd aufgehängten Kathodenschienen berühren den Elektrolyten mit abgerundeten Kanten, die Anodenschienen sind von isolierten, oben und unten offenen Metallkästen umgeben und tauchen tiefer ein. (Abb. 4.) Zum Ausschöpfen des Metalls dienen trichterartige Schöpfer mit Verschlussstöpsel, die den Überschuß an mitgeschöpftem Ätznatron zuerst abzulassen gestatten. (Abb. 5).

<sup>1</sup> Am. P. 589523, Br. P. 21027/96, Ö. P. 1809, Schwz. P. 12875.



Becker<sup>1</sup> hat den *Castnerschen* Apparat weiter ausgebildet (Abb. 6). Das nach unten fortgesetzte Rohr ist von einem Kühlring umgeben. Über der Kathode ist ein gedeckter und kühlbarer Konus, der ebenfalls an den negativen Pol angeschlossen ist und nur wenig in den Elektrolyten eintaucht; von ihm führt ein schräg nach abwärts gerichtetes Metallrohr ab, das das angesammelte Natrium ableiten soll (Abb. 7). Die Kathode bildet innerhalb des Konus einen kreisförmigen Ring mit senkrecht aufgesetzten Stäben (Abb. 8). Nach einer Mit-

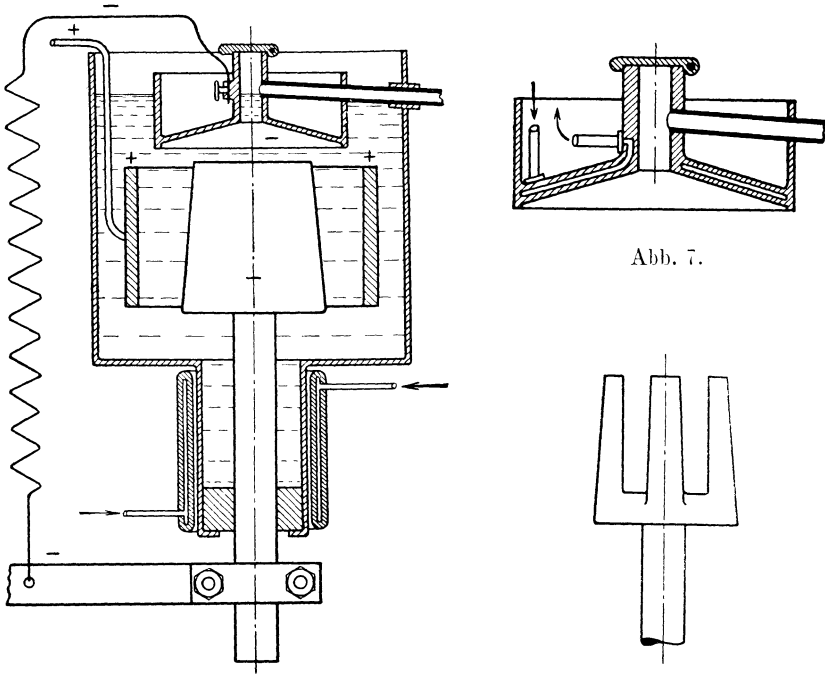


Abb. 6. Beckers Apparat.

Abb. 7.

Abb. 8.

teilung in *Neuburgers* Elektrometallurgie 1907, S. 155, waren in den „Usines de Rioupéroux“ an der Isère, Frankreich, derartige Apparate mit zusammen 5000 Amp. in Betrieb; 24 PS-St lieferten 1 kg Natrium, ein Arbeiter vermochte in achtstündiger Arbeitsschicht 2 bis 3 Apparate zu bedienen. Dem Elektrolyten kann auch ein größerer Zusatz von Natriumcarbonat gegeben werden.

*Scholl* und *Röpper* (Am. P. 679 997/1901) setzten dem Ätznatron anfangs etwas Natriumsulfid zu, das nach ihrer Meinung ausreichen soll, nach *Richards*<sup>2</sup> aber allmählich zu Sulfat oxydiert wird und das Bad immer schwerflüssiger macht. Allerdings wird weniger Wasserstoff frei, die Temperatur läßt sich zunächst niedriger halten, und die bei reiner Ätznatronverwendung auftretenden Detonationen werden vermieden.

<sup>1</sup> D. P. 104 955, Am. P. 663 719, Br. P. 11 678/99, Schwz. P. 19 389, Ö. P. 126, Fr. P. 284 125; s. auch die Besprechung von *Leblanc* und *Carrier* in Z. Elch. 10, 568 (1904).

<sup>2</sup> Transact. Am. Elch. Soc. 9, 355 (1906).

1902 empfiehlt *Ewan* (*The Cassel Gold Extracting Co.*<sup>1</sup>) ein Diaphragma aus Tonerde oder Tonerdenatron, das in geschmolzenem Ätznatron haltbar sein soll und ein Gefüge wie unglasiertes Porzellan besitzt. Durch den Elektrolyten im Anodenraum soll Luft geblasen werden, um Wasserdämpfe zu entfernen<sup>2</sup>.

*Hulin* und *Société d'Electrochimie*<sup>3</sup> änderten den *Beckerschen* Apparat weiterhin ab. Die als Ring mit senkrecht nach unten angesetzten Kupferstäben ausgebildete Kathode hängt von oben in das durch elektrische Außenheizung flüssig erhaltene Bad (Abb. 9). Die Kathode ist auswechselbar. Über derselben

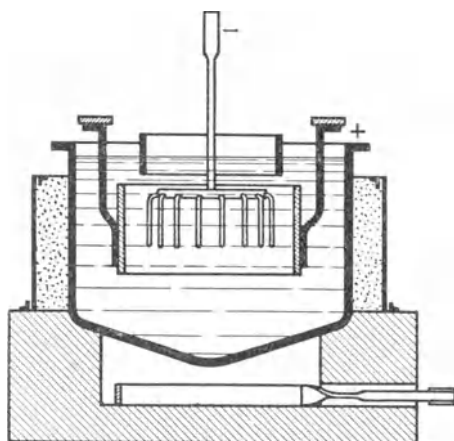


Abb. 9.

ist ein Ring oder Schale mit Durchbrechungen für den als Stromzuführung dienenden Kathodenhalter und mit Abzug für das Metall. Der Ring taucht halb ins Bad, halb in die als oberflächiges Kühlmittel dienende Luft. Wichtig ist die Erkenntnis, daß die Ausbeute mit gewissen Verunreinigungen des Bades zusammenhängt, die sich an der Kathode ansammeln und durch deren Wechsel aus dem Bade genommen werden, worauf die Ausbeute sich wieder hoch hält, bis sich von neuem durch die erforderliche Badergänzung wieder störende Mengen dieser Verunreinigungen an der Kathode angesam-

melt haben<sup>4</sup>. Bei einem weiteren Apparatausbau wird über der ringförmigen Kathode ein rinnenförmiger Ring als Sammelraum angeordnet. Die Anode ist hierbei als ein die Kathode innen und außen umgebender, durch Bügel leitend verbundener Doppelzylinder ausgebildet.

Der von der Konkurrenzfirma der vorigen, *Usines de Rioupéroux*, angegebene Apparat wird, da er auch für Salzelektrolyse bestimmt ist, unter den Apparaten beschrieben werden (S. 217). Desgleichen die verschiedenen Einrichtungen, die *Seward*, v. *Kügelgen* bzw. die Firma *Virginia Laboratory Co.* angegeben haben; ferner die Einrichtungen von *Loisel* und *Naivet* sowie von *Scheitlin*, s. ebenfalls dort.

*Marguet*<sup>5</sup> kühlt die Wände des eisernen Elektrolysierbehälters und bringt die Kathode, die kastenförmig, oben und offen, ausgebildet ist, im kühlestem Teil unter, über ihr sind Sammelräume für das Metall. Die Kathode selbst

<sup>1</sup> D. B. 149 558, Am. P. 745 958, Br. P. 14 739/02, Fr. P. 330 987. — <sup>2</sup> Vgl. auch die porösen Diaphragmen von *Darling* und *Harrison*, D. P. 97 166 u. 115 746, Elektrolyse von geschmolzenem Natriumnitrat.

<sup>3</sup> D. P. 224 852, 224 853 u. 229 325, Am. P. 971 198, 978 888, 979 497, Br. P. 22 824/08, Fr. P. 393 706, 412 631, Ö. P. 44 310, 50 713, Schwz. P. 45 168 u. 51 150.

<sup>4</sup> Nach dem Fr. P. 571 325 schaltet *Hulin* jeweils die Kathode auf kurze Zeit mit der Anode zusammen unter Einschaltung einer Hilfskathode; vgl. auch dessen Fr. P. 578 548 und Br. P. 226 349. — <sup>5</sup> Br. P. 11 278/13, Fr. P. 467 991, Schwz. P. 69 026. —

ist wegen der Kühlung stets mit einer Kruste von Verunreinigungen und abgeschiedenen Metall bedeckt.

Der *Österreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig*<sup>1</sup> hat einen Vorschlag von *v. Kugelgen* und *Seward*<sup>2</sup> (s. S. 218) weiter ausgebildet. Er erzeugt nämlich zwischen der zentralen Kathode und der ringförmigen Anode mittels künstlicher Kühlung eine ringförmige Scheidewand aus der erstarrten Schmelze, und zwar derart, daß sie tiefer als die Elektroden in die Schmelze eintaucht, wodurch ein Übertritt des an der Anode gebildeten wasserhaltigen Ätznatrons nach der Kathodenseite verhindert wird. Die Ausbeute, die sonst bei Innehaltung der im übrigen als notwendig erkannten Bedingungen sehr bald von 80 Proz. auf 40 Proz. zurückgeht, soll dadurch dauernd auf 80 Proz. erhalten werden können.

Die *Badische Anilin- u. Soda-Fabrik* will die mit der Wasseraufnahme durch den Elektrolyten verbundenen Übelstände durch Zusatz von frisch entwässertem Alkalihydroxyd unter Verdrängung des wasserhaltig gewordenen beseitigen<sup>3</sup>. Nach dem Schwz. P. 71 755 wird Ätzkali mit Ätznatron gemischt als Elektrolyt benutzt. Dabei wird, wie *Neumann* und *Bergve* 1914 gezeigt haben, eine Legierung mit Kalium sich bilden<sup>4</sup>. Für die Anoden und Gefäße empfiehlt dieselbe Firma (D. P. 378 136 und 396 036) eine Legierung von Eisen und Nickel. (Vorschläge über weitere Apparate s. S. 217 ff.)

*Baur* (D. P. 350 394) 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.

Die *Chem. Fabrik von Heyden A.-G.*<sup>5</sup> verwendet an Stelle des im Betriebe allmählich in Carbonat übergehenden Ätznatrons von vornherein Natriumcarbonat als Elektrolyt, worauf übrigens bereits *Dickson* (Br. P. 2266/62), sowie *Carrier*<sup>6</sup>, letzterer als Zusatz zum Ätznatron, hingewiesen hatten. Wegen des hohen Schmelzpunktes der Soda, bei dem schon eine merkliche Verflüchtigung des Natriums einsetzt, sollen andere Salze zur Schmelzpunktniedrigung zugesetzt werden. Zu diesem Behufe setzen *Smith* und *Veazey*<sup>7</sup>, die ebenfalls Soda als Elektrolyten benutzen, ein Salz, wie Natrium- oder Kaliumchlorid, im äquivalenten Verhältnis zu und drücken so den Schmelzpunkt des Bades unter 600° herunter. Ein Gemenge von 55 Proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 45 Proz. NaCl schmilzt nach den vorliegenden Angaben bei 600°, bei weiterem Zusatz von Kaliumchlorid geht der Schmelzpunkt noch weiter zurück. Eine Chlorentwicklung soll dabei nicht stattfinden und die Stromausbeute über 80 Proz. betragen. Als Anode, die allmählich verbraucht wird, dient Kohle.

Einige weitere Vorschläge, so von *Raschen*, *Acker*, *Ashcroft*, *Carrier*, bedienen sich zwar gleichfalls des geschmolzenen Alkalis als Elektrolyten, jedoch erst zur Zersetzung einer primär aus anderen Elektrolyten gewonnenen Alkali-

<sup>1</sup> D. P. 267 897, Ö. P. 58 537, 1911. — <sup>2</sup> Am. P. 1 007 897.

<sup>3</sup> D. P. 284 742, Am. P. 1 191 799, Br. P. 17 763/14, Schwz. P. 69 991. — <sup>4</sup> Vgl. die Untersuchungen von *Neumann* und *Bergve*: Z. Elch. 1914, S. 271. — <sup>5</sup> D. P. 269 712, Fr. P. 464 661, Br. P. 25 957/1913. — <sup>6</sup> Z. Elch. 1904, S. 568. — <sup>7</sup> Am. P. 1 334 179 und 1 375 330.

metallisierung. Es wird von ihnen die Rede sein bei der Besprechung der mit Metallkathoden bzw. Doppelzellen arbeitenden Verfahren (S. 220/1).

b) Elektrolyse von schmelzflüssigen Chloriden mit unangreifbaren Elektroden<sup>1</sup>.

*Bunsen*<sup>2</sup> hat für Rubidium (und Caesium) die Elektrolyse des schmelzflüssigen Chlorids neben der Elektrolyse der wässrigen Lösung mittels Quecksilberkathode (Bildung von Rubidium- oder Caesiumamalgam) vorgeschlagen.

Auch die Gewinnung des Lithiums durch Elektrolyse des schmelzflüssigen Chlorids stammt von *Bunsen* im Verein mit *Matthiessen*<sup>3</sup>; *Troost* hat das Verfahren noch weiter studiert<sup>4</sup>. *Hiller*<sup>5</sup> gab, wie für Strontiumchlorid, auch für Elektrolyse des geschmolzenen Lithiumchlorids einen für kleine Mengen brauchbaren Apparat an (ähnlich der Polzelle von *Grabau*, s. S. 214). Dabei sollte über der Schmelze eine Atmosphäre von reduzierendem Gas gehalten werden.

*Borchers*<sup>6</sup> empfiehlt als Elektrolyt eine geschmolzene Mischung von Lithiumchlorid mit Ammoniumchlorid. Die Elektrolyse soll bei 5 V und einer Kathodenstromdichte von 100 Amp./qm vorgenommen und so geleitet werden, daß die Schmelze an der Oberfläche erstarrt und so das Metall vor Oxydation schützt.

*Guntz*, der sich eingehend mit der Elektrolyse von Lithiumchlorid beschäftigt hat<sup>7</sup>, empfiehlt als Elektrolyt eine Mischung von Lithiumchlorid (Schmelzp. 600°) mit gleichen Gewichtsteilen Kaliumchlorid (Schmelzp. 740°), die bei 450° schon schmilzt, da die Ausbeute um so besser sei, je niedriger die Temperatur (bei höherer Temperatur bildet sich Subchlorid). Als Anode dient Graphit, als Kathode, ähnlich wie bei *Bunsen* und *Hiller*, ein in ein Porzellanrohr eingeführter Eisendraht. Das erhaltene Metall enthält 1 bis 2 Proz. Kalium.

Auch *Ruff* und *Johannsen*<sup>8</sup> beschäftigten sich mit dieser Aufgabe. Sie benutzten eine Schmelzzelle aus Kupfer (nach *Muthmann*), einen Anodenstab aus Graphit, als Kathode einen Eisendraht, als Elektrolyt ein Gemenge von Lithiumbromid (Schmelzp. 546°) mit 10 bis 15 Proz. Lithiumchlorid (Schmelzp. 600°), das einen Schmelzp. von 520° zeigte (Lithium schmilzt bei 180°).

*Tucker*<sup>9</sup> schmilzt Lithiumchlorid, gut trocken, im Porzellantiegel, der eine fast bis zum Boden reichende Asbestwand hat, über einem Bunsenbrenner; auf der einen Seite ist ein Gaskohlenstift als Anode, auf der anderen ein mit Öse versehener Eisendraht (nach *Bunsen* und *Matthiessen*). Er brauchte 5 bis 7 Amp. und 100 V.

*Kailan*<sup>10</sup> untersuchte die anodischen Störungerscheinungen bei der Elektrolyse von geschmolzenem Lithiumchlorid und fand, daß sie nicht durch Bildung von Subchlorid oder einer Kieselsäurehaut zu erklären seien, vielleicht aber durch eine Viscoseerscheinung.

<sup>1</sup> Vgl. hierzu auch die Abhandlung von *Danneel* in Z. Elch. 1924, S. 145. — <sup>2</sup> Pogg. Ann. **113**, 344 und **119**, 1 (1861).

<sup>3</sup> Ann. Pharm. **94**, 107 (1855). — <sup>4</sup> Ann. chim. phys. (3) **51**, 103 (1857); Ann. Pharm. **123**, 384. — <sup>5</sup> Lehrbuch der Chemie 1863. — <sup>6</sup> Z. Elch. 1895, S. 39. — <sup>7</sup> C. r. **117**, 732 (1893); Z. Elch. **5**, 297 (1898); Z. angew. Ch. **11**, 158 (1898); **16**, 578 (1903). — <sup>8</sup> Z. Elch. 1906, S. 186. — <sup>9</sup> J. Am. Ch. Soc. **24**, 1024 (1902). — <sup>10</sup> Z. anorg. Ch. **68**, 141 (1910).

Natrium und Kalium. *Matthiessen*<sup>1</sup> erhielt Kalium und Natrium durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von 2 Molekülen Kalium- bzw. Natriumchlorid mit 1 Mol. Calciumchlorid in einem ähnlichen Apparat wie für Lithium zur getrennten Abführung des Chlors bzw. der Natriumdämpfe.

*Jablochkoff*<sup>2</sup> versuchte in einem von außen beheizten Schmelztiegel von Ton und mit von Rohren umhüllten Elektroden Anoden- und Kathodenraum durch eine Scheidewand zu trennen; eine Ausnutzung dieses Gedankens verhinderte jedoch die Schwierigkeit der Materialfrage. Über die, bei den letzten Vorschlägen entgegenstehenden Schwierigkeiten, hat sich auch *Borchers* in seiner „Elektrometallurgie“, 3. Aufl., S. 70, ausgesprochen.

Schon 1851 machte *Watt* (Br. P. 13 755/51) den Vorschlag, geschmolzene Haloide in einem mit halb herabreichender Scheidewand unterteilten Apparat unter Anwendung von Goldelektroden zu zerlegen.

1862 schlug *Dickson* (Br. P. 2266 62, prov.) die Zersetzung von geschmolzenem Natriumchlorid (auch Ätznatron) in einem gußeisernen Kessel mit einer in der Mitte eingehängten Kohleanode wieder vor.

*Grätzel*<sup>3</sup> behandelt Chloride und Fluoride in geschlossenem, als Kathode dienendem Schmelztiegel unter Druck und unter Überleiten indifferenten (reduzierender) Gase, die Kohleanode ist von einem Rohr aus Schamotte umgeben, in dem auch Stäbe aus Oxyd und Kohle untergebracht sind.

*Fischer*<sup>4</sup> teilt den Elektrolysiertiegel mit zwei nicht ganz zum Boden reichenden Querwänden in 3 Abteilungen, bringt das trockene Alkalichlorid in die erste Abteilung, in die durch den Deckel eine dünne Kohlenplatte als Anode hineinhängt, während in die nächste Abteilung eine dünne Eisenplatte als Kathode hineinragt. Die Natriumdämpfe werden abgeführt.

*Myrtil* und *Bernard*<sup>5</sup> verwenden geschmolzenes Aluminium-Natrium-Doppelchlorid als Elektrolyt, das sie im Verfahren selbst durch Einwirkung des freiwerdenden Chlors auf die aus Kohle und Tonerde gepreßte Anode erhalten wollen.

*Sprenger* (D. P. 39 554) elektrolysiert die geschmolzenen Chloride oder Bromide unter Absaugung des Chlors (Broms) im Vakuum oder bei niederem Druck (statt Kohlensäure durchzuleiten), wodurch deren Abscheidung aus dem Elektrolyt wesentlich befördert werden soll.

Nach *Beketoff*<sup>6</sup> soll 1 Amp. (?) mit 5 V 15 kg Salz in 24 Stunden zersetzen (entsprechend rund 6 kg Natrium).

*Hornung* und *Kasemeyer* (D. P. 46334) gestalten die Kathode als einen offenen Hohlkörper zum Nachfüllen des Salzes; zwischen Anode und Kathode ist eine Hülse, die eine vom Chlor getrennte Abführung der Metaldämpfe gestatten soll.

Bei der Einrichtung von *Rennerfelt* (Am. P. 495 600, Br. P. 13 024,90) ist eine glockenförmige Kathode in einer tiegelförmigen Anode mit nicht leitender Bodenscheibe (und Außenheizung) angeordnet; die Luft und später die Metaldämpfe werden aus der Kathodenhaube abgesaugt.

<sup>1</sup> Ann. Ch. **93**, 277 (1855).

<sup>2</sup> Dingl. pol. J. **251**, 442 (1884). — <sup>3</sup> D. P. 26962, Br. P. 551/84. — <sup>4</sup> *Wagner-Fischers* Handbuch der chem. Technologie 1886 und Borch. Elmet. **3**, 39. — <sup>5</sup> Fr. P. 179 718, durch Lum. él. **2**, 545 (1887). — <sup>6</sup> Eltechn. Anz. 1889, S. 16.

*Grabau* hat in einer Anzahl von Patentschriften aus den Jahren 1887 bis 1892 verschiedene Vorschläge, teils auf die Trennung der Elektrodenprodukte, teils auf den Elektrolyten gerichtet, niedergelegt. Für den ersteren Zweck soll eine glockenförmige, gekühlte Isolierzelle (Polzelle) die Kathode umgeben. Für das darin aufsteigende Metall ist ein seitlicher Ablauf vorgesehen<sup>1</sup>. Die Polzelle ist aus Magnesia oder Tonerde, frei von Kieselsäure, sie taucht in die Schmelze ein und wird luftleer gemacht, der negative Pol reicht von oben hinein. Eine hutkrempeartig nach oben gestülpte Wand der Polzelle soll bessere Außenluftkühlung gestatten und das Übertreten von Stromlinien wegen der entstehenden Salzkrusten verhindern<sup>2</sup>. Um die Bildung von Subchlorid zu vermeiden, soll die Temperatur heruntergedrückt werden, was *G.* durch Zusatz von Kaliumchlorid, Bariumchlorid oder Calciumchlorid oder Strontiumchlorid, etwa im Verhältnis von 3 : 1, erreichen will<sup>3</sup>. Weitere Gemische aus 3 Salzen sind noch angegeben im D. P. 62 851.

*Grätzel* (D. P. 58 600) stellt Legierungen von Leichtmetallen, insbesondere mit Aluminium, Beryllium, her, indem er einer Schmelze aus dem Chlorid und dem Oxyd des zu gewinnenden Metalls Erdalkalichlorid und ein Oxyd des Legierungsmetalls zusetzt.

*Bull* (Br. P. 10 735/92) beheizt den Schmelzelektrolytkessel mit einer *Siemens*-Gasfeuerung, deren Ventile durch Solenoide je nach dem Badwiderstand gesteuert werden. Der bedeckte Schmelzkessel ist durch eine isolierte Scheidewand, die nahe zum Boden reicht, unterteilt. Die verflüchtigten Metalle werden in einer Wasserstoffatmosphäre abgesaugt und aufgefangen.

*Stoerk*<sup>4</sup> gibt dem Chloridbad einen Zusatz von 20 bis 25 Proz. Fluoriden und hält die Spannung so niedrig, daß diese nicht zersetzt werden. Die Elektroden sind durch jalousieartige leitende Scheidewände (aus Kohle oder Eisen) getrennt. Der Boden ist aus Eisenplatten und seitlich durch Blei geschützt, die Wände sind mit Kohle belegt. Als Anode dient Kohle, als Kathode Eisen oder Nickel.

*Petrie* (Br. P. 472/93) läßt bei dem Verfahren von *Burghardt* (Br. P. 12 977/1892) und *Grabau* (Br. P. 15 792/89) die Metaldämpfe mittels besonderen Sauggebläses absaugen.

*Borchers*<sup>5</sup> hat einen aus zwei Teilen von verschiedenem Material zusammengesetzten Apparat angegeben.

*Hanekop* (D. P. 98 766) unterteilt ebenfalls das Schmelzgefäß, und zwar durch doppelte, hohle Scheidewände. Die einzelnen so entstehenden Abteilungen, die unter sich freien Umlauf haben, erhalten abwechselnd Kathoden und Anoden.

Ein Elektrolysiergefäß, bei dem mittels von oben zugeführter heißer Gase geheizt wird, hat *Danckwardt* (Am. P. 607 506) angegeben; der Tiegel ist mit von unten aufreichender Scheidewand zum Teil in zwei Kammern für die Plus- und Minuselektrode geschieden und ist außen mit Wasserkühlung versehen.

*A. Fischer*<sup>6</sup> schlägt für die Elektrolyse Stromheizung vor, zwischen Kathode und Anode soll eine Scheidebrücke gebildet werden.

<sup>1</sup> D. P. 41 494, Br. P. 9904/87, D. P. 45 012. — <sup>2</sup> D. P. 51 898, Br. P. 15 792/89, Schwz. P. 1471. — <sup>3</sup> D. P. 56 230, Br. P. 16 060 90. — <sup>4</sup> D. P. 68 335, Br. P. 15 649/92, Schwz. P. 8219. — <sup>5</sup> Z. angew. Ch. 1893, S. 486; Z. Elch. 1894, S. 13. — <sup>6</sup> Z. Elch. 7. 349 (1900); Borch. Elmet. 3, 50.

Das Konsortium für Elektrochemische Industrie (D. P. 160 540) versetzt den Haloidelektrolyten mit einem Alkalifluorid, und zwar wenn jener Natriumchlorid ist, mit Kaliumfluorid, wenn er Kaliumchlorid ist, mit Natriumfluorid, um einen niedrigen Schmelzpunkt des Bades hervorzurufen. Die von *Stoerk* (Schwz. P. 8219, S. 214) empfohlene Mischung des Chlorids und Fluorids des gleichen Alkalimetalls ( $\text{NaCl} + \text{NaFl}$ ) ergibt nach der Genannten einen zu hohen Schmelzpunkt<sup>1</sup>.

Die *Virginia Laboratory Co.* bzw. deren Mitarbeiter *v. Kugelgen, Seward* und *Bidder* haben einerseits verschiedene geeignete Badzusammensetzungen, andererseits verschiedene Apparatkonstruktionen und Arbeitsweisen der Chloridschmelzelektrolyse angegeben. Nach dem Am. P. 868 670 soll das Alkalichlorid mit einem Alkalifluorid (das wegen seiner höheren Zersetzungsspannung nicht angegriffen wird, aber die Schmelzflüssigkeit erhöht) und einem Erdalkalifluorid, das die Schmelztemperatur erniedrigt und die Lösung des Metalls im Bade vermindern soll, versetzt werden. Nach dem Am. P. 841 724 soll dem Chlorid noch das Fluorid des Alkalimetalls und außerdem ein Erdalkalichlorid, wie  $\text{BaCl}_2$ , zugesetzt werden.

Für die Schmelzelektrolyse von Leichtmetallchloriden sind auch die von der Firma *Usines de Rioupéroux*<sup>2</sup> angegebenen Einrichtungen (s. unter Apparaten, S. 217) gedacht.

Die *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel<sup>3</sup> trennt 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.

*Elektrizitätswerk Lonza A.-G. in Basel*<sup>4</sup> läßt eine von der Kathode konstruktiv unabhängige Scheidewand aus Isoliermaterial gegen jene drücken, um so eine Umlenkung der Stromlinien und damit eine erstarrende Salzkruste zwischen Anode und Kathode schaffende Kühlung herbeizuführen. Die Scheidewand selbst soll gelegentlich ausgewechselt werden. In der (schematischen) Abbildung [10] ist 2 die Kathode, 7 die Scheidewand und 4 die Anode. Es wird angegeben, daß mit diesem Apparat mit 1000 Amp.

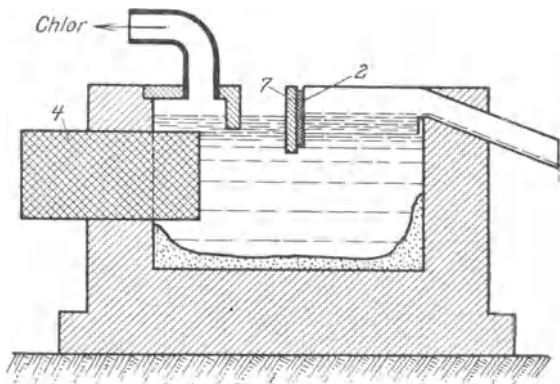


Abb. 10.

<sup>1</sup> Vgl. auch *Smith* und *Veazey* (S. 211).

<sup>2</sup> Fr. P. 334 229, 390 596. — <sup>3</sup> D. P. 236 804, Am. P. 1 012 470, Br. P. 18 300/10, 17 047/11, Fr. P. 417 246, Ö. P. 57 917, Schwz. P. 52 899, 52 900. — <sup>4</sup> D. P. 268 280, Br. P. 3575/13, Fr. P. 447 224, Ö. P. 63 847, 72 009, Schwz. P. 63 847.

520 kg Natrium bis zum Wechsel der Scheidewand hergestellt werden können.

*McNitt*<sup>1</sup> hat ein Verfahren zur Schmelzelektrolyse von Alkalichloriden angegeben, dessen wesentliche Punkte darin bestehen, daß die Elektrolysezone unter hoher Schmelzschichtlage und unter Druck gehalten wird, und daß ebenso im Kathodenraum mittels eines indifferenten Gases ein Überdruck erzeugt wird, dem ein durch Drosselung des entwickelten und abströmenden Chlorgases entstehender Gegendruck im Anodenraum entspricht, um so die Dampfspannung des Natriums zu erhöhen und seine Verflüchtigung bei der hohen Schmelztemperatur zu verhindern, wobei es als günstig erscheint, daß das Chlor in der heißen Schmelze weniger löslich sei; nach dem Ö. P. 58 166 wird im Vakuum bei niedriger Temperatur gearbeitet.

Um das entwickelte Chlor sogleich unschädlich zu machen, wendet *Höpfner* (D. P. 30 414) eine unten liegende Schwermetallanode an (aus Kupfer oder Silber) und zur Erniedrigung des Schmelzpunkts Doppelchloride als Elektrolyt. Das Natrium kann bei Luftabschluß abdestilliert werden. Das entstehende Metallechlorid bleibt wegen seiner Schwere am Boden und soll sich nicht an der Elektrolyse beteiligen. *Borchers* (Elektrom. III/32) bezweifelt dies und vermutet, daß sich sehr bald auch andere Metalle an der Kathode niederschlagen werden.

Auch *Seward* und *v. Kugelgen* (Am. P. 850 376) nehmen eine Schwermetallanode und wenden schwache Ströme an, außerdem ziehen sie von Zeit zu Zeit das entstandene Metallechlorid ab.

*Grabau* (D. P. 45 012, Fr. P. 208 354) schmilzt und reduziert mittels Lichtbogens, wobei er die metall. Anode von der Seite in den Ofen einführt und die Natriumdämpfe ableitet.

*Kemmerer*<sup>2</sup> hat den Angriff der Kohle als Kathode bei der Elektrolyse von geschmolzenem NaCl untersucht und fand, daß die vermutete Carbidbildung durch Einwirkung des entstehenden Natriums nicht stattfindet (nach *Moissan* wird Natriumcarbid bei Rotglut zersetzt, während die Temperatur der Natriumchloridelektrolyse 815° betragen muß). Der Angriff der Kohle entspricht nicht dem *Faradayschen* Gesetz.

Die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik*<sup>3</sup> hat, um die Anoden- und Kathodenprodukte völlig getrennt voneinander zu halten, eine nur aus Metall bestehende Scheidewand zwischen beiden angeordnet so, daß die nach der Anode zu gelegene Seite völlig vom geschmolzenen Elektrolyten bedeckt ist. Zu gleichem Zweck hat *Ingeberg* (D. P. 319 530) ein besonderes Diaphragma aus Drahtglas vorgeschlagen, das als Zwischenelektrolyt wirken soll.

c) Schmelzelektrolyse verschiedener Alkaliverbindungen.

*Rogers*, *Koebig* und *Mann* (Am. P. 296 357, Br. P. 6116/84) wiesen auf die Sulfide hin. *Darling* und *Forrest* (Br. P. 5808/94) empfahlen geschmolzenes Alkalinitrat in einem Aluminiumkessel mit einer in der Mitte herabgehenden

<sup>1</sup> D. P. 281951, Am. P. 1 197 137, Ö. P. 69 884, Schwz. P. 67 617, Fr. P. 466 205.

<sup>2</sup> Transact. Am. Elch. Soc. 9, 117 (1906).

<sup>3</sup> D. P. 297 756, Am. P. 1 258 529 (*Brode*), Schwz. P. 72 294, Ö. P. 76 326.



Scheidewand aus Aluminium mit Öffnungen unten und jede Elektrode von einem Aluminiumrohr umgeben. Über den Vorgang macht *Darling* gegenüber *Gerardin*<sup>1</sup> im D. P. 83 097, das im übrigen einige konstruktive Angaben für sein Verfahren bringt, die Bemerkung, daß *G.s* Angaben über den chemischen Vorgang bei der Elektrolyse nicht zutreffen. Es tritt zuerst Bildung von  $\text{NaNO}_2$ , dann Gasentwicklung ein, die durch Zusatz von frischem Salz geregelt werden muß.

Im D. P. 97 166 (Am. P. 590 826) beschreiben *Darling* und *Harrison* ein geeignetes Diaphragma aus zwei mit Zwischenraum ineinandergesetzten eisernen gelochten Zylindern mit geschlossenem Boden, die eine gekörnte hochgebrannte Masse aus Magnesia oder anderen Oxyden einschließen. Im D. P. 115 746 (Am. P. 641 276) beschreibt *Darling* ein weiteres Diaphragma mit Füllmaterial aus Portlandzement und gebrannter Magnesia, nach der Formung scharf getrocknet; sein innerer Metallzylinder ist leitend mit der Anode verbunden. Eine weitere Ausbildung des Diaphragmas ist beschrieben im D. P. 118 178 (Am. P. 641 438, Br. P. 23 755/99). Hierbei ist die ringförmige Anode außen herum gelegt und die Kathode zentral. Eine Beschreibung einer größeren Anlage, die längere Zeit in dem Werk von *Harrison, Bros & Co.* in Philadelphia in Betrieb war, gibt *Darling*<sup>2</sup>.

Über die Verwendung von Natriumcarbonat als Elektrolyt s. S. 211. Die Elektrolyse von Kaliumcyanid hat schon *Linnemann* vorgeschlagen (S. 207)<sup>3</sup>.

#### d) Einrichtungen für die Schmelzelektrolyse.

Viele davon sind von ihren Erfindern auch für andere Leichtmetalle und für andere als Chlorid-Elektrolyte bestimmt: sie sollen aber, um Wiederholungen zu vermeiden, hier zusammen besprochen werden.

Im Fr. P. 334 229 und 390 596 der *Usines de Riouperoux* ist bei dem einen Apparat (offenbar zum Aufnehmen des Metalls bei einem leichteren Elektrolyten) die Bodenschale isoliert von der zylindrischen Seitenwand des Schmelzkessels; die zylindrische Anode umgibt die von oben unter einen Schutzschirm eintauchende Kathode. Als Elektrolyt sollen Oxyde oder Salze dienen.

Bei einer weiteren Ausgestaltung ist die Anode aus zwei horizontal beweglichen Teilen zusammengesetzt, die die vielfach geteilte Kathode umgeben.

Einige Besonderheiten bieten die Apparate von *Haag* (D. P. 125 004, 125 337, 163 413). Sie scheinen hauptsächlich für die elektrolytische Magnesiumgewinnung bestimmt (s. S. 231). Nicht klar ist, wie *Case* (Am. P. 503 451) den Ofen, dessen Bodenplatte als Kathode dient, innen tiegelförmig mit erstarrtem Salzfluß bekleiden, aber zugleich von außen beheizen will.

*Rogers, Köbig* und *Mann*<sup>4</sup> verbinden den Elektrolytkessel mit einem Schmelzkessel für das Salz mittels eines Schwimmentils und teilen ihn selbst mit einer fast zum Boden reichenden Scheidewand in 2 Abteilungen, in

<sup>1</sup> C. r. **53**, 728 (1861). — <sup>2</sup> J. Franklin Inst. **153**, 65 (1902). — <sup>3</sup> J. pr. Ch. **73**, 117 (1848); *Borchers*: Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 70. — <sup>4</sup> Am. P. 296 357, Br. P. 6116/84; Besprechung im J. Franklin Inst. **128**, 486 (1889), und in *Borchers*: Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 41.

denen je eine Elektrode untergebracht ist. Die Metaldämpfe sollen durch eine Kühlschlange abgeführt werden. Die Heizung geschieht von außen. Außer Haloiden sollen auch Oxyde und Sulfide zersetzt werden. 1 PS-St. soll in 24 Stunden  $2\frac{1}{2}$  bis 3 kg Natrium liefern können (?). Einer technischen Benutzung steht jedoch die ungenügende Haltbarkeit des Apparates entgegen.

*Omholt, Böttiger und Seidler* (D. P. 34 728, Br. P. 7510/1886) statten einen Flammofen mit Halbretorten aus, die die Elektroden aufnehmen und in den geschmolzenen Elektrolyten mit ihren Längskanten eintauchen. Das flüssige oder gasförmige Metall wird in Vorlagen abgeführt.

*Karas, Krauspe und Eckel* (Ö. P. 6228) benutzen an Stelle des sich verfilzenden und dann auch die Anodengase zurückhaltenden Asbestes eine Art Doppelscheidetrichter zur Erstellung von zwei ungleich temperierten (Kathodenraum kälter) Elektrodenräumen.

*Roepfer und Scholl* (Am. P. 699 851) geben einen Apparat zur Schmelzelektrolyse an, bei dem der Schmelzkessel für den Elektrolyten besonders angebaut ist.

Nach dem Am. P. 842256 (reiss. 13277) der *Virginia Laboratory Co.* und ihrer Mitarbeiter soll die Kathode von der umgebenden Anode durch einen mittels oberflächlich eingelegten Kühlrohrs erzeugten erstarrten Salzring abgeschlossen werden. Nach D. P. 247 444<sup>1</sup> wird die Wand des Elektrolysebehälters mit Kohlenplatten ausgekleidet, die mit dem positiven Pol verbunden eine

polygon- oder ringförmige Anode entstehen lassen, während die zentral von unten bis fast zur Oberfläche der Schmelze aufragende Kathode hohl ausgebildet ist und zur Abführung des Metalls dient (Abb. 11). Auch hierbei wird der obere Teil des Kathodenraums von einem Kühlring eingeschlossen. Eine weitere Ausbildung dieser Vorrichtung bringt das Am. P. 1 007 897, indem über die bis fast an die Oberfläche des Bades reichende Kathode eine Haube mit Randkühlung gestülpt wird. Eine besondere Ausbildung der Kathode beschreibt das Am. P. 1 092 178, eine Trennung der Anoden- und Kathodenpro-

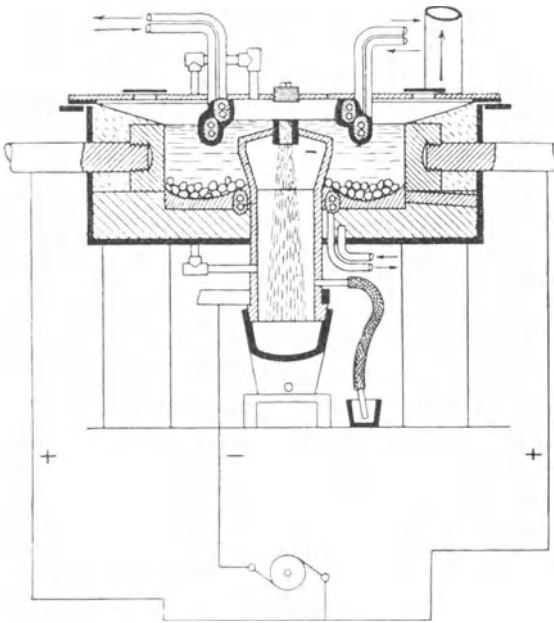


Abb. 11.

<sup>1</sup> Br. P. 11 175/10. Ö. P. 56 173, Schwz. P. 53 108, Fr. P. 426 749.

dukte durch einen Ring aus erstarrtem Salzgemisch das Am. P. 1 043 154. im wesentlichen gleich dem D. P. 247 444.

*Scheitlin*<sup>1</sup> gestaltet das Elektrolysiergefäß ringförmig und bildet die nach dem Ringraum zu weisenden Innenwände der so entstehenden Zylinder als Anoden aus. Die im ringförmigen Zwischenraum eingebrachte Kathode besteht aus einzelnen U-förmig gebogenen Metallstäben, die mit dem inneren kürzeren hakenartigen Teil in eine in der Höhlung des inneren Zylinders isoliert untergebrachte leitende Flüssigkeit (Quecksilber oder flüssige Legierung) eintaucht und hängt.

Der Elektrolyt kann in diesem Fall natürlich kein Chlorid sein.

Der Apparat der *Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt*<sup>2</sup> stellt eine weitere Ausbildung des *Castnerschen* Apparates dar (S. 207) und soll auch für die Elektrolyse von Haloiden dienen können. Es ist zu diesem Zweck die äußere Fläche des Metallsammelbehälters, die mit dem Anodenprodukt in Berührung kommt, mit einer chlorbeständigen Masse bekleidet, z. B. mit in Wasserglas und Asbestmehl getauchtem Asbesttuch oder auch mit einer durch Kühlung erzeugten Salzkruste. Nach dem D. P. 291 240 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. Hierher gehört auch eine Apparatkonstruktion von *Pfleger* und *Ott* (Am. P. 1 186 936), bei der im Betrieb die Auffangdose für das Metall gegen die Anode hin mit einer Schicht aus erstarrtem Salz bekleidet ist.

Die Erfindung der *Sodium Prozess Co.* in New York<sup>3</sup> bezieht sich auf die zentrale, im Bade von unten aufragende Hohlkathode. Diese ist in ihrem oberen Teile mit einem Metallmantel umkleidet, der von der Zylinderwand der Kathode selbst isoliert und mit dieser nur in ihrem oberen Teile leitend verbunden ist.

*Loisel* und *Nacivet*<sup>4</sup> wenden ein kesselartiges Gefäß mit mittleren in Boden und Seite eingesetzten porösen Scheidewänden und jederseits diesen je eine Elektrode an. Die Kathoden sind hakenförmig nach oben gebogen und hängen in Streifen horizontal nebeneinander, über den Enden tauchen Metallrahmen ins Bad zur Sammlung des Metalls. Die Stromzuleitungen enthalten einen rotierenden Stromwender zwischengeschaltet, der es gestattet, in regelmäßigem Wechsel den Strom umzukehren, zum Zweck, eine Unterbrechung des Betriebs durch Auswechslung der Kathode zu vermeiden (s. S. 210), sondern die erforderliche Reinigung der Kathode durch den anodischen Strom zu bewirken.

*Blackmann*<sup>5</sup> hat als Anode Magnetit oder Ilmenit empfohlen. Die Apparate von *Darling* und Mitarbeitern, hauptsächlich Diaphragmen betreffend, sind auf S. 217 schon beschrieben.

<sup>1</sup> D. P. 248 873, Br. P. 18 804/11, Schwz. P. 52 931, Fr. P. 433 395.

<sup>2</sup> Br. P. 1933/13, Schwz. P. 65 581, Fr. P. 458 731.

<sup>3</sup> D. P. 268 727, Schwz. P. 69 948, Ö. P. 66 879, Br. P. 29 418/13.

<sup>4</sup> D. P. 272 447, Fr. P. 456 688 u. Zusatz 18 058.

<sup>5</sup> Am. P. 568 229 bis 568 231.

e) Schmelzelektrolyse mit Metallkathoden (Legierungen).

*Hulin* (D. P. 79 435) zersetzt Natriumchlorid, indem er neben die Kohleanode noch eine Bleianode an den Strom anschließt. Es soll dadurch Schwermetall zusammen mit dem Alkalimetall niedergeschlagen werden, so daß eine Legierung, beispielsweise von Blei-Natrium, entsteht.

*Cowper-Coles* (Br. P. 3982/07) elektrolysiert (auch Lösungen) mit Metallkathode (Quecksilber, Zinn oder Blei) in einem besonderen kegelförmigen Tiegel (mit Außenheizung), der sich sehr schnell um seine Achse drehen läßt und über dessen Wände das geschmolzene Blei oder Zinn oder Quecksilber herabrinnt; die Legierung sammelt sich an der äußeren Behälterwand.

*Richardson* und *Grey* (Br. P. 4417/8, 84) benutzen einen U-förmigen Apparat, in dessen wagerechten Teil ein poröses Diaphragma eingesetzt ist. Beide Räume haben Ablaßhähne. Der Boden ist mit als Kathode dienender Silber- oder Kupferschicht versehen, während in das geschmolzene Chlorid eine Kohle oder ein Metallblech eintauchen. Vgl. *Höpfner*, D. P. 30 414 (S. 216).

*Lyte* (Am. P. 510 276, Br. P. 7594/93) elektrolysiert mit hohler Kohleanode (zur Abführung des Chlors) über der flüssigen Bleikathode.

*Rogers*<sup>1</sup> hat einen Versuch gemacht, in zwei hintereinandergeschalteten Tiegeln mit je 14 kg Salz und 0,14 kg Zinn bzw. 0,470 kg Blei und einem Kohlenstab als Anode zu elektrolysieren und erhielt dabei (nach 2 Stunden) eine Blei-Natrium-Legierung mit 17 Proz. Natrium bzw. eine Zinn-Natrium-Legierung mit 45 bis 50 Proz. Natrium. Er hebt jedoch die Schwierigkeit einer haltbaren Apparatur hervor.

*Vautin*<sup>2</sup> greift einen bereits von *Napier* (Br. P. 10 362/44, 684/45) gemachten Vorschlag auf. In einem von außen beheizten Kessel wird mit geschmolzenem Blei oder Zinn als Kathode geschmolzenes Chlorid elektrolysiert. Zum Ablassen dient ein in den Boden eingelassenes Siphonrohr, das für gewöhnlich von einer Kühlflüssigkeit umströmt wird, um den Abfluß des Metalls zu hindern, aber freigegeben wird, wenn Metall abgelassen werden soll. Die Anode sitzt in einem feuerfesten Rohr, das zugleich als Chlorabzug dient. Über dem Blei ist der Tiegel mit Magnesia ausgekleidet. Um den Schmelzpunkt zu erniedrigen, gibt V. dem Bad einen Zusatz von Calciumchlorid oder Strontiumchlorid. *Borchers* (Br. P. 21 822/94, Am. P. 544 153) empfiehlt ein trichterartig gebautes Gefäß, innen mit horizontalen Rippen, über die geschmolzenes Metall als Kathode rinnt. Das Abflußrohr ist etwas hochgerichtet. Die Anode von Kohle oder Metall hängt vertikal herein. Die Stromdichte soll 1000 Amp./qm bei 0,5 V betragen. *Walter*<sup>3</sup> läßt das Schwermetall am negativen Pol umrühren oder auch es langsam in dünnem Strahl durch das Schmelzbad hindurchlaufen.

*Fiévet* (Fr. P. 408 893) wendet einen geschlossenen Schmelzkessel mit Außenheizung an, unten liegt die geschmolzene Bleikathode, die Anode ragt von oben hinein.

<sup>1</sup> J. Franklin Inst. 128, 486 (1889). — <sup>2</sup> Br. P. 20 404/93, Am. P. 531 235, Br. P. 13 568 93, Am. P. 541 465, Br. P. 9878/94, 10 197/94, D. P. 81 710.

<sup>3</sup> Z. Elch. 1897, III, S. 385.

*Blackmore* und *Byrnes*<sup>1</sup> gaben eine Einrichtung an, bei der die fertige Legierung durch den Gewichtsunterschied zwischen ihr und dem Elektrolyten oder durch Gasdruck aus der Elektrolysierzelle hinausgedrängt wird.

*Orlandi* (Fr. P. 561 110) glaubt bei Anwendung von Metallkathoden (wie Blei und Zinn), daß bei deren Übersättigung mit dem Alkalimetall letzteres im Bade hochsteige und so rein gewonnen werden könne.

#### f) Schmelzelektrolyse mit Doppelzelle.

Die hierhergehörigen Verfahren und Einrichtungen beruhen darauf, daß in einer Elektrolysierzelle eine geschmolzene Verbindung eines Leichtmetalls unter Anwendung einer Metallkathode elektrolysiert und die gebildete Metalllegierung nach einem damit zusammenhängenden Elektrolysisbehälter (Sekundärzelle) befördert wird, in dem sie als Anode in einem geeigneten Elektrolyten unter Freigabe ihres Leichtmetallgehaltes wieder zersetzt wird, worauf, selbsttätig oder mechanisch bewegt, das Schwermetall wieder nach der ersten, der Primärzelle, zurückgelangt, um hier von neuem mit Leichtmetall beladen zu werden. Der wirtschaftliche Erfolg dieser Verfahren gründet sich auf die Möglichkeit, in der Primärzelle ein billiges, aber der direkten Elektrolyse sonst schwer zugängliches Salz zu zersetzen, während der Elektrolyt in der Sekundärzelle im wesentlichen nur als Leichtmetallüberträger dient und daher unverbraucht bleibt und mithin auch eine teurere Verbindung wie Ätznatron, Cyanid, Amid u. dgl. sein kann.

*Raschen* und *The United Alkali Co.* (Br. P. 13 662/01, 2152/04) lassen, um die als Kathode dienende flüssige Bleilegierung auf konstantem Niveau zu halten, den Überschuß durch die hohle Stromzuleitung ablaufen. Der Elektrolyt ist hierbei noch Ätznatron. Im zweiten Patent beschreiben sie die Einrichtung zur Zurückführung des Metalls zur Zersetzungszelle, nachdem ihm zuvor als Anode in einer mit der ersten durch Rohrleitungen verbundenen Zelle das Natrium entzogen worden ist. In der zweiten Zelle sammelt sich das Natrium unter einer hohlen Nickelkathode, aus der es dann oben abläuft.

Frühzeitig und andauernd hat sich insbesondere *Ashcroft* mit dieser Aufgabe beschäftigt. Nach der Br. P. 17 640/03 zersetzt *A.* in der Primärzelle eine Alkalichloridlösung mit Quecksilber als Kathode und benutzt für deren Zersetzung in der Sekundärzelle eine bei 200° schmelzende Mischung von Ätznatron und Ätzkali oder Natriumamid als Elektrolyt. Die Bewegung der Zwischenelektrode geschieht mechanisch oder magnetisch (D. P. 169 293, Am. P. 788 506, Fr. P. 336 501). Nach dem D. P. 158 574<sup>2</sup> wird in der Primärzelle (*I*) ein Mehrsalzgemisch mit Blei als Kathode, in der Sekundärzelle (*II*), Ätznatron als Elektrolyt mit der in *I* erhaltenen Bleilegierung als Anode verwendet, in letzterer mit Nickelkathode (s. die schematische

<sup>1</sup> D. P. 183 293, Am. P. 759 779 u. 809 085.

<sup>2</sup> Am. P. 801 199, Br. P. 12 377/03, Ö. P. 19 465, Fr. P. 335 829, Schw. P. 30 081; Transact. Am. Elch. Soc. **9**, 123 (1906).

Abb. 12). Die Primäranode ist eine mit Nuten zur Vergrößerung der Oberfläche ausgestattete Kohle. Die Br. P. 7056/04 stellt eine Abänderung des Br. P. 12 377/03 dar; als Elektrolyt in der Primärzelle soll Nitrat, Sulfid, Sulfat oder Hyposulfid, in der Sekundärzelle Ätznatron dienen. Die Bewegung der Zwischenelektrode geschieht elektromagnetisch. Die Heizung wird durch den Strom bewirkt. Der Unterschied im Stromverbrauch in den beiden Zellen soll durch Nebenschlüsse ausgeglichen werden.

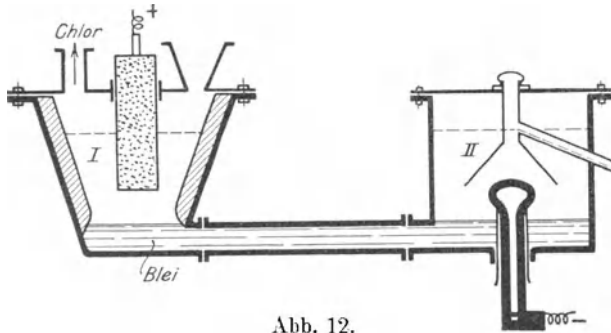


Abb. 12.

Nach der Br. P. 5648/05 empfiehlt er niedrige Temperatur und kleine Kathodenfläche in der Sekundärzelle, um Rückoxydation zu vermeiden. Nach Br. P. 26 813/05 ist die Sekundärkathode kuglig ausgebildet, unter einem isolierten Sammeltrichter angeordnet und der Behälter luftdicht abgeschlossen. Die Temperatur in der Sekundärzelle ist niedriger gehalten als in der Primärzelle. Eine Abführung der geschmolzenen Zwischenelektrode kann mittels Zentrifugalkraft entweder vom Rande einer scheibenförmigen Kathode aus oder durch Spiralgänge stattfinden. Die Einrichtung soll sich für die Gewinnung von Calcium, Magnesium, Aluminium eignen.

Nach Br. P. 5013/10 soll in der Primärzelle Chlorid mit etwas Fluorid, in der Sekundärzelle Amide, die gute Leiter sind und einen günstigen Schmelzpunkt besitzen (400 bis 500°), als Elektrolyt dienen.

Nach Br. P. 1001/12 dient zur Heizung in der Sekundärzelle Wechselstrom mit isolierten Widerständen; die Temperatur der Sekundärzelle soll 300 bis 500°, in der Primärzelle 750° betragen. Es wird als Primärelektrolyt eine äquimolekulare Mischung von Natrium- und Kaliumchlorid, die bei 670° schmilzt, benutzt, wobei allerdings eine Kalium-Natrium-Legierung entsteht. Zur Gewinnung von reinem Natrium wird die Reaktion  $\text{NaNH}_2 + \text{K} = \text{KNH}_2 + \text{Na}$  (reversibel) benutzt, ebenso auch  $\text{NaCl} + \text{K} = \text{KCl} + \text{Na}$ . Das elektrisch geschmolzene Natriumchlorid kommt in Berührung mit dem primär gebildeten Blei-Natrium-Kalium, mit dem es sich umsetzt und hierauf nach der Primärzelle geht, während die kaliumfreie Blei-Natrium-Legierung nach der Sekundärzelle wandert. So entsteht in der Primärzelle allmählich eine Schmelze aus 40 Proz. NaCl, 60 Proz. KCl (Schmelzpt. 670°), die eine gute und dauernde Elektrolyse erlaubt, während andererseits in der Sekundärzelle ein Natrium mit weniger als 1 Proz. K entsteht. Nach der Br. P. 1003/12 soll die Kathode in der Sekundärzelle eine vergrößerte Oberfläche erhalten, die in einem bestimmten Verhältnis zur Legierungsanode steht. Die Stromdichte an der Sekundäranode soll 1 Amp./150 qmm und an der Kathode 1 Amp./10 qmm betragen. Bei einem Abstand von 10 bis 15 mm zwischen

Kathode und Anode sollen 2500 Amp. mit 1,5 bis 2 V durch die Zelle gehen. Weiterhin sind Vorrichtungen zum Wegschaffen des Metalls und Bewegung des Elektrolyten angegeben. Das Britische Patent bezieht zwar sich hauptsächlich auf die Gewinnung von Amiden; da sich aber das Natrium in diesen gut löst, so sollen sie sich leicht zur elektrolytischen Gewinnung der Metalle, gegebenenfalls unter Anwendung einer unlöslichen Anode, z. B. von Stahl, eignen.

In der Fr. P. 457 817 wird eine aus radialen Segmenten bestehende, hohle Primäranode beschrieben, auch die Gestaltung der Sekundärkathode weist einige Besonderheiten auf. Die darüber befindliche Sammelkammer für das Metall soll gekühlt werden<sup>1</sup>.

Eine Reihe anderer Patente bezieht sich auch nicht unmittelbar auf die Gewinnung der Leichtmetalle selbst, sondern auf deren wertvollere Verbindungen, wie Amide, Cyanide, in der Sekundärzelle; gibt aber immerhin einige bemerkenswerte Winke für die Gestaltung der Primärzelle und das Arbeiten damit<sup>2</sup>. Das D. P. 339 641 beschreibt eine Druckausgleichkammer zwischen den beiden Elektrolytbehältern.

*Carrier*<sup>3</sup> hat sehr bald die Anregungen *Ashcrofts* aufgenommen und selbständig weitergebildet. Zuerst benutzte er eine gußeiserne Pfanne mit äußerer Heizung, in der die Chloride auf 800° bis 900° gehalten werden, und deren Mittelboden etwas erhöht ist; darüber befindet sich die Anode (Graphit mit Magnesia bekleidet) in einem gußeisernen, basisch (mit Magnesia) ausgesetzten Kasten, der als Primärzelle arbeitet und zu dessen beiden Seiten Kathodenabteilungen als Sekundärzellen (rechteckige Metallkasten) angeordnet sind, die Kathoden sind horizontale, etwas linsenförmige Flacheisenplatten, an der Wand durch Kühlrohr geschützt gegen Metallkügelchen, die Kurzschluß veranlassen könnten. Für das Metall ist ein Abfluß angeordnet. Die Zwischenelektrode ist geschmolzenes Blei, Zinn oder Cadmium und wird durch Tauchkolben bewegt, die abwechselnd auf und nieder gehen. In der Sekundärzelle, die mit einer Schmelze von Ätznatron oder Ätznatron mit Natriumnitrat beschickt ist, entsteht aus dem legierten Natrium Ätznatron, das dort elektrolysiert wird. Die Sammlung des so erhaltenen Natriums wird auf einfache Weise bewerkstelligt: Die umgebende Glocke wird an ihrem eingetauchten Rand mit Wasser gekühlt, dadurch entsteht dort eine Salzkruste, die eine leitende Verbindung und damit Kurzschluß verhindert, das Natrium fließt oben durch den Überlauf ab. Als Elektrolyt für die Primärzelle wird eine Mischung von 3 Tl. Natriumchlorid und 2 Tl. Calciumchlorid angegeben. Zur Bewegung des Bleies dient eine turbinenartige Vorrichtung. An der Anode soll die Stromdichte 200 Amp./qdem sein. Die Spannung beträgt 6 bis 8 V, die Stromausbeute ist 80 Proz. In der Sekundärzelle ist der Elektrolyt, falls das Metall

<sup>1</sup> Weitere Ausbildungen des Verfahrens in der Sekundärzelle finden sich in den deutschen Patentschriften 274 304 und 320 004, den britischen Patentschriften 1005/12, 25 144/13 und 10 980/14, sowie den amerikanischen Patentschriften 1 106 436, 1 159 154, 1 160 911, 1 161 585, 1 163 498. — <sup>2</sup> Vgl. dieserhalb noch die Br. P. 1002 u. 1004/12, die Fr. P. 426 990 u. 464 951 sowie das D. P. 256 563. — <sup>3</sup> Met. Chem. Eng. 1910, S. 256; Z. Eleh. 1904, S. 568; 1907, S. 623; 1910, S. 738; Am. P. 788 506, 830 051, 859 431, 895 159, 910 498.

gleich in Ätznatron oder Cyannatrium übergeführt werden soll,  $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$ , sonst  $\text{NaOH}$ . Auch aus einem molekularen Gemenge von Natrium- und Kaliumchlorid erhält man fast reines Natrium in der Bleilegierung.

Die Einrichtungen von *Acker*<sup>1</sup> sind zwar größtenteils für Gewinnung von Alkaliverbindungen, wie  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCN}$ , getroffen, geben aber für die Zirkulation des Zwischenmetalls konstruktive Besonderheiten. Als Elektrolyt in der Sekundärzelle scheint Cyannatrium günstig zu sein (Am. P. 1 116 865 und 1 142 220).

Bei den Einrichtungen von *McNitt* (Am. P. 1 027 495) handelt es sich zwar nicht um eine Doppelzelle, in dem eingangs erwähnten Sinn, denn die primär gebildete Natriumlegierung wird in einer anschließenden Kammer nicht elektrolitisch, sondern thermisch zersetzt (s. S. 177), aber es bieten sowohl die Rückführung des vom Alkali befreiten Schwermetalls wie die für die Primärelektrolyse angeordnete Temperierung der Kathode einige beachtenswerte Angaben<sup>2</sup>.

Die *Nitrogen Co.*<sup>3</sup> will mit Doppelzelle nicht nur Natrium, Kalium, Lithium, sondern auch Barium und Strontium herstellen. Zu diesem Zweck zersetzt sie das Metallchlorid mit flüssiger Bleikathode und benutzt in der Sekundärzelle eine kohlenstoff- und stickstoffhaltige Metallverbindung, z. B. Cyannatrium, die das Schwermetall nicht angreift und guter Leiter ist. Während in der Primärzelle etwa  $750^\circ$  gehalten werden, ist die Temperatur in der Sekundärzelle um  $100^\circ$  niedriger. Da die Cyanide sehr beständig sind, so bedarf es keiner so sorgfältigen Temperaturregelung, die Zirkulation der Zwischenelektrode wird einfacher, und eine schädliche Bewegung des Elektrolyten wird vermieden. Bei Anwendung von  $\text{NaOH}$  wäre diese Temperatur zu hoch und würde Stromverluste und andere Störungen herbeiführen.

## II. Erdalkalimetalle.

*Matthiessen*<sup>4</sup> und *Bunsen*<sup>5</sup> erhielten Barium und Strontium durch Elektrolyse der geschmolzenen Chloride. *M.* setzte der Bariumchloridschmelze Chlorammonium und Strontiumchlorid zu, um eine leichtflüssige, spezifisch leichte Doppelsalzschmelze zu erhalten, in der das Metall untersinkt. *M.* fand auch, daß aus einem Gemenge von Erdalkalichlorid mit Alkalichlorid nur Alkalimetall entsteht.

*Hiller*<sup>6</sup> gebraucht für die Elektrolyse von Strontiumchlorid einen ähnlichen Apparat wie für Lithium (s. S. 212) mit reduzierender Atmosphäre über der Schmelze. Hierzu machte *Borchers*<sup>7</sup> weitere Vorschläge. Um das Hinwegschwimmen des Metalls infolge der Strömungen im Elektrolyten zu verhindern, hat der Apparat zwischen der Kathode und Anode einen Einschnitt.

Über die Vorgänge bei der Elektrolyse von geschmolzenen Erdalkalichloriden findet sich in der Zeitschrift für Elektrochemie<sup>8</sup> ein Meinungsaustausch zwischen *Borchers*, *Danneel* und *Stockem* einerseits und *Arndt* andererseits.

<sup>1</sup> D. P. 110 548 u. 119 361, Am. P. 623 691, 649 565, 674 691, 687 709, 914 100 u. 1 019 002. — <sup>2</sup> Am. P. 959 785, 995 476, Ö. P. 50 663, Schwz. P. 52 583 u. 67 617, Fr. P. 420 186, Br. P. 29 987/13.

<sup>3</sup> D. P. 283 765, Br. P. 20 386/10, Fr. P. 420 744, Ö. P. 59 581, Schwz. P. 57 581.

<sup>4</sup> Ann. Pharm. **93**, 277 (1855). — <sup>5</sup> Pogg. Ann. **94**, 111 (1855). — <sup>6</sup> Lehrbuch der Chemie 1863; s. auch *Borchers*: Elmet. 1903, S. 23 ff. — <sup>7</sup> Z. angew. Ch. 1893, S. 485. — <sup>8</sup> Z. Eleh. 1902, S. 759, 861, 938; 1904, S. 228; 1905, S. 209.



Gegen *Borchers* und *Stockem* (s. auch deren D. P. 144 667) richten sich Veröffentlichungen von *Ruff* und *Plato*<sup>1</sup>, wogegen erstere wieder auftreten<sup>2</sup>. *R.* und *P.* zersetzen in einem mit Gas beheizten Tiegel (Laboratoriumsversuch) ein Schmelzgemisch aus 100 Tl.  $\text{CaCl}_2$  und 17 Tl.  $\text{CaF}_2$  mit 8 mm dicker Eisenkathode und Graphitanode. Die Temperatur soll zwischen  $660^\circ$  und  $880^\circ$  liegen; die Stromstärke war 40 Amp., die Spannung 30 V, die Kathodenstromdichte 100 Amp./qcm. Die Stromausbeute war 82 Proz. Die Anode wurde unter Bildung von  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  verbraucht.

Bei Zumischung von Natriumchlorid oder Strontiumchlorid ergab sich eine Verunreinigung des Calciummetalls mit Natrium oder Strontium. Bei Anwendung eines gewöhnlichen Ton- oder tonhaltigen Graphittiegels nahm das Metall unter Angriff der Tiegelwandung Silicium auf; es wird daher die Anwendung eines dünnwandigen Kohlentiegels mit innerer elektrischer Heizung empfohlen<sup>3</sup>. Nach *R.* und *P.* ließ sich im Gegensatz zu *Borchers* 90 Proz. Metallschwamm ein festes Metall mit 99,3 Proz. erhalten. *Borchers* und *Stockem* bezweifeln den angegebenen Erfolg des vorgenannten Verfahrens, weil bei der angewandten hohen Temperatur das Calcium sich in der Schmelze löse unter Bildung von Subchlorid, worauf die Erscheinung roter Krystalle hindeute.

*Goodwin*<sup>4</sup> schmilzt Calciumchlorid im Ofen, dessen Boden ein gekühltes Kupferblech bildet, das durch einen Graphitring geschützt ist. Das Elektrolytsalz wird zunächst im Lichtbogen eingeschmolzen, darauf durch langsames Heben der Kohlenkathode der Elektrolysestrom eingeschaltet. Er erhielt 91,3 Proz. Calcium mit 26,6 bis 42 Proz. Stromausbeute bei 17,7 V und 163 Amp.

*Bürgel*<sup>5</sup> bespricht die verschiedenen bis dahin bekanntgewordenen Vorschläge kritisch.

*v. Kugelgen* bespricht die von ihm und Mitarbeitern vorgeschlagene Einrichtung (s. bei Alkalichloridelektrolyse, S. 215).

*Arndt* und *Willner*<sup>7</sup> bestimmten die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Calciumchlorids zu 3,25 V bei  $800^\circ$ , des Strontiumchlorids zu 3,40 V bei  $880^\circ$ , des Bariumchlorids zu 3,3 V. Die bei der Elektrolyse, insbesondere der beiden letzteren, auftretenden Störungen wollen sie auf den Eintritt von Silicium ins Bad aus dem Kieselsäuregehalt des Tiegels zurückführen.

*Johnson*<sup>8</sup> findet, daß bei richtiger Apparatenanordnung, über die er sich unter Besprechung des bis dahin Bekannten<sup>9</sup> näher ausläßt, und bei guter Kühlung sich je nach Umständen 45 bis 100 Proz. Ausbeute erzielen lassen. Die Kathode müsse mit richtiger Geschwindigkeit im Bade gehoben werden<sup>10</sup>.

<sup>1</sup> Berl. Ber. **35**, 3612 (1902); **36**, 491 (1903). — <sup>2</sup> Berl. Ber. **36**, 17 (1903). — <sup>3</sup> *Muthmann*: Ann. Ch. **320**, 231 (1907). — <sup>4</sup> J. Am. Ch. Soc. **25**, 873 (1903); **27**, 1403 (1905); Z. angew. Ch. 1906, S. 1109, Ref.; Elch. Met. Ind. 1905, S. 80. — <sup>5</sup> Elch. 'Z. **13**, 209, 237, 262 (1906/07); **14**, 11, 28 (1907/08). — <sup>6</sup> Z. Elch. 1908, S. 143. — <sup>7</sup> Z. Elch. 1908, S. 216; Z. angew. Ch. 1908, S. 549; Berl. Ber. **40**, 3025 (1907). — <sup>8</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1910, S. 466. — <sup>9</sup> Siehe Vorschläge von *Borchers*, *Stockem*, <sup>5</sup>*Wöhler*, *Goodwin*. — <sup>10</sup> Vgl. hierzu den Vorschlag von *Rathenau* und *Suter* S. 227 u. 253.

*Frary*<sup>1</sup> hat die elektrolytische Gewinnung des Calciums nach D. P. 155 433 untersucht und macht dieselben Angaben wie *Johnson*. *Frary* hat auch den beim Arbeiten mit dem Apparat von *Tucker* und *Whitney* (s. S. 228) auftretenden störenden Anodeneffekt zusammen mit *Bodger*<sup>2</sup> untersucht, ist aber zweifelhaft, ob dieser auf Siliciumverunreinigung des Bades, wie *Arndt* und *Willner* meinen, oder auf die ungeeignete Anodenstromdichte zu schieben sei.

*Moldenhauer* und *Andersen*<sup>3</sup> berichten über die elektrolytische Darstellung von Calciumlegierungen und Calcium selbst.

*Feldmann*<sup>4</sup> elektrolysiert die Haloidsalze in Gegenwart von Oxyden, und zwar solchen, die elektropositiver sind als Calcium- oder Bariumoxyd; unter anderm empfiehlt er die Doppelfluoride der Erdalkalien allein oder im Gemisch mit Chloriden (auch für Magnesium und Aluminium bestimmt).

*Limb*<sup>5</sup> 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 V und bis zu 30 Amp. steigender Stromstärke und beobachtete dabei nur Subchloridbildung ohne Metall.

*Le Redotte* (Br. P. 21 976/96) zersetzte die Chloride allein oder im Gemenge mit Chlorammonium mit Lichtbogen, wobei jedoch die von Kohle zur Abhaltung des Chlors umgebene Anode ebenso wie die Kathode ins Bad eintaucht, so daß man wohl von einer Elektrolyse sprechen kann.

*Moissan*<sup>6</sup> zersetzte Jodcalcium mit Nickelkathode und zylindrischer Graphitanode, erhielt aber nur geringe Ausbeute; die Elektrolyse geht leichter vor sich als die des Chlorealciums.

*Borchers* und *Stockem*<sup>7</sup> kühlen die Kathode behufs Niederhaltung der Temperatur auf den Schmelzpunkt des Calciums. Die Kathode ist sehr klein im Verhältnis zur Anode. Dem Elektrolyten wird etwas Calciumfluorid zugesetzt. Das Metall entsteht dabei in schwammiger Form; es wird mit einer Zange herausgeholt und fest zusammengepreßt.

*Virginia Laboratory Co.* (Fr. P. 380 213/1907) zersetzen ein Gemenge von geschmolzenen Chloriden, in dem das elektronegative Metall entsprechend zurücktritt. Im D. P. 214 963<sup>8</sup> geben sie eine Einrichtung an, bei der durch einen Kühlring im obersten Teil der Schmelze, der das von der Kathode aufsteigende Metall zwischen sich aufnimmt und vor den Anodenprodukten schützt, aus dem Metall ein fester Block gebildet wird, der entsprechend seinem Anwachsen von unten her allmählich mittels eines Hebewerks (Zange) aus dem Bade herausgehoben wird. Siehe Abb. 13. Mit Kühlkörper an der Oberfläche des Bades arbeitet auch das Am. P. 864 928; desgl. das Fr. P. 377 042. Eine besondere isolierte Kühlwand beschreibt das Am. P. 842 256 derselben. Weitere hierher gehörige Einrichtungen sind beschrieben im Am. P. 1 092 178, Fr. P. 426 749, Br. P. 11 175/1910 (s. S. 218).

<sup>1</sup> Z. Elch. 1911, S. 117, Ref.; J. Ind. Eng. Chem. 1910, S. 522; Met. Chem. Eng. 1910, S. 631. — <sup>2</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1910, S. 522, Ref.; Z. angew. Ch. 1910, S. 856. — <sup>3</sup> Z. Elch. 1913, S. 444. — <sup>4</sup> D. P. 49 915 u. 50 370, Br. P. 9783/88, Fr. P. 191 610. — <sup>5</sup> Electrician 1891, II, S. 83. — <sup>6</sup> C. r. **126**, 1753 (1898). — <sup>7</sup> D. P. 144 667, Am. P. 808 066, Br. P. 20 084/02, Ö. P. 16 848. — <sup>8</sup> Am. P. 880 760 von *Seward* und *v. Kügelgen*.

*Les Etablissements Poulenc Frères und Meslans* (D. P. 144 777) stellen eine Calcium- oder Barium-Aluminium-Legierung her, indem sie Calcium- oder Bariumchlorid mit geschmolzener Aluminiumkathode elektrolysieren. Die Legierung, die bis zu 85 Proz. Calcium enthalten soll, schwimmt oben.

*Wöhler*<sup>1</sup> stellte für Laboratoriumszwecke metallisches Calcium her, indem er ein Gemenge von 100 Tl. Calciumchlorid und 17 Tl. Calciumfluorid (Schmelzp. 660°) bei etwa 680° mit 35 V und 50 Amp. ( $D_K$  250 Amp./qcm und  $D_A$  5,6 Amp./qcm) elektrolysierte. Die gebrauchte Schmelze arbeitete mit fortgesetzter Elektrolyse immer ungünstiger. Bei zu kleiner Anode trat dort ein Abstoßen der Schmelze ein, kleine Lichtbogen traten in der Schmelze auf und die Spannung stieg an.

*Cowper-Coles* (Br. P. 24 396/07) benutzt als Kathoden auf der Schmelze rotierende Scheiben aus Eisen, Graphit o. dgl. Die Anode bildet Blei, das Chlor soll seitlich abziehen durch einen ringförmigen Kanal des flachen Elektrolysierressels. Durch diesen die Kathode umgebenden Kanal gehen von oben die Anodenkathoden hindurch. Während der Elektrolyse geht die Kathodenspindel allmählich höher, um so immer den gleichen Kathodenabstand einzuhalten.

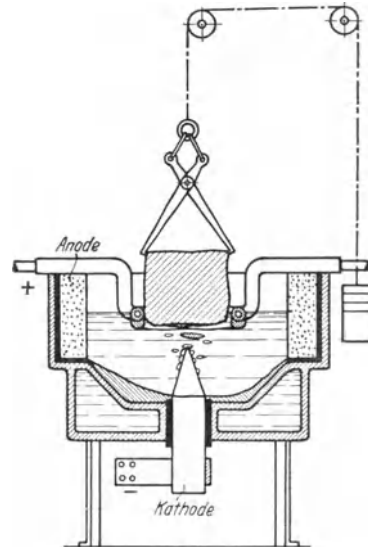


Abb. 13.

*Elektrochemische Werke* bzw. *Rathenau, Suter* u. a.<sup>2</sup> heben den eben in die Chloridschmelze eintauchenden Kathodenstab während der Elektrolyse langsam und gleichmäßig heraus, so daß bald das erstarrende und durch die umhüllende Salzkruste vor Oxydation geschützte Metall die Kathode bildet. Die Kathodenstromdichte ist hoch.

Im Br. P. 20 084/02 wird von denselben neben großer Kathodenstromdichte kleine Anodenstromdichte empfohlen.

*Ruff und Plato* (D. P. 153 731, Am. P. 806 006) mischen dem Calciumchlorid Calciumfluorid (auf 1 kg 165 g) zu, um einerseits ein höheres spez. Gewicht der Schmelze und andererseits einen möglichst niedrigen Schmelzpunkt zu erzielen.

*Price und Horry* (Am. P. 886 857) elektrolysieren ein Gemenge von Calciumchlorid oder -fluorid mit Strontium- oder Ammoniumchlorid, zweckmäßig unter Auflösung von Calciumoxyd im Bade, wodurch Energie erspart werden soll, mit einer Eisenkathode und einer aus dem Carbid mit einem Bindemittel hergestellten Anode.

<sup>1</sup> Z. Elch. 1905, S. 612. — <sup>2</sup> D. P. 155 433, Am. P. 813 532, Br. P. 20655/03; s. auch *Rathenaus* Mittel. in: Z. Elch. 1904, S. 508.

*Seward* und *v. Kugelgen* (Am. P. 900 962) empfehlen für die Bariumgewinnung ein Gemenge von Bariumchlorid und Bariumfluorid wegen des niedrigeren Schmelzpunktes.

*Dieselben* (Am. P. 1 007 897) benutzen die bereits früher (S. 218) beschriebene Zelle auch für Calciumgewinnung, wobei jedoch die Kathode wesentlich tiefer eintauchen muß.

*Tucker* und *Whitney*<sup>1</sup> elektrolysieren im *Acheson*-Graphittiegel mit Eisenkathode. Das Bad erhalten sie, indem sie geschmolzenes Calciumchlorid auf im Tiegel, dessen Boden gekühlt ist, liegendes Calciumfluorid gießen. Die Badtemperatur soll 720° C betragen, die Kathode soll gekühlt werden.

*Glascoek*<sup>2</sup> hat die elektrolytische Herstellung von Strontium aus Strontiumchlorid versucht. In einen halbkugeligen Gußeisentiegel von 25 cm Durchmesser taucht eine Kohleanode von 8 mal 8 cm. Mit 125 Amp. und 40 V erhielt er in 7 Stunden 76 g Strontiummetall (5,3 Proz. Ausbeute). Das erhaltene Metall hatte 97 bis 98,5 Proz. Sr.

*Trautz*<sup>3</sup> mischt 2 Mol. SrCl<sub>2</sub> und 1 Mol. KCl und erhält damit bei einer durchschnittlichen Stromausbeute von 34 Proz. ein Metall von 97 bis 97,7 Proz. Sr und 0,7 bis 0,95 Proz. K. Er findet, daß die Stromdichte weniger wichtig ist als der Einfluß sekundärer Reaktionen bei der hohen Schmelztemperatur. Ähnlich, jedoch schwieriger sei auch Barium zu erhalten.

*Neumann* und *Bergve*<sup>4</sup> untersuchten die Gewinnung von Strontium. Sie fanden bei Anwendung von reinem Strontiumchlorid schlechte Ausbeute. Ein Zusatz von Kaliumchlorid erniedrigt den Schmelzpunkt<sup>5</sup>. Das Eutektikum liegt bei 15,9 Proz. KCl mit 628° Schmelzp. (SrCl<sub>2</sub> 848°). Die Kathode ist wie bei Calciumgewinnung eine verschiebbare Eisenstange. Die Stromdichte soll 20 bis 50 Amp./qcm sein.

Für die Erdalkalimetallgewinnung soll sich auch der Apparat der *Sodium Process Co.* (D. P. 268 727) eignen (s. S. 219). Ebenso sollen auch die für die Gewinnung der Alkalimetalle vorgeschlagenen Doppelzellen von *Ashcroft* (S. 221 ff.), *Acker* und der *Nitrogen Co.* (S. 221 ff.) für die Gewinnung der Erdalkalimetalle benutzbar sein.

### III. Magnesiumgewinnung durch Schmelzelektrolyse.

*Bunsen*<sup>6</sup> empfiehlt zur Elektrolyse von geschmolzenem Magnesiumchlorid im Tiegel eine nicht ganz zum Boden reichende Scheidewand anzubringen und in die eine der so erhaltenen Abteilungen als Kathode eine mit abwärts gerichteten Zacken versehene Kohle einzuhängen.

*Matthiessen*<sup>7</sup> empfiehlt Carnallit als Elektrolyt.

*Borchers*<sup>8</sup> gibt einen Apparat zur Elektrolyse an.

*Oettel*<sup>9</sup> untersuchte die Schmelzelektrolyse des Magnesiumchlorids bzw. Carnallits und fand, daß sowohl Wasser als auch Magnesiumsulfat wegen ihrer

<sup>1</sup> J. Am. Chem. Soc. **28**, 84 (1906). — <sup>2</sup> J. Am. Ch. Soc. **32**, 1222 (1910). — <sup>3</sup> Z. angew. Ch. 1911, S. 1912, Ref.; Chem. Z. 1911, S. 1096.; ferner Z. Elch. 1915, S. 130.

<sup>4</sup> Z. Elch. 1914, S. 187. — <sup>5</sup> Siehe auch die Arbeiten von *Trautz* in: Verh. D. Naturf. u. Ärzte 1883, III, S. 196, der jedoch bei heller Rotglut elektrolysierte.

<sup>6</sup> Ann. Ch. **82**, 137 (1852). — <sup>7</sup> J. Ch. Soc. **8**, 107 (1856). — <sup>8</sup> Elektrometallurgie 1903.

<sup>9</sup> Z. Elch. 1895/96, II, S. 394.

oxydierenden Wirkung, die auch in kleinsten Mengen ein Zusammenlaufen des so überzogenen Magnesiummetalls verhindert, peinlichst ferngehalten werden müßten.

*Hohler* hat in einer Dissertation<sup>1</sup> den elektrolytischen Vorgang näher verfolgt und findet als zu vermeidende Hindernisse 1. die Einwirkung des Magnesiums auf das Tiegelmateriale und auf die Isolierung, während Metallgefäße wegen des Angriffs des Chlors unbrauchbar sind; 2. die Zersetzbarkeit des schwer wasserfrei zu erhaltenden Magnesiumchlorids, statt dessen er eine Mischung von Magnesiumchlorid mit einem Alkalichlorid empfiehlt, worin auch die letzten Spuren des Wassers sich durch Einleiten eines Stroms von Chlorwasserstoffgas entfernen lassen.

*Samuel, Tucker, Farel* und *Jouard*<sup>2</sup> fanden ein Bad zweckmäßig aus molekularen Anteilen von Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid mit Zusätzen von Natrium- und Ammoniumchlorid behufs Herabdrückung des Schmelzpunktes und (letzteres) zur Reinigung. Beim Erhitzen (im Graphittiegel) würden nämlich unter Entwicklung von schwefliger Säure und Verdampfung von Chlorammonium die Sulfate zersetzt. Bei der Elektrolyse ist der Graphittiegel Kathode, ein vertikaler einhängender Graphitstab Anode. Bei den Laboratoriumsversuchen hatte der Tiegel 6,4 cm Durchmesser und 8 cm Höhe, die Anode tauchte 3,1 cm ein. Der Strom betrug 154 Amp. bei 3 V. Das Metall schied sich als Schwamm unten ab und konnte mit etwas  $\text{CaF}_2$ , KCl und  $\text{MgCl}_2$  zusammengeschmolzen werden. Die Anwesenheit von MgO war schädlich. Die Stromausbeute war 60 Proz. Die Elektrolyse der Fluoride ergab praktisch kein Metall.

*Arndt*<sup>3</sup> untersuchte mit *Kunze* die Carnallitschmelze. Das Doppelchlorid  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$  erstarrt erst unterhalb  $500^\circ$ , die Schmelze zersetzt sich an der Luft allmählich unter Abgabe von Chlor und MgO-Abscheidung. Die Dichte der Carnallitschmelze ist 1,711 bei  $600^\circ$ , 1,658 bei  $700^\circ$ , setzt man noch 16 Proz. KCl hinzu, so geht sie auf 1,685 bei  $600^\circ$  herunter. In der Praxis wird also, da der relative Gehalt an Kaliumchlorid zunimmt, die Dichte erniedrigt. Das abgeschiedene Metall hat ungefähr die gleiche Dichte wie die Schmelze. Nach den Forschungen von *Frary* und *Berman*<sup>4</sup> zeigt sich bei der Elektrolyse das Auftreten schwarzer Flecken, die sie als Magnesiumsuboxyd ansprechen und die entstehen, wenn bei hoher Temperatur Magnesiumoxyd vorhanden ist. Dessen Bildung muß also verhindert werden. Zu vermerken ist auch die Abhandlung *Fedotieffs*<sup>5</sup> über die technische Elektrolyse des Carnallits nach Versuchen von *Woronin* (mit der Kohlenanode in einem Tondiaphragma und mit 85 Proz. Stromausbeute bei  $650^\circ$  Badtemperatur).

*Berthaut* (Br. P. 4087/79 prov.) elektrolysiert nach *Deville* Magnesiumchlorid mit einer mit Magnesiumoxyd versetzten Anodenkohle. *Le Chatelier* setzte diese Kohlen, die leicht zerfallen, in poröse Zellen. Für Magnesium

<sup>1</sup> Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung des Magnesiums. 1904. —

<sup>2</sup> Transact. Am. Elchem. Soc. **17**, 249 (1910); Z. Elch. 1910, S. 568; Z. angew. Ch. 1910, S. 1914, Ref. — <sup>3</sup> Z. Elch. **18**, 994 (1912). — <sup>4</sup> Transact. Am. Elch. Soc. **27**, 209 (1915); Ch. Z. 1915, S. 643. — <sup>5</sup> Z. anorg. Ch. **130**, 25 (1923).

sollen die Doppelchloride mit Alkalien im Tiegel mit poröser Scheidewand zersetzt werden. Das Magnesiumnatriumchlorid schmilzt bei 180 bis 200°.

*Grätzel*<sup>1</sup> zersetzt die geschmolzenen Chloride und Fluoride unter Einführung von Reduktionsgasen (s. S. 213).

In seinem D. P. 58 600 empfiehlt er das Oxyd des zu gewinnenden Metalls, hier Magnesiumoxyd, in der Schmelze eines Chlorids eines elektropositiveren Metalls zusammen mit einem Oxyd dieses letzteren (behufs Bindung des Chlors), z. B. Bariumchlorid mit Bariumoxyd, aufzulösen.

*Rogers* und Mitarbeiter (Am. P. 296 357, Br. P. 6116/84) verwenden den für Natrium und Calcium vorgeschlagenen Apparat auch für Magnesium (s. S. 216).

*Fischer*<sup>2</sup> beschreibt einen im wesentlichen dem *Grätzel*schen gleichenden Apparat, bei dem er für die Elektrolyse reduzierende Gase durchleitet.

*Höpfner* (D. P. 30 414) elektrolysiert Doppelsalze mit Schwermetallanode (s. S. 216).

*Sprenger* (D. P. 39 554) elektrolysiert, wie für Natrium usw. (s. S. 213), das Chlorid oder Bromid des Magnesiums unter Absaugung des Chlors oder Broms unter vermindertem Druck.

*Grabau* (D. P. 45 012, Fr. P. 201 187) empfiehlt seine gekühlte Polzelle (s. S. 214) auch für Magnesium.

*Feldmann*<sup>3</sup> setzt entweder dem aus Alkalimagnesiumfluorid bestehenden Elektrolyten Calciumoxyd oder einem aus Calciumchlorid und -fluorid bestehenden Bad Magnesiumoxyd (im allgemeinen überhaupt das Oxyd des zu gewinnenden Metalls) zu (s. auch S. 226).

*Dixon* (Br. P. 16 794/89) zersetzt die Haloide des Magnesiums, Aluminiums u. a. u. U. in Gegenwart von Kohle unter gleichzeitiger Bildung der Haloide aus dem Erze.

*Case* (Am. P. 503 451) benutzt für Magnesium und Aluminium dieselbe Anordnung wie für Natrium (s. S. 217).

*Jaennigen*<sup>4</sup> elektrolysiert die Doppelsulfide des Magnesiums (s. auch S. 243).

Ob *Hornigs* Apparat (D. P. 85 813, s. S. 240) für Magnesium sich eignet, ist fraglich.

*Dronier* beschreibt einen geschlossenen Apparat (D. P. 91 897, Fr. P. 256 300), bei dem nur die Zuleitungen durch den Deckel gehen, während an voneinander isolierten Trägern zahlreiche Elektrodenstäbe in parallelen Reihen in das aus Carnallit bestehende Schmelzbad hängen.

*Le Redottes* Apparat (Br. P. 21 976/96) ist bereits früher (S. 226) beschrieben. Für Magnesium empfiehlt er Magnesiumchlorid oder ein Doppelchlorid z. B. mit Ammoniumchlorid.

*Cowles* (Br. P. 11 601/90, s. auch S. 238) trägt das Oxyd allmählich in die Doppelchloridschmelze ein, wodurch infolge der anodischen Bildung von

<sup>1</sup> D. P. 26 962, Br. P. 5509/82, 551/84, 6414/84, D. P. 58 600.

<sup>2</sup> Wagn.-F. Jb. 1884, S. 1317. — <sup>3</sup> D. P. 50 370, Br. P. 9783/88, Fr. P. 191 610. —

<sup>4</sup> Schwz. P. 8256; Z. angew. Ch. 1895, S. 317.

Kohlensäure eine Energieersparnis gegenüber der Zersetzung der reinen Chloride eintreten soll. Die Salze sollen so gewählt werden, daß die Schmelze leichter ist als das Metall.

*Hilberg* (D. P. 110 403, Br. P. 15 659/98) elektrolysiert die Halogenverbindung unter Druckerniedrigung und Absaugung der Gase. Dabei deckt er die Schmelze mit einer porösen unverbrennlichen Schicht, z. B. von Asbest, um Wallungen des Elektrolyten zu vermeiden.

*Aluminium-Magnesium-Fabrik Hemelingen* (D. P. 115 015) zersetzt natürlichen, durch Schmelzen entwässerten Carnallit, den schon *Reichhardt*<sup>1</sup> zusammen mit Zusatz von Calciumfluorid vorgeschlagen hatte, unter weiterem Zusatz von Kalium- oder Natriumchlorid und ständigem Ersatz des Magnesiumchlorids.

*Haag* bzw. *Haag* und *Gliencke*<sup>2</sup> ordnen über der schmelzflüssigen Kathode eine trichterförmige Zersetzungszelle an, in der dicht unter dem Anodenrost eine Schicht aus durchlässigem hitzebeständigem Stoff (Glaswolle, Asbest) das Aufsteigen der gleichzeitig die Kathode mitbildenden Metallkügelchen verhindert. Behufs Konstanthaltung der Temperatur ist die Zersetzungszelle während der Elektrolyse mit einer Flüssigkeit von hohem Siedepunkt (Paraffin) umgeben (D. P. 125 337). Der Apparat ist auch für ununterbrochene Abführung des Metalls und der gasförmigen Bestandteile eingerichtet und enthält einen siphonartigen Ablauf für den Rückstand (D. P. 163 413). Zwischen Kathode und darüberliegender Anode ist eine siebartige Trennscheibe. Die Heizung geschieht durch Strom.

*Mewes* (D. P. 163 412) elektrolysiert ein Gemisch von Oxyd, Kohle und Halogenverbindungen, die er durch Einwirkung des bei der Elektrolyse entweichenden Chlors auf das Gemisch von Kohle mit Oxyd u. dgl. Verbindungen erhält.

*Roberts* (Am. P. 778 270) setzt dem Bad auch noch Lithiumfluorid zu, das dessen spez. Gewicht und Schmelzpunkt erniedrigt. Der Elektrolyt besteht z. B. aus LiF, KCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, MgCl<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> und MgO (oder MgCO<sub>3</sub>). Zusätze von Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat zum Elektrolyten empfiehlt auch *Backer* (Norweg. P. 34 247).

*Price* und *Horry* (Am. P. 886 857) benutzen das Metallchlorid als Anode (s. S. 227).

*v. Kugelgen* und *Seward* und nach des ersteren Tod *Seward* allein oder mit Mitarbeitern machen verschiedene Vorschläge über die Zusammensetzung des Elektrolyten. Nach Am. P. 865 648 wird bei einem Gemisch von Metallsalzen das weniger elektropositive Metall zuerst frei. Sie benutzen das Bad auch zur Herstellung von Leichtmetallegerungen. So entsteht aus einer Mischung von Magnesiumchlorid mit Natrium- und Kaliumchlorid reines Magnesium, jedoch mit Natrium und Kalium verunreinigtes, wenn das Bad noch Magnesiumfluorid enthält. Magnesiumchlorid mit Calciumchlorid gibt eine Legierung von Magnesium mit Calcium.

<sup>1</sup> Dingl. pol. J. **176**, 141 (1865). — <sup>2</sup> D. P. 125 004, 125 337, 163 413, Ö. P. 11 045.

Da in der gewöhnlichen Schmelze von Carnallit das Metall untersinkt, wird nach Am. P. 868 226 Flußspat (6 Proz.) zugesetzt, wodurch die Schmelze schwerer als Magnesium wird, so daß dieses hochsteigt.

Nach Schwz. P. 81 477 (früher . . . schon Am. P. 880 489) gaben sie dem Magnesiumsalzgemisch mit Magnesiumoxyd noch Magnesiumfluorid und Lithiumfluorid zu (oder auch Calciumfluorid); ähnlich auch das Br. P. 120 908 (Am. P. 1 310 449/450).

Nach Am. P. 900 961 wird, um Natriumgehalt zu vermeiden, statt des Alkalichlorids ein Erdalkalichlorid (Calciumchlorid) zugesetzt, und außerdem, um die Schmelze zu erleichtern, ein Alkalifluorid. Der verbrauchte Elektrolyt wird durch Erhitzen mit hydratischem Magnesiumchlorid regeneriert.

Nach Am. P. 931 092 gibt man dem Magnesiumchlorid neben dem Kaliumchlorid, um das spez. Gewicht zu erhöhen, noch einen Zusatz von Bariumchlorid, z. B. 5 Tl.  $MgCl_2$ , 5 Tl.  $KCl$ , 3,5 Tl.  $BaCl_2$ .

Im Am. P. 935 796, 1 007 897 (D. P. 247 444, S. 218) und Am. P. 1 258 261 geben sie Apparatanordnungen. Bei dem ersteren dient eine Bodenelektrode mit Aluminium oder anderem Metall anfangs als Kathode und zwei durch den Deckel gehende Elektroden für den positiven Pol, worauf der Strom umgekehrt wird, so daß das Magnesium nunmehr oben sich abscheidet. Der Vorgang ist hierbei also zweistufig: Zunächst entsteht eine Legierung mit Aluminium, die alsdann anodisch raffiniert wird. Anstatt Aluminium als Kathode der ersten Stufe zu verwenden, schlägt *Seward* (Am. P. 1 258 261) Zinn oder Kupfer hierfür vor, die entstehende Legierung wird dann in Magnesiumchloridschmelze als Anode benutzt, wo sie durch ihre Schwere Vorzüge vor der Aluminium-Magnesium-Legierung bietet. Weitere Anordnungen sind angegeben im D. P. 369 382 (Am. P. 1 408 142), wo im Gegensatz zum Am. P. 1 408 141 die Anoden in der Mitte eines Längstroges eintauchen, während die zu beiden Seiten von unten aufsteigenden Kathoden ihr Metall nach den durch Scheidewände gegen die Anoden abgeteilten Längsräumen abgeben. Nach Am. P. 1 080 113 Ders. soll eine (von oben eintauchende) hohle Kathode verwendet werden, die von innen beheizt werden kann.

Den unter Fr. P. 334 229 und 390 596 von *Usines de Riouperoux* beschriebenen Apparat s. S. 217.

*Wallace* und *Wassmer* (D. P. 323 360, Am. P. 1 079 079, Br. P. 18 449/12, Fr. P. 464 691) wenden ein geschmolzenes Bad von Magnesiumchlorid mit Magnesiumsulfid an. Das Chlor bildet dabei Schwefelchlorid, welches die Gefäßwände nicht angreift. Es wird im geschlossenen Gefäß und in Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Zur Schmelze wird ein Zusatz von  $CaF_2$  gemacht. Die Spannung beträgt 8 bis 10 V.

Die Firma „*Allgemeines Deutsches Metallwerk*“ beschreibt in ihrem D. P. 302 024 eine Einrichtung, bei der sich das im schwereren Elektrolyten aufsteigende Magnesium unter einer herausnehmbaren Glocke ansammelt.

Mit seiner Doppelzelle (D. P. 344 427, Br. P. 152 402/3) stellt *Ashcroft* über die Magnesium-Blei-Legierung auch reines Magnesium her.



Das als Zwischenleiter dienende Drahtglasdiaphragma nach D. P. 319 530 (S. 216, *Ingeberg*) soll auch für die Magnesiumelektrolyse benutzt werden.

*Dantsizen* (Am. P. 1 190 122) verwendet bei der Elektrolyse geschmolzener Magnesiumsalze eine verzinkte Eisenkathode, weil das Magnesium an dem Zink, mit dem es sich legiert, besser haftet.

#### IV. Beryllium, schmelzelektrolytische Herstellung.

*Feldmann* (Br. P. 9783/88) hält sein für Barium und Aluminium bestimmtes Verfahren (Haloide mit Zusatz des Metalloxyds s. S. 226) auch für Beryllium geeignet.

*Grätzel* (D. P. 58 600) will ebenso wie Aluminium (s. S. 230) auch Beryllium erzeugen durch Zusatz des Oxyds zu einer Mischung von Calciumchlorid und Calciumoxyd.

*Warren*<sup>1</sup> zersetzt das Bromid mit 12 V und 8 Amp. *Borchers*<sup>2</sup> stellte Beryllium durch Elektrolyse des Kalium-Ammonium-Berylliumchlorids mit 5 V und 1000 Amp./qm in Eisentiegeln her.

*Lebeau*<sup>3</sup> hält das vorige Verfahren nicht für brauchbar und empfiehlt, als Elektrolyten das Salz  $2 \text{NaF} \cdot \text{BeF}_2$  (Schmelzp.  $350^\circ$ ) mit starkem Strom oder das bei Rotglut schmelzende Salz  $\text{NaF} \cdot \text{BeF}_2$  mit schwachem Strom im Nickeltiegel zu zersetzen. Dieser dient als negativer Pol, während ein Graphitstab den positiven Pol bildet.

Nach *Moissan* und *Lebeau*<sup>4</sup> entstehen hierbei Legierungen, wenn man dem Schmelzfluß die entsprechenden Legierungsmetalle hinzufügt.

*Liebmann* (D. P. 101 326, Br. P. 3497/98) elektrolysiert die Minerale in geschmolzenen Fluorverbindungen, z. B. in Calciumfluorid.

† *Fichter* und *Jablczynski*<sup>5</sup> untersuchten das *Lebeausche* Verfahren und die Eigenschaften des so erhaltenen Beryllium (aus  $\text{NaF} \cdot 2 \text{BeF}_2$  hergestellt).

*Fichter* und *Brunner*<sup>6</sup> erhielten Rohberyllium durch Elektrolyse von Beryllium-Natriumfluorid; sie reinigten es durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf  $1450^\circ$ .

*Stock* und *Goldschmidt*<sup>7</sup> elektrolysierten eine Schmelze von Erdalkalifluorid (z. B.  $\text{BaF}_2$ ) mit einer Berylliumverbindung, z. B. Alkali-Berylliumfluorid, bei  $1280^\circ$  (etwa beim Schmelzpunkt des Berylliums) und erhielten das Metall in reinen kompakten Stücken.

*Richards* weist<sup>8</sup> auf die unmittelbare Elektrolyse von Berylliumoxyd hin. *Hopkins* und *Meyer* (Trans. Am. Elch. Soc. 1924 Bd. 45), nehmen für die Berylliumherstellung das Doppelsalz  $\text{NaBeF}_3$ , *Dickinson* (Am. P. 1 511 829) bedient sich zum gleichen Zweck einer Mischung von  $\text{BeF}_2$  mit  $\text{CaF}_2$  oder  $\text{MgF}_2$ , die oberhalb  $1285^\circ$  (dem Schmelzpunkt des Be) schmilzt.

Löst man nach *Engle* und *Hopkins* (Trans. Am. Elch. Soc. Bd. 45) Berylliumoxyd in geschmolzener Mischung von z. B. 60 Proz.  $\text{BaF}_2$  und 40 Proz.

<sup>1</sup> Z. Elch. 1895, II, S. 459; Chem. News 52, 310 (1895). — <sup>2</sup> Z. Elch. 1895, S. 40. —

<sup>3</sup> C. r. 126, 744 (1898). — <sup>4</sup> Ch. Z. 1898, S. 650, Ref. — <sup>5</sup> Berl. Ber. 46, 1604 (1913). —

<sup>6</sup> Z. anorg. Ch. 93, 84 (1915). — <sup>7</sup> D. P. 375 824, Am. P. 1 427 919, Br. P. 192 970. —

<sup>8</sup> Z. angew. Ch. 1916, III, S. 571.

$\text{NaBeF}_3$  (mit dem Schmelzpunkt  $750^\circ$  und dem spezifischen Gewicht 3,476), so erhält man bei der Elektrolyse mit Aluminiumkathode eine Aluminium-Berylliumlegierung.

*Dantsizens* Apparat (S. 233) soll sich auch für Beryllium eignen.

Legierungen des Berylliums durch Elektrolyse hat *Lebeau*<sup>1</sup> auch hergestellt.

#### V. Aluminium-Schmelzelektrolyse.

*Bunsen*<sup>2</sup> nimmt Aluminium-Natriumchlorid als Elektrolyt und trägt, um den Schmelzpunkt zu erhöhen, Natriumchlorid ein.

*Deville*<sup>3</sup> benutzt hierbei Anoden, die aus Tonerde und Kohle oder (für Aluminiumüberzüge) aus Kohle und Aluminium gepreßt sind.

*Gaudouin*<sup>4</sup> empfiehlt ein bei Rotglut schmelzendes Gemenge von Kryolith und Kochsalz.

*Garneri* (Br. P. 715/1872) will unter Petroleum geschmolzenes Aluminiumchlorid mit Graphitelektroden zersetzen.

*Lontins* Versuche<sup>5</sup>, Elektrolyse von Aluminium-Natriumchlorid und anderen Aluminiumdoppelsalzen, von 1880 bis 1886, sind zwar ohne Abschluß, aber bemerkenswert durch ihre Ausführlichkeit und Genauigkeit und als Vorläufer der späteren technisch grundlegenden Vorschläge von *Héroult*, *Hall* und *Minet*. Er ging ursprünglich aus von einer Schmelze aus Kryolith und Natriumchlorid, in der er Tonerde löste.

*Warren*<sup>6</sup> zerlegt Kryolith mit Zinkanode und trennt aus der entstandenen Zinklegierung das Zink durch Verdampfen ab.

*Lodin*<sup>7</sup> bespricht die damalige Elektrometallurgie des Aluminiums, insbesondere das Bad und die Anordnung von *Minet*, bemerkenswert ist für den damaligen Stand seine Ansicht, daß die von *Minet* benutzte Außenheizung im Gegensatz zu der *Héroultschen* Stromheizung empfehlenswerter sei, da sie eine bessere Stromausnutzung gestatte.

Über die *Héroultschen* Verfahren berichtet die Schweiz. Bauzeitung 1888, S. 28<sup>8</sup>.

Über die Ausführung der *Héroultschen* Verfahren in Froges berichtet *Kuß*<sup>9</sup>.

Über die *Cowlesschen* Vorschläge und Betriebe berichtet *van Langenhove*<sup>10</sup>.

*Rogers*<sup>11</sup> versuchte, jedoch ergebnislos, Kryolithschmelze mit Bleikathode zu zersetzen; es sollte zuerst Bleinatrium entstehen und dieses dann Aluminium freimachen.

*Cl. Winkler* beschreibt<sup>12</sup> die fabrikmäßige Darstellung der Leichtmetalle, darunter die ersten Versuche *Scherings*, und später in *Hemelingen* (Grätz) zur Gewinnung von Aluminium, sowie die Herstellung von Aluminiumbronze nach *Cowles*.

<sup>1</sup> Z. Elch. 1898, IV, S. 472. — <sup>2</sup> Pogg. Ann. **92**, 648 (1854). — <sup>3</sup> Ann. chim. phys. (3) **43**, 27 (1845). — <sup>4</sup> Mon. scient. **11**, 62 (1869); Jb. 1869, S. 1016. — <sup>5</sup> Siche *Minet-Abel* und Br. P. 473/75. — <sup>6</sup> Chem. News **56**, 153 (1887). — <sup>7</sup> Ann. d. Min. 8. R. **16**, 534 (1889). — <sup>8</sup> Ref. durch Z. angew. Ch. 1888, S. 442; 1889, S. 134; 1890, S. 400. — <sup>9</sup> Ann. d. Min. 8. R. **16**, 545 (1889). — <sup>10</sup> Rév. univ. d. Min. mét., 3. R. **8**, 18 (1889). — <sup>11</sup> Richards Aluminium 1890. — <sup>12</sup> Ch. Z. 1892, S. 349.

*Hampe*<sup>1</sup> hat die Elektrolyse des Kryoliths untersucht. Dabei bildete sich gegen 1000° dampfförmiges Natrium, das z. T. durch Reduktion Aluminium erzeugte. Zusatz von Natriumchlorid erleichtert die Entstehung des Aluminiums. Durch Erschöpfung bilde sich allmählich eine Aluminium-Natrium-Legierung. Bei Benutzung eines Kupferstabes als Kathode bildete sich entsprechend eine Aluminium-Kupfer-Legierung.

*Minet*<sup>2</sup> berichtet über sein Verfahren und gibt die Zusammensetzung aus Kryolith und Natriumchlorid, Temperatur und Stromdichte für die beste Stromausbeute (58 Proz. = 32 g Al für 1 PS-St; also etwa 4,5 V).

Ausführliche Versuche über Aluminium haben *Haber* und *Geipert*<sup>3</sup> angestellt.

*Muthmann*<sup>4</sup> hat die Überspannungserscheinungen an der Anode bei der Elektrolyse von Kryolith untersucht.

*Pyne* und *Hardcastle*<sup>5</sup> haben den Schmelzpunkt einiger Kryolith-Tonerde-Mischungen festgestellt.

*Bock*<sup>6</sup> hat in Laboratoriumsversuchen den elektrolytischen Vorgang der Aluminiumgewinnung studiert.

Desgleichen *Thompson*<sup>7</sup>, der sich besonders mit dem Anodeneffekt beschäftigte (s. *Muthmann*).

*Richardson*<sup>8</sup> gibt nach *Richards* einige Beobachtungen über die Laboratoriumsdarstellung des Aluminiums. Darnach soll sich auch im Großbetrieb bei 20 bis 15 Proz. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 80 bis 85 Proz. Kryolith, 2,5 bis 3,0 Amp./qcm bei 900 bis 1000° eine Stromausbeute von 75 bis 80 Proz. erreichen lassen.

Über Laboratoriumsversuche zur Aluminiumgewinnung berichtet auch *Tucker*<sup>9</sup>.

Eine ausführliche Darstellung der Fabrikationsverhältnisse im großen hinsichtlich aller wichtigen Umstände (Badzusammensetzung, Ofengestaltung und -aufstellung, Betriebsleitung, Elektroden, Materialverbrauch und Produktion u. a.) gibt *Flusin* in La Houille Blanche 1911, S. 271<sup>10</sup>.

*Fedotjef* und *Ilyjnski*<sup>11</sup> untersuchten die Schmelzpunkte der für die Kryolithmischung in Betracht kommenden Materialien, ermittelten die günstigste Badzusammensetzung, deren Zersetzungstemperatur und Spannung und den etwaigen Erfolg von Zusätzen.

*Lorenz*, *Jabs* und *Eitel*<sup>12</sup> stellten Untersuchungen an zur Theorie der Aluminiumdarstellung, und zwar auch über die thermischen Verhältnisse der Systeme Kryolith-Tonerde und Kryolith-Fluornatrium. Sie fanden für die erstere das Gebiet der Mischbarkeit bei 8,3 bis 20 Proz. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Pascal* und *Jouniaux*<sup>13</sup> untersuchten ebenfalls die Schmelzpunkte der für das Bad in Betracht kommenden Materialien und deren Mischungen. Sie

<sup>1</sup> Ch. Z. 1889, S. 29, 50. — <sup>2</sup> C. r. **111**, 603 (1890); **112**, 231 (1891); **128**, 1163 (1899). — <sup>3</sup> Z. Elch. **8**, 126, 607 (1902); Z. angew. Ch. 1902, S. 657. — <sup>4</sup> Ann. Ch. **320**, 231 (1902). — <sup>5</sup> Transact. Am. Elch. Soc. 1906, S. 63; Z. angew. Ch. 1907, S. 1911; Metallurgie 1906, S. 827. — <sup>6</sup> Z. angew. Ch. 1909, S. 1309; Elch. Z. **16**, 125 (1909/10). — <sup>7</sup> Elch. Met. Ind. **7**, 19 (1909); Z. angew. Ch. 1909, S. 642. — <sup>8</sup> Transact. Am. Elch. Soc. **19**, 159 (1911). — <sup>9</sup> Elch. Met. Ind. **7**, 315 (1909). — <sup>10</sup> Ref. in Z. Elch. 1912, S. 174. — <sup>11</sup> Z. anorg. Ch. **80**, 113 (1913). — <sup>12</sup> Z. anorg. Ch. **83**, 39 (1913). — <sup>13</sup> Z. Elch. 1913, S. 610; Bull. soc. chim. Fr. **13**, 439 (1913).

fanden für eine Mischung von 59 Proz. Kryolith, 17,7 Proz. Tonerde und 23 Proz. Calciumfluorid das Eutektikum bei 868°. Zusatz von Tonerde erhöht den Schmelzpunkt wieder.

*Le Chatelier* (Br. P. 1214/61) elektrolysiert das Aluminium-Natriumchlorid, auch zusammen mit Kryolith, mit Kohleanoden, die entweder in poröser Zelle von Tonerde umgeben stecken oder unmittelbar einen Zusatz von Tonerde erhalten haben (nach Vorschlägen von *Bunsen* und *Deville*)<sup>1</sup>.

*Grätzel* (D. P. 26 962, Br. P. 551/84) elektrolysiert die wasserfreien Chlor- oder Fluorverbindungen (Herstellung nach Br. P. 5509/82) in einem besonders eingerichteten Tiegelofen (s. S. 213). Zur technischen Durchführung ist dieser Vorschlag nicht gelangt.

*Varin* (Br. P. 2888/83) will ebenfalls das Natrium-Aluminiumchlorid oder -fluorid mit einer aus Kohle und Tonerde bestehenden Anode elektrolysieren, dabei soll nach der hierbei zunächst erfolgenden Reinigung des Bades die Kathode gewechselt werden.

*Höpfner* (D. P. 30 414) zersetzt Kryolith oder Doppelchloride mit Schwermetallanode zur Bindung des entstehenden Halogens.

*Higgs* (Am. P. 244 234) elektrolysiert Kryolith unter Zusatz von Bor oder Borverbindungen.

*De Groussilliers* (D. P. 34 407, Br. P. 7858/85) zersetzt Aluminiumchlorid unter Druck, wodurch der Schmelzpunkt erhöht und die Verflüchtigung verhindert wird. Eine nicht ganz zum Boden reichende Scheidewand trennt bei sich gegenüberstehenden Elektroden Aluminium vom Chlor.

*Grätzel* (Br. P. 6414/84) elektrolysiert Aluminiumchlorid, dabei ist die Anode oder sind beide Elektroden von nach unten offenen Glocken aus Isoliermaterial umhüllt. Rings um die Anode ist Kohle und Oxyd angehäuft. Nach D. P. 58 600 besteht die Schmelze aus Aluminiumoxyd mit dem Chlorid und Oxyd eines elektropositiveren Metalls, wie Calcium.

*Héroult*<sup>2</sup> elektrolysiert in einem Kohlentiegel als Kathode eine geschmolzene Mischung aus Kryolith und Tonerde entweder mit Außenheizung oder, wie er meint, unter Benutzung der durch die Verbrennung der Kohleanode entstehenden Wärme (also in Wirklichkeit der Stromwärme).

*Kleiner-Fiertz*<sup>3</sup> erhitzt Aluminium-Alkalifluoride in pulverisiertem Zustande mit Lichtbogen, der zwischen den in der Masse steckenden Elektroden sich bildet. Aus der hierbei schmelzenden Masse soll das Aluminium in Kügelchen abtropfen.

*Myrtil* und *Bernard*<sup>4</sup> elektrolysieren Aluminium-Natriumchlorid (s. S. 213).

Das Verfahren und Einrichtung von *Rogers*<sup>5</sup> (s. S. 217) soll auch für Aluminium brauchbar sein.

*Farmer*<sup>5</sup> elektrolysiert ebenfalls Aluminium-Natriumchlorid in von außen geheizten Schmelzzellen mit aus Kohle und Tonerde geprüften Stäben als

<sup>1</sup> *Berthauts* Verfahren (Br. P. 4087/79 prov. S. 229) stimmt im wesentlichen mit diesem überein. — <sup>2</sup> Br. P. 7426/87, Fr. P. 170 003, Am. P. 387 876. — <sup>3</sup> D. P. 42 022, Fr. P. 182 266/267, Br. P. 8531 u. 15 322/86. — <sup>4</sup> Fr. P. 179 718, La Lumière électrique 1887, II, S. 545. — <sup>5</sup> Br. P. 10 815/87, Am. P. 315 266.

Elektroden. Die Regelung des Lichtbogens soll mit Solenoiden geschehen. Mehrere Schmelzzellen sind hierbei hintereinandergeschaltet (s. auch S. 186).

*Feldmann*<sup>1</sup> elektrolysiert die einfachen oder Doppelhaloide von Tonerde oder Doppelfluoride des Aluminiums von elektropositiveren Metallen, denen das betreffende Metalloxyd zugesetzt wird; z. B. ein Bad aus Calciumchlorid und -fluorid, in das Tonerde, oder von Aluminium-Erdalkalifluorid mit etwas Erdalkalihaloide, in das Tonerde allmählich eingetragen wird.

*Grabau*<sup>2</sup> elektrolysiert ein Gemenge von Kryolith mit Natriumchlorid mit seiner „gekühlten Polzelle“ (s. S. 214), deren Ausfütterung von erstarrter Schmelze gebildet wird. Nach dem Fr. P. 214 131 will *Grabau* Kryolith unter Zugabe von Aluminiumfluorid und Soda im Lichtbogen mit Kohleanode und Aluminiumkathode schmelzen. Nach D. P. 51 898 (Br. P. 15 792/89) liegt die Kathode in nichtleitender Polzelle, die durch Umbiegen nach oben doppelwandig ausgebildet ist und im offenen Zwischenraum der Luftkühlung unterliegt. Als Elektrolyt verwendet *Grabau*<sup>3</sup> ein Gemisch von Fluoraluminium mit Soda oder Pottasche. Die Kathode soll aus Aluminium sein. Nach D. P. 44 511 wird der Zusatz z. B. von Tonerde vom Boden des Tiegels zugleich mit dem Kathodenmetall bewirkt, der Abfluß findet oben statt.

*Sprenger* (D. P. 39 554) zersetzt Chloride oder Bromide unter Absaugung der Gase im Vakuum oder unter vermindertem Druck (s. S. 213 u. 230).

*De Bechi*<sup>4</sup> wendet wegen des niedrigen Siedepunktes von Aluminiumchlorid (180 bis 185°), der ein Arbeiten unter Druck verlangt, das Doppelchlorid mit Natriumchlorid oder das Bromid (250°) an. Das Bad wird durch den Stromdurchgang weiter erhitzt. Die Zersetzungszelle ist aus emailliertem Gußeisen, die Anoden aus Kohle mit Zusatz von Tonerde, die von dem entstehenden Brom gelöst wird. Das an die Oberfläche des Bades steigende Aluminium wird dort durch aufgestreuten Amianth oder ein Porzellanrohr geschützt. Die Zersetzungsspannung ist 1,75 V; 1 PS-St. erzeugt 150 g Aluminium.

Ein besonders hergestelltes Doppelchlorid  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 9 \text{NaCl}$  hat eine Zersetzungsspannung von 2,5 V.

*Bernard*<sup>5</sup> elektrolysiert ein Gemenge von 40 Proz. Aluminiumfluorid und 60 Proz. Natriumchlorid oder 30 bis 50 Proz. Kryolith und 70 bis 50 Proz. Natriumchlorid in einem Tiegel aus Metall mit besonderer isolierter Kathode und mit Außenheizung; der Kessel ist mit einem Deckel verschlossen, sein Boden soll als Anode dienen; Einrichtungen hierzu beschreibt das Fr. P. 188 014.

*Daniel*<sup>6</sup> elektrolysiert Aluminium-Natriumchlorid, der Badinhalt wird mittels Schraubenflügel nach einer mit dem Elektrolysiertrog verbundenen Kammer und wieder heraus bewegt. Die Kohleanoden sind von Porzellanrohren umhüllt und diese teilweise von Metallkathoden umgeben. Das entwickelte Chlor

<sup>1</sup> D. P. 49 915 u. 50 370, Br. P. 12 575/87 u. 9783/88. — <sup>2</sup> D. P. 45012, Fr. P. 201 187; Z. angew. Ch. 1889, S. 150. — <sup>3</sup> D. P. 62 851, Br. P. 10 090/91, Fr. P. 214 131. —

<sup>4</sup> 1888 als „pli cacheté“ eingereicht, besprochen im Bull. Rouen 1899, S. 425. —

<sup>5</sup> Br. P. 10057/87, Fr. P. 183 651 u. 185 765. — <sup>6</sup> D. P. 50 054 u. 59 447, Br. P. 4169/89, Fr. P. 199 681.

läßt man auf ein Gemenge von Tonerde und Kohle im Beisein von Natriumchlorid einwirken, das hierbei gebildete Doppelsalz wieder in den Elektrolysiertrug zurückfließen; nach D. P. 50 054 werden die dort angesammelten Dämpfe von  $\text{AlCl}_3$  zurückgeführt.

*Dixon* (Br. P. 16 794/89) setzt einem Gemenge von Haloidsalzen (z. B. Aluminiumchlorid mit Alkalichloriden, wie Natrium- oder Lithiumchlorid, Tonerde und Kohle), außerdem wohl auch Fluoride (als Flußmittel) zu. Es soll das entwickelte Chlor außerhalb auf das Erz-Kohle-Gemisch einwirken und das nach dem Elektrolysiertiegel abfließende Aluminiumchlorid dort durch das freiwerdende Natrium zersetzt werden. Der Tiegel kann eine vom Boden aufsteigende Scheidewand oder einen porösen Zylinder zur besseren Trennung der Produkte enthalten.

*Diehl*<sup>1</sup> zersetzt Doppelfluoride von Aluminium und Natrium oder Kryolith mit Alkalichlorid oder auch ein Gemenge von Fluoriden mit Natriumchlorid und Flußspat. Der Tiegel hat eine von oben hereinhängende Scheidewand. Die Herstellung des benötigten Doppelfluorids ist im D. P. 59 447 beschrieben.

*Coules* (Br. P. 11 601/90) löst Aluminiumoxyd in einer Schmelze von Kryolith o. dgl. bei dauernder Nachfüllung des Oxyds.

*Hall* bzw. *Pittsburg Reduction Co.*<sup>2</sup> haben sich teils mit der Badzusammensetzung, teils mit dem Ofen beschäftigt. Als Bad dient eine Auflösung von Tonerde in Fluoriden, z. B. Aluminium-Natriumfluorid oder Aluminiumfluorid mit Calcium- und Natriumfluorid oder statt Calciumfluorid Lithiumfluorid, bei stetiger Ergänzung des verbrauchten Aluminiumoxyds. Zusatz von 3 bis 4 Proz. Calciumchlorid soll die gelegentliche Widerstandserhöhung des Bades hindern. Der Schmelztiegel ist mit einem Deckel geschlossen, durch den die beiden Gegenelektroden, von einer fast zum Boden reichenden Scheidewand getrennt, hindurch reichen. Die Temperatur wird durch Außenheizung aufrechterhalten. Der Tiegel soll aus Metall, aber mit Kohle ausgefüttert sein.

*Kilian*<sup>3</sup>, der die Notwendigkeit einer niedrigen Badtemperatur für die Ausführung der Elektrolyse des Kryolith-Tonerde-Gemisches erkannt hatte, hat durch ständige Drehbewegung der von oben hereinhängenden Anode das „Einfrieren“ zu verhindern gesucht, der Tiegel selbst dient, wenigstens in seinem unteren Teil, als Kathode; die Heißhaltung der Schmelze geschieht durch den Elektrolysisierstrom selbst. Der Tiegel ist kippbar eingerichtet.

Eine Ausgestaltung des Aluminiumofens, die aber eine praktische Anwendung nicht erfahren hat, ist angegeben von *Frei*<sup>4</sup>. Die Heizung soll durch eingelegte Heizröhren geschehen.

Auf die für große elektrische Öfen allgemein bestimmten, mit verschiedenen Kühlvorrichtungen versehenen Elektrodenfassungen von *Frei* bzw. *Schindler*<sup>5</sup>

<sup>1</sup> D. P. 59 406 u. 59 447, Br. P. 813/89, Fr. P. 192 927. — <sup>2</sup> Am. P. 400 664, 400 665, 400 666, 400 667 u. 400 766, 503 929, Br. P. 5669 u. 5670/89, Fr. P. 197 139 u. 197 140, Schwz. P. 921. — <sup>3</sup> D. P. 50 508, Br. P. 6745/89, Schwz. P. 902. — <sup>4</sup> D. P. 67 981, Br. P. 15 887/92, Schwz. P. 5502. — <sup>5</sup> D. P. 70 371, Am. P. 573 041, Br. P. 16 300/92 u. 9565/96, Schwz. P. 5550, 5551, 11 954.

kann hier nur hingewiesen werden, um so mehr, da sie für die Aluminiumherstellung keine Bedeutung gewonnen haben.

*Faure*<sup>1</sup> zersetzt Aluminium-Natriumchlorid in einem Ofen mit selbsttätiger Zuführung der Schmelze aus deren Herstellungs- und Vorschmelzkessel. Der Ofen hat Außenheizung.

*Gooch* und *Waldo*<sup>2</sup> elektrolysieren Chlor- und Fluoraluminium mit oder ohne Chlornatrium oder Fluornatrium in Gegenwart von Wasserstoff im freien oder im gebundenen Zustand (als Hydratwasser oder als Wasserdampf oder Schwefelwasserstoff) oder mit Schwefel und Kohlenstoff; auch Erdalkalichloride bzw. Magnesiumchlorid sollen zugesetzt werden. Ein solches Salzgemisch besteht beispielsweise aus 55 Proz. Kryolith, 12 Proz. Aluminiumchlorid (das auch mit Krystallwassergehalt angewendet werden soll), 5 Proz. Magnesiumchlorid, 28 Proz. Natriumchlorid. Der eingeführte Wasserstoff soll sich mit dem freiwerdenden Halogen verbinden; zur Absorption der so entstehenden Säuredämpfe sollen nasse Tücher in den Gasweg gegangen werden. Der von außen beheizte Eisenkessel ist mit Kohle ausgefüttert und dient als Kathode. Die Spannung wird zu 4 bis 10 V angegeben.

*Case* (Am. P. 503 451) elektrolysiert Tonerde, die in einem Halogensalz aufgelöst ist (s. S. 217). Die Herstellung des Elektrolytgemisches durch Fällung von einem Aluminiumfluorosulfat aus ist im Am. P. 512 801 beschrieben.

*Le Redotte* (Br. P. 21 976/96) behandelt Chloride o. dgl. in einem Tiegel mit Bodenelektrode und vertikaler Stabelektrode mit Lichtbogen (s. S. 226).

*Hunt* (Am. P. 582 923) verbindet die der Bedienung halber angebrachte eiserne Plattform mit dem kathodisch geschalteten Ofen, um die Gefahr der hohen Spannung zu vermindern.

Über *Hilbergs* Ofen<sup>3</sup> s. S. 217 (Magnesium).

*Blackmore* (Am. P. 605 812) elektrolysiert eine Schmelze von Kryolith mit Kaliumfluorid und Tonerde unter Einleiten von Schwefelkohlenstoff (s. S. 243). Nach Am. P. 775 060<sup>4</sup> setzt derselbe der Schmelze noch Lithium- und Calciumoxyd (Verbindungen von Metallen, die elektropositiver sind als Aluminium) zu, die Erhitzung geschieht mit besonderem, durch das Bad geleitetem Wechselstrom. Nach Am. P. 786 244 besteht der Elektrolyt aus einem Gemisch von Metallfluorid mit der Verbindung eines anderen Metalls, die sich mit dem elektrischen Strom selektiv zersetzen läßt, wobei das frei werdende Metalloid mit dem zugesetzten Oxyd o. dgl. sich verbindet. Nach Am. P. 872 985 werden die Verbindungen mittels Elektroden aus Carbide oder Acetylid, dessen Metall sich mit dem negativen Bestandteil der Metallverbindung bindet, zersetzt; für Aluminium ein Gemenge von Aluminiumoxydfluorid und Calciumchlorid mit Calciumcarbidelektrode zersetzt. Der mit geneigter Sohle versehene Schmelzofen dient als Kathode. Nach Am. P. 881 049 dient u. a. Aluminiumcarbid als Anode in einem Bad aus Aluminiumfluorid und Tonerde.

<sup>1</sup> Br. P. 11 134/91, Fr. P. 213 979, Schwz. P. 3698. — <sup>2</sup> D. P. 82 148 u. 82 355, Am. P. 527 848 bis 527 851, 528 365, 578 633 u. 631 253, Br. P. 20 615 u. 26 616/94, 6151/97, 16 555/99, Schwz. P. 9833. — <sup>3</sup> D. P. 110 403, Br. P. 16 659/98. — <sup>4</sup> Ö. P. 28 132, Fr. P. 348 498.

Nach Am. P. 889 098 (= Br. P. 24 781/04) löst man die Tonerde in einem Gemenge von Calciumfluorid mit Magnesiumfluorid, mit und ohne Kaliumchlorid oder mit Kalium- oder Natriumfluorid, das leichter als Aluminium ist. Nach Am. P. 918 269<sup>1</sup> soll der Schmelze aus Aluminiumfluorid und Tonerde Calciumchlorid zugesetzt werden, um sie flüssiger zu machen. Ähnliche Kombinationen wie die schon genannten geben auch die Am. P. 920 893<sup>2</sup>, 920 950, 922 079 und 939 183, Fr. P. 348 498. Sie befassen sich auch mit der Einrichtung zur Beheizung des Bades mit Wechselstrom.

*MacIlhiney* (Am. P. 1 083 691) behandelt hauptsächlich die Herstellung eines Gemenges von Aluminiumfluorid mit Tonerde, das unter ständigem Zusatz von Aluminiumfluorid elektrolysiert werden soll.

*Blasi*<sup>3</sup> setzt einem Bad von Kryolith mit Tonerde noch Bariumoxyd zu, während der Elektrolyse wird Tonerde nachgegeben und etwas Aluminiumpulver; ein 30 kg Tonerde fassender Ofen soll infolge der Wirkung des Bariums bei 20 000 Amp. und 7 V in 20 Operationen stündlich 15 kg Aluminium (!) (also das Doppelte der theoretischen Ausbeute!) liefern.

Einrichtungen für die Schmelzelektrolyse, soweit sie vorstehend noch nicht beschrieben sind.

*Napier* (Br. P. 10 362/44 und 684/45) schlug schon Tiegel aus Metall vor, deren Seiten mit Ton ausgekleidet waren und deren Boden als Kathode dienen sollte. Ein eiserner, unten verbreiteter Stab sollte Anode sein. *Dreyfus* Ofen (Fr. P. 187 447) ist ein mit Kohle ausgekleideter Tiegel, der am Boden ein Stichloch besitzt.

*Hornung* und *Kasemeyer* (D. P. 46 334) benutzen den Schmelztiegel als Anode und hohle röhrenförmige Kathoden (s. S. 213).

*Urbanitzky* und *Fellner* (D. P. 82 164, Br. P. 7265/95) haben einen Lichtbogenofen angegeben, in welchem mittels einer negativpoligen Kohlenplatte und mehreren schräg dazu in den Ofenschmelzraum hineinragenden positiven Kohlenelektroden Metalloxyde, z. B. auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , reduziert werden sollen.

*Hornig* (D. P. 85 813): Das Schmelzgefäß wird von unten erhitzt und am oberen Rand gekühlt, so daß sich dort eine schützende Salzkruste bildet. Der Deckel sitzt auf der Kesselwand in einer Art hydraulischen Verschlusses, der ebenfalls mit erstarrter Schmelze gefüllt ist.

Bei *Olivers* Ofen<sup>4</sup> steht die zunächst durch Lichtbogen geschmolzene Masse mit dem positiven Pol in Verbindung und wird über einen konisch-walzenförmigen Körper geführt, der den negativen Pol bildet.

*Le Redottes* Ofen (Br. P. 21 976/96), der vor allem für Magnesium bestimmt ist (s. auch S. 226), hat schrägen, mit Kohlenplatten belegten Boden, der als Kathode dient; gerade darüber hängt die von einem unten offenen Rohr umgebene Anode. *Droniers* Apparat (D. P. 91 897, s. S. 230) soll auch für Aluminium benutzt werden können.

<sup>1</sup> Z. Elch. 1909, S. 670. — <sup>2</sup> Z. Elch. 1909, S. 814. — <sup>3</sup> Br. P. 180 326/1922; Met. Erz 1922, S. 549. — <sup>4</sup> D. P. 82 611, Br. P. 25 080/94, Am. P. 480 699.



Die *Aluminium-Industrie-A.-G.* (D. P. 101 505, Br. P. 12 268/98) setzt den Ofen aus gekühlten, hohlen Blöcken von leitendem Material und aus besonders gestalteten Isolierkörpern zusammen.

*Borchers* Ofen für Aluminiumherstellung<sup>1</sup> im Laboratorium mag hier erwähnt sein.

*Dickey* (Am. P. 602 575) versieht den Ofen *Héraultscher* Bauart mit einem durch Verschlußstöpsel gesicherten Abstichloch, das nach außen konisch erweitert ist. Der Stöpsel ist aus Holz und mit Lehm bedeckt.

*Tone* (D. P. 174 476) will mit seinem Ofen die Verflüchtigung des Aluminiums bei der Elektrolyse dadurch verhindern, daß er Anordnungen trifft, bei denen das reduzierte Metall sofort aus den hohen Temperaturschichten nach kälteren Schichten abfließen kann (S. 188).

*Hall* (Am. P. 796 325) empfiehlt als Verschlußstopfen für die Abstichlöcher der Aluminiumöfen die Einbettung eines Metallstöpsels in eine plastische Masse aus gepulverter Kohle mit einem teerigen Bindemittel. Derselbe<sup>2</sup> baut den Ofen so, daß er durch Kühlung die Haltung gleichmäßiger Temperatur ermöglicht. Der Ofen verengert sich nach oben hin, an seinem abnehmbaren Mantel kann Wasser herabrieseln. Zwischen den von oben eingeführten Elektroden befindet sich ein trichterförmiger, nach unten verjüngter Kühlkörper. Der Herd des Ofens besteht aus 22 Kohlenblöcken.

Einer allgemeinen Verwendung fähig ist der Vorschlag, die Elektrodenkohlenergänzung durch Zwischenschrauben neuer Stücke vorzunehmen (Am. P. 898 691).

Das D. P. 332 669 (*A.E.G.*) verwendet, wie *Blackmore* (S. 112 b u. 113 a), und *Beckmann* (S. 114), zur Badheizung besonderen Wechselstrom.

*Soc. d'Electrochimie* (Fr. P. 453 172, Zus. 17 407) umgeben die Elektroden mit einer Hülle des zu gewinnenden (oder des Legierungs-) Metalls, wodurch infolge der stärkeren Wärmeableitung der Verschleiß an Elektrodenkohle vermindert wird.

Einen Ofen zur Gewinnung von Aluminium und seinen Legierungen beschreibt auch die *Comp. d. prod. chim. d'Alais et de la Cam.* (Fr. P. 473 043), einen Ofen mit besonderer Kathodenanordnung das D. P. 390 453.

Verschiedene andere Aluminiumverbindungen als Elektrolyte.

*Lossier* (D. P. 31 089) trägt in reines oder mit Alkalichloriden gemischtes Bad allmählich Aluminiumsilicat ein. Der U-förmige Tiegel besitzt eine nicht bis zum Boden reichende Scheidewand. Die Anode ist auf ihrer ganzen Länge mit teigförmigem und dann getrocknetem Silicat bedeckt. Das Fluoraluminium muß zeitweilig ergänzt werden, da an der Anode Fluorsilicium entweicht, es entsteht hierbei jedoch nur siliciumhaltiges Aluminium, das leichter als die Schmelze ist und daher etwas der Oxydation unterliegt.

*Winkler*<sup>3</sup> elektrolysiert feuerflüssige phosphorsaure oder borsaure Tonerde (ohne Alkaligehalt) zwischen Kohlenelektrode unter Ersatz der zerlegten Tonerde und Kohle.

<sup>1</sup> Z. Elch. 1898, IV, S. 523. — <sup>2</sup> Am. P. 914 489; Z. Elch. 1909, S. 526. —

<sup>3</sup> D. P. 45 824; Z. angew. Ch. 1889, S. 39.

*Berg* (D. P. 56913, Br. P. 2002/90) will eine Mischung aus einem Tonerde-mineral mit Koks und Kalium-(Natrium-)nitrat (oder -sulfid) im Graphit-tiegel zwischen Kohlenelektroden mit einem Strom von 20 bis 50 V und 1000 bis 10 000 Amp. zersetzen; dabei sollen andere Metalle und Silicium durch die Nitrate oxydiert oder sulfuriert werden und Schlacke bilden.

*Gebr. Brin* (Br. P. 15 508/88) behandeln eine Mischung aus Bauxit, Natriumchlorid und Borax im geschlossenen Tiegel im Schmelzfluß mit dem Lichtbogen unter Durchleiten von Kohlensäure oder auch mit niedergespanntem Strom, wobei beide Elektroden ins Bad tauchen.

*Gin*<sup>1</sup> elektrolysiert ein Gemenge von „Natriumfluoraluminat“ ( $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6 \text{NaF}$ ) mit „Natriumschwefelaluminat“ ( $\text{Al}_2\text{S}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{S}$ ), erhalten durch wechselseitige Umsetzung von Aluminiumfluorid und Natriumsulfid. Es bedarf hierbei am Ende nur der Zufuhr von Aluminiumoxyd. Die Badtemperatur wird zu  $850^\circ$  angegeben.

*Julien*<sup>2</sup> benutzt ein Bad aus Natriumchlorid, Calciumfluorid, Alkalisilicat, Borax oder Borsäure mit Tonerde; das eiserne Schmelzgefäß bildet die Kathode.

*Bradley* (Am. P. 464 933) elektrolysiert Aluminiumoxyd oder Kryolith unmittelbar, indem er die Elektroden in einen auf Kohlenplatten aufgeschichteten Haufen der Tonerde einführt und diese dort zum Schmelzen bringt. Nach Am. P. 468 148 und 473 866 soll die Schmelzung mittels besonderer Gebläseflamme von oben eingeleitet und unterhalten werden. Wegen der geringen Leitfähigkeit der Tonerde ist hohe Spannung erforderlich, dadurch entsteht eine örtliche Überhitzung, welche zu Aluminiumverlusten führen muß, wie Bildung von Aluminiumcarbid und Subfluorid.

*v. Kүүлgen* und *Danneel* (Am. P. 771 646) elektrolysieren Tonerde in einer Schmelze von Natron, die entsteht, wenn man in einem teilweise getrennten Apparat an der Anodenseite Natriumchlorid einträgt.

*Herrenschmidt*<sup>3</sup> elektrolysiert reine schmelzflüssige Tonerde, wie er sie durch elektrische Schmelzung von Bauxit mit Kohle und Borsäureanhydrid erhält.

*Betts*<sup>4</sup> macht zuerst auf hüttenmännischem Wege (durch thermische Reduktion) eine Eisen-Silicium-Aluminium-Legierung, die er mit Kieselsäure in Ferrosilicium und Tonerde bzw. in Gegenwart von Eisen- oder anderen Sulfiden in Aluminiumsulfid schmilzt, welches darauf elektrolysiert wird.

*Höganäs-Billesholm A/B* (Schwed. P. 54 221) stellen zuerst elektrothermisch Aluminiumoxyd her und elektrolysieren dieses sodann in Kryolith oder kryolithhaltiger Mischung; das soll eine höhere Badtemperatur als sonstige Tonerde erlauben.

*Beckmann* (Am. P. 973 336) schmilzt im elektrischen Ofen Tonerde mit Kalk zusammen und elektrolysiert unter weiterem Zusatz von Tonerde. Statt des Oxyds kann auch ein Metallsalz benutzt werden. Zur Heizung dient Wechselstrom.

<sup>1</sup> D. P. 148 627, Am. P. 763 479, Br. P. 964/03, Fr. P. 330 484. — <sup>2</sup> Fr. P. 250 110; Jber. 1897, S. 797. — <sup>3</sup> D. P. 205 790, Br. P. 433/08, Fr. P. 383 554, Schw. P. 41 625. — <sup>4</sup> Am. P. 938 634; Z. angew. Ch. 1910, S. 996.

*Serpek*<sup>1</sup> elektrolysiert ein geschmolzenes Gemenge von Tonerde und Kohle mit Barium- und Strontiumverbindungen (anstatt Kalk, welcher eine zu hohe Temperatur verlange und daher Verluste an verflüchtigtem Aluminiumoxyd und dadurch Rückoxydation von Aluminium durch Kohlenoxyd ergebe).

*Senet* (Fr. P. 186 692) benutzt einen Elektrolyten, den er durch Erhitzen von Aluminiumsulfat mit Kohle unter Luftabschluß erhält.

*Bucherer* (D. P. 63 995) trägt Doppelsulfide des Aluminiums mit Alkalien oder alkalischen Erden in ein Bad geschmolzener Chloride oder Fluoride ein und elektrolysiert.

*Aluminium-Industrie-A.-G.* (D. P. 68 909) elektrolysieren Aluminiumsulfid allein oder in einem Bad von Chloriden oder Fluoriden der Alkalien oder alkalischen Erden. Hierbei leidet die Kohlenanode nicht, weil die Temperatur für die Bildung einer Kohlenstoff-Schwefel-Verbindung zu niedrig ist. Das Aluminium sinkt rasch zu Boden wegen des größeren Unterschieds im spezifischen Gewicht. Es genügen 2,5 bis 3 V bei äußerer Heizung, 5 V bei Stromheizung.

*Peniakoff* (Br. P. 20 604/93) elektrolysiert ebenfalls Aluminiumsulfid, das er auf dort näher beschriebene Weise aus Bauxit erhält.

*Jaennigen* (D. P. 80 944, Schwz. P. 8256) elektrolysiert Doppelsulfide, deren Herstellung beschrieben wird. In einem Glühgefäß aus Gußeisen sitzt innen ein Tiegel aus feuerfestem Material, dazwischen eine Schicht Asbestwolle, darauf ein zweiteiliger Deckel mit Füllschacht und durchgehender hohler Spindel mit Rühransätzen unten, die verstellt und gedreht werden kann. Im Innern der Spindel ist die Stromzuleitung zur Kohlenanode, die Innenseite des Tiegels ist mit Kohle ausgekleidet und dient als Kathode. Oben werden Gase (Schwefelkohlenstoff) zur Erzeugung der Sulfide eingeleitet. In den Tiegel wird ein zerriebenes Gemenge von mit Soda verschmolzener Tonerde eingefüllt und wiederholt während des Sulfierungsprozesses unter Luftabschluß Chlornatrium als Lösungsmittel zugegeben. Es wird dann elektrolysiert und unten abgestochen.

*Blackmore*, der (Am. P. 605 380) Tonerde in Alkalisulfid-Fluoridschmelze mit Eisen zu reduzieren vorgeschlagen hat, will (Am. P. 605 812) eine alkalisulfidhaltige Schmelze, erhalten durch Einleiten von Schwefelkohlenstoff in Kryolith mit Kaliumfluorid und Tonerde, als Elektrolyt benutzen. Nach *Kershaw*<sup>2</sup> bewirkt die Ersetzung von Tonerde durch Aluminiumsulfid in Kryolithschmelze bei der Elektrolyse eine Spannungserniedrigung von 5 auf 3,1 V, jedoch sind die Herstellungskosten des Sulfids höher als die des Oxyds.

*Keogh* bzw. *K.* und *Douglas*<sup>3</sup> elektrolysieren Aluminiumsulfid in einem durch Flußmittel, wie Fluoride, zum Schmelzen gebrachten Bad. Um das spezifische Gewicht zu erniedrigen, das nicht über 2,54 betragen soll, werden Lithiumsalze zugesetzt. Das Sulfid wird aus Aluminiumsulfat hergestellt. Die Zersetzungsspannung wird mit 9 V angegeben.

*Kissock* (Am. P. 1 052 727) reduziert Bauxit (ein „Aluminiumerz“) mit Kohle zu Carbid und erhitzt dieses mit Schwefel oder einer Schwefelverbin-

<sup>1</sup> D. P. 206 588, Schwz. P. 42 567. — <sup>2</sup> Electrician **39**, 224 (1897). — <sup>3</sup> Br. P. 18 356/08, Am. P. 996 094; Z. Elch. 1911, S. 944; Z. angew. Ch. 1912, S. 1351.

dung im elektrischen Ofen bis zu viscoser Beschaffenheit und elektrolysiert das erhaltene Sulfid in einem anderen Ofen in einem Bad aus Erdalkalichloriden oder -fluoriden.

*Devaucelle*<sup>1</sup> stellt Aluminium in zwei Stufen her. In einen Elektrolyten aus Schwefeleisen oder Eisenaluminiumchlorid wird eine Aluminiumverbindung, wie Bauxit, allmählich eingetragen, die Rohmaterialien werden im Schmelzfluß der Elektrolyse unterworfen, wobei die Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Eisens oder Siliciums gehalten werden muß. Das Elektrolysiergefäß ist mit gelochten Scheidewänden vertikal unterteilt, deren Öffnungen sich durch Schiebewände mit korrespondierenden Öffnungen verschließen lassen.

Auch *Rosenhain* und *Grogau* (Br. P. 211 027) wollen Reinaluminium durch Elektrolyse der Aluminiumerze im Kryolithbade, das noch Calciumsalze, z. B. Calciumfluorid, zur Bindung des Siliciums als Calciumsilicid enthält, gewinnen.

## VI. Herstellung von Legierungen der Leichtmetalle durch Schmelzelektrolyse.

### a) Alkalimetalle.

Als Legierungsmetalle dienen fast durchweg Blei, Zinn, Zink, Antimon, die als flüssige Kathode auf dem Boden der Zelle liegen und auf sich den meist aus geschmolzenem Alkalichlorid bestehenden Elektrolyten tragen. In diesen ragt die aus einem oder mehreren Kohlenstäben oder Blöcken bestehende Anode ein. In der Regel wird die so erhaltene Legierung in einer unmittelbar anschließenden Zelle (Doppelzellenapparat) wieder anodisch weiter zersetzt, sei es zum Zweck der Gewinnung des Alkalimetalls, sei es um andere Alkaliverbindungen, wie Amide, Cyanide, Cyanamide, herzustellen, oder sie wird, wie bei *Blackmore* und *Acker*, unmittelbar anschließend auf Alkalihydrat verarbeitet.

Da diese Verfahren auf den voranstehenden Blättern schon besprochen worden sind, so genügt es hier, darauf zu verweisen. So *Rogers*, S. 220; *Hetherington*, S. 207; *Lyte*, S. 220; *Hulin*, S. 220; *Richardson* und *Grey*, S. 220; *Vautin* und *Borchers*, S. 220; *Walter*, S. 220; *Cowper-Coles*, S. 220 und 227; *Carrier*, S. 223; *Fiévet*, S. 220; *Blackmore*<sup>2</sup> verarbeitet die Natriumlegierung (S. 221) sofort weiter auf Ätznatron; Grätzel (S. 214).

Legierungen entstehen ferner primär in den Doppelzellenapparaten von *Ashcroft*, *Acker*, *Carrier*, *MacNitt*, *Nitrogen Co.*; S. 221 ff.

### b) Erdalkalimetalle und Magnesium<sup>3</sup>:

Legierungsbildung findet statt, wenn man die gemischten Salze, meist Chloride oder Fluoride, für sich oder mit Metallkathoden elektrolysiert. Dies haben auch *Ruff* und *Plato*<sup>1</sup> beobachtet (s. S. 225), wenn sie dem Calciumchloridbade Natrium- oder Strontiumchlorid beimischten, wobei leicht eine Verunreinigung des Calciums mit Natrium oder Strontium entstand.

<sup>1</sup> Fr. P. 453 501, Belg. P. 255 206, Schwz. P. 65 580. — <sup>2</sup> D. P. 183 293, Br. P. 10 794/04, Am. P. 759 779 u. 809 085 u. 809 088. — <sup>3</sup> Vgl. auch *Moldenhauer* und *Andersen*: Über die elektrolytische Darstellung von Calciumlegierungen und Calcium. Z. Elch. 1913, S. 444. — <sup>4</sup> Berl. Ber. 35, 3612 (1902).

*Tucker* und *Jouard*<sup>1</sup> halten Legierungen von Magnesium mit Aluminium und Kupfer für „leicht herstellbar“. Zur Darstellung der Legierungen setzen einige Erfinder, wie *Grätzel* (S. 213), *Feldmann* (S. 226) und *Murmann* (Ö. P. 8877) dem elektrolytischen Bad das Oxyd des Legierungsmetalls zu, einige verwenden auch dessen Haloid, die meisten jedoch benutzen das Metall als Kathode selbst, so u. a. *Borchers* (Apparat), S. 220; *Walter*, S. 220; *Les Etablissements Poulenc Frères* bzw. *Meslans*, S. 227; *Le Redotte* (Br. P. 21976/96). Darnach gibt die Elektrolyse eines Gemenges von Magnesiumchlorid und Lithiumchlorid eine Magnesium-Lithium-Legierung (spez. Gewicht = Wasser), ähnlich erhält man z. B. auch Magnesium-Chrom-Legierungen. *Grabau* (D. P. 44 511) führt das Legierungsmetall als Poldraht zu.

*v. Kugelgen*, *Seward* bzw. *Virginia Laboratory Co.*: Nach Am. P. 856 475 wird eine Calcium-Zink-Legierung erhalten durch Elektrolyse von Calciumchlorid mit geschmolzener Zinkkathode, nach Am. P. 881 934 entsteht eine Magnesium-Aluminiumlegierung durch Elektrolyse von Magnesium-Aluminiumfluorid + Lithiumfluorid mit geschmolzener Aluminiumkathode und allmählicher Eintragung von Tonerde (vgl. Fr. P. 380 213, Am. P. 944 826). Vgl. hierzu Am. P. 865 648 S. 231. Durch Mischung der Salze können Legierungen von Calcium und Barium mit Magnesium, Aluminium und Zink erhalten werden. Z. B. wird Calciumchlorid mit Graphitanode und Eisenkathode unter allmählichem Zusatz von 1 bis 5 Proz. Zinkchlorid elektrolysiert. Es wird bemerkt, daß das Verhältnis kein konstantes ist; das Zink fällt zuerst in größerer Menge. Vgl. auch Am. P. 900 961 (S. 232).

*Nodon* (Fr. P. 335 907) elektrolysiert ein Gemenge der Chloride und Fluoride des Magnesiums und des Calciums mit Aluminiumkathode, evtl. unter Zusatz anderer Metallverbindungen; z. B. von Kupfer, Arsen, Antimon usw.

*Deutsche Magnalium-Gesellschaft* (D. P. 121 802) elektrolysiert Carnallit mit Aluminiumkathode oder Aluminium-Magnesium-Kathode und setzt von Zeit zu Zeit Aluminium zu.

*Fiévet* (Fr. P. 408 893) elektrolysiert die Chloride mit flüssiger Bleikathode; s. S. 220.

*Metallbank* (D. P. 334 475, Br. P. 155 805) gewinnen Legierungen z. B. mit Blei oder Aluminium, indem sie schmelzflüssige Erdalkalisalze mit Blei- oder Aluminiumkathode und einer Kohle-Carbid-Anode zersetzen.

Ähnlich stellt *Seward* (Am. P. 1 258 261, S. 232) eine Legierung von Magnesium mit Zinn oder Kupfer (als Kathode) her, die dann als Anode in Magnesiumsalzschmelze zur Herstellung von reinem Magnesium dient.

*W.* und *H. Mathesius* (D. P. 355 429 und 373 155) beschreiben ein Verfahren und eine Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung der Blei-Erdalkali-Legierungen mit Kreislauf des Bleies und der Elektrolyten behufs gleichmäßigerer Legierungsbildung.

Auch das „*Frary-Metall*“<sup>2</sup>, eine Legierung von Calcium und Barium mit Blei, wird durch Elektrolyse der Chloride mit geschmolzener Bleikathode erhalten.

<sup>1</sup> Transact. Am. Elch. Soc. 1910, S. 249, ref. durch Z. angew. Ch. 1910, S. 1914; Z. Elch. 1910, S. 568. — <sup>2</sup> Nach *Cowan*, *Simpkins* und *Hiers*. Trans. Am. Elch. Soc. 40, 27 (1921).

## c) Aluminium.

Zur Herstellung von Legierungen des Aluminiums auf elektrolytischem Weg kann man entweder von den Aluminiumverbindungen ausgehen und diese unter Zusatz von Metallen oder Metallverbindungen oder mit Metallelektroden elektrolysieren oder man elektrolysiert die Verbindungen des Legierungsmetalls, sei es unter Zusatz von metallischem Aluminium oder aber mit einer Aluminiumkathode.

Die Elektrolyse von Aluminiumhaloiden mit Metallkathoden haben behandelt:

*Le Chatelier* (Br. P. 1214/61, S. 236), der Aluminiumnatriumchlorid mit Kupferkathode zersetzt; *Boguski-Zdiarski* (Br. P. 3090/84), der ähnlich wie *Lontin* Kryolith oder andere Aluminiumverbindungen mit geeigneten Flußmitteln zusammenschmilzt und mit dem auf dem Boden des Schmelzriegels geschmolzenen Legierungsmetall als Kathode elektrolysiert; *Feldmann* (D. P. 49 915, Br. P. 12 575/87, S. 237) elektrolysiert das Schmelzgemisch von Aluminiumalkalifluorid mit dem betreffenden Metallhaloid, z. B. Zinkchlorid oder Zinkfluorid.

*Warren*<sup>1</sup> will Kryolith mit Zinkanode elektrolysieren, um aus der erhaltenen Legierung Reinaluminium durch Abtreiben des Zinks zu erhalten.

*Montglas* (Br. P. 1751/87) elektrolysiert die geschmolzenen Doppelchloride (mit Alkalien) mit einer Kathode aus Kupfer oder Messing unter Anwendung einer porösen Scheidewand; *Plumb* (Fr. P. 185 261) will Aluminiumbronze machen durch Elektrolysieren von Kryolith oder anderen mit Flußmitteln gemengten Verbindungen, z. B. Tonerde mit Soda, mit Kupferkathode; *Bernard*<sup>2</sup> elektrolysiert die mit 50 bis 70 Proz. gemengten Fluoride mit Metallkathode; *Héroult* bzw. *Schweiz. Metallurg. Gesellschaft*<sup>3</sup> elektrolysieren ein Gemenge von Kryolith und Tonerde, das mittels des elektrischen Stroms geschmolzen wird, mit Kupferkathode. *Diehl*<sup>4</sup> stellt Legierungen als Zwischenstufe für die Gewinnung reinen Metalls dar (s. S. 238), indem er Aluminiumalkalifluoride mit Eisen-, Kupfer-, Blei- oder Antimonkathode zersetzt.

*Daniel* (D. P. 50054, Br. P. 4169/89, S. 237), *Le Redotte* (S. 239), *Dixon* (S. 230).

Anoden oder Kathoden aus dem Legierungsmetall wenden bei der Elektrolyse der Aluminiumhaloide an: *Grätzel*, S. 213; *Grabau*, S. 237; *Berg*, S. 242, der als Bad eine Schmelze aus einer Aluminiumverbindung mit Alkalinitrat oder -sulfid empfiehlt und z. B. mit Kupferkathode elektrolysiert; *The Pittsburg Reduction Co.* (Schwz. P. 921) mit einer Lösung von Tonerde in einem Schmelzgemenge aus Aluminiumfluorid mit Kalium- und Lithiumfluorid, ähnlich *Hall* (Am. P. 503 929\*) mit Metallkathode, allerdings in der Meinung, hierbei reines Aluminium zu erhalten (S. 238).

Dem aus Haloiden oder anderen Aluminiumverbindungen bestehenden Bade setzen das Legierungsmetall als solches zu: *Kagenbusch* (Br. P. 4811/72);

<sup>1</sup> Chem. News 1887, S. 153. — <sup>2</sup> Fr. P. 183 651 u. 188 014; Br. P. 10 057/87. — <sup>3</sup> D. P. 47 165, Br. P. 16 853/87, Am. P. 473 117, 473 118, 473 393. — <sup>4</sup> D. P. 59 406 u. 62 353, Br. P. 813/89; Z. Ver. D. Ing. **37**, 596 (1893).

er schmilzt Ton mit Flußmitteln und setzt Zink zu, in der Absicht, aus dem so erhaltenen Zinkaluminium das letztere durch Abtreiben des Zinks rein zu erhalten; *Hornig* (S. 240) läßt in seinem Apparat das Legierungsmetall, Blei, Wismut, Zink, Zinn, frei herabrieseln, das hierbei das emporsteigende Aluminium aufnimmt.

Mit aus den Verbindungen des Aluminiums und der Legierungsmetalle, hauptsächlich den Chloriden, zusammengesetzten Bädern arbeiten: *Lontin* (Br. P. 473/75); *Blackmore* (Am. P. 786 185, 802 153, 886 757, 889 098), der dem Bade die fremden Metalloxyde oder -aluminat zusetzt; *Borchers* und *Barth* (D. P. 246 484), die zum Zweck der Veredlung des Aluminiums mit geringen Mengen (bis zu 0,2 Proz.) Ceritmetallen Ceritmetallfluoride in den Elektrolyten eintragen.

Legierungen von Silicium mit Aluminium entstehen bei dem Verfahren von *Lossier* (D. P. 31 089) durch Eintragen von Aluminiumsilicaten in das Bad aus Aluminiumfluorid mit Alkalichloriden, mit Eisen zusammen nach *Minet*, wenn man in das Bad Bauxit einbringt (s. S. 241).

Der Zersetzung der Haloide der zu legierenden Metalle mit Aluminiumkathoden bedienen sich: *Deutsche Magnalium-Gesellschaft* (D. P. 121 802, S. 245); *Meslans* (D. P. 144 777, Am. P. 875 668), der eine Calcium-Aluminium-Legierung mit bis zu 85 Proz. Calcium durch Elektrolyse einer Calciumchloridschmelze mit Aluminiumkathode bei 7 bis 10 V und 150 Amp. herstellt; *Nodón* (Fr. P. 335 907), der Magnesiumchlorid und -fluorid zusammen mit Calciumchlorid und -fluorid gegebenenfalls unter Zusatz anderer Metallverbindungen, z. B. des Kupfers, Arsens, Antimons, elektrolysiert.

Mit Zusatz von metallischem Aluminium bei der Elektrolyse der Metallverbindungen arbeiten: *Murmann* (Ö. P. 8877), der ein Gemenge von Erdalkalioxyden mit oder ohne Tonerde unter Zusatz von metallischem Aluminium behufs Bindung der „flüchtigen“ Metalle elektrolysiert.

*v. Kugelgen* und *Seward* (Am. P. 881 934) elektrolysierten eine Lösung von Magnesiumoxyd in einer Schmelze aus Magnesium-Aluminiumfluorid mit Lithiumfluorid mit Aluminiumkathode unter allmählichem Zusatz von Tonerde.

Auch das Verfahren der *Comp. des produits chim. d'Alais et de la Camargue* (Fr. P. 473 043) in dem von ihr beschriebenen Ofen ist hier zu erwähnen.

### C. Technische Herstellung der Leichtmetalle.

Von einer Herstellung im technischen Maßstab kann man nur bei Natrium, Calcium, Magnesium und Aluminium sprechen; denn nur diese werden in solchen Mengen verbraucht, daß sich ihre Gewinnung im größeren Fabrikationsbetrieb durchführen läßt und lohnt. Es ist zwar möglich, daß demnächst auch Lithium und Barium dazukommen, welche als Legierungsmetalle neuerdings wertvoll erscheinen, während Kalium gegen das Natrium, Strontium gegen Barium und Calcium keine besonderen Vorteile bieten, Rubidium und Caesium aber wegen ihres seltenen und beschränkten Vorkommens nicht in Betracht

kommen, obwohl besonders dem Rubidium gute Legierungseigenschaften zugeschrieben werden. Auch für das Beryllium kommt eine Herstellung im größeren Maßstab trotz seiner guten Legierungseigenschaften zur Zeit nicht in Frage, da die Berylliumminerale sich nicht, wie die meisten anderen Leichtmetallverbindungen, in größeren Lagern angehäuft und der Ausbeutung im großen zugänglich finden.

Wir werden daher auch im folgenden nur die Herstellung der obengenannten vier Metalle näher beschreiben und können uns um so mehr darauf beschränken, weil die Gewinnung der übrigen Leichtmetalle dem einen oder anderen der genannten in der Methode entspricht, je nachdem sie sich chemisch nahe stehen.

Es muß jedoch vorausgeschickt werden, daß durchaus sichere und eingehende Angaben betriebstechnischer Natur nicht gemacht werden können, weil die Fabriken über ihre Verfahren und Einrichtungen, entgegen dem sonstigen Brauch der Metallurgen, strenge Geheimhaltung bewahren. Man ist darauf angewiesen, sich durch kritische Betrachtung der Patentliteratur, aus der sich die wichtigsten Richtlinien der technisch-praktischen Bestrebungen entnehmen lassen, im Zusammenhang mit veröffentlichten wissenschaftlichen Untersuchungen und zerstreuten Mitteilungen mehr wirtschaftlicher Natur ein Bild von dem tatsächlichen Stand der Leichtmetallgewinnung zu machen.

### Natrium.

Wie bereits in der geschichtlichen Einleitung gesagt worden ist, wurde das Natrium, das lange Zeit nur zur Gewinnung des Aluminiums gebraucht wurde, rein chemisch durch Reduktion von Soda mit Kohle hergestellt. Der Vorgang ist ausführlich beschrieben von *St. Claire-Deville* in seinem Buch „De l'Aluminium“, Paris 1859. Später haben insbesondere *Castner* und *Netto* es durch Reduktion von Ätznatron gemacht, bis auch dieses Verfahren, nach der gelungenen elektrolytischen Darstellung von Aluminium, durch die Elektrolyse des schmelzflüssigen Ätznatrons, ebenfalls zuerst durch *Castner* ausgearbeitet, verdrängt wurde und noch zur Zeit im wesentlichen benutzt wird. Die vielen Vorschläge anderer Elektrolyten, die, wie das Natriumchlorid, wegen des natürlich erhältlichen, billigeren und bequemeren Ausgangsmaterials immer wieder verlockten, haben, wenn überhaupt, doch nur in ganz beschränktem Umfang bisher Aufnahme gefunden<sup>1</sup>. Ob insbesondere in den Vereinigten Staaten Amerikas nach den Verfahren und mit den Apparaten der *Virginia Lab. Co.* (v. *Kügelgen* †, *Seward* und deren Mitarbeiter) die Elektrolyse des schmelzflüssigen Chlornatriums im größeren Maßstab betrieben wird, ist nicht bekannt; auch die Elektrolyse mit Doppelzelle und flüssiger Bleizwischenelektrode nach *Ashcroft* scheint, wenigstens für die Gewinnung von reinem Natrium, fabrikmäßig nicht ausgebeutet zu werden, wenn auch in Zeitungsberichten von solchen Anlagen in Norwegen gesprochen ist.

Es kann sich daher hier die Darstellung auf die Schmelzelektrolyse des Ätznatrons und ihre vermutliche praktische Ausgestaltung, wie sie sich an der

<sup>1</sup> Vgl. hierzu die bemerkenswerten Angaben von *Danneel* in Z. Elch. 1924, S. 145.



Hand der zerstreuten Literatur ergibt, beschränken. (Wegen der übrigen Methoden vgl. die ausführliche Darstellung im vorangehenden Teil.)

Die hohe Schmelztemperatur des Ätznatrons ( $327^{\circ}$  bei reinem, bis  $300^{\circ}$  bei chlorid- oder carbonathaltigem) die Einwirkung der Schmelze auf viele Materialien, aus denen das Schmelzgefäß, die Elektroden, Diaphragmen und andere etwa erforderlichen Teile, mit denen die Schmelze und die bei der Elektrolyse auftretenden Gase in Berührung kommen, noch mehr aber die chemischen und physikalischen Erscheinungen bei der Elektrolyse selbst, wie Auflösung von Natrium und Sauerstoff in der Schmelze und deren weitere Umsetzungen, machen besondere Maßnahmen und Einrichtungen erforderlich. Und die zur Beseitigung der damit verknüpften Übelstände entstandene Frage nach Bau und Ausgestaltung der elektrolytischen Apparate — schlechthin auch Ofen genannt — hat dauernd Technik und Forschung beschäftigt und bringt fortgesetzt neue Vorschläge.

#### Der Ofen.

Seine Gestaltung, die eng mit der Art und dem Einbau der Elektroden zusammenhängt, zeigt hauptsächlich zwei Typen, die man als tiegelförmig und pfannenförmig bezeichnen kann. Die tiegelförmige Type baut sich im wesentlichen auf dem zuerst von *Castner* angegebenen Apparat auf, die pfannenförmige auf dem Apparat der Aluminium-Industrie-A.-G. Neuhausen, dazwischen liegen Ausführungsformen, die sich, wie der Apparat der Elchem. Werke (*Rathenau* und *Suter*), mehr dem letzteren, oder wie die Apparate der *Soc. d'Electrochimie (Hulin)*, der *Usines de Riouperoux*, des *Aussiger Vereins*, der *Lonza-Werke* u. a. der ersteren Type in ihrer Form nähern.

Bei allen ist das Material des Behälters Gußeisen.

Im wesentlichen dürfte von den meisten Fabriken der *Castnersche* Apparat (D. P. 58 121) gebraucht werden. (S. Abb. 1, S. 207). Er besteht aus einem zylindrischen Kessel mit einem zentralen Rohrfortsatz nach unten, durch den, isoliert, die Kathode, ein Eisenstab, hochgeführt ist. Der Rohrfortsatz dient zugleich zur Dichtung mittels der darin befindlichen erstarrten Schmelze. Der Kessel selbst ist seitlich und unten zur Beheizung eingerichtet. Als Anode dient ein von oben her eingeführter Zylinder aus Eisen oder besser Nickel. Der von ihr eingeschlossene Teil der Kathode ist zylindrisch erweitert und wird durch einen Drahtnetzzyylinder *D* von der Anode getrennt, wodurch das sich an und über der Kathode abscheidende Metall vom Übertritt nach der Anode abgehalten werden soll. Dieses Drahtnetz hängt an einem isoliert von der Anode an dem Deckel des Kessels aufgehängten Blechzylinder, der nur wenig in die Schmelze reicht und dazu bestimmt ist, das nach oben steigende Natrium aufzunehmen, welches alsdann durch den beweglichen Deckelverschluß mit Sieblöffeln ausgeschöpft wird. Die hierzu dienenden Sieblöffel mit etwa 1 mm weiten Löchern lassen die leichtflüssigere Schmelze durchlaufen, halten aber das Metall selbst zurück.

Die von *Becker* (D. P. 104 955) vorgenommene Abänderung (s. Abb. 6, 7 u. 8 S. 208 ff.) besteht im wesentlichen in der Anbringung einer gekühlten Deckel-

haube, 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 gestatten, so daß der die Kathode von der Anode trennende Drahtnetzzyylinder wegfallen kann.

Für die gegenwärtige technische Herstellung ist wohl die von *Neumann*<sup>1</sup> angegebene Ausbildung des *Castnerschen* Apparates vorwiegend im Gebrauch. Seinen Angaben soll im wesentlichen auch hier gefolgt werden. Der von ihm

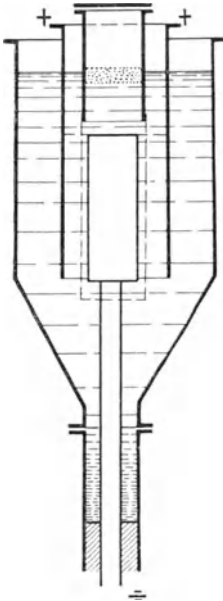


Abb. 14.

beschriebene Apparat ist, unter Benutzung von in Übereinstimmung mit seinen Angaben stehenden Abmessungen, in der Abb. 14 schematisch dargestellt, etwa in den Größenverhältnissen (Maßstab 1 : 15), wie er in der Technik gebraucht werden dürfte. Er weicht u. a. ab in der kegelförmigen Zuspitzung des Bodens, wodurch ein zweckmäßiger Absitzraum für die Verunreinigungen aus dem Bade geschaffen ist; ferner ist der Spannungersparnis halber der Abstand zwischen den Elektroden möglichst gering gehalten.

Der dargestellte Apparat faßt etwa 72 l Ätznatronschmelze (rund 150 kg NaOH); es sollen aber auch vielfach Apparate mit kleinerem Inhalt (etwa 70 kg Schmelze) gebraucht werden.

Die Schmelze muß aus den bereits (S. 167) besprochenen Gründen wasserfrei sein, sie sollte auch keine Chloride oder Sulfate enthalten, während sie Natriumcarbonat enthalten darf, ja sogar mit einem Gehalt an solchem besser arbeitet als in ganz frischem, reinem Zustand. Dagegen soll sie möglichst eisen- und silicatifrei sein, um Verstopfungen der Drahtnetzöhle und andere später noch zu besprechende Unzuträglichkeiten (lokale Überhitzungen) zu vermeiden.

Sie kann entweder in schmelzflüssigem Zustand in den Kessel eingegossen oder in ihm durch eine vorgesehene Außenheizung erst eingeschmolzen werden.

Die Arbeit mit diesem Apparat (und ähnlich auch mit den anderen Apparaten dieser Type) gestaltet sich folgendermaßen: Der Kessel wird mit der entwässerten Schmelze gefüllt und gleichzeitig Strom angelassen, um das „Einfrieren“ zu verhindern. Man rechnet hierbei mit einer Kathodenstromdichte von 1,5 bis 2 Amp./qcm (bei der gewöhnlichen zylindrischen oder schwach kegelförmigen), etwas weniger bei einer Form, wie sie *Neumann* in seiner Abhandlung, (Z. angew. Ch. 1914, S. 66, Fig. 3 vorschlägt), also mit einer Kapazität des Ofens von etwa 1250 Amp. und mit einer Betriebsspannung von 4 bis 5 V, welche etwa zur Hälfte auf die Heizwirkung des Stromes zur Flüssighaltung der Schmelze draufgeht und durch gute Wärmeisolierung des Ofens herabgemindert werden könnte.

<sup>1</sup> Z. angew. Ch. 1914, S. 70.

Wie schon gesagt, soll die Temperatur des Bades höchstens  $20^{\circ}$  über dessen Schmelzpunkt liegen, aber auch nicht zu nahe an diesen heruntergehen, weil sonst Störungen durch das stellenweise Erstarren des Bades eintreten würden. Bei carbonathaltigem Ätznatron kann sie dessen niedrigerem Schmelzpunkt entsprechend etwas tiefer liegen.

Da die Schmelze schwer oder kaum wasserfrei zu halten ist, schon infolge der durch die Elektrolyse selbst bewirkten Wasserbildung, 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. Man zündet ihn da an und läßt ihn herausbrennen. 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. Immerhin ist dies ein Zeichen von nicht ganz normalem Betrieb und verlangt die Regelung der Temperatur und der Stromstärke bzw. der Spannung, um deren Ursachen zu dämpfen und nach Möglichkeit zu unterdrücken.

Das in der Glocke angesammelte Metall wird von Zeit zu Zeit mit eisernen Sieblöffeln (von 1 mm Lochweite), die die leichtflüssige Schmelze, nicht aber das fester zusammenhaltende Natrium durchlassen, ausgeschöpft, in eisernen Tiegeln umgeschmolzen und gereinigt und dann in eisernen Formen erstarren gelassen. Diese Barren werden in Blechbüchsen dicht aneinander verpackt, worauf diese sogleich verlötet werden und so für den Versand fertig sind.

Im Verlaufe des Betriebes nimmt die Schmelze, die natürlich entsprechend dem Verbrauch durch Nachfüllen frischer zu ergänzen ist, Kohlensäure aus der Luft auf, wird dadurch zunächst leichtflüssiger, bis sich etwa 10 Proz. Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) in der Schmelze befinden, von wo an der Schmelzpunkt wieder steigt. Da alsdann auch die Verunreinigungen des Ätznatrons sich stark angesammelt haben, was sich am Schwarzwerden und Schäumen der Schmelze schon dem Auge zu erkennen gibt, so muß das Bad wieder völlig erneuert werden, was in der Praxis etwa alle 2 bis 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. *Neumann* empfiehlt noch die Anwendung einer gelegentlichen höheren Anodenstromdichte, um durch die hierbei bewirkte Erwärmung das im Anodenraum durch die Elektrolyse gebildete Wasser zu verdampfen; er will dies durch Höherheben der Anode ermöglichen.

*Neumann*, der selbst mit seinem kleinen Versuchsapparat bei aufmerksamster Temperaturregelung eine Stromausbeute von 50 bis 55 Proz. erreicht hatte, rechnet für die Praxis zwar nur mit 40 Proz., läßt aber für größere Öfen die Möglichkeit einer Ausbeute von 55 Proz. offen. Es würde sich darnach bei 40 Proz. Stromausbeute (und 5 V Spannung) ein Energieverbrauch von 14,54 kW-St. für 1 kg Natrium berechnen, der bei 55 Proz. Ausbeute bis auf 10,69 kW-St. herabzudrücken wäre. Das wäre für das von uns angenommene Bad eine Leistung von 14 kg Natrium in 24 Stunden.

Die Bäder werden, da es nur jeweils verhältnismäßig kleine Einheiten sind, in mehreren (4 bis 5) Reihen bis zu 30 Bädern hintereinander- und diese Reihen wieder parallel geschaltet.

Bei den pfannenförmigen Öfen (Br. P. 21027/96; s. Abb. 4, S. 208) befindet sich die Ätznatronschmelze in einer großen flachen gußeisernen, von unten beheizten Pfanne mit längsgestreckten, abwechselnd als Kathoden und Anoden ausgebildeten Eisenschienen, von denen die Kathoden mit abgerundeten Unterkanten oben die Schmelze berühren, die tiefer eintauchenden Anoden aber in einem, von ihnen isoliert an sie gehängten, unten offenen Blechkasten zur Trennung der Elektrodenprodukte voneinander eingeschlossen sind.

Bei der großen, der Luft ausgesetzten Badoberfläche ist die Kohlendioxidaufnahme stärker als bei den tiegelförmigen Apparaten; da auch im übrigen die Temperatur sich 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 mit diesem allen wohl auch die Stromausbeute geringer.

Die Größe und Breite der Pfannen wird natürlich durch die erforderliche Bedienungsmöglichkeit, insbesondere die Entnahme des Metalls, bestimmt. Für die letztere dient ein etwa stechheberartiges Gefäß, aus dem man nach Vollschöpfen durch Lüften des die untere Öffnung verschließenden Stechers die Schmelze herauslassen kann und dann erst das Metall in die Formen laufen läßt.

Für die, hier als „Berührungselektroden“ bezeichneten, Kathoden haben übrigens *Rathenau* und *Suter* (D. P. 96 672) eine besonders zweckmäßige Konstruktion angegeben, die, abgesehen davon, daß ihre Form sie auch in tiegelartigen Öfen zu verwenden gestattet, ein rascheres Abkühlen des Metalls herbeiführt und damit dessen Verteilung in der Schmelze verhindert und auch die Entnahme des Metalls selbst erleichtert. Sie bestehen nämlich der Hauptsache nach aus gebogenen Kupferblechen mit federnder Aufhängung (Abb. 2 und 3, S. 208).

Weitere Vorschläge, die gewisse Übelstände der Elektrolyse, sei es durch ein besonderes Betriebsverfahren, sei es durch besondere Konstruktion von Einzelteilen der Apparatur, vorzugsweise der Kathoden, beseitigen wollen, sind bereits im vorhergehenden Teile beschrieben.

Von Legierungen des Natriums kommen zur Zeit wohl nur die Legierungen mit Blei in Betracht. Sie sind einfacher und billiger herzustellen als das reine Metall, da sich als Elektrolyt schmelzflüssiges Natriumchlorid anwenden läßt und das Chlor ohne mit dem Metall zusammenzutreffen, welches sich mit der auf dem Boden liegenden Kathode aus schmelzflüssigem Blei verbindet, sofort nach oben entweichen kann. Es bestehen eine große Anzahl Vorschläge über Verfahren und geeignete Einrichtungen, so von *Fautin*, *Hulin*, *Acker*, *Ashcroft*, *Carrier*.

Das Kalium läßt sich im wesentlichen nach den gleichen Methoden wie das Natrium herstellen, also am besten auch durch Elektrolyse des schmelz-

flüssigen, wasserfreien Kaliumhydroxyds (Zersetzungsspannung 2,15 V bei 390° nach *Neumann* und *Bergve*). Es sind jedoch einige besondere Vorichtsmaßregeln notwendig, bedingt durch die viel stärkere Oxydierbarkeit, die es schon beim Aufsteigen des Metalls an die Oberfläche an der Luft zur Entzündung kommen läßt, und durch seine leichtere Verteilbarkeit und Löslichkeit in der Schmelze. Man muß das Kalium also vor der Luft geschützt auffangen, wozu *Lorenz* und *Clark*<sup>1</sup> die Einführung der Kathode durch eine in das Bad eintauchende Magnesitglocke vorgeschlagen haben.

#### Lithium.

Zur Herstellung des Lithiums in größeren Mengen bedient man sich zweckmäßig der Elektrolyse des schmelzflüssigen Lithiumchlorids, die leichter als die des Natriumchlorids vor sich geht, weil der niedrigere Schmelzpunkt des Lithiumchlorids (690°) auch eine niedrigere Badtemperatur als das Natriumchlorid (900°) erlaubt, die durch Zusatz von Kaliumchlorid noch weiter (bis 450 bis 380°) herabgesetzt werden kann, wodurch die zu Ausbeuteverlusten führende Bildung von Subchlorid vermieden werden soll. Auch der Zusatz von Lithiumbromid soll nach *Ruff* und *Johannsen*<sup>2</sup> sich gleicherweise nützlich erweisen.

#### Rubidium.

Rubidium läßt sich ähnlich wie das Kalium durch Elektrolyse des schmelzflüssigen Rubidiumhydroxyds unter Schutz vor der Luft herstellen.

#### Caesium.

Caesium läßt sich wie Rubidium oder Lithium durch Elektrolyse der schmelzflüssigen Verbindungen (CsOH oder CsCl) oder durch Reduktion des Caesiumcarbonats mit Magnesium nach *Erdmann* und *Menke* (S. 171) herstellen.

#### Calcium.

Eine technisch brauchbare Herstellungsweise des Calciums, fabrikmäßig ausgeübt, wurde zuerst von den *Elektrochemischen Werken Bitterfeld* mit Hilfe eines von *Suter* und *Redlich* (D. P. 155 433) ausgearbeiteten Apparates durchgeführt. Es ist auf Grund der späteren Veröffentlichungen anzunehmen, daß hiermit im wesentlichen auch heute noch gearbeitet wird.

Der Apparat, den *Rathenau* in Z. Elch. 1904, S. 502 beschrieben hat, besteht in einem Graphittiegel, in den als Kathode von oben her ein heb- und senkbarer Eisenstab eben in das Schmelzbad eintaucht, während der Tiegel selbst die Anode bildet. Man kann einen Eisentiegel anwenden, muß aber dann Boden und Wandung von außen kühlen, so daß sie sich mit einer gegen chemische Angriffe schützenden Schmelzkruste bedecken. Die Kathode bildet also auch hier, wie beim Natrium, eine Berührungselektrode, an der sich das ausgeschiedene Metall aber fest ansetzt, da es an der Oberfläche sofort erstarrt, so daß es mit dem Eisenstab nach Maßgabe seiner Bildung aus dem

<sup>1</sup> Z. Elch. 1903, S. 269. — <sup>2</sup> Z. Elch. 1906, S. 186.

Bade gehoben werden kann und somit von Anfang an die Rolle der Kathode selbst übernimmt. Da das ausgeschiedene Metall sich oberflächlich sofort mit einer Kruste der erstarrten Schmelze bedeckt, so bleibt es vor der Oxydation durch die Luft geschützt. Für das entwickelte Chlorgas dient ein Rohr im Deckel als Abzug. Das Bad wird nur bei Anwendung eines Graphittiegels durch Außenheizung heiß erhalten, sonst durch Stromheizung. Als Elektrolyt dient entwässertes Chlorcalcium; die Entwässerung und Reinigung muß mit größter Sorgfalt geschehen, jede Spur von Feuchtigkeit oder von Verunreinigungen, z. B. Eisen, geben Störungen in der Elektrolyse und fortgesetzte Verminderung der Ausbeute durch Oxydation und Bildung von Subchlorid.

Für die Ausbeute ist es sehr wichtig, daß die Temperatur des Bades richtig gehalten wird, nämlich etwas über den Schmelzpunkt des Calciums ( $800^{\circ}$ ), weil bei zu niedriger Temperatur das Metall schwammig wird und nicht mehr zusammenläuft oder sich an die Kathode ansetzen kann, bei zu hoher Temperatur sich im Bade verteilt und Subchlorid bildet oder an die Oberfläche gelangend, 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 zu Verlust.

Es spielt daher sowohl die Kathodenstromdichte, die für reines Calciumchlorid etwa 100 Amp./qcm beträgt, als auch die Zusammensetzung des Bades eine wichtige Rolle. Letztere ist auch darum wichtig, weil bei dem hohen Schmelzpunkt des Calciums ( $800^{\circ}$ ) es zweckmäßig ist, ein leichter flüssiges Bad als Calciumchlorid ( $780^{\circ}$ ) zu haben, was die Aufsicht erleichtert. Man setzt daher häufig Calciumfluorid oder aber, da es meist auf einen sehr geringen Gehalt des Metalls (0,1 bis 0,3 Proz.) an Kalium nicht ankommt, lieber Kaliumchlorid (15 bis 25 Proz., Schmelzp.  $630$  bis  $690^{\circ}$ ) zu. Im Gegensatz zur Stromdichte an der Kathode muß die Anodenstromdichte sehr gering sein, um den sogen. Anodeneffekt, bei dem die Anode von der Schmelze nicht mehr benetzt wird, die Spannung erheblich steigt und Funkenerscheinungen auftreten, möglichst auszuschließen; es wird z. B. 1,25 Amp./qcm angegeben. Die Badspannung wird verschieden mit 20—32 V angegeben. Bei durchschnittlich 75 Proz. Stromausbeute läßt sich also mit einer Kilowattstunde 1744 g Calcium oder in 24 Stunden 0,418 kg Calcium erzeugen; 1 kg Calcium bedarf demnach 24 kW-St.

Über die Größe und Kapazität der Bäder sowie über ihre Aufstellung u. dgl. ist nichts bekannt geworden.

#### Calciumlegierungen.

Wenn es auch möglich ist, durch Reduktion von Metalloxyden mit Kohle in Gegenwart von Calciumoxyd im elektrischen Ofen Calciumlegierungen zu erhalten, so dürfte doch eine fabrikmäßige Herstellung darauf nicht gegründet sein. Auch hierfür scheint vielmehr — wenn man sich nicht des einfachen Zusammenschmelzens bedienen will — der gegebene Weg, zu einigermaßen

brauchbaren Legierungen von fester Zusammensetzung zu kommen, die Schmelzelektrolyse von Calciumchlorid mit dem betreffenden Metall, wohl hauptsächlich Blei- oder Aluminium, als Kathode zu sein. Vgl. die Mitteilungen von *Cowan, Simpkins* und *Hiers*<sup>1</sup> über das sogen. Frarymetall (Calcium-Barium-Blei-Legierung), die D. P. 355 429 und 373 155 von *W.* bzw. *W.* und *H. Mathesius*, das Verfahren der Metallbank (D. P. 334 475, Br. P. 155 805) u. a.

#### Barium.

Für die Herstellung des Bariums scheint sich nach den Untersuchungen, insbesondere von *Stockem*, die Schmelzelektrolyse nicht gut zu eignen. Möglicherweise läßt sich aber das Verfahren von *Matignon*<sup>2</sup> durch Reduktion von Bariumoxyd mit Silicium oder dem leichter erhältlichen 90 proz. Ferrosilicium verwenden.

Verhältnismäßig leicht ist die Herstellung seiner Legierungen nach Art der Calciumlegierungen.

#### Strontium.

Das Strontium läßt sich durch Elektrolyse von schmelzflüssigem Strontiumchlorid ähnlich wie Calcium gewinnen. Zweckmäßig ist es, hierbei den Schmelzpunkt des Bades durch Zugabe von Kaliumchlorid herabzusetzen; ein Gemenge von Strontiumchlorid mit 15,9 Proz. Kaliumchlorid schmilzt bei 628°, reines Strontiumchlorid bei 848°.

#### Magnesium.

Sichere Angaben über die tatsächlich ausgeübte Herstellungsweise des Magnesiums und die dabei verwendeten Apparate und Ausgangsstoffe sind nicht zu erlangen; man ist auch hier, wie beim Natrium, auf Vermutungen und Schlußfolgerungen aus der zahlreichen Patentliteratur und den Veröffentlichungen über wissenschaftliche Forschungen angewiesen, die nur durch spärliche allgemeine Mitteilungen, hauptsächlich in amerikanischen Zeitschriften, ergänzt werden und so wenigstens die zur praktischen Gewinnung wichtigsten Umstände erkennen lassen.

Ganz allgemein bedient man sich der Elektrolyse von schmelzflüssigem Magnesiumchlorid mit einesteiis seinen Schmelzpunkt herabsetzenden, andernteils seine Dichte erhöhenden Zusätzen von Alkalichloriden und -fluoriden.

Das verwendete Magnesiumchlorid muß völlig wasserfrei, rein, insbesondere frei von Eisen und oxydischen Verbindungen, wie Magnesiumsulfat, sein; Wassergehalt vermindert durch Oxydation und Bildung von Oxychlorid die Ausbeute, Magnesiumsulfat verhindert durch oberflächliche Oxydation der entstehenden Magnesiumkügelchen deren Zusammenfließen.

Da Magnesiumchlorid selbst nur schwer, bei teilweiser Chlorabgabe und Bildung von Oxychlorid, entwässert werden kann, bedient man sich schon lange des natürlichen oder künstlichen, wasserfreien Carnallits,  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$ ,

<sup>1</sup> Chem. Met. Eng. 1921, S. 181. — <sup>2</sup> C. r. **156**, 1378 (1913).

oder nach dem Vorgang der *Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen* (D. P. 115 015) des „Dreisalzgemisches“  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ , welches leichter rein und wasserfrei zu erhalten ist. Zusatz von 1 bis 5 Proz. Flußspat soll das Zusammenfließen des ausgeschiedenen Metalls erleichtern und so den Verlust durch Verbrennen an der Badoberfläche oder durch Verteilung im Bade und damit Wiederauflösung durch das anodisch entstehende Chlor verhindern. Gleichzeitig wird hierdurch, wie durch Bariumchlorid (nach *Seward* und *v. Kugelgen*, Am. P. 931 092) das spezifische Gewicht erhöht, so daß das Magnesium sicher und leicht in die Höhe steigt.

Da das Doppelsalz  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$  bei  $485^\circ$ , das Magnesium aber bei  $633^\circ$  schmilzt, so hält man die Badtemperatur bei  $700$  bis  $750^\circ$ , bei welcher Temperatur die Carnallitschmelze eine Dichte von 1,658, die einen Überschuß von Alkalichlorid aufweisende Schmelze sogar von 1,685 hat (Mg 1,478). Wenn auch diese höhere Temperatur nach *A. Öttel* die Stromausbeute etwas beeinträchtigt, so sind die Verluste hierdurch doch geringer zu schätzen als bei zu niedriger Temperatur, bei der sich das Magnesium schwammförmig ausscheidet und daher leicht der Gefahr des sekundären chemischen Angriffs in der Schmelze ausgesetzt ist.

Als Elektrolysiergefäß dient ein eiserner Kessel, der, wenn man Außenheizung anwendet, selbst die Kathode bildet oder durch dessen Boden, bei Stromheizung, die stabförmige, etwas zugespitzte Kathode dicht hindurchgeführt ist. Im ersteren Fall wird zweckmäßig der obere zylindrische Teil isoliert auf den schalenförmigen Boden mittels Ringflansches aufgesetzt und nur der erstere mit dem negativen Pol verbunden sein und als Kathode wirken. Im letzteren Fall, bei Stromheizung, ist die innere Wandung des Ofens durch erstarrte Schmelze gegen den Angriff der Anodenprodukte geschützt, die Anode selbst besteht aus einer Anzahl von Graphitblöcken, die um die Kathode herum an der Innenwandung des Ofens angeordnet sind. Der Ofen ist mit einem Deckel gegen die äußere Luft abgeschlossen, auf dem ein Chlorableitungsrohr sitzt und durch den, wenigstens für den Fall der Mittelkathode, isoliert eine Sammelglocke für das aufsteigende Metall führt, aus der es von Zeit zu Zeit mit Sieblöffeln ausgeschöpft werden kann.

Obwohl die Gefahr, daß das aufsteigende Magnesium von dem entwickelten Chlor im Bade angegriffen wird, nicht groß ist, weil die größeren Magnesiumteilehen, wie sie bei erhöhter Kathodenstromdichte entstehen, von der Anode abgestoßen werden, so ist doch eine Trennung zwischen Anoden- und Kathodenraum im oberen Teile des Bades zweckmäßig und wird meist, nach einem Vorschlag von *Seward* und *v. Kugelgen* (D. P. 247 444) durch eine Kühlschlange, die über der Mittelkathode oben in das Bad eingelegt ist und sich dort mit einer starren Salzkruste umgibt, hergestellt. (S. Abb. 11, S. 218.)

Ob die Arbeit mit einer „Berührungskathode“, wie sie für das Calcium dient, bei der also das erstarrte und dem allmählichen Ansatz entsprechend aus dem Bade gehobene Metall selbst als Kathode dient, auch für das Magnesium Verwendung gefunden hat, ist nicht bekannt. Nach den Mitteilungen von *Kunze* und *A. Öttel* soll hierbei das Magnesium kalihaltig werden.



Da das Bad durch die elektrolytische Stromarbeit allmählich an Chlor-magnesium verarmt, ist von Zeit zu Zeit entwässertes Salz zuzusetzen. Eine ängstliche Innehaltung der oben angegebenen Zusammensetzung ist nicht geboten; nach *A. Öttel* soll das Verhältnis von Kaliumchlorid zu Magnesiumchlorid bis auf 1 :  $\frac{1}{8}$  fallen können, ohne daß hierdurch ein beträchtlich höherer Kaliumgehalt als 0,1 Proz. zu befürchten wäre.

Die Kathodenstromdichte beträgt nach *A. Öttel* 30 bis 40 Amp./qdm, wobei eine Stromausbeute von 82 Proz. zu erreichen ist. Da die Zersetzungsspannung bei 700° etwa 3,2 V, mit Stromheizung aber 5 bis 8 V beträgt, so kommt unter Zugrundelegung einer mittleren Ausbeute von 70 Proz. und einer mittleren Spannung von 6 V auf 1 kg Magnesium ein Energieverbrauch von 19 kW-St.

Das elektrolytisch erhaltene (Roh-)Magnesium enthält als Verunreinigungen vor allem Einschlüsse von Chloriden, von denen es durch Umschmelzen, selbst unter einer Decke von Kochsalz und Flußspat, sich nur schwer befreien läßt. Über seine Reinigung siehe dieses Kapitel unter D 263.

#### Magnesiumlegierungen.

Eine unmittelbare Herstellung der Legierungen ist zwar sowohl auf thermischem Wege, meist unter Zugabe der Legierungsmetalle als solchen (s. S. 182), als 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 mit Beobachtung entsprechender Vorsichtsmaßregeln.

#### Beryllium.

Nach *Lebeau*<sup>1</sup> wird es, ähnlich wie das Aluminium, schnell und mit guter Ausbeute durch Elektrolyse der Doppelsalze des Berylliumfluorids mit Natriumfluorid im Schmelzfluß hergestellt, wobei ein Nickeltiegel als Schmelzkessel und gleichzeitig als Kathode, ein Graphitstab als Anode dient. Das Ergebnis wird bestätigt durch *Fichter* und *Jabloczynski*<sup>2</sup>. Diese wandten bei einem Nickeltiegel von 150 cem Inhalt eine Stromstärke von 7 bis 10 Amp. an, was etwa einer Kathodenstromdichte von 0,9 bis 1,3 Amp. entspricht. Über die Herstellung der Berylliumlegierungen s. S. 183/4 (auf thermischem Wege und S. 234 (auf schmelzelektrolytischem Wege).

#### Aluminium.

Die fabrikmäßige Herstellung des Aluminiums erfolgt, wie die der anderen Leichtmetalle, zur Zeit ebenfalls nur durch schmelzflüssige Elektrolyse. Als Bad dient eine Lösung von Tonerde in geschmolzenem Kryolith, dem von einigen auch noch geringe Mengen von Aluminiumfluorid und Calciumfluorid zugesetzt werden.

<sup>1</sup> C. r. **126**, 744. (1898). — <sup>2</sup> Berl. Ber. 1913, S. 1604.

Da die Eigenschaften des Metalls außerordentlich von auch nur in geringen Mengen vorhandenen anderen Beimengungen, wie Eisen, Silicium, Kupfer, Blei, beeinflußt werden und eine nachträgliche Raffination des Metalls, wenn überhaupt, so doch nur in einzelnen besonderen Fällen oder unter technisch nicht in Betracht kommenden Umständen 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 künstlicher Kryolith (Aluminium-Natriumfluorid) verwendet.

Kryolith allein schmilzt bei  $977$  bis  $1000^\circ$ ; ein Zusatz von Aluminiumoxyd erniedrigt anfangs den Schmelzpunkt, und zwar bis zu  $924^\circ$  bei 20 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , während weitere Zusätze den Schmelzpunkt wieder erhöhen, so daß mit Rück-

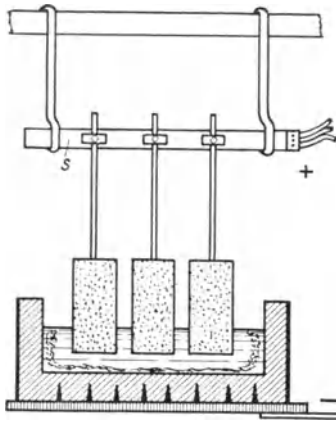


Abb. 15.

sicht hierauf ein Verhältnis von 10 bis 20 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für die Durchführung des Prozesses als zweckmäßig befunden worden ist; die Temperatur des Bades beträgt dann im Mittel  $950^\circ$ . Bei einem solchen Verhältnis ist auch die Dichte des Bades mit 2,35 (geschmolzener Kryolith 2,08) um so viel geringer als die des flüssigen Aluminiums mit 2,54, daß dieses sicher am Boden des Elektrolysebehälters verbleibt und sein Hochsteigen und Verteilen in der Schmelze im normalen Verlauf der Elektrolyse nicht zu befürchten ist.

Für die Aufnahme der Schmelze dienen länglich viereckige (für kleinere Abmessungen auch kreisrunde) Kästen (Öfen) aus starkem (10 mm) Eisenblech mit Außenversteifungen, die auf einer eisernen, mit stromleitenden Spitzen versehenen Bodenplatte stehen und mit einer dicken Schicht aus zäher Kohlenteermischung ausgestampft sind, die durch Ausbrennen gehärtet wird. So können sie gleich mit der Bodenplatte an das Stromleitungskabel angeschlossen werden und dienen mit ihrer leitenden Bodenfläche, auf der sich übrigens bald das Metall sammelt, als Kathoden (siehe die schematische Abb. 15).

Die lichte Weite der Öfen beträgt meist 2 m Länge, 1 m Breite und 30 cm Tiefe bei einer äußeren Gesamthöhe von 90 cm. Die Größe ist beschränkt durch die Anforderungen der Betriebsarbeit: Nachstellen und Einregulieren der Anoden, Ausschöpfen des Aluminiums, Nachsetzen der Tonerde u. a.

Die Anoden sind entweder starke zylindrische, durch Pressen oder Stampfen hergestellte Kohlenstangen von etwa 10 bis 20 cm Durchmesser oder prismatische Blöcke von 25 auf 30 cm im Querschnitt und 30 bis 50 cm Länge, die in kleinen Abständen nebeneinander an der Stromleitungsschiene, zweckmäßig aber an einem besonderen verstellbaren Balken hängen. Von der Ofenwandung stehen sie so weit ab, daß ein Stromübergang nicht eintritt, wodurch es mög-

lich ist, die Kathodenwirkung nur auf die Bodenfläche zu beschränken und die Seitenwandungen durch Abkühlung sich mit einer schützenden Hülle von erstarrter Schmelze belegen zu lassen. 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.

Sie hängen meist in zwei Reihen zu je 5 bis 10 Stück bei stangenartiger und etwa 3 bis 4 Stück bei prismatischer Ausbildung. Ihre Zahl wird absichtlich so groß genommen, um eine möglichst niedrige Anodenstromdichte zu erreichen. Die Wahl der Elektrodenform wird von der wirtschaftlich-rechnerisch zulässigen Spannung bestimmt; denn es ist klar, daß bei langen Elektroden mit geringem Querschnitt auf die Stromleitung in der Elektrode selbst mehr Spannung verbraucht wird als bei den größeren prismatischen Blöcken, und daß ferner auch die Erwärmung<sup>1</sup> der Elektroden und damit ihre Anfressung durch Oxydation und der Zerfall besonders an den Stellen, wo sie ins Bad eintauchen, durch den höheren Widerstand der stangenförmigen Elektroden vermehrt wird. Doch steht ihnen andererseits die leichtere Hantierungsmöglichkeit gegenüber den sehr viel schwereren Blockanoden als günstig zur Seite. Man hat dem zwar mittels eines Gleitkontaktes zu begegnen versucht, den man möglichst nahe über dem Bade hielt; indessen ist hierdurch, wie leicht ersichtlich, die Regulierung der Anoden und die Bedienung des Ofens so erschwert, daß man wohl überall davon abgekommen sein dürfte.

Ein Ofen beansprucht nach den Angaben der Literatur rund 16 qm freie Grundfläche, um auch um ihn herum den nötigen Arbeitsplatz, Zu- und Abführungsraum zu haben. Da nun die Generatoren in der Regel auf 220 V laufen, für den einzelnen Ofen aber immerhin (infolge zeitweiliger Spannungssteigerung) ein Gesamtverbrauch von 20 V in Rechnung gestellt werden muß, auch ständig einige Öfen außer Betrieb sind, die wegen Veraltung und Verunreinigung des Bades oder wegen Undichtheiten oder anderer Schäden entleert, repariert oder neu eingestellt werden müssen, so kann man auf jeden Generator einen Platzbedarf von 224 qm, entsprechend 14 Öfen, rechnen.

Im allgemeinen wird die Stromkapazität der Öfen mit 7500 bis 8000 Amp. bemessen sein, es kommen jedoch auch solche zu 12 000, ja bis zu 20 000 Amp. vor. Dem muß natürlich der lichte Querschnitt des Ofens entsprechen, um die erforderliche und zulässige Kathodenstromdichte zu erreichen, die im Durchschnitt 2,5 Amp./qcm betragen soll, während man für die Anoden wegen ihrer größeren Fläche eine Stromdichte von 1 Amp./qcm annimmt. Für den Betrieb muß natürlich Sorge getragen sein, daß bei etwa eintretender Notwendigkeit der Ausschaltung eines Bades aus der hintereinander geschalteten Reihe oder bei Betriebsstörungen in einem Ofen dieser ausgesetzt werden kann, ohne den Betrieb der übrigen Öfen zu stören und ohne daß der Generator wegen der plötzlichen Entspannung durchläuft.

<sup>1</sup> *Borchers* berechnet bei einer Belastung der Anoden mit  $\frac{3}{5}$  Amp./qcm Querschnitt einen Spannungsverbrauch von 0,3 bis 0,35 V. auf 10 cm Länge und eine Erwärmung auf 50 bis 60°.

Zur Inbetriebsetzung eines Ofens (oder einer ganzen Ofenreihe) verbringt man das Bad schon vorgeschmolzen in den Ofen oder man schmilzt es darin nach und nach unter Lichtbogenbildung zwischen einer oder mehreren Anoden und dem kathodischen Boden ein. Wenn dann der Ofen richtig in Betrieb gekommen ist, wird oben auf die Schmelze eine gewisse Menge reiner Tonerde aufgeschüttet, die je nach dem Gang des Voltmeters, also mit steigender Spannung, die eine Verarmung an Tonerde anzeigt, in die Schmelze eingerührt wird und sich allmählich darin auflöst. Auf dieser bildet sich eine kleine, zeitweilig mit einem Eisen durchzustoßende Kruste. Wegen des langsam vor sich gehenden Auflösens ist eine strenge Bemessung der zuzuführenden Tonerde nicht ängstlich einzuhalten. Um dem Arbeiter übrigens die ständige Beobachtung des Voltmeters zu ersparen, die vielmehr dem Betriebsführer obliegt und außerdem zur Kontrolle des Arbeitsganges mit einer selbsttätigen Registriereinrichtung versehen ist, sind in jeder Stromzuführung zu einem Ofen Prüflampen parallel geschaltet, die, auf etwa 20 V eingestellt, bei richtiger Spannung nicht oder schwach leuchten, bei Überschreitung der zulässigen Spannung aber hell aufleuchten. Von Zeit zu Zeit muß auch der Spannungsabfall für jede Einzelanode bestimmt und diese darnach eingestellt werden.

Außer der mangelhaften Badzusammensetzung kann auch der sog. Anodeneffekt eine Überspannung hervorrufen; er entsteht bei Nichtbenetzung der Anode durch die Schmelze infolge von allzu starker Gasentwicklung bei Überschreitung der zulässigen Anodenspannung und Temperatur und durch Bildung einer Gashülle auf der Anode, wodurch sich der Widerstand und die Spannung noch weiter erhöhen. In solchen Fällen hilft nicht viel anderes, als die Anode kurze Zeit aus dem Bade zu heben, bis die normale Spannung wieder hergestellt ist.

Durch die Stromarbeit wird nicht nur Tonerde verbraucht, sondern auch Anodenkohle, welche mit dem an ihr entwickelten Sauerstoff zu Kohlenoxyd verbrennt, das mit wenig leuchtender oder auch durch verdampfenden Kryolith gelb gefärbter Flamme herausbrennt. 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 2 kg Tonerde, 100 g Kryolith und 650 g Anodenkohle auf 1 kg Aluminium. In Wirklichkeit ist jedoch der Verbrauch an Kohle und den anderen Materialien größer, da ja die Anoden Abfall (z. B. die unverbrauchten Anodenköpfe) geben, der nicht aller in der Kohlenfabrikation selbst wieder verwendet werden kann, und da auch mit der Außerbetriebsetzung eines Ofens wegen des Gehalts an allmählich sich anreichernden Verunreinigungen, z. B. Aluminiumcarbid, ein beträchtlicher Teil seines Inhalts nicht oder doch nicht ohne besondere Umarbeitung wieder in den Betrieb zurückgenommen werden kann. Eine solche Ausschaltung und Neueinsetzung eines Ofens wird in der Regel nach 6 bis 8 Monaten täglicher Betriebszeit bei sehr sorgfältiger Arbeit notwendig. Der durch Kryolithverlust entstehende Mangel an Lösungsmittel für die Tonerde muß ebenfalls zeitweilig ersetzt werden.

Das auf dem Boden des Ofens sich ansammelnde und dort selbst als Kathode wirkende Metall wird täglich zum größten Teil durch Ausschöpfen entfernt, zu welchem Zweck man nach vorheriger Entfernung einer Anode, indem man sie in die Höhe schraubt oder auf die Seite dreht, einen eisernen, vorgewärmten Schöpflöffel rasch ins Bad einführt. Ein „Abstechen“ dürfte kaum mehr vorkommen. 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.

Wenn angegeben wird, daß bei einem Ofen mit 7500 Amp. Kapazität im täglichen Betrieb durchschnittlich 43 kg Aluminium erhalten werden, so entspricht das — bei einem theoretischen Verbrauch von 2970 Amp./St. auf 1 kg Aluminium — einem Ausbringen von 71 Proz. auf die angewandte Stromstärke, während der Energieverbrauch bei durchschnittlich 8 V 33,4 kW/St. auf 1 kg Aluminium beträgt. Es kann jedoch die Spannung bei guten Öfen und sorgfältiger Arbeit bis auf 7 V und darunter fallen und auch die Stromausbeute aus gleichen Gründen bis 90 Proz. gesteigert werden, so daß der Energieverbrauch für 1 kg Aluminium sich damit bis auf 23,1 kW/St. vermindert. Mit einer Ofeneinheit kann man also in einem Betriebsjahr (= 300 Tagen) 12,9 bis 16,2 Tonnen Aluminium, je nach der aufgewendeten Sorgfalt in Arbeit und Betriebseinrichtungen, erzeugen.

Da, wenn örtliche Überspannungen und Überhitzungen eintreten, auch Kryolith zersetzt wird, wobei Natrium entsteht, so erhält das Rohaluminium in der Regel auch geringe Mengen davon. Es kann jedoch hiervon sowie von anderen Verunreinigungen, wie Schmelzresten, durch Umschmelzen in flachen, mit vertiefter Herdsohle ausgestatteten Flammöfen befreit werden, während natürlich chemisch oder physikalisch als Mischungsbestandteile gebundene Verunreinigungen, wie Eisen, Silicium oder andere zufällig oder durch das Ausgangsmaterial hineingekommene oder durch Gasaufnahme, z. B. von Stickstoff (als Nitride) oder von Kohlenstoff (als Carbid) entstandene Verunreinigungen hierdurch nicht beseitigt werden können. Das umgeschmolzene Metall kommt sodann als „Hüttenaluminium“, und zwar je nach seiner Reinheit in mehreren Sorten, in den Handel.

Was die Bedienung der Öfen anlangt, so ist es bei der zu beachtenden Sorgfalt, die nicht nur strenge Betriebsaufsicht, sondern auch stetige Beobachtung von seiten der Bedienungsmannschaft selbst bedarf, nicht wahrscheinlich, daß, wie *Borchers* meint, ein einziger Arbeiter 3 bis 4 Öfen bedienen kann, zumal da ja auch während des Betriebes gelegentliches Abschäumen und Ausschöpfen dick gewordener Schmelze nötig ist, wozu letztere durch Ausglühen (sie besteht zu einem Teil aus Aluminiumcarbid) wieder brauchbar gemacht wird.

Die aus dem Bade entweichenden Gase reißen auch staubförmige Tonerde und Kryolith mit sich, die sich zum Teil noch im Hallengerüste und auf dessen Dach niederschlagen, zum Teil aber mit ins Freie gelangen. Da außerdem infolge der erwähnten gelegentlichen Kryolithzersetzen flüchtige Fluorverbindungen des Siliciums und des Kohlenstoffs (der Anodenkohle) entstehen, so ist sowohl aus wirtschaftlichen Gründen als auch mit Rücksicht auf die Vege-

tation der Umgebung eine gute Waschung und Reinigung der abziehenden Gase und Dämpfe notwendig, die gerade bei diesen Dämpfen nicht ganz einfach ist.

Wie man sich bemüht hat, das elektrolytisch gewonnene Rohmetall nachträglich zu raffinieren<sup>1</sup>, so hat es natürlich auch nicht an Bestrebungen gefehlt, die in der Natur vorkommenden Rohstoffe nach hüttenmännischer Art unmittelbar zu verarbeiten. Sie konnten, wie aus dem Vorhergehenden begreiflich ist, nur dann zum Ziele führen, wenn sie auf die bekannte Aufgabe hinausliefen, zuerst reine Aluminiummaterialien herzustellen und erst daraus das Metall selbst zu machen. Vgl. z. B. *Herrenschmidt* (D. P. 205 790), S. 422; *Keogh* (Am. P. 996 094); *Devaucelle* (Fr. P. 453 501), S. 244; *Kissock* (Am. P. 1 052 727).

### D. Die Rohmetalle und ihre Reinigung; Aufarbeitung von Abfällen, Spänen u. dgl.

Die im technischen Verfahren gewonnenen Metalle sind nicht rein; sie enthalten stets mehr oder weniger von der Badschmelze anhaftend oder eingeschlossen, auch Verunreinigungen aus den Rohstoffen sowie aufgenommene und gelöste Gase. Man schmilzt sie daher im Werke nochmals um, wobei man, um Verluste durch Oxydation und Gasaufnahme zu vermeiden, nur wenig über den Schmelzpunkt hinausgeht und reduzierende Flamme anwendet bzw. elektrisch heizt.

Das Natrium, welches bei reinem Rohmaterial kaum Fremdstoffe enthält, läßt sich — zur Entfernung der anhaftenden Schmelze — schon in bedeckten Stahltiegeln oder unter Steinöl umschmelzen und erstarrt rasch, in eiserne Formen ausgegossen, zu sog. Barren, länglichen, etwas trapezoidischen Metallblöcken von etwa 2 bis 5 kg Gewicht. Bei seiner leichten Oxydierbarkeit an gewöhnlicher, immer etwas feuchter Luft ist eine besonders sorgfältige Verpackung nötig. Sie geschieht — wie bei den ebenfalls gegen Feuchtigkeit sehr empfindlichen Carbiden — in zylindrischen Blechbüchsen, in die die Metallbarren eng aneinander eingesteckt und deren Deckel alsdann dicht aufgelötet werden. Kleinere oder besonders sorgfältig vor Oxydation zu schützende Mengen hält man unter Steinöl. Auch im trockenem Stickstoffgas sollen sie ihren Glanz lange Jahre behalten (Lithium und Calcium ausgenommen, welche leicht Stickstoff binden).

Will man die Alkalimetalle besonders rein haben, so muß man sie im Vakuum, unter Umständen im Wasserstoffstrom destillieren.

Von dem Rohcalcium hat *Billiter* durch Analyse folgende Zusammensetzung ermittelt (unter Weglassung der 3. Dezimale):

Ca . . . . .	98,01 Proz.	umgerechnet	{	Ca (metall.) . . . . .	95,81 Proz.
Si . . . . .	0,03 ..			SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,06 ..
Fe . . . . .	0,01 ..			FeO . . . . .	0,02 ..
Al . . . . .	0,03 ..			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,06 ..
Mg . . . . .	0,14 ..			MgO . . . . .	0,24 ..
Cl . . . . .	0,94 ..			CaO . . . . .	2,34 ..
O (Differenz) . . . . .	0,84 ..			CaCl <sub>2</sub> . . . . .	1,47 ..

<sup>1</sup> Siehe unter D, folg. Abschnitt.

*Moissan* und *Chavanna*<sup>1</sup> fanden 1905 im Calcium der Bitterfelder Werke 99,3 bis 99,6 Proz. Calcium und an Verunreinigungen Silicium, Aluminium, Spuren von Natrium und Eisen. Weitere Analysen von Rohcalcium stammen von *Setlik*<sup>2</sup>, *Hackspill*<sup>3</sup>, *Muthmann* und *Weiß*<sup>4</sup>; ersterer fand Calcium 97,75 Proz., Magnesium 0,89, Silicium 0,84, Eisen 0,14, Aluminium 0,37; *Hackspill* Calcium 98,6 bis 98,9 Proz., 0,6 bis 0,8 Silicium, 0,2 bis 0,4 Eisen und Aluminium zusammen; *Muthmann* 99,44 Proz. Calcium.

Da bei der Reinigung des Calciums durch Umschmelzen es leicht Stickstoff aufnimmt, so hat man eine Vorrichtung angegeben<sup>5</sup>, bei welcher das zu reinigende Calcium in einem konischen Gefäß, das mit geschmolzenem Chlorecalcium gefüllt ist, umgekehrt in diese Schmelze (Schmelzp. etwa 800° entsprechend dem Schmelzpunkt des Metalls) eingetaucht wird, wodurch Luftzutritt ausgeschlossen wird; das hierbei schmelzende reine Calcium 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 *Guntz*<sup>6</sup> soll man Calcium 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.

Das Rohmagnesium enthält als für die Verarbeitung störende Verunreinigungen hauptsächlich Chloride und Oxychloride aus der Schmelze hartnäckig eingeschlossen, die sich auch durch Umschmelzen, was unter Carnallit oder Kochsalz, mit etwas Calciumfluorid versetzt, geschieht, nur schwer entfernen lassen.

Um die Reinigung des Magnesiums hat sich vor allem die Chem. Fabrik *Griesheim-Elektron* mit ihren Mitarbeitern *Hoffmann* und *Suchy*<sup>7</sup> bemüht. 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 (D. P. 232 581), oder es wird bei Temperaturen, bei denen die Verunreinigungen flüchtig sind, Wasserstoff oder ein anderes indifferentes Gas hindurchgeleitet, zweckmäßig zusammen mit etwas Wasserdampf (D. P. 241 007), oder man schmilzt es mit Alkalichloriden von höherem Schmelzpunkt als das Magnesium zusammen und läßt bei dieser Temperatur längere Zeit in Ruhe absitzen (D. P. 237 791), um schließlich das reine Magnesium in flüssigem Zustand von der Schmelze abzugießen.

#### Aluminium.

Das in den ersten Jahren der elektrolytischen Aluminiumgewinnung hergestellte Metall war noch recht unrein. *Hampe*<sup>8</sup> gibt eine Analyse eines Erzeugnisses der *Pittsburg Reduction Co.* an mit 93,021 Proz. Al, 3,215 Proz. Si,

<sup>1</sup> C. r. **140**, 122 (1904). — <sup>2</sup> Ch. Z. 1905, S. 218. — <sup>3</sup> Ann. chim. phys. (8) 1913, I. S. 627. — <sup>4</sup> Ann. Ch. **355**, 137 (1907). — <sup>5</sup> Fr. P. 438 772 und Zusatz 15 631. — <sup>6</sup> C. r. **151**, 813 (1910). — <sup>7</sup> D. P. 232 581, 237 774, Fr. P. 420 858, Am. P. 993 373, Br. P. 23 439/40/1909, D. P. 237 791, 241 007, Ö. P. 51 260, Br. P. 22 016/10. — <sup>8</sup> Ch. Z. 1890, Nr. 105.

1,994 Proz. Fe, 0,900 Proz. C, 0,321 Proz. Cu, 0,180 Proz. Ca, 0,003 Proz. Pb, 0,192 Proz. Sb, Rest mit 0,174 Proz. wohl Sauerstoff, also auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  umgerechnet nur 92 Proz. Al (rund). 1894 gibt *Moissan*<sup>1</sup> als Zusammensetzung an: 98,02 Proz. Al, 0,90 Proz. Fe, 0,81 Proz. Si, 0,08 Proz. C, Spuren von N; gelegentlich fand er auch 0,1 bis 0,3 Proz.  $\text{Na}^2$ .

1911 war die Reinheit der Handelssorten schon soweit fortgeschritten, daß man mit durchschnittlich 98,5 bis 99,5 Proz. Aluminiumgehalt rechnen konnte<sup>3</sup>. In weniger reinem Aluminium können sich außer den genannten Elementen auch noch *Titan* und *Vanad* (aus dem Bauxit) finden. Interessant ist ein von *Gambia*<sup>4</sup> aufgefundener Gehalt von 0,017 Proz. Gallium.

Durch besonders verfeinerte Methoden, vor allem durch eine wiederholte fraktionierte, vorsichtige Schmelzung in einem besonders hierzu erdachten Apparat ist es in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt<sup>5</sup> gelungen, ein Metall mit 99,95 Proz. Reinheit herzustellen. Dieses hochreine Metall zeigt zum Teil ein anderes chemisches Verhalten als das Handelsmetall: es löst sich in Salzsäure nur schwer und ist in Barytwasser klar löslich; auch seine Festigkeitszahlen sind wesentlich höher.

Das vom deutschen Normen-Ausschuß (Deutsche Gesellschaft für Metallkunde zusammen mit dem Verein Deutscher Ingenieure) festgestellte Normblatt für Reinaluminium<sup>6</sup> gibt drei Sorten an:

I: 99,5 Al; Eisen, Kupfer, Silicium, Zink sollen zusammen nicht mehr als 0,5, und zwar Kupfer und Zink unter 0,05 betragen;

II: 99,0 Al; Kupfer und Zink sollen unter 0,1 betragen;

III: 98 bis 99 Al; Eisen soll weniger als 1, Kupfer und Zink weniger als 0,1 betragen.

Eine Reinigung oder Raffination, wie man etwa Eisen oder Kupfer raffiniert, ist bei Aluminium kaum durchzuführen. Wenn auch Zusätze einiger Metalle, wie Cer, Calcium, Natrium, Titan u. a. reinigend wirken können, indem sie eingeschlossene Gase, wie Stickstoff, binden oder Tonerdeeingänge reduzieren, so läßt sich doch nicht vermeiden, daß hierbei Reste der Zusätze im Aluminium verbleiben.

Man hat sich in der ersten Zeit vielfach bemüht, die natürlichen Tonerderze ohne weiteres zu verhütten, und zwar mit Zuschlägen, deren Produkte sich aus dem Rohmetall entweder direkt durch Destillation, wie Zink, abtreiben (z. B. D. P. 57 807 von *Sloet van Oldruitenborgh* und Fr. P. 458 159 von *Vialay*) oder durch Binden an Schwefel u. dgl. (z. B. D. P. 59 406 und 62 353 von *Diehl*) entfernen ließen.

Von verschiedenen Seiten ist schließlich eine Raffination durch Schmelzelektrolyse mit dem Rohmetall als Anode in mit Erdalkali- oder Alkalihaloid versetztem Kryolithbad vorgeschlagen (*Hoopers*, Am. P. 673 364, *Pittsburg Reduction Co.*, D. P. 153 909, *Betts*, D. P. 186 182, Am. P. 795 886, Br. P. 7277 '06, die Fr. P. 575 463/7, Br. P. 208 710 bis 208 717, das Br. P. 224 488),

<sup>1</sup> C. r. **119**, 121 (1894). — <sup>2</sup> C. r. **121**, 794, 851 (1895). — <sup>3</sup> *Matignon*: Ch. Z. 1911, S. 1161. — <sup>4</sup> C. r. **157**, 718 (1913). — <sup>5</sup> Z. f. Instrum.-Kde. **39** (1881); *Mylius*: Z. anorg. Ch. **114**, 27 (1920) und D. P. 326 160. — <sup>6</sup> Z. Mkde. 1923, S. 317 u. 318.



wobei Reinaluminium als Kathode dient, das bei richtiger Zusammensetzung des Bades oben schwimmen soll.

Eine große Anzahl von Vorschlägen gründet sich auf die chemische Behandlung des Rohaluminiums, z. B. durch Zusatz reinigend wirkender Metalle oder Legierungen, durch Einleiten von Gasen oder flüchtige Verbindungen liefernden Stoffen, durch Behandeln oder Schmelzen mit oxydierenden und die Verunreinigungen lösenden Salzen. *Berger-Scherer* (Schw. P. 82 278) setzt eine Legierung von Kupfer mit 2 Proz. Calcium zu, welche das eingeschlossene Aluminiumoxyd und -carbid zersetzt. *Gelly*<sup>1</sup> streut eine leicht zu pulvernde Legierung von Aluminium mit Mangan, Chrom und Nickel zu gleichen Teilen auf das schmelzende Aluminium auf, welche Oxydation verhindern und die Verunreinigungen aufnehmen soll. *Naylor* und *Hutton* (D. P. 266 423) führen Magnesium in Schichtung mit Phosphorzinn am Boden der Aluminiumschmelze ein. *Rossi* (Am. P. 1 019 531) will durch Eintragen von Titan oder Titanoxyd in schmelzflüssiges Aluminium Kohlenstoff, Stickstoff u. a. binden und entfernen. *Strasser*<sup>2</sup> führt in das über seinen Schmelzpunkt erhitzte Metall zuerst eine in Aluminiumfolie gewickelte Patrone mit Kaliumphosphid, dann eine zweite Patrone mit einem Erdalkalimetall ein; die entstehenden Schlacken steigen nach oben und lassen sich beim Gießen zurückhalten. *Bernard*<sup>3</sup> will Schwefeldampf, Schwefelwasserstoff oder andere flüchtige Schwefelverbindungen in das Metall einführen, wodurch sich die verunreinigenden Metalle als Sulfide binden sollen und durch Zusatz von Schwefelnatrium herausgeschafft werden können; andere Verunreinigungen sollen gleichzeitig durch einen schwachen trockenen Luftstrom verbrannt werden. Silicium soll von Fluorwasserstoffgas mitgenommen werden. *Hyatt* (Br. P. 8801/00) führt reduzierende oder oxydierende Gase, wie Kohlensäure, Chlor, in das geschmolzene Metall ein entsprechend den zu entfernenden Verunreinigungen, in abgebrochenen Zeiten und läßt den aufsteigenden Schaum von einer Boraxdecke aufnehmen. Auf gleiche Weise sollen auch Aluminiumlegierungen gereinigt werden. *Mellen* (Am. P. 1 092 935/6) setzt einen schmelzenden Stoff, der beim Schmelzpunkt des Aluminiums flüchtig ist und ein geringeres spezifisches Gewicht als dieses hat, z. B. Schwefel, zusammen mit einem Träger, einem nicht flüchtigen Salz, zu.

*Strasser* (D. P. 356 529) läßt Salpetersäuredämpfe, die er in einer an den kippbaren Schmelzofen angebauten, von diesem mitbeheizten Retorte entwickelt, durch das Metall streichen. *Buhukian* (Am. P. 1 336 420) gibt Austernschalen mit Gummi arabicum in das geschmolzene Metall und bewirkt dadurch eine Härtung (Calciumaufnahme?). *Gauharou* (D. P. 92 806) setzt zur Entfernung von Schwefel und Sauerstoff Natriumcarbid zu, wodurch sich eine leichtflüssige, gut trennbare Schlacke bildet.

*Leggett* (Br. P. 17 594/12, D. P. 283 075) läßt das Aluminium in Form von Blechschnitzeln in einem säurefesten Kessel mit Schwefelsäure und Kaliumchlorat zum Schmelzen erhitzen, einige Minuten umrühren und dann kurze Zeit stehen, wobei sich das reine Metall unter der Schlacke sammelt. *Placet*

<sup>1</sup> Br. 26 026/13; Fr. P. 464 505. — <sup>2</sup> D. P. 348 007, Br. P. 141 324. — <sup>3</sup> Nach *Moissonier*, L'Aluminium.

(D. P. 96 233, Am. P. 600 268, Br. P. 28 727/96) behandelt das geschmolzene Metall mit hochsauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Bichromat, Chromsäure, Permanganat, unter kräftigem Umrühren. (Kaliumnitrat sei zu vermeiden, weil es die Tiegelwandung angreift.)

*Sörensen* (Fr. P. 335 857) schmilzt Aluminium mit Kaliumchlorid in Graphitiegeln zusammen bei 800° unter Umrühren; die flüssige Masse wird zum Erkalten in Sand gegossen.

#### Verwertung der Abfälle.

Die Wichtigkeit und Schwierigkeit dieser Aufgabe zeigt sich in der großen Zahl von Vorschlägen.

Einfaches Zusammenschmelzen der meist als Blechsnitzel oder Pulver vorliegenden Abfälle gibt auch bei Anwendung reduzierender Flamme viel Verlust durch Verbrennen, dadurch noch vermehrt, daß die oberflächlich oxydierten Teile Metallkügelchen einschließen, die wegen der Oxydhaut nicht zusammenfließen und so abgesondert werden können, also in die Krätze mit übergehen. Durch starkes Umrühren (Puddeln) mit Tonstäben wird dies etwas vermindert<sup>1</sup>.

Zweckmäßiger ist es, wie die *Aluminium-Industrie-A.-G.*<sup>2</sup> lehrt, die Abfälle in geschmolzenes Metall einzutauchen, was auch *Coulson*<sup>3</sup> für Magnaliumspäne empfiehlt.

*Bronn* (D. P. 336 147) will fein verteilte Metalle und Legierungen von niedrigem Schmelzpunkt, darunter auch Aluminium, in gepreßter Form in eisernen Hülsen zum Schmelzen bringen.

*Clinton* und *Robinson* (Am. P. 1 180 435) mischen den Abfällen Kryolith zu und tragen sie dann in geschmolzenes Chlornatrium ein. *U. S. Reduction Co.* (Am. P. 1 502 129) gibt die Abfälle in unter geschmolzenem Natriumchlorid geschmolzenes Aluminium.

Nach *Gillett*<sup>4</sup> gibt das Puddelverfahren 85 bis 90 des Metalls, das Verschmelzen mit einem Flußmittel aus Salz und Flußspat nur 90 bis 95 Proz. *Griesheim* (D. P. 360 818 und 403 802, Br. P. 182 948, 219 287) rührt die Abfälle (Aluminium, Magnesium und Legierungen) in eine Schmelze aus wasserfreiem Magnesiumchlorid bei 800° ein. *Heß* (D. P. 318 304<sup>5</sup>) trägt ebenfalls, aber allmählich und in geringen Mengen in eine Salzsichelze ein. Die *Metallbank* (D. P. 398 025) umgibt die Leichtmetallspäne vorher durch Eintauchen in eine konzentrierte Salzlösung mit einer schützenden Salzkruste. Einen ähnlichen Gedanken verfolgt wohl *Tullis* (Br. P. 207 679), doch kommen die so überzogenen Abfälle nicht in eine Schmelze, sondern werden bei hoher Temperatur ausgeschmolzen.

Nach *Weber* (D. P. 242 347) sollen als Flußmittel Fluoride der Schwermetalle oder Gemische dieser mit Leichtmetallfluoriden verwendet werden. Nach *Metalltechnik* (1919, S. 172) dürften jedoch hierbei Legierungen des Aluminiums mit den in den Flußmitteln erhaltenen Schwermetallen entstehen.

<sup>1</sup> Metall 1919, S. 247; 1921, S. 33. — <sup>2</sup> Siche *Reinglass* 1919, S. 111. — <sup>3</sup> Foundry 1916, S. 23 durch Z. angew. Ch. 1916, II, S. 416. — <sup>4</sup> St. u. E. 1916, S. 640. — <sup>5</sup> Ferner D. P. 320 220 u. 343 614 und Am. P. 1 519 204.

Wegen der Schwierigkeit, Oxydation und Stickstoffbindung zu vermeiden, rät die *Zeitschrift für Abfallverwertung* (1920, S. 7), entweder Kupfer zuzusetzen, um eine etwa 8proz. Legierung zu bilden oder die Abfälle wieder der Elektrolyse zuzuführen. Das letztere wird ja wohl am Ort der Metallgewinnung schon immer, wo die Reinheit der Abfälle es zuließ, gemacht worden sein.

Andere Verfahren gehen darauf aus, die Abfälle in Lösung zu bringen und reine Salze daraus zu gewinnen. So *Hersman* (Am. P. 1 176 292), der nach Reinigung in Schwefelsäure löst oder (Am. P. 1 229 611) ein Gemisch mit flüssigen Kohlenwasserstoffen im Stickstoff auf 1200° erhitzt behufs Bildung von Nitrid, *Lawrie*<sup>1</sup>, der die Abfälle mit Alkali zur Lösung bringt.

Schließlich sei noch zweier Vorschläge gedacht, welche aus aluminiumhaltigen Legierungen das Aluminium entfernen wollen: *Caspari* (D. P. 337 078) führt das Aluminium seiner Hauptmenge nach in eine chemische Verbindung über, die sich vom Metallbad trennen läßt; *Bornemann* (D. P. 358 834) entfernt Eisen und Aluminium aus ihren Legierungen mit Zink, indem er die Metalle im geeigneten Verhältnis mischt, zum Schmelzen bringt und die entstandene Eisen-Aluminiumlegierung abtrennt.

Um aluminiumhaltiges Altmetall nutzbar zu machen, schlägt *Leroux* (Br. P. 206 811) vor, Silicium oder Antimon oder Calcium mit dem Altmetall zu verschmelzen.

## E. Die Rohstoffe für die technische Herstellung.

### Natrium.

Das Ätznatron soll, wie schon erwähnt, möglichst wasserfrei und rein sein, es soll insbesondere kein Chlor (Chlornatrium), keine Schwefelsäure (Natriumsulfat), kein Eisen und Mangan, keine Silicate oder Aluminate enthalten. Es wird sich daher in erster Linie das durch Elektrolyse von Natriumchlorid oder das aus Bleinatrium gewonnene dazu eignen. Gehalt an Natriumcarbonat schadet zwar nicht, verlangt aber einen früheren Wechsel des Bades. Die Verfahren der D. P. 182 201 und 247 896 liefern ein sehr weit entwässertes Natron.

### Calcium.

Das Calciumchlorid muß wasserfrei sein; es soll insbesondere keine Magnesiumverbindungen, keine Kieselsäure und keine Verbindungen von Eisen, Mangan oder anderen Schwermetallen enthalten. Geringe Mengen von Alkalihaloiden würden nicht schädlich sein, so lange sie sich nicht allzusehr in der Schmelze anreichern und zu ihrer vorzeitigen Erneuerung zwingen.

### Magnesium.

Das Schmelzbad muß wasserfrei sein und gehalten werden; es darf außerdem keine Sauerstoffverbindungen, Oxyd oder Oxychlorid, insbesondere kein Sulfat enthalten, auch keine Kieselsäure, keine Eisen- und Manganverbin-

<sup>1</sup> Am. P. 1 156 606, 1 228 119, 1 262 062/3.

dungen. Bei dem zunächst als Elektrolytsalz in Betracht kommenden Magnesiumchlorid, welches als Abfallsalz der Kaliindustrie leicht und billig zu beschaffen wäre, ist aber die völlige Entwässerung sehr schwer zu erfüllen, da es sich beim Verdampfen der letzten Wasserreste unter Salzsäureabspaltung und Bildung von Magnesiumoxychlorid zersetzt.

Man hat zur Entwässerung der Chlormagnesiumlösung vorgeschlagen, ihr beim Abdampfen zur Trockene Chlorammonium beizumischen und in Chlorammoniumatmosphäre zu erhitzen (D. P. 391 362; vgl. D. P. 395 510). Man hat auch vorgeschlagen, im Chlorwasserstoffstrom zu entwässern (D. P. 389 510) oder während des letzten Schmelzens Chlorwasserstoffgas einzuleiten (D. P. 371 143), wodurch die Abspaltung von Salzsäure verhindert wird. Die Einführung des Chlorwasserstoffgases soll hierbei zweckmäßig unter Elektrolyse stattfinden, die die Entwässerung befördert.

Weitere Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid behandeln die D. P. 320 049 und 321 256 von *Ashcroft*, 350 807 von *Goldschmidt*, 357 662 der *British Aluminium Co.*, 370 594 der *Chem. Fabrik Griesheim-Elektron*, 379 203 und 388 596 der *A/S Norske Saltverker*, die aber sämtlich mit Sauerstoffverbindungen, zum Teil in Gegenwart anderer Metallverbindungen arbeiten, so daß ein völlig reines Magnesiumchlorid auch hier schwer zu erzielen sein dürfte.

Leichter wasserfrei herzustellen als das einfache Salz ist das Doppelsalz mit Kaliumchlorid, das unter dem Namen Carnallit sich auch natürlich findet ( $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), da es sich beim Entwässern nicht zersetzt. Da der natürliche Carnallit häufig Silicate und freie Kieselsäure enthält, kristallisiert man ihn nach D. P. 392 023 in Chlormagnesiumlauge um.

Die bei der Elektrolyse erhaltene, aus dem Bade ausgeschöpfte Salzschlacke kristallisiert man nach dem Vorschlag der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen (D. P. 328 413) in den Endlaugen der Kalisalzfabrikation um.

Um einen Gehalt an Schwefelsäure (Sulfat) aus dem Elektrolytsalz zu entfernen, empfiehlt *A. Öttel* etwas Holzkohle in das geschmolzene Salz einzuführen.

### Beryllium.

Zur Herstellung von dessen Salzen sind bemerkenswert das Fr. P. 438 248, das vom Berylliumnitrid und das Am. P. 1 418 527, das vom Berylliumsilicid oder -carbid ausgeht. (Vgl. auch Cbtt. 1924, II, S. 1618.)

### Aluminium.

Als Rohstoffe für die Aluminiumfabrikation kommen in Betracht: Tonerde, Kryolith, Aluminiumfluorid, Elektrodenkohlen. Die Anforderungen an ihre Reinheit sind sehr hoch; insbesondere werden dem Verkäufer und Fabrikanten bestimmte Bedingungen in bezug auf den Gehalt an Kieselsäure und Eisen als den für die Aluminiumgewinnung wichtigsten und zugleich bei der Herstellung hartnäckigsten Verunreinigungen dieser Stoffe gestellt.

Der Kryolithbedarf konnte, solange die Aluminiumfabrikation auf wenige Werke mit sehr viel geringerer Leistung als heute beschränkt war, zum großen

Teil mit dem natürlichen Mineral befriedigt werden, welches, gut verlesen, frei von dem es begleitenden Quarz und Eisenkies zu erhalten war. Immerhin mußten die mit solchem Kryolith erhaltenen ersten Anteile des Metalls als weniger rein besonders gelegt werden.

Bei dem heutigen, durch die erhöhte Aluminiumerzeugung stark gesteigerten Bedarf an Kryolith, müssen die beschränkten natürlichen Mengen durch künstlich hergestellten Kryolith (Aluminiumnatriumfluorid) ergänzt werden, wodurch es auch nunmehr möglich wurde, von möglichst reinen Ausgangsstoffen aus reines Doppelfluorid für die Elektrolyse zu liefern.

Nach *Billiter* (III, 116) enthielt der untersuchte

	natürliche Kryolith:	künstliche Kryolith:
SiO <sub>2</sub> . . . . .	2,5 bis 3,2 Proz.	0,15 bis 0,2 Proz.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,18 „ 0,25 „	0,02 „ 0,03 „
Al <sub>2</sub> Fl <sub>3</sub> · 6 NaFl. . . . .	95,00 „ 96,00 „	96,3 Proz.
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,75 Proz.	3,5 „

Das einfachste Verfahren zur Herstellung der künstlichen Aluminiumfluoride beruht in der Sättigung von äquivalenten Mengen von Tonerdehydrat und Soda mit Flußsäure, welche aus kieselsäurefreiem Flußspat mit Schwefelsäure zu erhalten ist (evtl. unter Zusatz von Kaliumfluorid, wodurch etwaige Kieselflußsäure unlöslich abgeschieden wird). Auch läßt sich das Doppelsalz erhalten, wenn man das saure Aluminiumfluorid mit Natriumchlorid (auf 1 Al 0,3 NaCl) versetzt. Das Arbeiten mit Flußsäure muß natürlich in bleiernen Gefäßen geschehen, wobei überdies wegen ihrer gesundheitsgefährlichen Eigenschaften besondere Vorsichtsmaßregeln zu beachten sind.

Das neutrale Fluoraluminium läßt sich ebenso durch völliges Abstumpfen mit reinem Tonerdehydrat gewinnen.

In nachstehender Tabelle sind bekanntgewordene Vorschläge zur Darstellung von Aluminiumfluorid und Doppelfluorid kurz zusammengestellt.

Jahr	Name	Literatur	Gegenstand
1884/86	<i>Pieper</i>	D. P. 35 212	Geht vom Aluminiumchlorid aus, das er mit Alkalifluorid kombiniert.
1885/86	<i>Österr. Anilin-fabrik Strakosch &amp; Co. und Dr. Weber</i>	D. P. 37 079	Alkalifluoridlösung wird mit der äquival. Menge Aluminiumsulfat mit oder ohne Zusatz von Soda eingedampft und im Flammofen verschmolzen.
1889	<i>Silesia</i>	D. P. 55 153 (s. auch hierzu Z. f. angew. Ch. 3, 511 1915).	Das bei der Superphosphatfabrikation entweichende Fluorsilicium wird in Kieselflußsäure übergeführt und mit einer alkalicarbonathaltigen Aluminatlösung zusammengebracht.
1890	<i>Lindsay</i>	Br. P. 16 887/90	Tonerde wird mit der erforderlichen Menge Flußsäure behandelt und Alkalisalz zugesetzt; beim Erhitzen fällt das Doppelfluorid aus.

Jahr	Name	Literatur	Gegenstand
1890	<i>Netto</i>	Z. angew. Ch. 1890, S. 45.	Beschreibt verschiedene Herstellungsweisen, u. a. durch Aufschließen von Flußspat mit Soda und Tonerdehydrat, oder durch Verschmelzen von Tonerdehydrat und Fluornatrium.
1893	<i>Case</i>	Am. P. 503 900 Ch. Z. 1893, S. 1416.	Durch Versetzen einer Aluminiumsulfatlösung mit Flußspat und einem Niederschlag, der mit Soda in eisenfreier Aluminiumsulfatlösung gefällt ist.
1895	<i>Mills</i>	Br. P. 20 377/95	Aus Flußspat und Ammonsulfat erhaltenes Fluorammonium läßt man auf die Sulfate oder Chloride von Aluminium und Natrium einwirken.
1907	<i>Lösekann</i>	D. P. 205 209	Fluorkaliumlösung, durch Glühen von Flußspat mit Kaliumsulfat und Kohle erhalten, wird mit Natriumsulfat in Fluornatrium und dieses mit Aluminiumsulfat in das Doppelfluorid übergeführt.
1912	<i>Humann und Teisler</i>	D. P. 289 064 Fr. P. 458 750 u. 461 181	Durch Umsetzen von Kieselfluornatrium und Tonerde; das als Kolloid in verdünnter Lösung bleibende Kieselsäurehydrat läßt sich von dem unlöslichen Doppelfluorid trennen.
1918	<i>Rhenania, Mannheim</i>	D. P. 355 303	Durch Umsetzen von Aluminiumsalzlösungen mit Alkalifluorid.
1917	<i>Fox</i>	Am. P. 1 217 432	Tonerde und Kalisalze, aus Alumit hergestellt, sollen mit einem Fluorid behandelt werden.
1921	<i>Österr. Verein  Griesheim</i>	Ö. P. 85 531  Am. P. 1 517 686, Br. P. 203 708, Schwz. P. 107 615, 108 188.	Voluminös gefällter Kryolith soll bei hohen Drucken gepreßt werden. Verfahren zur Herstellung von technisch eisenfreiem Alkali-Aluminiumfluorid.

### Tonerde.

Für die Herstellung der Tonerde kommen zur Zeit immer noch, wie seit langem, im wesentlichen zwei Verfahren in Betracht, die sich beide der alkalischen Aufschließung des Bauxits bedienen.

Der, ein über den Kaolin hinausgehendes Verwitterungsprodukt der Feldspate bildende, Bauxit hat 53 bis 60 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (als Hydroxyd), 1,5 bis 12,5 Proz.  $\text{SiO}_2$ , 2 bis 30 Proz.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2 bis 4 Proz.  $\text{TiO}_2$ , meist auch  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  und Chrom- und Vanadgehalt. Zur Verarbeitung eignet sich am besten der kiesel-säurearme, eisenoxydhaltige (rote) Bauxit mit durchschnittlich 60 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 22 Proz.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3 Proz.  $\text{SiO}_2$ , 3 Proz.  $\text{TiO}_2$ , 12 Proz.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nach dem Verfahren, welches von *Le Chatelier* und *Morin* ausgearbeitet worden ist und in Deutschland von *Löwig*, in Frankreich von *Deville* und *Pechiney* weiter ausgebildet wurde, wird der Bauxit durch Sintern mit Soda

aufgeschlossen. Zu diesem Zweck wird er scharf getrocknet, in Kugel- oder Schleudermühlen (Desintegratoren) fein vermahlen, innig mit gut getrockneter Soda gemischt (1 bis 1,2  $\text{Na}_2\text{O}$  auf je 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und das Ganze in Flammöfen so geglüht, daß es nicht zum eigentlichen Schmelzen kommt, wobei mit dem Meisel gut umgerührt werden muß. Der hierbei abziehende Staub muß im Fuchs aufgefangen werden. Die erkaltete und wieder vermahlene Schmelze wird mit heißem Wasser oder heißen Waschlagen möglichst rasch ausgelaugt und heiß auf Nutschfiltern von Rückstand (Rotschlamm) getrennt. Heiß wird die erhaltene Lauge (Rotlauge) geklärt, wobei sich die gelöste Kieselsäure größtenteils als Natrium-Aluminiumsilicat absetzt. Auch das Auswaschen der jeweiligen Filterrückstände muß heiß und rasch geschehen; bei langsamer Arbeit und beim Erkalten wirkt das mitgerissene Eisenoxyl zersetzend auf das Aluminat ein und einmal begonnene Tonerdefällung ist nicht mehr aufzuhalten, verstopft Filter und Leitungen und stört den ganzen Betrieb.

Die Lauge, welche etwa 30 bis 35° Bé hat, wird schließlich in Spitzkesseln mit Kohlensäure behandelt; auch dies muß heiß (bei 80°), gegebenenfalls mit direktem Dampf, geschehen, weil nur so das Tonerdehydrat „sandig“, d. h. filtrierbar fällt, während es sonst schleimig wird und nach kurzer Zeit die Filter gänzlich verstopft. Der Niederschlag wird in Filterpressen abfiltriert, die Lauge wird auf Soda verarbeitet, das Tonerdehydrat aber getrocknet und schließlich bei hohen Temperaturen, um ihm seine stark hygroskopische Eigenschaft zu nehmen, calciniert. Die hierbei durch Verstaubung entstehenden Verluste müssen durch geeignete Gasfilter oder Gasreiniger verhindert werden. Zur Trocknung und Calcinierung dienen Drehrohröfen mit direkter Flamme. Der stark eisenhaltige Rotschlamm hat noch wenig Verwendung gefunden; von einer Seite wird er für keramische Zwecke (für die braunen Gefäße) empfohlen, auch soll sich eine schöne rote Eisenfarbe, die als „Veralfarbe“ verkauft wird, daraus gewinnen lassen.

Statt des Sodaverfahrens hat sich nun mehr und mehr das schon seit 1888 bekannte, seit 1892 in Betrieb verwendete *Bayersche* Verfahren (D. P. 43977 und 65 604) eingeführt, nach welchem der Bauxit mit Natronlauge (auf 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,8  $\text{Na}_2\text{O}$  und etwas  $\text{CaO}$  auf  $\text{SiO}_2$ ) unter Druck aufgeschlossen wird, worauf aus der geklärten Lauge unter Zusatz von etwas frisch gefälltem Tonerdehydrat („Impfen“) durch stetes Rühren unter Druck der größte Teil des an Alkali gebundenen Tonerdehydrats frei ausgefällt wird. Die Trennung vom Aufschließungsrückstand, nach Verdünnung mit heißem Wasser auf 25° Bé, und später von der alkalischen Lauge erfolgt ähnlich wie beim vorbeschriebenen Verfahren.

Es ist jedoch hierfür erforderlich, daß der vorgemahlene Bauxit vor der Aufschließung geröstet wird behufs Zerstörung der beigemengten organischen Substanzen, was bei nicht zu hoher Temperatur, um sogen. Todrösten (Unlöslichwerden in Alkali) zu verhüten, geschieht, dann wird er in Schleudermühlen fein vermahlen und in Druckgefäßen mit indirekter Dampfheizung (durch Doppelmantel) bei etwa 6 Atm. mit Natronlauge von 1,457 spez. Ge-

wicht behandelt, und zwar in dem Verhältnis 1,75 bis 1,85 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$  auf 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des roten Bauxits (mit 3 Proz.  $\text{SiO}_2$ ). Hierbei bildet sich lösliches Alkali-aluminat, während Eisenoxyd und andere oxydische Verunreinigungen unangegriffen bleiben und Kieselsäure eine unlösliche Verbindung ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) bildet. Von 61 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des Bauxits werden so 59 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Lösung gebracht. Die heiß zu haltende Lösung wird nach dem Klären mit etwas frischem Tonerdehydrat solange gerührt, bis die Lauge ein Verhältnis von 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu 6 bis 8 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$  zeigt, dann wird durch Filterpressen getrennt und das Hydrat getrocknet und calciniert<sup>1</sup>.

Die abfiltrierte schwache Natron- und Aluminatlauge wird nach vorherigem Eindampfen wieder mit zur Aufschließung verwendet.

Für die Zusammensetzung einer nach *Bayer* gefällten kalzinierten Tonerde gibt *Billiter* folgende Zahlen:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	99,4	bis 99,8	Proz.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,03	„ 0,05	„
$\text{SiO}_2$ . . . . .	0,04	„ 0,06	„
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	0,05		„
$\text{CaO}$ . . . . .	0,015	bis 0,02	„
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	0,2	„ 0,3	„

Die Anforderungen an die Reinheit der Tonerde einerseits und der Wunsch, von den auf wenige Länder beschränkten Lagerstätten guten Bauxits unabhängig zu werden und eigene aluminiumhaltige Mineralien verwenden zu können, sowie andererseits die Hoffnung auf Erniedrigung der Gesteungskosten haben im Laufe der Jahre fortgesetzt neue Vorschläge zur anderweitigen Tonerdeherstellung zur Entstehung gebracht.

Soweit diese hauptsächlich den Bauxit als Ausgangsmaterial betreffen, sind sie in nachstehender Tabelle, ungefähr nach ihrer Entstehung geordnet, zusammengestellt.

Jahr	Name	Literatur	Vorschlag
1885	<i>Freist</i>	Am. P. 328 478	Bauxit wird mit Natriumsulfat, kohlen-saurem Kalk und Kohle erhitzt und das Aluminat ausgelaugt.
	<i>Laur</i>	D. P. 52 726	
	<i>Bayer</i>	D. P. 43 977 65 604	
1891	<i>Bradburn und Pennock</i>	Am. P. 461 416 D. P. 67 504	Aufschließung mit Natronlauge nach vorheriger Oxydation des Eisens mit Hypochlorit und Kohlensäure.
	<i>Löwig</i>	D. P. 93, 1650, 19 784, 25 777, 70 175	
1892 (u. früher)	<i>Fleischer</i>	D. P. 62 265	Aufschließen mit Alkalisulfat und Kohle unter Zusatz von Eisenoxyd und Kalk.

<sup>1</sup> Eine weitere Reinigung dieser Tonerde bezweckt das Fr. P. 579 864.



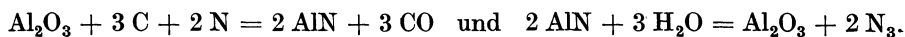
Jahr	Name	Literatur	Vorschlag
	<i>Kunheim &amp; Co.</i>	D. P. 68 394	Ausfällung der Kieselsäure aus der Aluminatlauge mit Natriumphosphat und Kalk.
1893	<i>Hulin</i> <i>Peniakoff</i>	D. P. 71 407 Br. P. 20 604/93	Reinigen der Aluminatlaugen mit Baryt. Alkalische Aufschließung und Umwandlung in Sulfid.
	<i>Ditte</i>	Ch. Z. 1893, Rep. 293	Die Einwirkung von Kohlensäure auf die Aluminate wird durch Anwesenheit von krystallisiertem Tonerdehydrat beschleunigt — große Reinheit.
1895	<i>Le Verrier</i> und <i>Minet</i>	Fr. P. 244 582	Schmelzen mit wenig Soda.
1896	<i>Raynaud</i>	Br. P. 8072/96	Aufschließung mit Alkalisulfat und Kohle
1900	<i>Hall</i>	Br. P. 14 572/00	Aufschließen im elektrischen Ofen.
1900	<i>Hall</i>	Am. P. 663 167 D. P. 138 219	Reinigung der Aluminatlauge mit Kalk.
1900	<i>Hall</i>	D. P. 135 553	Bauxit wird mit Kohle im elektr. Ofen erhitzt bis zur Reduktion der Oxyde von Eisen, Titan und Silicium behufs Trennung von der Tonerde.
1902	<i>Hall</i>	D. P. 143 901 Am. P. 766 553 Br. P. 2 260/02	Glühen des Bauxits mit Kohle im elektr. Ofen.
1902	<i>Peniakoff</i>	Am. P. 695 762	Reinigen von Eisen durch dessen Überführung in Sulfid.
	<i>Peniakoff</i>	Ö. P. 4616	Reinigung des calcinierten Erzes durch Magnete vom Eisen.
	<i>Packard</i>	D. P. 182 442	Verhältnis für die Aufschließung: 2 Mol. Na <sub>2</sub> O auf 1 Mol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und 2 Mol. CaO auf 1 Mol. SiO <sub>2</sub> .
	<i>Soc. Girod</i>	Fr. P. 344 549	Zusatz von Bauxit bei der Herstellung von Ferrochrom im elektr. Ofen; Eisen und Silicium gehen in das Ferrochrom über.
1903/08	<i>Comp. des produits chim. d'Alais et de la Camargue</i>	D. P. 197 881 Fr. P. 339 049	Die Aluminatlaugen werden in geschlossenen Gefäßen bei wechselnden Temperaturen und Drucken zur Abscheidung der Kieselsäure erhitzt.
1907	<i>Vergé</i>	Fr. P. 373 070	Ähnlich dem vorigen.
1904	<i>Curtius &amp; Co.</i>	D. P. 175 416	Aufschließen mit Natronlauge mit 1,7 Mol. Na <sub>2</sub> O auf 1 Mol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
1905	<i>Clemm</i>	D. P. 180 554	Mit Alkalisulfat und Kohle.
	<i>Griesheim</i>	D. P. 182 775	(Offene) Aufschließung mit Natron bei 350—500°, mit Kali bei 180 bis 200°.
	<i>Herrenschmidt</i>	D. P. 205 790	Bauxit mit Kohle und Borsäure im elektr. Ofen verschmolzen; die sich abscheidende Tonerde soll ohne weiteres zur Elektrolyse benutzt werden können.
	<i>Peniakoff</i>	D. P. 221 376	Abscheidung der Kieselsäure mit Erdalkalialuminat.
1906	<i>Peffer</i>	Am. P. 826 354	Erhitzen des Bauxits mit Kalk und Umsetzen des Calciumaluminats mit Soda.

Jahr	Name	Literatur	Vorschlag
1906/11	<i>Müller</i>	D. P. 230 118	Bauxit mit Natriumsulfat, Kohle, Eisenoxyd und Kalk in bestimmten Mengenverhältnissen, um Calcium-Eisensulfid zu bilden, erhitzt; die Tonerde wird mit Natriumhydrosulfid ausgelaugt.
1910	<i>Betts</i>	Am. P. 938 634	Reduktion des Bauxits mit Kohlenstoff zu Ferrosilicium-Aluminium und Abscheidung des Eisens mit Kieselsäure unter Bildung von Tonerde.
	<i>Peniakoff</i>	Fr. P. 420 461	Bauxit mit Kalichlorid und Kohlenstoff (oder Schwefel) im Wasserdampf, Luft und schwefliger Säure erhitzt.
	<i>Lecesne</i>	Fr. P. 424 514	Erhitzen des Bauxits auf 350 bis 400° und Ausziehen des Eisenoxyds mit dem Magneten.
1911	<i>Saunders</i>	Am. P. 960 712	Erhitzen mit Kohlenstoff (Aluminiumcarbidbildung und Einschmelzen) im elektr. Ofen zur Scheidung der Metalle vom Aluminiumcarbid, das mit Luft zu Aluminiumoxyd verbrannt wird.
1912	<i>Fickes</i>	D. P. 311 368	Ausfüllung des Tonerdehydrats aus der Aluminatlauge.
	<i>Slade</i>	Z. Elch. 1912, S. 18	Einfluß des „Alters“ auf die Löslichkeit der Tonerde in Natronlauge.
1915	<i>Hirsch und Ruß Prager</i>	D. P. 284 601 D. P. 299 072	Behandlung der Bayerischen Aluminatlauge mit Ozon. Ungar. Bauxit soll vor dem Eintragen in die heiße Natronlauge stark geglüht werden.
1916	<i>Szirmay und Tetéleni</i>	D. P. 299 652	Aufschließung schwer aufschließbarer Bauxite mit Natronlauge von 45° Bé (1,7 Mol. Na <sub>2</sub> O auf 1 Mol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) und 1 bis 2 Mol. CaO auf 1 Mol. SiO <sub>2</sub> ohne Druck bei 170° (bis zu 50° Bé).
1917	<i>Howard</i>	Am. P. 1 175 147	Druckgefäß (Rührwerk mit Heizschlange) für Bauxitaufschließung.
1918	<i>Electro-Osmose Gesellschaft Rudolf</i>	D. P. 305 304 D. P. 338 474	Rohaluminatlauge mit Säure gefällt und Tonerde elektromotisch gereinigt. Kalzinierverfahren und -einrichtung für Tonerde.
1918	<i>Escher</i>	Ch. Z. 1918, S. 353ff.	Aufschließung des Bauxits (Aufsatz).
1920	<i>Soc. électro-métallurgique française</i>	D. P. 343 264	Bauxit mit Kalk im Drehrohrofen auf Sintertemperatur erhitzt, in einem zweiten Drehrohrofen fertiggeschmolzen und mit Wasser abgeschreckt.
	<i>Platsch</i>	D. P. 381 348	Bauxit wird reduzierend geröstet und das Eisen mit Magneten ausgezogen.
1921	<i>Pedemonte Valatelli und Vialers</i>	Br. P. 195 295 Fr. P. 525 097	Desgleichen. Erhitzen mit Koks und Eisenspänen im elektrischen Ofen.
1922	<i>Schweiz. Sodafabrik Zurzach Souder</i>	D. P. 355 301 Am. P. 1 445 917	Bauxit mit Natronlauge im Schleuder- u. Homogenisierapparat emulgieren. Filtrieren des Tonerdehydratschlammes.

Jahr	Name	Literatur	Vorschlag
1923	<i>Pedemonte</i>	Am. P. 1 490 021 Fr. P. 547 862 u. Zusatz 26 367	Bauxit wird calciniert und dann mit rauchender Salzsäure digeriert; nach bekannten Methoden soll dabei reines Aluminiumchlorid gewonnen werden.
	<i>Patrouilleau</i>	Fr. P. 567 456	Schwefelsäure oder salzsaure Aufschließungen von Bauxit, die Titan, Vanad, Eisen u. a. enthalten, sollen durch Fällungen mit Alkalisulfiten gereinigt werden.
	<i>Pedemonte</i>	Fr. P. 577 671	Durch Einleiten von Ammoniakgas in die reduzierte Schwefelsäureaufschließung wird reiner Ammoniumalaun und daraus Tonerde gemacht.

Sehr viel hat man sich einige Zeit von dem Verfahren der Tonerdeherstellung über das Aluminiumnitrid versprochen, bei dem noch überdies das wertvolle Ammoniak als Nebenprodukt entsteht. Ursprünglich von *Serpek* angegeben und von ihm und der Soc. Gén. des Nitrures in Frankreich, in der ersten Zeit auch von der Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik in vielfachen Vorschlägen ausgearbeitet, scheint es doch über die thermischen Schwierigkeiten (Temperatur bis zu 2000° in den Nitridöfen) und die chemischen Schwierigkeiten (Reinheit und gleichmäßige Beschaffenheit des Erzeugnisses) nicht so weit hinausgekommen zu sein, um mit den vorbeschriebenen Aufschließungsverfahren ernstlich zu konkurrieren.

Es beruht im wesentlichen auf den Reaktionen



Ob es gelingt, auf dem Wege über das Ferroaluminium, das sich verhältnismäßig leicht aus Bauxit im elektrischen Ofen reduzieren läßt<sup>1</sup>, zum reinen Aluminiumnitrid und damit zum reinen Tonerdehydrat zu gelangen, steht noch aus. Nach *Trolles* soll schon 1912 in St. Jean de Mauriennes eine Fabrik mit 50 000 PS hierzu installiert gewesen sein.

Es möge genügen, nachstehend auf die wichtigsten Patente über diesen Gegenstand hinzuweisen: D. P. 183 702; *Serpek*, D. P. 224 628, 231 886, 246 419, Fr. P. 427 110; Soc. Gén. des Nitrures: D. P. 241 339, Br. P. 28 071/13, Fr. P. 436 596, 470 099, 474 322, 474 330; *BASF* D. P. 243 839. Mit der Zersetzung des Aluminiumnitrids beschäftigen sich u. a. *Serpeks* Schwz. P. 52 271 und Br. P. 13 088/10 bzw. Am. P. 1 007 495; *Gerber*, Fr. P. 559 287.

In diesem Zusammenhang mögen auch erwähnt sein die Untersuchungen von *Fraenkel*<sup>2</sup>, von *Fraenkel* und *Silbermann*<sup>3</sup> und von *Fichter* und *Oesterheld*<sup>4</sup> über die Bildung und Zersetzung des Nitrids.

#### Reine Tonerde aus Tonen (Aluminiumsilicaten)<sup>5</sup>.

Der Umstand, daß in Deutschland nur an einer Stelle (Vogelsberg in der Rhön) sich Bauxit, und zwar in weniger reicher Zusammensetzung als der

<sup>1</sup> Siehe *Askenasy*: Technische Elektrochemie, II. Bd., S. 301 (1921). — <sup>2</sup> Z. Elch. 1913, S. 362. — <sup>3</sup> Z. Elch. 1916, S. 107. — <sup>4</sup> Z. Elch. 1915, S. 50. — <sup>5</sup> Siehe hierzu auch *Specketer*: Über die Gewinnung der Tonerde aus Ton in Z. phys. Ch. 110, 514 (1924).

französische findet und die deutschen Aluminiumfabriken daher auf die ausländischen Bauxite angewiesen sind, wodurch eine unerwünschte Abhängigkeit vom Ausland und infolge der Mehrkosten der Beschaffung auch höhere Gesteungskosten des Aluminiums entstehen, legt erneut den dringenden Wunsch nahe, die zahlreich vorkommenden Aluminiumsilicate, die Tone und darunter insbesondere das an Tonerde reichste Material, den Kaolin, zur Tonerdegewinnung heranzuziehen.

Die Versuche hierzu sind ja schon früher immer wieder und nun mit dem Aufblühen der deutschen Aluminiumindustrie immer stärker in Angriff genommen worden, ohne jedoch bisher zu einem durchgreifenden Ergebnis in Rücksicht auf die Preisgestaltung zu führen.

Man muß hierbei unterscheiden zwischen solchen, die auf thermischen Weg die Tone unmittelbar auf Aluminium und Aluminiumlegierungen verhütten wollen und solchen, die zunächst auf die Herstellung reiner Tonerde hinauslaufen.

Was die ersteren anlangt, so sind sie unter S. 262 erwähnt worden; für beides möge nachstehende, übersichtliche Zusammenstellung an dieser Stelle genügen.

Der besseren Übersichtlichkeit halber sollen die Aufschließungsversuche gegliedert werden in: 1. nasse, saure, 2. trockene, saure, 3. alkalische Aufschließverfahren; 4. Reduktionsverfahren; 5. Verhüttungsverfahren.

Es ist zu beachten, daß viele der angegebenen Vorschläge auch auf Bauxit und umgekehrt die Aufschließungsmethoden für Bauxit auch für die Aluminiumsilicate verwendbar sind.

#### 1. Nasse, saure Aufschließung.

Name	Literatur	Aufschließverfahren
<i>Emanuel</i>	Am. P. 455 611	Ton mit Schwefelsäure, Sulfat mit Schwefel erhitzen, wobei Tonerde zurückbleibt.
<i>Hall</i>	Am. P. 503 929	Ton mit Schwefelsäure, Sulfat glühen.
<i>Lage</i>	Fr. P. 419 169	Ton mit Bisulfat, Sulfat durch Erhitzen zersetzen, Rückstand mit Kalk erhitzen und mit Wasser auslaugen.
<i>Griesheim</i>	D. P. 232 563	Ton mit Schwefelsäure, Aluminiumsulfat umkrystallisieren.
<i>Metten</i>	Am. P. 1 160 431	Aufschließen mit Bisulfat, Ausfällen des Fluorides mit Fluornatrium.
<i>Det Norske A/S for Elektrokemisk Industrie</i>	D. P. 339 211 346 763	Aufschließen mit verdünnter Salpetersäure und Zersetzen des Nitrats.
<i>A/S Norsk Aluminium Co. Griesheim</i>	Fr. P. 548 034 D. P. 380 234	Aufschließung kalireicher Tone mit Schwefelsäure zu Kali-Alaun.
	D. P. 369 233	Mit Säure behandeln, dann die Säure entfernen und Tonerde und Kieselsäure chemisch oder physikalisch trennen.
<i>Goldschmidt</i>	D. P. 339 983	Zersetzung des Aluminiumnitrats bei niedriger Temperatur.
<i>Buchner</i>	D. P. 303 923 Schw. P. 87 731	Mit Schwefelsäure aufschließen, vom Eisen befreien, mit Ammoniak basisches Aluminiumsulfat fällen, trocknen, glühen.

## 1. Nasse, saure Aufschließung (Fortsetzung).

Name	Literatur	Aufschließverfahren
<i>Buchner Blanc</i>	D. P. 388 168 D. P. 357 833 Fr. P. 578 472	Desgl. über den Ammoniumalaun hinweg. Man läßt Säure ( $H_2SO_4$ ) durch aufgeschichtetes körniges Silikatmaterial fließen, wobei die ausgeschiedene Kieselsäure zurückgehalten wird.
<i>Bishop</i>	Am. P. 1 480 925	Ton wird mit Schwefelsäure in Gegenwart von Flußspat erhitzt; es soll neben Aluminiumsulfat Aluminiumfluorid entstehen.
<i>Muth</i>	Br. P. 218 629	Kaolin wird mit konz. Schwefelsäure in Teigform verrührt.
<i>Jacobsson</i>	Br. P. 221 209 Fr. P. 584 901	Es wird im Autoklaven mit so viel Schwefelsäure und Wasser aufgeschlossen, daß diese gerade zum Krystallisieren von wasserhaltigem Aluminiumsulfat ausreichen.
<i>Giraud</i>	Fr. P. 585 984	Die schwefelsaure Aufschließung des Tonerdeminerals wird eingedampft und so abgekühlt, daß gerade nur Aluminiumsulfat und kein Ferrosulfat auskrystallisiert.
—	Br. P. 217 568	Das Tonerdemineral soll mit Salzsäure aufgeschlossen und das Aluminiumchlorid mit Chlorwasserstoffgas ausgefällt werden.
<i>Asseev</i>	Fr. P. 574 983	Aluminiumchlorid wird gefällt durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die schwefelsaure Aufschließung.

## 2. Trockene, saure Aufschließung.

Name	Literatur	Aufschließverfahren
<i>Gorgeu</i>	Ch. Z. 1887, Rep. 191	Mischung von Kaolin mit Chlorcalcium wird mit feuchter Luft bei Kirschrotglut behandelt.
<i>E. Meyer</i>	Belg. P. 91 925	Überhitzter Wasserdampf auf Aluminiumsilikate.
<i>Heibling</i>	D. P. 70 548	Erhitzen von Ton mit Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat.
<i>Chenal</i>	D. P. 106 716	Erhitzen der Alkali-Aluminiumsilikate mit Calciumchlorid, nach dem Auslaugen Erhitzen des Rückstandes mit Salzsäure bei 120 bis 130° zur Trockene, Aufnehmen mit Salzsäure und Zersetzung der Lösung bei 300° im Luftstrom behufs Abscheidung der Tonerde.
<i>Kayser</i>	Am. P. 454 136	Ton mit Chlornatrium und Kieselsäure gemischt und bei Weißglut mit Wasserdampf enthaltenden erhitzten Gasen im Converter behandelt.
<i>Rinmann</i>	D. P. 198 707	Erhitzen mit Ammonsulfat bei 400°, wobei sich Aluminiumsulfat und Ammoniak bildet.

## 2. Trockene, saure Aufschließung (Fortsetzung).

Name	Literatur	Aufschlieβverfahren
<i>Peniakoff</i>	Ö. P. 48 993	Aufschließen von rotem Bauxit mit Alkalichlorid und Kohle (oder Schwefel) in einer Atmosphäre von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf.
<i>Cowles</i>	Met. Chem. Eng. 1912, S. 659.	Aluminiumsilikat mit Kohle und Chlor-natrium im Luft- oder Wasserdampfstrom bei 900° bis 1500° behandeln, das zurückbleibende Natrium-Aluminium-Silikat mit Kalk (CaO) in Calciumsilikat und Natriumaluminat zersetzen.
<i>Childs</i>	Am. P. 1 036 454	Erhitzen mit Aluminiumfluorid auf 870 bis 1000° in Gegenwart von Wasserdampf.
<i>De St. Laurent und Mackintosh Borchers</i>	Br. P. 11 820/15 D. P. 300 092 D. P. 300 684	Behandeln von Ton mit überhitztem Dampf. Aluminiumsilikate mit Gips (Magnesiumsulfat) oder mit Erdalkalicarbonat oder -hydroxyd und Reduktionsmitteln zwischen 900° und 1300° mit Wasserdampf behandeln.
<i>Dutt</i>	Br. P. 118 155/6 Br. P. 124 553/4	Mit Kaliumchlorid, Kalk (Ca(OH) <sub>2</sub> ) und Kohle zu heller Rotglut erhitzen und mit Dämpfen von As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> behandeln.
<i>Det Norske A/S for Elektrokemisk Industrie</i>	D. P. 339 819 Br. P. 113 278 Br. P. 122 623 und 123 720	Plagioklasgesteine werden mit nitrosen Gasen in Gegenwart von Wasserdampf bei 300° bis 600° zu Nitraten aufgeschlossen.
<i>Heß</i>	D. P. 360 201, 388 996	Aufschließen mit Ammonsulfat.
<i>Morel</i>	Br. P. 149 769	Schweflige Säure, Luft und Dampf bei 800° auf Bauxit u. dgl.
<i>Schumacher Peacock</i>	D. P. 383 435 Am. P. 1 507 709	Einwirken von Schwefelsäuredämpfen. Geglühte Aluminiumsilikate sollen mit Natriumchlorid auf 1200° erhitzt werden, wobei Aluminiumchlorid abdestilliert.

## 3. Alkalische Aufschlieβverfahren.

Name	Literatur	Aufschlieβverfahren
<i>Kayser</i>	Am. P. 454 137 Ch. Z. 1891, S. 946.	Natriumaluminiumsilikat mit Kalk erhitzt und ausgelaugt.
<i>Müller</i>	D. P. 12 947	Erhitzen der natürlichen Tonerdesilikate mit ätzenden Alkalien, Alkalicarbonaten oder Alkalisulfat mit Kohle und Kalk (CaO) oder Magnesia (MgO).
<i>Levi</i>	D. P. 174 698	Alkali-Aluminiumsilikate sollen unter hohem Druck mit Lösungen von Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten erhitzt werden.
<i>Kendall und Dickerson</i>	Am. P. 1 013 022	Ton u. dgl. mit 10proz. Natronlauge unter Druck erhitzen und dann mit Kalk die Kieselsäure ausfällen.

## 3. Alkalische Aufschließverfahren (Fortsetzung).

Name	Literatur	Aufschließverfahren
<i>Peacock</i>	Am. P. 1 035 812, 1 036 897	Feldspat wird mit kohlenurem Kalk im Drehofen erhitzt, mit Pottasche oder Soda-lösung unter Druck gekocht, dann filtriert und mit Kohlensre behandelt.
<i>Bassett</i>	Am. P. 1 079 589	Feldspat, Ton usw. mit Natriumcarbonat und -sulfat erhitzen und auslaugen; dem Rückstand Eisenoxyd und Kalk zusetzen und mit Ätznatron behandeln.
<i>Frazer, Holland und Miller</i>	J. Ind. Eng. Chem. 1917, S. 935 Am. P. 1 196 734	Kalihaltige Aluminiumsilikate sollen mit kaustischem Alkali trocken unter Druck bei 185 bis 350° behandelt werden; die Tonerde wird aus dem Auslagerckstand mit Säure ausgezogen.
<i>Askenasy und Gerber</i>	D. P. 306 355	Kaolin, Ton usw. mit Bariumcarbonat, Kalk und Flußmitteln bis 1000 bis 1100° erhitzen und auslaugen.
<i>A/S Hyangfal-dene Norsk Aluminium Co.</i>	D. P. 332 389	Glühen der Silikate mit kohlenurem Kalk und ungenügenden Mengen von Alkali-verbindungen und Auslaugen mit Soda.
<i>Boehm</i>	D. P. 369 826	Eine Mischung von Ton und Alkalihydrat soll elektrisch (mit Wechselstrom) verschmolzen und dann ausgelaugt werden.
<i>Collett</i>	D. P. 377 664	Erhitzen des Rohmaterials mit Erdalkali- und Alkaliverbindungen im elektrischen Ofen.
—	Am. P. 1507993 (= Fr. P. 581865)	Tonerdehaltige Materialien sollen mit Alkalinitraten ohne Schmelzen gesintert werden.
<i>Muth</i>	Br. P. 220 011	Aluminiumsilikate (Kaolin) werden mit Alkalien oder Erdalkalien mit Wasser in geschlossenen Gefäßen unter Druck erhitzt.
<i>Cowles</i>	Am. P. 1508777, vergl. auch Am. P. 1514657	Alkali-Aluminiumsilikate sollen mit Soda und Calciumcarbonat (Verhält. zur SiO <sub>2</sub> 2:1) gesintert werden.
<i>Haglund</i>	Schwed. P. 54107	Durch Erhitzen einer Tonerdeverbindung mit einem Metallsulfid (z. B. FeS) soll Aluminiumsulfid entstehen, während Silicium an das Metall des Sulfids geht.

## 4. Reduktionsverfahren.

Name	Literatur	Verfahren
<i>Weber</i>	Am. P. 728 528	Glühen von Ton mit Kohle im Schachtofen gibt Tonerde und Siliciumcarbid.
<i>Saunders Weaver &amp; Co.</i>	Am. P. 960 712 Am. P. 1 238 604 D. P. 399 454	(Siehe Tab. S. 274.) Einwirkung von Chlorgas auf Ton in Gegenwart von Kohle; Trennung von Aluminiumchlorid und Siliciumchlorid durch ihre verschiedene Flüchtigkeit.

## 4. Reduktionsverfahren (Fortsetzung).

Name	Literatur	Aufschließverfahren
<i>Berger und Khne</i>	D. P. 364 740, 379 627	Ton wird mit Schwefeleisen, Kohle und Chlor bei Rotglut erhitzt. (Das hierbei kondensierte Aluminiumchlorid wird zusammen mit $\text{CaCl}_2$ und $\text{SrCl}_2$ elektrolysiert.)
<i>Askenasy und Dreifuß Hall</i>	D. P. 383 434, 406 063 Am. P. 1 503 648	Aluminiumsulfat wird mit kohlenstoffhaltigen Gasen reduziert. Aluminiumverbindungen sollen (zunächst zur Herstellung von Aluminiumchlorid) mit Reduktionsmitteln unter Chloreinwirkung erhitzt werden.
<i>Wolcott</i>	Am. P. 1 506 104	Kohleschiefer wird unter Einwirkung eines chlorierenden Mittels aufgeschlossen, wobei Aluminiumchlorid abdestilliert.
—	Am. P. 1 519 648	Tone werden in einem Gemenge von Chlor und Kohlendgasen ersetzt,
—	Fr. P. 548 691	Wasserfreies Aluminiumchlorid wird hergestellt, indem man bei Rotglut ein Gemenge von Chlor und Schwefelchlorür ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) ber das in Brikettform gebrachte und getrocknete Gemenge des tonerdehaltigen Materials mit Kohle leitet.

## 5. Verhüttungsverfahren.

Name	Literatur	Aufschließverfahren
<i>Tone</i>	Am. P. 906 172	Silicate werden mit auf die Kieselsäure berechneter Menge von Reduktionsmitteln unter Zusatz von Eisen oder Mangan im elektrischen Ofen niedergeschmolzen, wobei sich die Tonerde als Schlacke von der entstehenden Siliciumlegierung abscheidet.
<i>Sinding-Larsen</i>	Am. P. 929 517	Es wird noch Eisenoxyd hinzugesetzt.
	Am. P. 927 785	Die Silicate werden unter Einwirkung von Eisen im elektrischen Ofen erhitzt: das Ferrosilicium scheidet sich von der Tonerde.
<i>Moldenhauer Groeppel</i>	Met. 1909, S. 14 Met. 1910, S. 59	über die Gewinnung von Tonerde und Aluminium aus Tonerdesilicaten durch Schmelzen mit Eisenoxyd und Kohle im elektrischen Ofen.
<i>Laur</i>	Fr. P. 425 277	Aluminiumsilicate werden mit Koks (entsprechend dem Siliciumgehalt) im elektrischen Ofen geschmolzen; die Schlacke soll fast reine Tonerde sein, die vom Rest der Kieselsäure noch durch Aluminiumcarbid gereinigt werden soll.



## 5. Verhüttungsverfahren (Fortsetzung).

Name	Literatur	Aufschlußverfahren
<i>Hooper</i>	Br. P. 217 376	Tonerdehaltige Stoffe werden mit metallischem Aluminium in Gegenwart anderer Reduktionsmittel, wie Silicium, Ferrosilicium, Siliciumcarbid reduziert und von den entstandenen Metallegierungen die so erhaltene reine Tonerde getrennt.
<i>Hissink</i>	D. P. 374 585	Nach der Reduktion aluminiumhaltiger Eisenerze soll das Eisen magnetisch entfernt und so eine reine Tonerde zur weiteren Verarbeitung auf Aluminium erhalten werden.

Schließlich seien noch diejenigen Vorschläge zusammengestellt, bei denen Rohmaterialien (Erze) oder daraus hergestellte Verbindungen unmittelbar an Stelle von Tonerde zur Verarbeitung gelangen sollen: *Lossier* (S. 241); *Farmer* (S. 186); *Brin* (S. 242); *Senet* (S. 243); *Berg* (S. 242); *Julien* (S. 242); *Peniakoff* (S. 189); *Oliver* (S. 240); *Jaennigen* (S. 243).

## Elektrodenkohlen.

Wenn auch bei der hohen Temperatur des Schmelzbades der Angriff der Elektroden durch die bei der Elektrolyse frei werdenden Bestandteile nicht ganz zu vermeiden ist, so bietet doch der Kohlenstoff den Vorteil, daß hierbei flüchtige Verbindungen, Kohlenoxyd und Kohlensäure, bei Auftreten von Fluor auch Kohlenstofffluorid, entstehen, während die übrigen Bestandteile ganz oder, wie die Kieselsäure, der Schwefel, doch zum Teil ins Bad übergehen und von diesem schließlich auch in das abgeschiedene Metall.

Will man daher reines Metall erhalten, so muß man zur Herstellung der Elektroden eine möglichst aschenfreie Kohle anwenden. Keine der natürlichen Kohlen ist hierzu geeignet, denn auch der reinste Anthrazit gibt noch 2 bis 4 Proz. und meist noch viel mehr Asche, die im wesentlichen aus Eisenoxyd, Kieselsäure mit etwas Tonerde und Calciumoxyd besteht. Man nimmt daher Retortengraphit oder noch besser Petrolkoks, letzteren mit 0,1 bis 0,4 Proz. Aschengehalt; es wird ihm nur als Bindemittel in geringer Menge Teer und Teerpech mit 1 bis 2 Proz. Asche beigemischt.

Zur Herstellung der Elektroden wird der fein gemahlene Petrolkoks, der zuvor von seinen flüchtigen Substanzen durch Ausglühen befreit worden ist, mit diesem Teerpechbindemittel in den zur Formgebung und Formhaltung erforderlichen Mengenverhältnissen in Misch- und Knetmaschinen innig gemengt. Diese Masse wird alsdann in Formen gepreßt oder noch besser, wegen der gleichmäßigen Dichte und Festigkeit, gestampft, wobei häufig gleichzeitig die eisernen Stromleitungsstücke, die widerhakenartig sich ausbreiten, in die Masse mit eingebettet werden. Die geformten Stücke werden in Muffeln, Kanal- oder Ringöfen, unter Schutz gegen direkte Flammenberührung, gebrannt.

Statt die Stromzuleitung von Anfang an einzubetten, bohrt man nach der Fertigstellung der Kohlen ein zylindrisches Loch mit Gewinde ein und gießt es mit Metall aus, welches auch die gleichzeitig eingesteckte Stromleitungsstange festhält.

Für die Sicherung eines guten und wirtschaftlichen Betriebs 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.

Da es beim Aluminiumbetrieb naturgemäß viel Abfall (etwa 10 Proz.) und unausgenutzte Kohlenstücke neben den ins Bad gelangten abgeschäumten Mengen gibt, die sich zu neuen Kohlen mit verarbeiten lassen, so haben wohl die meisten Aluminiumfabriken sich ihre eigenen Elektrodenfabriken eingerichtet.

An die, wenigstens zu Anfang, als Kathode dienende Kohlenauskleidung der Öfen sind hinsichtlich der Reinheit der Koks Mischung keine so hohen Anforderungen zu stellen, weil ein Angriff weniger stattfindet, die Kohlenwand vielmehr sehr bald durch eine Schmelzhaut vom Bad und Metall, am Boden aber durch eine dünne Aluminiumoxyd- oder -carbidschicht vom Metall getrennt wird, so daß von hier aus kein Übergang von Aschebestandteilen ins Bad und Metall zu befürchten ist.

Die Chemische Fabrik *Griesheim-Elektron* will nach ihrem D. P. 301 732f Braunkohle mit niedrigem Aschengehalt verwenden, indem sie diese auf 1200 bis 1400° erhitzt, pulverisiert und das Eisen mit dem Magneten auszieht.

Die Chemische Fabrik *Kalk* und *Dr. Oehme* wollen aschefreien Koks aus Teer erhalten, indem sie durch ein besonderes Erhitzungsverfahren den Teer vor der Verkokung von den aschebildenden Bestandteilen möglichst befreien (D. P. 389 657).

## Kapitel VI.

### Vorbereitung der Leichtmetalle und ihrer Legierungen für die Verwendung.

Die Vorbereitung kann sich auf die Gestaltung beziehen, wie Zerkleinern, Hämmern, Schmieden, Walzen, Pressen, Drücken, Ziehen und Stanzen, auf die Zusammenfügung von Teilen (Löten und Schweißen) oder lediglich auf die Oberflächenbehandlung zum Schutze oder zur Verschönerung, wie Metallisieren durch Belegen mit Schutzmetallen, mechanisch oder auf galvanischem Wege, durch chemische Oberflächenbehandlung (Färbung), durch Anstriche.

#### A. Zerkleinerung.

##### Alkali- und Erdalkalimetalle.

Da die Alkali- und Erdalkalimetalle wegen ihrer geringen Festigkeit, schlechten Wärme- und noch schlechteren Wetterbeständigkeit nicht als Baustoffe für Geräte und Gebrauchsgegenstände, sondern im wesentlichen nur für chemische und metallurgische Zwecke in Betracht kommen, erstrecken sich die möglichen Vorbereitungsarbeiten bei ihnen nur auf die oberflächige Reinigung und Erzielung der für die Verwendung zweckmäßigsten Form.

Die Reinigung ist notwendig, weil diese Metalle, wie wir gesehen haben, sich sehr rasch mit einer Hydroxydkruste beziehen. Sie kann durch Abschaben, bei dem härteren Calcium, das ja an sich schon in Stangenform gewonnen wird, durch Abdrehen geschehen. Für Natrium schlug *Rosenfeld*<sup>1</sup> vor, es mit Amylalkohol zu reinigen und mit Petroleum abzureiben.

In der für manche Reaktionen zweckmäßigen Pulverform kann man das Natrium erhalten, wenn man es in Petroleum, Toluol oder Xylol bei etwa 120° schüttelt oder rührt<sup>2</sup>. Um es in die häufig recht handliche Stangen- oder Drahtform zu bringen, bedient man sich der Natriumpresse, deren es mehrere Konstruktionen gibt<sup>3</sup>.

Auch für Magnesium und Aluminium verlangt der Verwendungszweck häufig eine weitergehende Zerkleinerung, als sie durch Abhobeln, Bohren oder Feilen erreicht werden kann, z. B. für Blitzlicht, Aluminothermie, Anstriche.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber. 1891, S. 1658. — <sup>2</sup> Siche *Ebert*: Ann. Ch. **229**, S. 50 (1885) *Markownikow*: Ch. Z. 1888, S. 1322; *Lancesseur* und *Maillard*: Fr. P. 477 349 bzw. Z. angew. Ch. 1917, II, S. 41. — <sup>3</sup> *Anschütz*: Ch. Z. 1888, S. 254. *Beckmann*: Berl. Ber. 1895, S. 322; 1923, S. 766.

Man erhält das Metall granuliert (gekörnt), wenn man es, wie Zink, im geschmolzenen Zustand in kaltes, möglichst fließendes Wasser einlaufen läßt<sup>1</sup>. Die Eigenschaft des Magnesiums und Aluminiums, schon unterhalb ihres Schmelzpunktes zu erweichen, hat bereits die *Aluminium-Industrie-A.-G.* in Neuhausen<sup>2</sup> benutzt, um diese Metalle in Pulverform zu erhalten. Dasselbe Verfahren wird auch von *Terrêts* (Am. P. 1 327 743) angegeben. *Hoskins*<sup>3</sup> empfiehlt hierzu schnelles Umrühren des geschmolzenen Aluminiums an der Luft. Die *Shavinigan Electrometals Comp.* (Am. P. 1 351 865) schmelzen Magnesium in indifferenten Gasen und zerstäuben es dann in Stickstoffatmosphäre. Auch *Jack* und *Lobley* (Fr. P. 480 563) lassen auf einen frei herabfallenden Strom von geschmolzenem Aluminium einen hochgepreßten, horizontal darauf gerichteten Gasstrom einwirken. Hierbei, wie bei dem Verfahren von *Pacz* (D. P. 361 408), der das Aluminium durch Zusatz von Silicium oder Ferrosilicium spröde macht, so daß es sich leicht zermahlen läßt, wird nur ein unreines Metallpulver erhalten.

Für die Herstellung von staubfeinem Aluminiumpulver, sog. Aluminiumbronze (nicht zu verwechseln mit der gleichbenannten Kupfer-Aluminium-Legierung), wie es zu Metallanstrichen vielfach gebraucht wird, besteht eine große Industrie, hauptsächlich in der Nürnberg-Fürther Gegend, die sich hierzu der sog. Stampfmühlen bedient. Über die allgemeine Anlage solcher Stampfwerke für die „Blattmetall“erzeugung berichtet in ausführlicher, auch geschichtlicher Darstellung *Theobald*<sup>4</sup>, im besonderen über die heutige Bronzefabrikation *Guillet*<sup>5</sup> und *Clevenger*<sup>6</sup>. Nach dem D. P. 113 596 wird das Aluminium zum Zerstampfen vorher granuliert<sup>7</sup>.

Bei der Herstellung von Aluminiumgranalien ereignen sich gelegentlich Explosionen; solche sind von *Hempel*<sup>8</sup> und *Bamberger* und *Jüptner*<sup>9</sup> erörtert worden. Noch stärker ist die Explosionsgefahr in den Bronzestampfmühlen. Um die Untersuchung ihrer Ursache und ihre Behebung haben sich besonders *Stockmeier*<sup>10</sup>, *Zink*<sup>11</sup> und *Bauer*<sup>12</sup> verdient gemacht. *Stockmeier* führt die Explosionserscheinungen auf die Bildung von Wasserstoff in Gegenwart von Wasser zurück und gibt einzelne Vorsichtsmaßregeln dagegen an. Auch *Zink* hält eine gute Trocknung des Pulvers für nötig. *Bauer* machte einige Vorschläge über die Sicherung von Bronzestampfmühlen. Die *Süddeutsche Edel- und Unedelmetallindustrie-Berufsgenossenschaft* hat hierzu bestimmte Unfallverhütungsvorschriften erlassen. Von einer schweren Aluminiumstaubexplosion, die durch einen in den Exhaustor geratenen Draht hervorgerufen war, berichtet *Price*<sup>13</sup>.

<sup>1</sup> *Nicol*: Am. P. 1 356 780. — <sup>2</sup> Br. P. 15 959, 95; Z. Elch. 1897, S. 110. — <sup>3</sup> Z. angew. Ch. 1906, S. 1615. — <sup>4</sup> Glasers Ann. 1912. — <sup>5</sup> Rév. Mét. 1912, S. 147. — <sup>6</sup> The Mineral Industry 1915.

<sup>7</sup> Über die Herstellung hochwertiger Aluminium- und Bronzepulver s. *Smalley* in Met. Ind. Lond. **24**, durch Cbt. 1924, I, S. 2816.

<sup>8</sup> Z. angew. Ch. 1913, S. 464, 504. — <sup>9</sup> Z. angew. Ch. 1913, S. 53. — <sup>10</sup> Z. angew. Ch. 1899, S. 1571; 1906, S. 1665; Ch. Z. 1906, S. 385, 1908, S. 136 (*Richter*) — <sup>11</sup> Ch. Z. 1911, S. 1370. — <sup>12</sup> Z. angew. Ch. 1917, S. 239; vgl. auch Z. für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen 1918, S. 272. — <sup>13</sup> Chem. Met. Eng. **23**, 915 (1920).

## B. Oberflächenbehandlung zum Schutze gegen chemische Angriffe (Witterungseinflüsse) oder zur Verzierung.

### 1. Allgemeines.

Hierfür können nur Gegenstände aus Magnesium, Aluminium oder deren Legierungen in Frage kommen, und zwar von diesen auch nur die leichten Legierungen, die also Magnesium und Aluminium in so beträchtlichem Überschuß enthalten, daß deren chemische Eigenschaften vorwiegen, da die anderen Legierungen sich nach den für deren Grundmetalle bekannten Methoden der Metallfärbung, -beizung und Galvanisierung behandeln lassen.

Diese Leichtmetalle einschließlich der Leichtlegierungen verlieren bekanntlich einerseits infolge oberflächiger Oxydation ihren schönen reinen Glanz und bekommen ein dunkles mißfarbiges Aussehen, andererseits sind sie ja auch gegen atmosphärische Einflüsse und gewisse Chemikalien ungenügend beständig. Man sucht ihnen daher durch oberflächige Reinigung den verlorenen Glanz und Farbton wiederzugeben und zu erhalten oder durch Färbung und Belegen mit anderen Metallen (Galvanisieren) oder auch durch schützende Überzüge anderer Stoffe, sei es auf chemischem Wege, sei es durch Aufbringen. (Anstreichen, Lackieren u. dgl.), zu ersetzen.

Zunächst muß die Oberfläche von Fett und mechanisch anhaftenden Verunreinigungen befreit, durch Waschen mit Benzin, Tetrachlorkohlenstoff oder (weniger empfehlenswert) mit Alkalicarbonatlösung und Abbürsten mit feinem Kalkbrei gereinigt werden, worauf unter jedesmaligem gutem Spülen in fließendem Wasser die Behandlung mit geeigneten Säuren und anderen Chemikalien, technisch auch Dekapieren oder Beizen genannt, folgt, wofür, je nach dem Endzweck und der vorliegenden Metallkomposition, eine große Anzahl Vorschläge gemacht sind.

Nach der Entfettung taucht man die Aluminiumgegenstände, um diese handelt es sich in der Regel, in Alkalilauge mit oder ohne geringen Kochsalzgehalt oder mit einem Wasserglaszusatz, das den starken Angriff des Alkalis etwas mildert, hierauf in starke Salpetersäure und schließlich in Essigsäure, worauf nach gutem Spülen in trockenem Sägemehl abgerieben wird. Statt in Salpetersäure kann man nach dem Alkalibad den Gegenstand auch in verdünnte Salzsäure oder Flußsäure (1 : 500 Wasser) eintauchen.

Um nun aber die Oberfläche dauernd chemisch widerstandsfähiger zu machen, versucht man sie chemisch zu beeinflussen; dies kann aber immer nur auf der Bildung einer schützenden Oxydschicht beruhen, und die durch das vorgeschilderte Beizen erlangte schöne Färbung des Metalls muß hierdurch wieder mehr oder weniger beeinträchtigt werden.

### 2. Oberflächenschutz durch chemische Einwirkung.

Nach dem D. P. 230 982 der *A.E.G.* werden die Gegenstände (Aluminium wie Magnesium) mit einer alkalischen oder neutralen Lösung eines Kobaltsalzes überzogen und dann mehr oder weniger stark geglüht; dadurch wird gleichzeitig ein Brünieren der Oberfläche bewirkt. Auf Magnesium oder seine

Legierungen läßt die Chemische Fabrik *Griesheim Elektron* (D. P. 354 281, 386 774) eine Schwermetallsalzlösung zusammen mit Chromsäure einwirken, erhitzt danach bis 150 oder 300 °, spült und trocknet. Nach dem D. P. 36 6661 und 375 197 derselben soll auf dem Metall selbst eine Schicht von Magnesiumoleat oder -resinat, die auch gleichzeitig gefärbt sein kann, erzeugt werden.

Nach dem D. P. 347 781 wird die Oberfläche der Gegenstände aus Magnesium oder seinen Legierungen durch Behandeln mit Wasser oder Wasserdampf bei 100 ° oxydiert.

*Anderson* (Am. P. 716 977) taucht das Aluminium in eine Lösung von verdünnter Salpetersäure, die Bichromat und einen Zusatz von Flußspat enthält. Das D. P. 318 141 (Br. P. 140 069) empfiehlt, die Oberfläche mit feingemahltem Calciumcarbonat einzupudern, unter Druck auf 550 ° zu erhitzen und schließlich mit schwacher Säure in der Kälte zu beizen. Nach dem D. P. 325 943 soll ein mit Ammoniak behandeltes und dann erhitztes Metall nicht mehr von Schwefelsäure angegriffen werden, so daß es sich für Akkumulatorenteile eignet. Nach dem Br. P. 169 884 soll das Metall nach dem Eintauchen und Erhitzen in  $\frac{1}{2}$ proz. Natronlauge in eine Lösung von Zinkphosphat mit etwas Eisenphosphat getaucht werden. Nach dem Br. P. 178 399 (Fr. P. 433 970) soll das Aluminium in ein erhitztes Bad von 60 bis 70proz. Schwefelsäure mit etwas Aluminiumsulfat getaucht werden. Ein Schutzüberzug von Aluminiumteilen soll auch gebildet werden, wenn man sie mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, dann mit Chromsalz oder anderen Metallechloriden behandelt und bis Rotglut erhitzt (Metall 1919, S. 135). Ähnliche Behandlungsweisen, jedoch ohne Quecksilbersalze, gibt auch *Pucillo* (Fr. P. 428 844) an. Oxydische Schutzüberzüge auf Aluminium oder dessen Legierungen erzielt auch Br. P. 223 994/5, indem der Gegenstand als Anode in einer warmen Lösung, die Chromsäure enthält, behandelt wird; ähnlich verfährt auch Br. P. 226 535.

*Bauer* und *Togel* (Mitt. Mat.-Prüf.-Amts 1915, S. 195) empfehlen, das Aluminium in eine Lösung von Alkalicarbonat und Bicarbonat mit Kaliumbichromat einzutauchen und darin bis zum Sieden der Lösung zu erhitzen, wodurch ein grauer schützender Überzug entsteht. Zu dem gleichen Zweck benutzt das Br. P. 212 503 ammoniakhaltige Alkalisalzlösungen. Als guter Schutz für Aluminium wird auch der dünne Oxydüberzug genannt, der entsteht, wenn man Aluminium als Anode in einer Natriumsilicat- oder Boraxlösung elektrolytisch behandelt (Z. Mkde. 1923, S. 319, 337; 1924, S. 177). Dieselbe Methode benutzt schon die *Gesellschaft für Elektrotechnische Industrie* (D. P. 263 603) zur Erzeugung von Aluminiumoxydüberzügen auf Aluminiumdraht als Isolation.

### 3. Oberflächenverzierung (Mattieren, Brünieren, Färben), besonders auf chemischem Wege.

Es handelt sich hierbei fast nur um Gegenstände aus Aluminium<sup>1</sup>. Durch Einlegen in verdünnte Flußsäure kann man dem zuvor gereinigten Aluminium eine silberglänzende Färbung geben, die sich durch Überzüge mit wasserhellen Lacken, z. B. Zaponlack, bei nicht zu starken mechanischen Angriffen lange

<sup>1</sup> Über die Behandlung von Elektron s. am Schlusse dieses Abschnittes.

erhalten läßt. Durch Anwendung gefärbter Lacke kann man der Oberfläche auch verschiedene Färbungen geben.

Von Färbungen durch chemische Einwirkung von Metallsalzen sind bereits vorstehend einige besprochen worden. Platinchlorid- und Antimonchlorürlösung wirken schwärzend. Auch die Verfahren von *D'Amico* (D. P. 248 857 und 273 292) sowie von *Pucillo* (Am. P. 1 130 196) laufen auf ähnliche Wirkungen hinaus. Eine Bräunung des Aluminiums durch Ammoniak in Gegenwart eines Ammonsalzes erhält *Göttig* (D. P. 86 610). Auf ähnlicher Wirkung wie das Verfahren der *A.E.G.* (S. 285) beruht wohl auch das Verfahren von *Czochralski*, der den gut gereinigten Gegenstand auf 300 bis 350° erhitzen, in ammoniakalische Kobaltoxydulnitratlösung eintauchen und erst langsam trocknen läßt, schließlich auf 250° erhitzt. Nach dem D. P. 324 619 soll man den Gegenstand in eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Ammoniak unter Einleiten von Schwefelwasserstoff eintauchen. Auch das Fr. P. 464 722 benutzt Ammonmolybdat zur Schwärzung, indem es in dessen neutraler oder alkalischer Lösung den Gegenstand als Kathode behandelt. *Grotthuß*<sup>1</sup> elektrolysiert mit dem Gegenstand als Kathode in einer Molybdänsulfidlösung bei 60 bis 65°. *Lang* (D. P. 163 545) behandelt die Gegenstände mit Quecksilbersalzen und färbt die nach Auswaschen des Quecksilbers bleibende Tonerdeschicht mit leicht reduzierbaren Salzen, wie Chromsalzen, die durch Glühen als färbende Verbindungen fixiert werden und schließlich noch einen Emailüberzug erhalten. Man kann nach D. P. 186 910 die oxydierte Oberfläche auch mit solchen Stoffen behandeln, die mit der Tonerde farblackartige Verbindungen eingehen oder durch Reduktion farbige Niederschläge bilden. *La Pierra* (Metallarb. 1894, S. 672) taucht nach dem Reinigen in Tanninlösung, worauf gelinde getrocknet und vorsichtig erhitzt wird, bis Schwärzung eintritt.

Für Koch- und derartige Geschirre, z. B. für militärische Zwecke, beschreibt *Michel-Roussel* in seinem Buche „La coloration des métaux“ 1912, S. 155, ein ziemlich kompliziertes Verfahren zum Schwärzen, bei dem nach einer Vorbehandlung mit Quecksilberchloridlösung eine mehrmalige Behandlung mit einem vorzugsweise aus Eisenchlorid bestehenden Bade eine Rolle spielt.

Nach *Roux* (Fr. P. 407 641) wird der Gegenstand in einer mit Eisen und Nickel gesättigten Ammoniumchloridlösung der Elektrolyse unterworfen.

*Quaglio* (D. P. 76 638) verzinkt zuerst durch Eintauchen in warme alkalische Zinklösung und schwärzt sodann mit Platinchlorid oder einer Kupferlösung.

Nach einem in der Zeitschrift „Das Metall“ 1921, S. 273 beschriebenen Verfahren soll das Aluminium zum Schwärzen zunächst in 80proz. Schwefelsäure vorbehandelt, dann in eine Lösung von 100 g Antimonchlorür, 200 g Salzsäure und 50 g Wasser in 1 l Spiritus getaucht werden; schließlich wird noch mit einer schwarzen Spiritusschellacklösung überzogen (Vorschrift für das deutsche Heer).

<sup>1</sup> Met. Erz. 1920, S. 39.

Über verschiedene Verfahren zum Färben berichtet die *Eleh. Z.* 19, 177 (1912). Man kann auch für Aluminium einige der Bäder benutzen, die man zur Färbung des Elektronmetalls anwendet (s. unten).

*Grüne* (D. P. 73 583) bringt Kohlenwasserstoffe oder kohlenstoffhaltige Verbindungen in Alkohol oder Benzin, die auch Edelmetalle enthalten können, auf die Oberfläche des Aluminiums und erhitzt bis zu dunkler Rotglut, oder es werden die Gegenstände mit frischem Eiweiß überzogen und dieses verkohlt und eingebrannt. Zu dieser mehr physikalischen Methode gehören auch die nachstehenden Verfahren.

Nach *Monseret* wird durch Einbrennen von Olivenöl geschwärzt. *Nauhardt* (D. P. 106 964) überzieht mit einer ammoniakalischen Lösung von Gummilack, die dann abgebrannt wird. Die *Langbein-Pfanhauserwerke* verwenden für mattschwarze Effekte Einbrennlack.

*Schönbach* (D. P. 280 940) dekoriert durch Einbrennen von Schmelzfarben; auch *Schumacher* (D. P. 276 715) bedient sich des Einbrennens keramischer Schmelzfarben. *Furrer* (Schwz. P. 85 577) emailliert mit einer Schmelze von Bleiborat, der gefärbte Metallverbindungen zugesetzt sein können. Ähnlich das D. P. 368 124.

Gefärbte Lacküberzüge werden vielfach auf die zweckmäßig zuvor gebeizte Metallfläche aufgebracht (D. P. 67 304). Einen aus Gummi oder Surrogaten erhaltenen Lack bringt *Tronel* (D. P. 273 498) auf die vorher besonders präparierte Metallfläche auf.

Für das Färben von Aluminiumfolien wendet *Gautschi* (Schwz. P. 55 754) eine Mischung von Anilinfarbe, Alkohol und Celluloidlack an, die leicht trocknet.

Färbungen lassen sich auch dadurch hervorrufen, daß man das Leichtmetall schwach verkupfert oder versilbert und auf diese Schicht die hierfür bekannten Metallfärbungen anwendet.

In allen Fällen, in denen nicht die Metalloberfläche selbst verändert, sondern ein mehr oder weniger dichter und gefärbter Überzug aufgebracht wird, besteht die Gefahr, daß in Poren und Rissen zurückgebliebene Metallsalzteile später unter der Einwirkung der Gebrauchsbedingungen nachwirken. Flecken und Blätterungen hervorrufen.

#### Schutzüberzüge auf Elektronmetall<sup>1</sup>.

Die für das Aluminium gebräuchlichen Beizlösungen können wegen ihres starken Angriffs auf das Elektronmetall nicht benutzt werden. Die Chemische Fabrik *Griesheim-Elektron* hat einige brauchbare Verfahren veröffentlicht, die auszugsweise wiedergegeben seien.

1. Für Braunfärbung. Bad Nr. 23. Es besteht aus 100 g Natriumbichromat, 9,4 g Kupfernitrat, 10 ccm reiner Salpetersäure (Dichte = 1,36), alles mit Wasser zu 1 l gebracht. Das Bad muß von Zeit zu Zeit ergänzt oder

<sup>1</sup> Nach Denkschrift Nr. 9 der Chemischen Fabrik *Griesheim-Elektron*. Vgl. auch D. P. 354281 u. 386774; Br. P. 218 619.



erneuert werden. Die Gegenstände werden schließlich bei 100 bis 120° getrocknet, geht man bis 300 oder 400°, so wird der Ton dunkler.

2. Für Schwarzfärbung. Bad Nr. 35 (nur für Legierung  $Z_1$ ). 37,5 g Natriumbichromat, 123 ccm Salzsäure (1,16 D) mit Wasser zu 1 l.

3. Hornfärbung. Bad Nr. 36 (nur für Legierung  $Z_1$ ). 36 g Natriumbichromat, 26,6 g Mangansulfat, 4 ccm reine Salpetersäure (1,36 D) mit Wasser zu 1 l.

4. Messingfärbung. Bad Nr. 37. 36 g Natriumbichromat, 7 g Ferrinitrat,  $\frac{1}{2}$  ccm reine Salpetersäure (1,36 D) mit Wasser zu 1 l.

5. Olivfärbung. Bad Nr. 38. 30 g Natriumbichromat, 20 g Kupfersulfat, 10 g Zinksulfat, 5 g Schlemmkreide, 10 ccm reine Salpetersäure (1,36 D) mit Wasser zu 1 l; Verwendung bei 85 bis 90° C.

6. Schwarzfärbung. Bad Nr. 39 (nur für Legierung  $Z_1$ ). 25 g Natriumbichromat, 6 g Natriumsulfat, 5 ccm konz. Schwefelsäure mit Wasser zu 1 l.

Nach dem sorgfältigen Abspülen und Trocknen kann man mit Bakelitlack oder einem anderen neutralen Lack überziehen.

#### 4. Herstellung von Metallüberzügen auf Aluminium (Galvanisierung).

Metallüberzüge auf Aluminium können, wie auf anderen Metallen, zustande kommen entweder rein mechanisch durch Aufschmelzen des Überzugsmetalls etwa nach Art des Lötens, durch Eintauchen in geschmolzenes Metall von hinlänglich niedrigem Schmelzpunkt, durch Plattierung, d. h. durch Zusammenwalzen des Aluminiums mit dem Überzugsmetall oder auf elektrochemischem Wege, sei es durch einfache Kontaktwirkung beim Eintauchen oder Anreiben, sei es mittels des elektrischen Stromes. Ihr Zweck, Schutz der Oberfläche gegen Oxydation und Erhaltung der dem Überzugsmetall eigentümlichen Färbung und Glanz, gegebenenfalls auch die Ermöglichung einer einfachen dichten Verbindung zweier Metallteile durch Lötens ohne Gefährdung der Metalloberfläche, kann natürlich nur erreicht werden, wenn der Überzug, entsprechend der Beanspruchung im Gebrauch, dauerhaft ist und dicht genug, um keine örtlichen Angriffspunkte zur Ausbildung einer elektrochemischen Wirkung zwischen Unterlage und Überzugsmetall zu schaffen. Der Überzug muß daher porenfrei und genügend stark sein und vor allem fest haften. Es ist klar, daß dies letztere nur dann möglich sein wird, wenn keine fremden Stoffe auf der Aluminiumoberfläche zurückbleiben, die zu Blasenbildung und Ablätterung Veranlassung geben können.

Es ist daher auf eine sorgfältige Reinigung der zu überziehenden Oberfläche größter Nachdruck zu legen. Diese bietet aber bei der chemischen Natur der in Frage kommenden Leichtmetalle ganz besondere Schwierigkeiten; handelt es sich doch darum, bei deren leichter Oxydierbarkeit nicht nur jede Verunreinigung der Oberfläche, auch die feinsten Oxydhäutchen wegzunehmen, sondern auch deren Bildung bis zur Erreichung des völligen Überzugs und dabei auch die Zwischenlagerung neuer Fremdschichten zu verhindern. Die Ober-

flächenreinigung der Leichtmetalle (das Dekapieren) bildet daher eine außerordentlich wichtige Vor-Aufgabe des Plattierungspraktikers, und es ist verständlich, daß hierzu eine große Anzahl mehr oder weniger voneinander abweichender Verfahrensweisen vorgeschlagen sind.

Da das Dekapieren, soweit es nicht mit dem sonstigen Reinigen der Oberfläche zusammenfällt, dem Galvanisieren unmittelbar vorausgeht und die Beizflüssigkeiten oder Bäder auf dieses Rücksicht nehmen müssen, so rechtfertigt sich die gemeinsame Besprechung beider.

#### a) Vorbereitung für die Galvanisierung (Dekapieren).

Es wird im allgemeinen auch hier, wie schon früher beschrieben, mit oder ohne vorhergehende Behandlung mit Bimsstein, Schlemmkreide oder Polierpulver oder auch Stahlbürsten die Entfettung mit Alkali- oder Alkalicarbonat- oder auch -cyanidlösung 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 wohl auch des Benzins, Terpentinöls o. dgl. bedient. Ähnlich stark lösend und aufrauend wirkt auch die verdünnte Salzsäure, zum Teil auch die Flußsäure, weniger die Schwefelsäure oder die Salpetersäure, die hauptsächlich zum Nachspülen nach dem alkalischen Bade und zur Entfernung der Oxydschicht und durch das Alkali ausgeschiedener Stoffe benutzt werden. Auch heiße Seifenlösung wird unter Nachspülung mit heißem Wasser benutzt. Die Verfahren sind zahlreich und ähneln sich zum Teil sehr; sie mögen in der nachstehenden Tabelle nachgesehen werden. Hier sollen nur einige prinzipiell bemerkenswerte herausgehoben werden.

Nach *Guillet* und *Gasnier* (30)<sup>1</sup> soll die Oberfläche (zur besseren Haftung des Metallniederschlags) vor der Vernickelung mit dem Sandstrahl aufgeraut werden. *Vogelsanger* (25) wendet mit dem Gegenstand als Kathode im Alaun- oder Boraxbad den elektrischen Gleichstrom zum Beizen an, desgleichen auch *Nielsen* (21). *Verner* (33) bedient sich einer wässerigen oder alkoholischen Mischung von Metallsalzen, *Passalacqua* (32) einer besonderen Dekapierungspaste, die heiß aufgetragen wird und mit welcher zusammen durch Aufbürsten von Zinn in der Hitze Verzinnung stattfindet. *Mix* und *Genest* setzen dem sauren Beizbad sog. Verzögerungs- oder Reduktionsmittel, wie Alkohol, Glycerin, Gelatine u. a. oder auch Leichtmetallsalze zu. Viele, wie *Dennstedt* (39) und *Neesen* (1), *Oppermann* (4), *Giroux* (10), *Loeb* (3), *Legate* (7), *Rhodin* (31) versprechen sich besonders günstige Wirkung von einer Verquickung der Oberfläche durch metallisches Quecksilber oder eine Quecksilbersalzlösung. Phosphorsäure oder Phosphate, Cyanide, Weinstein u. dgl. setzen andere ihrem Beizbade zu. Wieder andere, wie *Mix* und *Genest* (14 bis 20), *Pucillo* (29), *Burkert* (24), *Canac* und *Tassily* (52), *Roux* (55), *Mazuir* (28), benutzen die

<sup>1</sup> Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Nummern in den nachfolgenden Tabellen.

Eigenschaft des Aluminiums beim Eintauchen in Metallsalzbäder, deren Metall auf sich niederschlagen. *Pfanhauser*<sup>1</sup> empfiehlt gleichzeitig mit der Dekapierung eine Vorbeize mit Zinklösung und Nachbehandeln mit Weinsteinlösung (1 : 100) oder mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser.

b) Das Galvanisieren, insbesondere Elektro- und Kontaktgalvanisieren.

Die hierfür vorgeschlagenen Bäder unterscheiden sich in ihrer Mehrzahl nicht wesentlich von den für andere Grundmetalle benutzten; man hat cyanidfreie und cyanidhaltige, solche mit und ohne den Niederschlag beeinflussende Zusätze, allerdings meist mit der Betonung oder Absicht, keine Oxydschicht auf dem Aluminium bestehen zu lassen. Es ist klar, daß hiernach solche Maßnahmen, welche die Bildung von Oxydschichten begünstigt, oder wie das Quecksilber, geradezu hervorruft, zu vermeiden sind; auch alkalische Lösungen, damit auch die sonst beliebten Cyanidbäder, werden wegen der damit verbundenen Gasentwicklung, die ihrerseits das Festhaften der Niederschläge aufhält und zu Abblätterungen führt, nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßnahmen zum Ziele führen, man hat hiergegen u. a. den Zusatz von Phosphaten empfohlen. Auch Zusätze gewisser Stoffe, wie Pyrogallol und Zuckerarten, sollen die Festigkeit des Niederschlags begünstigen, sog. Verzögerungsmittel, wie Alkohole oder nur Alkalisalze, die Oxydation vermindern. Anscheinend, um hierin ganz sicher zu gehen, wird von einigen erst eine kohlige leitende Schicht auf dem Metall durch Einbrennen erzeugt. Nach dem Am. P. 1 214 271 von *Bugbee* soll während des elektrolytischen Vorgangs ein aufrauhendes Gebläse gegen den Gegenstand im Bade gerichtet werden. Auch der Anwendung heißer Bäder wird das Wort geredet, was allerdings mit einer allgemeinen Beobachtung *Stoney's*<sup>2</sup> über die Erniedrigung der Spannung von elektrolytisch niedergeschlagenen Metallhäutchen durch Erhöhung der Temperatur der Bäder zusammen stimmt.

Vielfach wird so vorgegangen, daß man einen hauchdünnen Überzug eines Metalls, wie Kupfer oder auch Eisen, auf dem Gegenstand niederschlägt, entweder elektrolytisch oder durch Eintauchen oder Anreiben, und erst hierauf den eigentlichen Metallüberzug aufbringt.

Wie bei anderen Metallen, so kann man auch bei Magnesium und Aluminium durch Kontakt (Berührung in einer Metallsalzlösung mit einem anderen Metall) oder auch durch Anreiben oder schließlich durch bloßes Eintauchen (ähnlich dem Zementieren des Kupfers aus Kupfersalzlösungen durch Eintauchen von Eisen) einen Metallüberzug herstellen, der aber nur unter besonderen Bedingungen nicht pulverig, sondern glatt und fest haftend ausfällt.

<sup>1</sup> Die elektrolytischen Metallniederschläge 1922, S. 301.

<sup>2</sup> Proc. Roy. Soc. [A] 82, 172 (1909).

Schließlich hat man derartige Metallniederschläge auch aus geschmolzenen Salzen zu erzeugen versucht (wie *Betts* (84), *Erftwerk* (91), oder man hat doch wenigstens den aus dem kalten Bade erzeugten Niederschlag durch Erhitzen befestigt [*Villon* (81)]<sup>1</sup>.

Viele der vorgeschlagenen Verfahren eignen sich nur für reines Aluminium, da dessen Legierungen mit anderen Metallen, Magnesium, Kupfer, Zink, sich dem Überzugsmetall gegenüber mehr oder weniger unedler als Aluminium verhalten<sup>2</sup>.

Nach den vorliegenden Berichten erscheint es nunmehr möglich, zu einer dauerhaften Vernicklung, die gegebenenfalls die Grundlage für andere Metallüberzüge bildet, zu gelangen, und zwar besonders nach dem Verfahren von *Canac*<sup>3</sup> (52); hiernach wird das Metall in Kalilauge eingetaucht, mit Kalkmilch abgebürstet, mit feinem Sandstrahl geraut, einige Minuten in Cyankaliumlösung eingetaucht, gespült und in einem Bad von eisenhaltiger Salzsäure bis zur Bildung eines eigenen Metallschwammglanzes behandelt. (Dazwischen wird immer wieder gut mit laufendem Wasser abgespült.) Nun wird es in einer Lösung von 50 g NiCl<sub>2</sub> und 20 g Borsäure in 1 l Wasser bei 2,5 V und einer Stromdichte von 1 Amp./qdcM kathodisch elektrolysiert. *Wogrinz* und *Halla* (Metall 1914, S. 375) 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 hierauf ebenfalls in cyankalischen Bädern Nickel und andere Metalle niederzuschlagen. Um aber gelegentlich auftretende Aufblähungen und schwarze Flecken zu vermeiden, soll dazwischen eine Behandlung in saurem Kupferbad eingeschaltet werden.

*Guillet* und *Gasnier*<sup>4</sup> haben auch verschiedene hoch aluminiumhaltige Legierungen auf ihre Vernickelungsfähigkeit und deren Haltbarkeit geprüft und fanden sie bis zu 50 Proz. Kupfer bzw. 15 Proz. Zink möglich, während eine Legierung von 30 Proz. Zink vom Bade angegriffen wurde und sich nicht vernickeln ließ.

Die Prüfung auf die Festigkeit der Niederschläge macht man mit dem Polierstahl, wobei sich der schlechter haftende Überzug durch Aufstehen und Abblättern zeigt; zur Prüfung auf die chemische Schutzfähigkeit taucht man etwa 1/2 Stunde in 15proz. Natronlauge, wobei sich keine Gasentwicklung zeigen darf. *Kyropoulos*<sup>5</sup> hat die Metallniederschläge (unter anderem) auf Aluminium metallographisch untersucht und dabei als Ursache gleichmäßigen Niederschlags Oxydbildung feststellen können.

<sup>1</sup> Siehe nähere Angaben über die vorgeschlagenen Verfahren der Vorbehandlung und der Metallisierung sowie über die hierbei angewendeten Bäder in den nachstehenden Tabellen.

<sup>2</sup> Vgl. hierzu *van Deventer* und *van Lummel*: Z. phys. Ch. **69**, 136 (1909); **71**, 117 (1910).

<sup>3</sup> *Tassily*: Rév. Mét. 1914, S. 670, durch Ferrum 1917, S. 197.

<sup>4</sup> Durch „Das Metall“ 1922, Heft 9 u. 10. — <sup>5</sup> Z. anorg. Ch. **119**, 299 (1921).

## I. Dekapierungsverfahren.

Name	Literatur	Vorbehandlung	Galvanisierung
1. <i>Neesen</i> 1893	<i>Pfanhauser</i> : Die elektrolyt. Metallniederschläge 1922, S. 562.	Eintauchen in konz. Alkalilösung bis zur starken Gasentwicklung, dann ohne Spülen in 5proz. $\text{HgCl}_2$ -Lösung, abspülen und nochmals in Natronlauge einsenken.	Im üblichen Silberbad (nicht dauerhaft).
2. <i>Wegner und Gührs</i>	D. P. 70 268 Am. P. 496 176 Br. P. 24 061/92	Eintauchen in Bad aus essigsäurem Kupfer und Salmiak mit Schwefel und Eisenoxyd.	—
3. <i>Loeb</i>	Am. P. 630 246, Elch. Z. 1907/08, S. 150	Nach dem Einfetten Eintauchen in Flußsäure (5proz.), kurze Zeit in Quecksilber, dann nochmals in Flußsäure und hierauf in Lösung von Cyankalium und Quecksilbernitrat, abermals in Flußsäure und nun schwach verkufern oder versilbern.	Im üblichen Bad.
4. <i>Oppermann</i>	D. P. 82 423 (1895)	Eintauchen in cyankalische Quecksilberlösung, dann Spülen (unter Zusatz von Ammoniak).	Im üblichen Bad.
5. <i>Mies</i> (1900)	D. P. 113 816 Am. P. 647 858 Ö. P. 1634	Eintauchen in siedende, mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Natriumphosphat und Magnesiumsulfat und Abspülen.	Im üblichen Bad.
6. <i>Mies</i> (1900)	D. P. 123 443 Br. P. 17860/99	Statt des Natriumphosphats nach vor. Vorschrift enthält die Beizlösung Phosphorsäure oder andere Phosphate und statt des Magnesiumsulfats andere, das Aluminium angreifende Metallsalze, wie Eisenchlorid.	Im üblichen Bad.
7. <i>Legate</i> 1895	Am. P. 536 152 Am. P. 641 709 Br. P. 5689/95	Beizen mit verdünnter Schwefelsäure und Borsäure, Waschen mit kochender Pottaschelösung, dann Eintauchen in ein Bad aus Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure zusammen mit Ruß, dann in ein Bad aus Cyankalium, Ammoniak, Chlorzink und weißem Arsenik, hierauf in ein ähnl. Bad mit Kupferchlorid.	Im üblichen Bad.
8. <i>Ryan</i> 1900	D. P. 116 319 Br. P. 12 390/99 Ö. P. 2325	Behandeln mit kochender Seifenlösung, kochendem Wasser, fließendem Wasser, dann mit Salzsäure von 15° Bé, wieder mit heißem Wasser, mit Cyankaliumlösung von 20° Bé, abspülen, dann Eintauchen in Phosphorsäure von 50° Bé (8 bis 10 Min.), hierauf abspülen, eintauchen in ein Cyankaliumbad und amalgamieren.	In übl. Weise.

## 294 Vorbereitung der Leichtmetalle und ihrer Legierungen für die Verwendung.

Name	Literatur	Vorbehandlung	Galvanisierung
9. <i>Cassin</i> 1902	D. P. 133 351	Nach Entfettung mit Benzin oder Terpentin wird der Gegenstand mit Wasser und Bimssteinpulver bearbeitet, gewaschen, in 3 proz. Cyankaliumlösung getaucht und wieder gespült.	In übl. Weise.
10. <i>Giroux</i> (1907)	L'Electricien <b>34</b> , 64 (1907).	Reinigen mit Cyankaliumlösung, Abreiben mit Bimsstein, Behandeln mit warmer Pottaschelösung, Waschen und dann Eintauchen von $\text{HgCl}_2$ -Lösung in Cyankalium.	Verkupfern im cyankalischen Kupferbad.
11. <i>Novel</i> 1902	Schweiz. P. 25 057	Zuerst in Oleinsäure, dann in konz. Schwefelsäure eintauchen.	In übl. Weise.
12. <i>Burgess und Hambuechen</i>	Electrochem. Industry <b>2</b> , 85 (1904)	Siehe Tab. II, Nr. 44.	
13. <i>Croucher</i>	Br. 13 182/03	Waschen mit Spermölseife, dann nacheinander behandeln mit Salzsäure, Wasser, Cyankaliumlösung, hierauf eintauchen in Phosphorsäure, waschen, eintauchen in Cyanbad, Amalgamieren in ammoniakalischer Quecksilberchloridlösung und waschen mit Wasser und Kalilauge.	In übl. Weise.
14. <i>A.-G. Mix und Genest</i> 1910	D. P. 236 244 D. P. 237 805 Br. P. 13 012/10 Ö. P. 48 319 Schw. P. 52 283	Der entfettete Gegenstand soll in ein erhitztes Bad aus verdünnten Säuren der Halogengruppe, dem Verzögerungsmittel, wie ein- und mehrwertige Alkohole, z. B. Äthylalkohol oder Glycerin, Alkohol-Carbonsäure, Gelatine, zugesetzt sind, getaucht werden.	In übl. Weise.
15. <i>A.-G. Mix und Genest</i> 1911	D. P. 238 406	An Stelle der Alkohole nach dem vor. sollen dem Halogensäurebade gegen das Aluminium indifferente Salze der Leichtmetalle, zweckmäßig mit derselben Säure, zugesetzt werden.	In übl. Weise.
16. <i>A.-G. Mix und Genest</i> 1911	D. P. 237 529 Am. P. 1 011 203	Dem zur kathodischen Vorbehandlung dienenden Bad soll zur Abschwächung (um das der Haltbarkeit als schädlich erkannte Aufrauen zu verhindern) ein „Verzögerungsmittel“, wie Glycerin, zugesetzt werden. Als solches Bad dient z. B. eine Lösung von Pottasche oder Alkaliphosphat mit etwas Natriumpyrophosphat zur Erhöhung der Leitfähigkeit.	In übl. Weise.

Name	Literatur	Vorbehandlung	Galvanisierung
17. <i>A.-G. Mix</i> und <i>Genest</i> 1910	Fr. P. 415 228 Br. P. 1819/11	Die entfetteten Gegenstände sollen vor der übl. Galvanis. in eine heiße Lösung der Chloride, Bromide, Nitrate od. Sulfate, Alaune der Schwermetalle oder anderer Doppelsalze, z. B. mit Chlorammonium, eingetaucht werden.	In übl. Weise.
18. <i>A.-G. Mix</i> und <i>Genest</i> 1910	Fr. P. 415 123	Die entfetteten Gegenstände sollen in ein heißes, schwach alkalisches Bad (z. B. Borax, Natriumphosphat, Wasserglas) mit Zusatz eines „Verzögerungsmittels“, wie Gelatine, eingetaucht werden.	In übl. Weise.
19. <i>A.-G. Mix</i> und <i>Genest</i>	Ö. P. 54 059	Die Gegenstände sollen nach der Entfettung in einer Lösung von Chloriden der hochschmelzenden Schwermetalle mit Zusatz von 8 Proz. Königswasser behandelt werden.	In übl. Weise.
20. <i>A.-G. Mix</i> und <i>Genest</i>	Z. Elch. 1910, S. 739. ETZ. 31, 380 (1910)	Eine völlige Befreiung von Oxyd soll erreicht werden durch achtstündiges Kochen der Gegenstände in 3proz. Natronlauge und darauf 36stünd. Stehen in kalter Lösung.	—
21. <i>Nielsen</i> 1907	D. P. 217 637 Norw. P. 16 701	Das gereinigte Aluminium wird in einer Metallsalzlösung anodisch angeätzt.	Im einfachen Nickel- oder Kupferbad — für die darauffolgende Lötg.
22.	Elch. Z. 18, 178 (1911/12)	Der gut gereinigte Gegenstand wird zunächst in einem Elektrolyten anodisch, dann in einer Nickellösung kathodisch behandelt, von neuem gereinigt und in einem Zinnsalzbad mit Zinnanode verzinnt.	(Für das Verlöten.)
23. <i>E. u. O. Becker</i> (1912)	Am. P. 1 014 560	Die Gegenstände werden wiederholt ganz kurz in ein siedendes Bad aus Cyankalium, Wasser und Ammoniak eingetaucht, dann nach dem Abkühlen in eine wässrige Lösung von Weinstein.	In den üblichen Bädern.
24. <i>Burkert</i> (1911)	D. P. 246 682	Entspricht der Nr. 19.	In übl. Weise.
25. <i>Vogelsanger</i> (1913)	D. P. 272 043	Beizen in einem heißen Gemisch von Natronlauge mit Alaun und Borax unter kathodischer Stromwirkung (mit Aluminiumanode), hierauf Behandeln mit Salpetersäure und mit Kalkmilch.	—

Name	Literatur	Vorbehandlung	Galvanisierung
26. <i>Etablissements Métallurgiques de la Gironde</i> (1921)	Br. P. 178 399 Fr. P. 533 970	Behandeln in einem Bad von 60 bis 70 proz. Schwefelsäure mit Zusatz von Alkalisulfat bei höherer Temperatur.	—
27.	Met. Ind. vom 25. Januar 1919	Der polierte und mit Benzin entfettete Gegenstand wird in eine erwärmte Lösung von Natriumphosphat, Soda und etwas Harz eine Minute eingetaucht, mit kaltem Wasser gewaschen, in ein Gemenge von 66 proz. Schwefelsäure und 38 proz. Salpetersäure mit etwas Eisenchlorid kurze Zeit eingetaucht, dann mit kaltem Wasser gewaschen.	Bad aus Nickelsalzlösung mit Magnesiumsulfat und Bor-säure.
28. <i>Mazuir</i>	Am. chim. anal. appl. 2, 335 (1920), d. Met. Erz 1922, S. 488.	Abbeizen in alkalisch gemachter Cyankaliumlösung (8 g NaOH mit 30 g CNK zu 1 l), Waschen, Bürsten mit Kalkmilch (nicht Wasser), gründlich spülen, dann in verdünnte Salzsäure (350 ccm von 1,18 spez. Gew.) mit etwas Mangan (2 g) oder Eisen (3 g), 50 ccm Wasser zu 1 l, Waschen in kochendem Wasser, dann in das Nickelbad.	Vernickeln mit 1 bis 1,5 Amp./ qcm und 2,5 bis 3 V.
29. <i>Pucillo</i>	Fr. P. 18 573 Zusatz zu 428 844	Nach der alkal. Behandlung in ein Bad aus Kupferchlorid mit Chlorammonium, Fluorkalium und Kaliumtartrat, Eisenchlorür, Zinn- und Zinkchlorid eintauchen, dann spülen, und eine Schicht von Öl und Wachs einbrennen.	Darauf im übl. Bade andere Metalle auf- aufbringen.
30. <i>Gasnier und Guillet</i> (1920)	Rév. Mét. 1920 S. 351; C. r. 1920, S. 170/1253	Nach Wegbürsten der Oxydschicht in der bekannten Weise soll die Oberfläche mit dem Sandgebläse geraut werden, dann schwach vernickelt, hierauf verkupfert und schließlich endgültig vernickelt werden.	Soll eine Verbes- serung des <i>Ca-</i> <i>nacschen</i> Ver- fahrens der Vernicklung sein. Siehe Tab. II, Nr. 52.
31. <i>Rhodin</i> (1921)	Eng. 1921, S. 531	Nach dem Entfetten mit sirupöser Phosphorsäure reinigen, erst heiß, dann kalt mit Wasser abspülen, eintauchen in 0,1- bis 0,25 proz. Quecksilbernitratlösung und abspülen.	Für Vergoldung und Versilber- ung wird ein Cyanbad mit 0,03 Amp./qcm für Verkupfer- ung ein Kupfer- vitriolbad benutzt mit 0,01Amp./qcm.



Name	Literatur	Vorbehandlung	Galvanisierung
32. <i>Passalacqua</i> (1922)	D. P. 378 651	Eine Paste, zusammengemischt aus Stearinsäure, Paraffin, Harz, Leinöl od. anderem Öl, Pflanzenfett od. and. Fett, Zinnchlorür, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Natrium-pyrophosphat, Chlorammon, Ätznatron, Kupfersulfat, Chlorzink, Salpetersäure, Nickelsulfat, Citronensäure und destill. Wasser (Vorschrift s. in d. Pat.-Schrift) wird warm aufgerieben, darauf Zinn mit einer Metallbürste aufgetragen.	—
33. <i>Verner</i>	Fr. P. 548 476	Die Oxydschicht soll mit einer Mischung aus Fettstoff und Salzen des Nickels, Kobalts, Zinns, Kupfers, Silbers oder mit einer alkoholischen Lösung dieser Salze oder mit einer ammoniakalischen Kupfer- oder Silberlösung weggenommen werden.	Im üblichen Bad werden elektrolytische Metallniederschläge darauf gebracht.

## II. Galvanisierung mittels einer metallischen Zwischenschicht.

Name	Literatur	Vorbehandlung	Galvanisierung
34.	Journal des appl. él. 1892, S. 197	Nach Dekapierung mit Natronlauge und Salpetersäure Eintauchen in salpetersäurehaltiges Kupfervitriolbad unter Stromwirkung (4 V).	Im üblichen Silber- oder Goldbad.
35. <i>Deutsch-Österreichische Mannesmann-Werke</i> (1893)	D. P. 71 384	Die Gegenstände werden entweder a) in Zinkoxydnatron mit Zink zus. eingetaucht, oder b) in mit Kaliumchlorat versetzter Lösung von Kupfervitriol oder Eisenvitriol, oder c) in wäss. Lösung von Kupferchlorid oder Eisenchlorid, oder d) es wird eine Mischung von Bleiborat und Kupferoxyd darauf eingebrannt, oder e) es wird eine Terpentin-Gold- oder -Silber-Lösung oder eine alkoholische Silbernitrat-Kollodium-Lösung darauf eingebrannt.	Die so erhaltenen Metallniederschläge werden in Cyankalium-Metall-Bädern verstärkt und dann in den übl. Bädern weiter galvanisiert.
36. <i>Vienne</i> (1892)	La Lumière électrique 45, S. 584	Zunächst wird in cyankalischer Silbernitratlösung versilbert.	Die Vergoldung erfolgt darauf in einer Lösung von Gold, Cyankali, Natriumsulfat und Binatriumphosphat in Wasser.

Name	Literatur	Vorbehandlung	Galvanisierung
37. <i>Wegner</i> (1892)	D. P. 65 839 Br. P. 7909/92	Nach dem Entfetten und Abspülen 2 Min. eintauchen in ein siedendes cyankalisches Bad von Silber und Quecksilber (Niederschlag von Silberamalgam), dann elektrolytisch verzinken in Bad aus Zinkchlorid und Natriumsulfat.	In belieb. andern Bädern. (Der vorhergebildete Zinkbelag soll den chem. Angriff dieser Bäder verhindern.)
38. <i>Wegner und Gührs</i>	D. P. 70 268	Siehe unter I, Nr. 2.	—
39. <i>Dennstedt</i> (1893)	D. P. 72 773	Das vorher amalgamierte Aluminium wird zunächst in eine chemisch angreifende Flüssigkeit, z. B. Kalilauge, dann noch feucht in eine Salzlösung des niederzuschlagenden Metalls getaucht und dies gegebenenfalls wiederholt.	Die Galvanisierung findet unter Strom statt.
40. <i>Margot</i> (1895)	Z. Elch. 96, 606 (1895)	Nach dem Beizen in Soda und in heißer 5proz. Salzsäure wird der Gegenstand in angesäuerter Kupfervitriollösung schwach verkupfert und dann gut gewaschen. Statt Kupfervitriol wird auch Kupferchlorid verwendet.	Die Verkupferung wird elektrolytisch verstärkt.
41. <i>Gianoli</i> (1900)	Electrical World 38, 190.	Nach Entfetten mit Natronlauge, Waschen mit Wasser, sodann mit Flußsäure von 5 Proz. wird durch Eintauchen in alkalische Kupferchloridlösung vorverkupfert.	Fertigverkupfern im Cyanidbad, darauf Vernickeln oder Versilbern.
42. <i>Baille</i> (1902)	Fr. P. 324 981	Das Aluminium wird zuerst mit einer dünnen Schicht Kupfer, dann mit Zink überzogen und (behufs Messingbildung) erhitzt.	Darauf wird in übl. Weise galvanisiert.
43. <i>Creswick und Shaw</i> (1903)	Br. P. 21 609/03	Eintauchen in Lösung von Zinnchlorür und Ammoniumalaun (Zinnüberzug).	In übl. Weise anderweit. Belag.
44. <i>Burgess und Hambuechen</i> (1904)	Elch. Ind. 2, S. 85.	Nach dem Waschen mit Flußsäure und Eintauchen in Schwefelsäure und Salpetersäure wird in einer schwach angesäuerten Lösung von Zink- und Aluminiumsulfat mit 1 Proz. Flußsäure oder Kaliumfluorid unter Strom (1,6 bis 3,1 Amp./qcm) 10 bis 15 Min. behandelt, rasch getrocknet und in Cyanidlösung von Kupfer oder Silber fertiggemacht.	—
45. <i>Lodyguine</i> (1905)	Z. angew. Ch. 1905, S. 1860; Z. Elch. 1906, S. 274	In sehr verdünnter Schwefelsäure wird mit Kupferanode sehr langsam, aber lückenlos vorverkupfert.	Darauf in übl. Weise weiter verkupfert.

Name	Literatur	Vorbehandlung	Galvanisierung
46. <i>Basse und Fischer</i> (1906)	D. P. 169 310	Der mit heißer Seifenwurzellösung entfettete Gegenstand wird in Nickelammonsulfatbad mit Salmiakzusatz elektrisch kurz vorvernickelt.	Hierauf wird wie üblich verzinkt.
47. <i>Rümpfer</i> (1910)	Am. P. 992 600 Br. P. 23 359/10 Br. P. 11 215/11 Fr. P. 421 258	Der Gegenstand soll zunächst in einem Cyankalium-Kupfer-Zinkbad, dem Natriumsulfit, Natriumchlorid und Soda zugesetzt sind, elektrolytisch mit 2 bis 3,6 Amp./qdcM und 1,6 bis 1,8 V ganz schwach vermessen werden.	Darauf in den üblichen Bädern weiter galvanisieren.
48. <i>A.-G. Mix und Genest</i>	Fr. P. 414 908	In einer Lösung, die Aluminiumoxyd löst und dessen Bildung verhindert, soll elektrolytisch Metall niedergeschlagen und hierauf in einer anderen Lösung ein zweites Metall ausgeschieden werden, worauf auf 200° erhitzt wird.	—
49. <i>Aluminium-Galvanisier-Gesellschaft</i> (1909)	D. P. 242 142 Ö. P. 57 151 Schwz. P. 55 944	Dünner Messingniederschlag aus cyanidhaltigem Kupfer-Zinkbad mit Alkalisulfit und Soda od. Pottasche mittels kurzdauernden Stroms.	Nach dem Abspülen in das übliche Bad.
50. <i>The Harvey Electrochemical Company</i> <i>ltd.</i> (1912)	D. P. 251 057 Fr. P. 440 212 Z. Elch. 1913, S. 242	Eintauchen in die Lösung eines Schwermetallfluorids zusammen mit Kalium- oder anderem Tartrat; der entstehende Metallhauch (z. B. Zinn) wird elektrisch verstärkt.	Nach dem Abspülen in üblicher Weise weiter galvanisiert.
51. <i>Marino</i>	Am. P. 1 045 718 Br. P. 2136/12 Ö. P. 83 833	Ebenso.	—
52. <i>Canac, Chirade, Quentin</i> (1911), (1912), (1914)	Br. P. 24 019/11 Fr. P. 446 949 Fr. Zus. P. 17808 Br. P. 394/12 Am. P. 1 030 972 D. P. 276 257 Fr. P. 472 667	Waschen mit 2 proz. Cyankaliumlösung (1/2 Min.), dann mit reinem Wasser, dann in halbkonzentrierter Salzsäure mit 0,1 Proz. Eisenchlorür eintauchen, wieder waschen und in einem Nickelbad (mit Borsäure) 5 Min. und 3 V unter Strom behandeln, dann wieder waschen und trocknen. S. 292, Anm. 3.	Unter Strom im Nickelbad fertig machen.
Siehe auch <i>Tassilly</i>			
53. <i>Bévenot</i> (1913)	Fr. P. 466 193	In cyanal. Lösung von Nickel und Silber wird elektrolytisch eine dünne Schicht einer Nickel-Silber-Legierung erzeugt.	Im gewöhnlichen Bad wird weiter versilbert.
54. <i>Hall</i> (1915)	Am. P. 1 147 718	Der entfettete Gegenstand wird in starke Salpetersäure eingetaucht, dann einige Sekunden unter Strom in ein Bad aus Cyannatrium und Zinkcarbonat.	Darauf in üblicher Weise weiterer Metallniederschlag.

Name	Literatur	Vorbehandlung	Galvanisierung
55. <i>Roux</i> (1915)	Am. P. 1 144 000	Eintauchen in verdünnte Säure mit dem Salz eines Schwermetalls, das sich unter Wasserstoffentwicklung niederschlägt; nach dem Waschen behandeln in heißer gesättigter Metallsalzlösung, wodurch der anhaftende Wasserstoff ausgetrieben wird.	Darauf in üblicher Weise andere Metallniederschläge.
(1921)	Fr. P. 543 187	Nach sorgfältigem Reinigen, u. a. mit Flußsäure, wird durch Eintauchen in ein Zinkbad verzinkt.	
56. <i>L'Aluminium Français</i> (1913)	Fr. P. 464 720	Nach Reinigung eintauchen in wässrige saure oder alkalische Lösung mit Zinngehalt, hierauf waschen und eintauchen in gesättigte Lösung von Ammoniumalaun oder anderem Aluminiumsalz und dann noch kurze Zeit in Schwefelsäure mit Salpetersäure (verdünnt); es soll ein fester Zinniederschlag ohne Wasserstoff erhalten werden.	—
57. <i>Wogrinz und Halla</i> (1914)	Das Metall 1914, S. 375.	Um den starken Angriff der sauren Eisenchloridlösung (nach <i>Canac</i> ) zu vermeiden, sollen die Gegenstände in einer warmen cyanalkalischen Lösung von Zink mit Soda und Ätznatron elektrolytisch 1 bis 2 Minuten (mit Eisenanode) verzinkt und nach dem Spülen in cyanalkalischer Lösung von Nickel, Kupfer oder Messing weiter behandelt werden.	—
58. <i>Bloxam</i> (1918)	Br. P. 134 315	Nach dem Reinigen wird der Gegenstand im mit Ammonoxalat versetzten Eisenvitriolbad elektrolytisch mit Eisen überzogen und darauf in üblicher Weise mit Zinnlot überzogen.	—
59. <i>Cunningham</i> (1919)	Br. P. 139 967	Nach dem Reinigen und Aufräumen mit Schleifmitteln wird in warmer Kupfervitriollösung die Oberfläche mit Bimsstein behandelt, darauf im Kupfervitriolbad verstärkt.	Andere Metalle können hierauf niedergeschlagen werden.
60. <i>Proctor</i> (1919)	Cbtt. 1919, IV, 85.	Der gereinigte polierte Gegenstand wird kurze Zeit in einer mäßig warmen Lösung von Trinatriumphosphat und Soda in Wasser getaucht, gewaschen, wenige Sekunden in eine Flüssigkeit aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Eisenchlorid getaucht und nach dem Waschen vernickelt.	Hierauf können andere Metallniederschläge elektrolytisch aufgebracht werden.

Name	Literatur	Vorbehandlung	Galvanisierung
61. <i>Tréfileries</i> u. a. (1920)	Fr. P. 523 222	Nach dem Reinigen wird in Salzsäure eingetaucht, in der etwas Silber oder Zink oder Kupfer u. dgl. gelöst ist. Der entstandene dünne metallische Überzug dient für weitere Metallniederschläge als Träger.	—
62. <i>Soc. Renard &amp; Cie.</i> (1922)	Fr. P. 563 194	Nach dem Reinigen wird der Gegenstand durch Eintauchen in eine Lösung von Ammoniakalaun mit Zinnchlorür schwach verzinnt und gut gewaschen.	Hierauf kann galvanisch vernickelt werden.

## III. Galvanisierungsbäder.

Name	Literatur	Bad und Strom
63. <i>Aluminium-Industrie-A.-G.</i> Neuhausen	Broschüre 1890 u. spät. Veröff. <i>Pfanhauser und Krause</i> , Aluminium (1923), 2, 64	Auf 1 l Wasser 80 g Salpetersäure von 36° Bé und 100 g kryst. Kupfervitriol, 1 bis 1,7 Amp./qcm und 4 V (5 cm Elektrodenabstand) zur Vorverkupferung (20 Min.); für die Hauptverkupferung 31 g Kupferacetat, 26,5 g Natriumsulfit, 44,5 g Cyankalium, 17,8 g Ammoniak auf 1 l Wasser.
64. <i>Britzke</i> 1897	Eltechn. Anz. 1897, S. 9	Kupfervitriol mit Weinstein und Soda in Wasser gelöst.
65. <i>Nauhardt</i> 1898	D. P. 100 786 D. P. 101 628	Silbernitrat mit Cyankalium und einem Zusatz von Alkaliphosphat. Zum Vernickeln oder Verkupfern einfaches Nickel- oder Kupfersalz (statt Cyanid), schwach mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert und heiß verwendet.
66. <i>Weil, Quintaine</i> u. <i>Lepsch</i> 1898 do.	D. P. 97 560 Br. P. 12 691/97 Br. P. 22 961/97	Das Bad erhält einen Zusatz von Kohlenhydraten, z. B. Zuckerarten. Zusatz von Pyrogallol u. dgl. zum Bad.
67. <i>Weil und Levy</i> do.	D. P. 102 965 D. P. 100 889	Zusatz von Dioxybenzolverbindungen zum Bad. Alkalische Lösung eines fällbaren Metallsalzes, dessen Oxyd sich in Alkali löst, mit Ammonsalzen, Cyaniden und Rhodaniden. Unlösliche Anode.
68. <i>Fischer-Brünn</i> 1903	Ch.-Z. 1903, S. 987	Für Vernicklung: 50 g kryst. Nickelsulfat, 30 g Chlorammonium auf 1 l Wasser, $D_k = 0,10$ bis $0,15$ Amp./qcm und andere Metallbäder.
69. <i>Wogrinz</i>	<i>Pfanhauser</i> 1922, S. 564	Verwendet hochglycerinhaltige Bäder.

Name	Literatur	Bad und Strom
70. <i>Lodyguine</i> (1905)	Z. angew. Ch. 1905, S. 1860; Ref. Z. Elch. 1906, S. 274	Bad für Antimonbelegung: Antimontrisulfid in Natriumsulfidlösung in einer porösen Zelle im Anodenraum und verkupferte Aluminiumplatten als Kathode; 1 bis 1,5 V. Die Verkupferung des Aluminiums findet in sehr verdünnter Schwefelsäure mit Kupferanode und 0,5 V bei sehr geringer Stromdichte statt, die Verkupferung wird öfters wiederholt, dazwischen wird die Platte gewaschen, gebürstet und nacheinander in Salzsäure und Natronlauge eingetaucht.
71. <i>Quentin</i>	Holl. P. 197	Bei dem <i>Canacschen</i> Verfahren (s. Tab. II, Nr. 52) wird Nickelchlorid mit Borsäure verwendet und mit 2 bis 3 V bei 0,15 bis 0,3 Amp./qcm (Anodenfläche) gearbeitet.
72. <i>Royer</i>	Fr. P. 381 475	Verkupferungsbad aus 85 g kryst. Natriumpyrophosphat, 25 g Natriumbisulfat und 20 g Kupfervitriol in 1 l Wasser; kalt und mit schwachem Strom.
73. <i>Delval</i>	<i>Pfanhauser</i> 1922, S. 564	Dasselbe, nach <i>Pfanhauser</i> nicht haltbar.
74. <i>Marino</i>	Br. P. 10133/15	Gesättigte Natriumpyrophosphatlösung mit 5 bis 10 proz. Sulfanilsäure; das niederzuschlagende Metall dient als Anode.
75. <i>D'Andiran &amp; Co.</i> (1916)	Schwz. P. 72 732  DurchCbtt.(1919), II, 849	Nickelbad aus 7 g Nickelsulfat, 7 g Nickelammon-sulfat, 1 g Pyrogallol, 0,2 g Schwefelsäure auf 1 l Wasser von 30 bis 40° C. Nickelsalzlösung mit Zusatz von Magnesiumsulfat und Borsäure.
76. <i>Tréfileries et Laminoiré du Havre</i>	Fr. Z. P. 24 776 zu 523 222	Für Cadmiumniederschlag: Cadmiumacetat, mit Natriumsulfat und Essigsäure.
77.	<i>Krause,</i> Aluminium(1923) II, 66	Nachverkupferung in Bad aus Kaliumkupfer-cyanid mit Bariumphosphat (oder nach <i>Lanseigne</i> und <i>Le Blanc</i> mit Natriumphosphat).

Vgl. auch das Verchromungsverfahren von *Liebreich* (D. P. 390 271) sowie *Bauer* u. *Vogel* (Aluminium 1925, H. 1).

#### IV. Galvanisieren durch Kontakt, Eintauchen oder Anreiben.

Name	Literatur	Verfahren
78. <i>Gebr. Tissier</i>	<i>Richards,</i> Aluminium 1896, S. 472	Vergoldung durch Eintauchen in Lösung von Gold in Natriumthiosulfat.
79. <i>Lévy</i>	Br. P. 8961/88	Gegenstände an Zinkdraht in die Metallsalzlösung eingehängt.

Name	Literatur	Verfahren
80. <i>Göttig</i>	Berl. Ber. 1893, S. 1824 D. P. 118 922 a) D. P. 122 908 b)	Anreiben mit einer wässrigen oder alkoholischen Metallsalzlösung, deren Metall durch Aluminium ausgefällt wird, z. B. a) für Versilberung Silberchlorid oder Silbernitrat mit Natriumchlorid und reduzierbaren Metallechloriden, wie Eisen-, Zinn- oder Kupferchlorid; b) statt der Alkalisalze können auch die Haloide von Calcium, Magnesium, Zink oder Aluminium angewendet werden. Man kann auch Zinnpulver mit Kupfersulfat oder Zinnchlorid mit einer Messingbürste aufreiben.
81. <i>Villon</i>	<i>Pfanhauser</i> 1922, S. 562  ebenda	Der Gegenstand wird (1 St.) in ein Bad aus Glycerin, Cyanzink und Jodzink getaucht und dann bis Rotglut erhitzt.  Ansieden in einem mit Cyanquecksilberkalium versetzten Silberbad, wobei sich Silberamalgame niederschlägt. (Nach <i>Pfanhauser</i> nicht verlässlich.)
82. <i>Lejeal</i>	<i>Minet-Abel</i> , Aluminium 1902, S. 111	Die Gegenstände, auf etwa 300° erwärmt, werden mit einem mit Zinnchlorid bedeckten Lappen eingerieben.
83. <i>Golting</i>	Ebenda S. 112	Aluminium wird zusammen mit einem positiven Kontaktmetall in die Metallsalzlösung getaucht.
84. <i>Betts</i> 1901	D. P. 125 674 Am. P. 675 584 Br. P. 20142/00 Br. P. 10705/01 Ö. P. 8591	Eintauchen in geschmolzenes (wasserfreies) und zweckmäßig sauerstofffreies Metallsalz, z. B. Kupferchlorid, oder Aufschmelzen solcher Salze auf der Oberfläche.
85. <i>Creswick</i> und <i>Shaw</i>	Br. P. 21 609/03	Verzinnung durch Eintauchen in eine Lösung von Zinnchlorür mit Ammoniak (als Grundlage für weitere Belegung).
86. <i>Szarvasy</i>	Elechem. Met. Ind. 7, 325 (1909)	Das mit fettigem Poliermittel bedeckte Aluminium wird in die wasserfreie Methylalkohollösung eines entwässerten Kupfer-, Nickel- oder Zinnsalzes getaucht.
87. <i>Carbone</i> (1912)	D. P. 275 231	Der gereinigte Gegenstand wird mit einer ammoniakalischen Kupferlösung behandelt und dann der Einwirkung eines heißen Luftstromes ausgesetzt.
88. <i>Hurley</i> (1921)	Am. P. 1 372 290	Wässrige Lösung von Kupfer-, Eisen- und Zinksulfat (ohne Strom).
89. <i>Cunningham</i> (1920 und 1922)	Br. P. 139 967 Am. P. 1 457 149	Siehe unter Tab. II, Nr. 59. Ein reibend wirkendes Gemisch aus Bimsstein od. dgl. und Kupferlösung erzeugt unter Beseitigung des Oxyds, eine Vorverkupferung.

Name	Literatur	Verfahren
90. <i>Niedersachsenwerke A.-G.</i> (1922)	D. P. 392 598	Eintauchen in alkalische und cyanhaltige Metallsalzlösung.
91. <i>Erftwerk A.-G.</i> (1923)	D. P. 394 816	Auf dem erwärmten Metall wird ein Gemisch aufgetragen aus einem in der Wärme flüchtigen Halogensalz und solchen Verbindungen des Überzugmetalls, die mit diesem Salz unter Bildung von Halogenverbindungen reagieren, z. B. Verkupfern durch Erwärmen auf 400 bis 500° unter Aufbringen eines Gemisches von Kupferoxyd und Chlorammonium.
92. <i>Dalby</i>	Br. P. 8866 u. 8867/15	Versilbern und Vergolden durch Anreiben mit einem Gemenge aus gleichen Teilen von Kaliumjodid, Weinstein, Cyankalium und Kalium-Gold-(oder Silber-) Cyanid.
93. <i>Cole</i>	Am. P. 1515658	Der Gegenstand wird (in der bekannten Weise) unter Strom in Sodalösung (3proz.) entfettet und dann in warme Kupfercyanidlösung eingetaucht, wobei sich Kupfer niederschlägt.

#### e) Metallbelegung auf mechanischem Wege.

Sie mag hier angeschlossen sein, da sie immerhin einer vorhergehenden chemischen Behandlung der Oberfläche bedarf. *Oliven* (Br. P. 23 476/92) taucht den Aluminiumgegenstand in das geschmolzene Überzugmetall ein und behandelt ihn darin mit einer Kratzbürste od. dgl.

Nach *Ramage* (Br. P. 8401/94) soll das zur Breikonsistenz erhitzte Metall auf das erhitzte Aluminium, dessen Oberfläche zur Musterung und Verzierung an den nicht zu bedeckenden Teilen mit Glimmer od. dgl. belegt ist, mit einem Asbestpulver aufgerieben.

*Basse und Selve* (D. P. 103 560) walzen das Überzugmetall auf das zuvor weich gemachte Aluminium in kaltem Zustande auf.

*Wachwitz* (D. P. 91 535) erhitzt die aufeinandergelegten Platten von Aluminium und Überzugmetall zwischen glühenden Platten und walzt dann aus.

*Deutsche Wachwitz-Ges.* (D. P. 110 786) wollen Bleche und Drähte von Aluminium mit Kupfer unter Vermeidung einer Legierung beider dadurch bekleiden, daß sie das zuvor mit einem anderen Metall legierte Kupfer mit einem dünnen Aluminiumblech verwalzen.

*Martin* (Am. P. 673 126, Ö. P. 5449) versilbern Aluminium, indem sie zuvor einen Kupferbelag auf dieses aufwalzen, worauf sich elektrolytisch Silber niederschlagen läßt, die Silberschicht wird kaum noch festgewalzt.

Nach dem D. P. 265 358 der *Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft* wird das geschmolzene Überzugmetall gleichzeitig mit einem mechanisch angreifenden Mittel, wie Schmirgel u. dgl., aufgerieben.



Die *Montangesellschaft* (Ö. P. 67 987) überzieht Aluminium mit einer Aluminiumlegierung von ungefähr gleich großer Schmelzbarkeit, indem sie beide bei hoher Temperatur unter Druck zusammenschweißt.

Nach *Moench* (An. P. 1 172 160) soll das Plattierungsmetall im halbflüssigen Zustand aufgerieben und das Ganze darauf in geschmolzenes Plattierungsmetall gebracht werden.

*Talbot lim.* und *Knell* (Br. P. 105 971) überziehen erst mit einem Aluminiumlot unter Erhitzen und bringen darauf das Überzugsmetall.

*Cowper-Coles* (Br. P. 131 047) überzieht mit Zink in einer Schmelze aus Chlornatrium, Fluornatrium und Chlorkalium.

Nach dem Am. P. 1 362 739 soll das Metall in Gegenwart gewisser organischer Verbindungen durch Erhitzen aufgebracht werden.

*Page* (Am. P. 1 339 710) verzinnt Aluminium, indem er es zunächst in geschmolzene Stearinsäure taucht, damit einreibt, in einer nicht rußenden Flamme erhitzt und schließlich in ein Bad aus reinem Zinn, Zink, Aluminium und Phosphat bringt, in dem es noch mit einer Metallbürste behandelt wird.

*Hinque*<sup>1</sup> und Mitarbeiter versilbern oder vergolden in der Weise, daß sie zunächst durch Anreiben mit Chlorsilber, Kochsalz und Weinstein versilbern, eine dünne Lage Silber- oder Goldfolie daraufbringen und bei 250 bis 300° festwalzen.

*Dean* (Fr. P. 354 670) bringt das geschmolzene Überzugsmetall, z. B. Zinn, auf einen Reiber oder eine feine, dichte Metallbürste und reibt es damit auf dem Gegenstand fest.

Nach Schwz. P. 107 634 wird der mit einem Schwermetall zu belegende Gegenstand nach Erhitzen auf 330—350° zunächst mit einer Schicht eines leicht schmelzbaren Metalls belegt, darauf das Schwermetallblech und dann stark zusammengepreßt.

Auf das Schönen der Oberflächen durch Polieren kann hier nicht näher eingegangen werden, ebensowenig auf das Überziehen mit Lack oder Emaillé<sup>2</sup> u. dergl. Einige solcher Verfahrensweisen sind bereits S. 288 angegeben worden. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß auch hier stets eine gründliche Reinigung und Trocknung der Oberflächen vorausgehen muß und daß bei Auswahl der Überzugsstoffe oder -verfahren vorsichtig verfahren werden muß, um nicht das Metall angreifende Schutzüberzüge anzubringen<sup>3</sup>.

Um den Wert der hergestellten Schutzschicht zu prüfen, benutzt *Mylius*<sup>4</sup> die Messung der Temperaturerhöhung, die nach einer bestimmten Zeit der Einwirkung von Normalnatronlauge oder -säure eintritt.

### C. Mechanische Bearbeitung.

Noch mehr als die chemische Oberflächenbehandlung des Magnesiums und Aluminiums und ihrer Legierungen hängt deren mechanische Bearbeitung mit den Anforderungen, die ihre Verwendung an ihre Eigenschaften stellt, also mit

<sup>1</sup> Nach *Krause*: Aluminium 1923, II, S. 63. — <sup>2</sup> Vgl. z. B. auch *Warga*: D. P. 368 124. — <sup>3</sup> Vgl. z. B. *Gardner*: J. Soc. Ch. Ind. 1920, S. 116, Angriff des Aluminiums durch basische Pigmente. — <sup>4</sup> Z. Mkde. 1924.

ihrem Gebrauchswert zusammen. Dieser wird aber, wie wir schon in Kap. II und III gesehen haben, keineswegs allein durch den Reinheitsgrad der Metalle oder bei Legierungen durch deren Zusammensetzung, sondern im einschneidenden Maße auch durch ihre innere Struktur, ihr Gefüge bestimmt, das uns die metallographischen Forschungen besonders in den mikrographischen Gefüge- oder Schlißbildern und in der Erstarrungskurve (Zustandsdiagramm) aufzudecken bemüht sind und in vielen Fällen mit gutem Erfolge bereits gezeigt haben. Dieses Gefüge ist aber für einen gegebenen metallischen Stoff durchaus kein festes, unabänderliches; es ändert sich vielmehr infolge innerer Atomumlagerung, Ausbildung oder Zerstörung von Mischkristallen, von Verbindungen atomarer Natur, Bildung allotroper Modifikationen meist sehr bedeutend mit Druck- und Temperaturänderungen. So machen, wie ja von Eisen und Stahl her bekannt ist, beispielsweise Hämmern das Metall im allgemeinen dichter und fester, Erhitzen („Anlassen“ oder „Ausglühen“) es weicher. Es ist für den Gebrauchswert des Metalls von der äußersten Wichtigkeit, ob die Gußtemperatur hoch über dem Schmelzpunkt liegt oder nahe an ihn herantritt, ob das Metall aus dem Schmelzfluß langsam oder schnell, ob es in großen, dicken oder in flachen Stücken, in hohen oder kurzen Gußblöcken oder Stangen erstarrt, ob es kalt oder heiß gehämmert, gewalzt, gezogen, ob und auf welche Temperatur der zu bearbeitende oder schon bearbeitete Gegenstand etwa noch angelassen wird und ob das Abkühlen hierbei schnell, etwa durch Abschrecken in kalten Flüssigkeiten, oder langsam erfolgt.

Es kann hier auf diese Umstände im einzelnen nicht eingegangen werden. Es muß aber darauf hingewiesen werden, weil nur bei ihrer Berücksichtigung sich scheinbar widersprechende Erfahrungen und Beobachtungen verstehen und Übelstände gegebenenfalls vermeiden lassen. Es würde auch den Rahmen dieses Buches weit überschreiten, wenn etwa die verschiedenen Bearbeitungsweisen mechanisch-technologisch eingehend erläutert und nach allen Richtungen hin besprochen werden wollten.

Es kann sich hier vielmehr nur darum handeln, welchen Behandlungsweisen Magnesium und Aluminium (andere Leichtmetalle kommen zur Zeit hierfür nicht in Betracht) und ihre Legierungen unterzogen werden können, welches die wesentlichen Erscheinungen sind, die hierbei auftreten, und welche Mittel man im allgemeinen kennt, um unliebsamen Änderungen vorzubeugen, damit der höchstmögliche Gebrauchswert der Metallkomposition nach Maßgabe ihrer Zusammensetzung erhalten wird. Dabei ist aber auch die chemische Seite nicht außer acht zu lassen, weil auch in dieser Hinsicht, besonders bei höherer Temperatur, infolge der hohen Reaktionsfähigkeit der in Rede stehenden Metalle leicht erhebliche Störungen eintreten können, wie sich gelegentlich im folgenden zeigen wird.

In diesem Sinne sollen in natürlicher Reihenfolge besprochen werden:

1. das Schmelzen und Gießen;
2. das Walzen, Ziehen, Pressen, Drücken, Prägen;

3. das Schneiden, Drehen, Bohren, Fräsen, Feilen, Stanzen;
4. die Zusammenfügungsarbeiten, insbesondere Löten und Schweißen;
5. das Anlassen und andere Wärmebehandlung.

### 1. Schmelzen und Gießen.

Zum Schmelzen von Magnesium und hoch magnesiumhaltigen Legierungen nimmt man eiserne Tiegel mit dicht schließendem eisernen Deckel<sup>1</sup>. Ton- oder Graphittiegel sind zu vermeiden, weil das Magnesium aus ihnen Silicium aufnehmen kann, so daß durch Ausscheiden dieses oder eines von den Metallographen mit Mißtrauen betrachteten Magnesiumsilicids oder anderer Silicide eine Schädigung des Gefüges und damit Gefährdung des Gußstücks eintreten kann.

Als Gußform wird jedoch noch vielfach Sand, sehr feinkörnig und frei von lehmigen Teilen, angewendet, aber auch Kokillen, z. B. aus einer Art Aluminiummessing (62 Proz. Cu, 31 Proz. Zink, 5 Proz. Al, 2 bis 3,25 Proz. Fe nach D. P. 378 523), um, entsprechend dem D. P. 125 334, eine rasche Abkühlung zu erreichen oder unter Warmhaltung langsames Erstarren.

Um die Schmelze während des Schmelzprozesses vor Oxydation zu schützen, leitet man nach *Kärcher* (D. P. 273 032) Verbrennungsgase darüber oder streut nach D. P. 387 979 (Zusatz zu D. P. 368 906) (*Griesheim*) leicht Gase abgebende Stoffe, wie Schwefel, Oxalate, Harnstoff, Ammoncarbonat auf. Nach Am. P. 1476 192 und 1519 128 werden Magnesium und dessen Legierungen zum Gießen mit Flußmitteln, z. B. Magnesiumchlorid mit Alkali- und Calciumchlorid, verschmolzen. Ein geringer Gehalt an Calcium (0,1 Proz.), z. B. durch Zusatz von CaO, soll den Guß günstig beeinflussen (D. P. 250388).

Nach Am. P. 1476 192 verschmilzt man einfach mit geeigneten Salzen und vergießt das obenauf schwimmende Leichtmetall in die Form. Nicht metallische Einschlüsse sollen nach *Lobley*<sup>2</sup> durch Zusatz von Zinkchlorid beim Schmelzen weggenommen werden.

Zu den Formen empfiehlt das D. P. 376 739 (*Griesheim*) wasserfreie Formstoffe mit wasserfreiem Bindemittel, und nach dem D. P. 378 523 soll in erhitzte Schmelzformen vergossen werden.

Für ihr Elektronmetall hat die Chemische Fabrik *Griesheim-Elektron* (Dezember 1920) Vorschriften und Anweisungen für Form und Guß ausgegeben<sup>3</sup>. Es müssen wegen der Entzündlichkeit bei der hohen Temperatur gut ausgetrocknete Formen benutzt werden. Das Einschmelzen geschieht in eisernen Tiegeln.

<sup>1</sup> *Gerdien* (Am. P. 1514151) empfiehlt zum Schmelzen für Leichtmetalle ein U-förmiges Schmelzgefäß.

<sup>2</sup> Met. Ind. Lond. durch Cbtt. 1924, II, S. 883.

<sup>3</sup> Vgl. auch *Thomas*: Über das Vergießen von Elektronmetall, St. u. E. 1920, S. 290.

Aluminium und seine Legierungen werden in Stahl- oder Graphittiegeln, in Flammöfen oder auch neuestens, besonders in Amerika, in elektrischen Öfen geschmolzen<sup>1</sup>. Das Material der Tiegel oder Öfen (Schamotte) darf natürlich bei der in Frage kommenden Temperatur von der Schmelze nicht angegriffen werden. Wegen der Neigung der Schmelze, bei höherer Temperatur Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe, aufzunehmen und damit teilweise Verbindungen, wie Oxyde, Nitride, zu bilden, die zum Teil als Einschlüsse im Metall zurückbleiben und so dessen Gebrauchswert herabsetzen, muß eine Überhitzung vermieden werden, allerdings eine Bedingung, die im gewissen Gegensatz steht zu der anderen Bedingung, eine gut flüssige, also mehr oder weniger über den Schmelzpunkt erhitzte Schmelze zu haben.

Einen Schmelz- oder Gießofen beschreibt das D. P. 385971 (Schw. P. 107 251). Auch *Ruff* (D. P. 370478) hat für luftempfindliche Metalle und Legierungen von niedrigem spezif. Gewicht eine besondere Schmelzeinrichtung angegeben.

Da bei jeder Schmelzung durch Oxydation Abbrand (Schaum oder Krätze) entsteht, der noch beträchtliche Mengen des Leichtmetalls einschließt, so wird man wohl meist, wo es angeht, die Reinigung des Metalls und die Bildung der Legierung in der gleichen Gußschmelze vornehmen. Untersuchungen über die Aluminiumverluste in den Gießereien und ihre Ursachen hat *Anderson* veröffentlicht<sup>2</sup> sowie *Schulz* und *Winkler*<sup>3</sup> über den Abbrand bei der Herstellung einiger Aluminium-Zink-Legierungen.

Hat man entsprechend den an das Gußstück gestellten Anforderungen und auf Grund der metallographischen Tatsachen die Zusätze bzw. die richtige Legierung gewählt, so muß der Gießer vor allem auf die Innehaltung der richtigen Höchsttemperaturen, auf die Vermeidung von Oxydation, von Gasaufnahme achten. Um etwa aufgenommene Gase zu entfernen, empfiehlt das Am. P. 1 160 430, vor dem Gießen über der Schmelze ein Vakuum zu halten.

Den Eigenschaften der gewählten Legierung ist auch beim Gießen selbst Rechnung zu tragen hinsichtlich der Formen<sup>4</sup>, ob Sand- oder Kokillenguß, ob schnelle oder langsame Abkühlung, um Saigerung und schädliche Umlagerungen im erstarrenden Metall zu vermeiden<sup>5</sup>. Die Unterschiede in den einzelnen Stellen der Gußstücke können sehr bedeutend sein.

<sup>1</sup> Vgl. *Andersons* Bericht über die amerikanische Aluminiumschmelzpraxis in „The Foundry“ 1922 und (auszugsweise) in Z. Mkde. 1922, S. 337, *Diller*: Über das Aluminiumschmelzen im elektrischen Ofen (The Foundry 1922, S. 345; auszugsw. in Z. Mkde. 1922, S. 374; s. auch St. u. E. 1919, S. 1634), die Beschreibung des Schmelzens in elektrischen Öfen in Chem. Met. Eng. 1918, S. 251, die Schmelzöfen nach D. P. 396577 (A. J. A. G.) und der Deutschen Öl-Feuerungswerke in Neckarsulm. Eine Besprechung neuerer Schmelzöfen s. Met. Ind. New Y. 22, 293 durch Cbtt. 1924, II, 1849. — *Rohns* Kleinschmelzofen (Z. Mkde. 1924, S. 396) soll besonders brauchbar sein für Aluminium, und zwar für Fassungen von 20 kg bis 2000 kg. — <sup>2</sup> The Foundry 1921. — <sup>3</sup> Met. Erz. 1919, S. 21.

<sup>4</sup> Besondere Formmassen mit Wärmeentziehung lehrt D. P. 197 447, Metallformen D. P. 363 383 und 310 404, elektrisches Anheizen der Eisenform D. P. 372 660.

<sup>5</sup> Siehe die Versuche von *Bauer* und *Arndt* über die Saigerungerscheinungen bei Aluminium-Zink und Aluminium-Kupfer-Legierungen, Z. Mkde. 1921, S. 497.

Um ein besseres Ausfüllen der Formen zu erreichen, führt man den Guß unter Druck<sup>1</sup> oder mittels Zentrifugalkraft<sup>2</sup> aus.

Eine ziemlich ausführliche Beschreibung der Aluminiumgießerei findet sich in *Krause*: Das Aluminium und seine Legierungen, 1923, II; eine kurze, aber recht lehrreiche Zusammenstellung der wichtigsten Punkte gleichen Betreffs bieten *Irresberger* und *v. Zeerleder*<sup>3</sup>; außerdem geben die größeren Aluminiumwerke Anweisungen für die Behandlung und das Gießen der Leichtlegierungen. Was insbesondere die Zink-Aluminium-Legierungen anlangt, so mögen noch die Mitteilungen von Obering. *Müller* vom *Siemens-Konzern*<sup>4</sup> und hinsichtlich der Aluminiumbronze von *Meigh*<sup>5</sup> erwähnt sein.

## 2. Walzen, Ziehen, Drücken, Pressen, Prägen.

Alle diese Maßnahmen bewirken bei Wiederholung, wie sie besonders die Blech- und Drahtherstellung verlangen, eine Verdichtung des Metallgefüges und damit eine Härtung, die bis zur Sprödigkeit steigen kann, wenn man das Metall nicht dazwischen durch längeres Ausglühen bei 370 bis 400° wieder weich macht. Die Glühzeit richtet sich nach der Dicke des Bleches oder Drahtes und kann bei sehr starken Blechen bis zu 24 Stunden dauern, bei sehr dünnen in wenigen Minuten genügend sein. Natürlich gibt dieses Glühen wieder je nach der Dauer mehr oder weniger Abfall, der die Selbstkosten erhöht. Aluminiumbronze wird überhaupt heiß gewalzt und geschmiedet, weil hierbei das Gefüge feinkörniger wird und die Dehnung sich in günstiger Höhe hält. Sonst wird nur kalt verdichtet.

Bei Blechwalzung geht man von einer etwa 3 cm starken, sorgfältig gegossenen Platte aus, bei Profil- oder Stangenwalzung von entsprechend starken Blöcken, bei Draht von besonders gegossenen und vorgewalzten Barren.

Die Auswalzung sehr dünner Bleche aus Aluminium, sog. Blätter oder Folien, verlangt eine besondere Behandlung, weil sie leicht an den Walzen hängenbleiben; sie werden mit Vaseline od. dgl. bestrichen<sup>6</sup>.

Mit dem Walzen von Magnesium oder Magnesiumlegierungen beschäftigen sich u. a. Am. P. 1480870, Fr. P. 546 190 (*Griesheim*) und die D. P. 302 485, 304371, 305632, 368808 und 400124, sowie das Fr. P. 538171 von *W. Boehm*.

Verfahren und Walzwerkseinrichtungen für Aluminium beschreiben *Guillet*, *R.* und *M. Anderson*<sup>8</sup> und *W. Kramer*<sup>9</sup>.

Den Entwurf zu einer Normung von Aluminiumblech hat der Fachnormenausschuß für Halbzeug aus Nichteisenmetallen veröffentlicht<sup>10</sup>.

Beim Drahtziehen ist die bemerkenswerte Erscheinung beobachtet worden, daß die Festigkeit von Drahttringen, die von verschiedenen dicken Ausgangsstäben auf gleiche Stärke gezogen sind, verschieden ist in dem Sinne, daß bei

<sup>1</sup> *Livermore*, Met. Ind. London 1921, S. 109; Gießerei-Ztg. 1922, S. 618; Über Aluminium-Spritzguß. — <sup>2</sup> Am. P. 1 215 243. — <sup>3</sup> St. u. E. 1919, S. 1141; Met. Erz 1924, S. 99. — <sup>4</sup> Z. Mkde. 1922, S. 16. — <sup>5</sup> Ref. durch Cbtt. 1920, II, S. 759.

<sup>6</sup> Vgl. das D. P. 165 965 von *Gautschi* und *Jacquier*, das D. P. 304 576 (= Fr. P. 468 531) von *Lauber* und *Neher*. — <sup>7</sup> Rév. Mét. 1912, S. 417. — <sup>8</sup> Chem. Met. Eng. 1920, I, S. 489. — <sup>9</sup> Metall 1921, S. 237. — <sup>10</sup> Z. Mkde. 1923, S. 31. — Vgl. auch *Krause*: Das Aluminium (1923) Bd. II, S. 33.

größerer Dicke des Drahtbarrens, also bei vermehrter Ziehwirkung, die Festigkeit des fertigen Drahtes sich erhöhte.

Für das Pressen, Drücken, Treiben müssen die verwendeten Bleche weich sein oder vor dem Bearbeiten ausgeglüht werden.

Welche Temperatur für das Schmieden (Hämmern) sich am zweckmäßigsten erweist, ist für jede Legierung auszuprobieren; im Kap. III (Legierungen) ist, wo bekannt, eine entsprechende Angabe gemacht.

Bei allen diesen Bearbeitungen, die auf einem mehrfachen Verdichtungsprozeß, insbesondere mit dazwischenliegendem Ausglühen beruhen, muß auf eine peinliche Reinhaltung der Oberfläche von Fremdstoffen, z. B. Vermeidung von Oxydbildung, geachtet werden, weil diese bei weiterer Verdichtung in das Metall hineingedrückt werden und dann Streifen und Risse auf der Oberfläche verursachen, welche Angriffspunkte für die Atmosphärrilien bilden und auch unmittelbar Schädigung der Festigkeit nach sich haben.

### 3. Behandlung mit schneidenden Werkzeugen (Schneiden, Drehen, Bohren, Fräsen, Feilen, Stanzen).

Diese verlangt besondere Aufmerksamkeit, da glatte Schnitte schwer zu erzielen sind, vielmehr leicht Risse entstehen und die Werkzeuge „verschmiert“ werden. Man muß sie daher spitz nehmen und besonders gestalten<sup>1</sup> und bei der Arbeit sie mit Petroleum, Terpentinöl oder Seifenwasser, aber nicht mit fettem Öl benetzen<sup>2</sup>. Die Feilen sollen etwa nach Art der Holzraspel ausgebildet sein. Zu Sägen verwendet man ungeschränkte Zähne, die etwas stärker sein sollen als das dünne Blatt.

Mit Rücksicht auf die Vorteile, die für die Beurteilung der Aluminiumgußlegierungen daraus entspringen können, mag auch hier auf die systematisch und methodisch angestellten Bearbeitungsversuche hingewiesen sein, wie sie *Welter*<sup>3</sup> für einige Legierungen veröffentlicht hat.

Die Bearbeitung des Elektronmetalls durch schneidende Werkzeuge ist sehr leicht, Verschmieren derselben findet nicht statt. Zur Schmierung darf nur reinstes Maschinenöl benutzt werden. Späne und Staub müssen sorgfältig gesammelt und öfters — wegen der Entzündungsgefahr — entfernt werden. Ist Entzündung eingetreten, so ist nur mit trockenem Sand, nie mit Wasser zu löschen<sup>4</sup>.

### 4. Zusammenfügungsarbeiten (Nieten, Schrauben, Löten und Schweißen).

Nieten und Schrauben müssen aus demselben Metall sein, falls der Gegenstand irgendwie mit Feuchtigkeit, Atmosphärrilien oder gar Salzlösungen od. dgl.

<sup>1</sup> Vgl. den von dem *Erftwerk* beschriebenen Drehstahl für Aluminium in Z. Mkde. 1922, S. 144 u. 1923, S. 264.

<sup>2</sup> Zum Einschneiden von Gewinde u. dgl. in Aluminium gibt das Am. P. 1 041 484 eine aus Bienenwachs mit Benzin und Terpentinöl hergestellte Masse an. — <sup>3</sup> Werkstattstechnik 1923, 5. IX. — <sup>4</sup> Vgl. die Anweisungen der Chem. Fabrik *Griesheim-Elektron*. Als Löschpulver für brennende Elektronmetallspäne gibt das D. P. 401 295 ein Gemenge von wasserfreien sauerstofflosen Salzen, hauptsächlich Flußspat, an. Ähnliches gilt auch für Duralumin u. dgl.; besonders ist die Vermischung mit Eisensinter zu vermeiden.

zusammenkommt, weil sonst infolge Ausbildung von Spannungsdifferenzen (Lokalelementen) an den Verbindungsstellen starke Korrosion auftritt und dadurch die Verbindung durchlöchert wird. Im übrigen ist selbstverständlich die Bearbeitungstemperatur den Eigenschaften des verwendeten Metalls anzupassen.

Was das Löten und Schweißen anlangt, so kann wenigstens beim ersteren die Verwendung eines zweiten, in der Spannungsreihe abstehenden Metalls nicht umgangen werden. Die Gefahr der Korrosion bei Zutritt von Feuchtigkeit und Salzlösungen liegt also stets vor. Man kann dem einigermaßen nur begegnen dadurch, daß man die gefährdeten Stellen nachträglich mit einem Schutzüberzug versieht. Auch das ist zu beachten, daß die verwendeten Lote selbst nur geringe Festigkeit zeigen und daß die Zerreißfestigkeit der Lötverbindung, die überdies sehr von guter, schneller und geschickter Arbeit abhängt, im allgemeinen ebenfalls nicht sehr hoch ist<sup>1</sup>.

Die physikalischen Änderungen, die das Metall durch die thermische Behandlung beim Löten und Schweißen erleidet, machen sich auch in der chemischen Widerstandsfähigkeit der Lt- und Schweißstelle ungünstig geltend, wie *Le Grix*<sup>2</sup> nachgewiesen hat.

Eingehende Untersuchungen über das Löten von Aluminium und seinen Legierungen, über die zu verwendenden Lote und die erhaltenen Lötverbindungen hat das *Bureau of Standards* in Washington<sup>3</sup> veröffentlicht. Es hat auch eine übersichtliche Zusammenstellung von Aluminiumloten und deren Eigenschaften und über den Grad der Korrosion verschiedener Kombinationen durch Wasser gegeben; auch hat es von den gelöteten Verbindungen mikrophotographische Schnitt- und Schlifbilder behufs Prüfung hergestellt.

Wie beim sonstigen Löten muß man auch beim Aluminium und seinen leichten Legierungen die Oberflächen der zu verlötenden Teile sorgfältig reinigen, ehe man das Lot einlaufen läßt. Dabei hat es sich als nützlich herausgestellt, ein „Flußmittel“ anzuwenden, welches die Oxydation hindert oder etwaiges Oxyd löst. Vielfach werden auch erst die zu verbindenden Stellen für sich mit dem geschmolzenen Lot oder einem anderen Metall überzogen oder ein solches durch galvanischen Niederschlag aufgebracht<sup>4</sup>, wie wir das im vorangehenden Teil dieses Kapitels unter Galvanisieren gesehen haben.

<sup>1</sup> Festigkeitsprüfungen an geltetem und nicht geltetem bzw. geschweitem Aluminium bei verschiedenen Temperaturen hat *Baumann*: Z. Ver. D. Ing. **55**, 2016 (1911), veröffentlicht.

<sup>2</sup> *Révue de la Soudure autogène* 1922, S. 401. — <sup>3</sup> Rundschreiben Nr. 78; vgl. auch die Veröffentlichung von *Merica* und *Gurevich* in *Met. Ind. New York* 1918, S. 500 durch *Cbtt.* 1919, II, S. 758; vgl. auch *Z. angew. Ch.* 1924, S. 532 u. 754.

<sup>4</sup> Der Merkwürdigkeit halber sei hier das *Fr. P.* 523 696 (von 1920/21) erwähnt, welches „mittels elektrolytischen Niederschlags von Aluminium“ aus einem Bade von Cyankalium, Acetat und anderen Salzen mit Aluminiumanode Aluminium löten will („la soudure se fait par le dpot continu de l'aluminium“).

Die Haltbarkeit der Lötung soll auch dadurch erhöht werden, daß man die Lötträger gegeneinander verzahnt<sup>1</sup>, unter starker Pressung erhitzt<sup>2</sup> oder während des Lötens mit scharfer Stahlkante schabt<sup>3</sup>.

Als Flußmittel sind die verschiedensten Stoffe, wie Talg, Ölsäure, Stearin, Paraffin, Harz, meist aber Salze, besonders Haloide der Alkalien, des Ammoniums, der Erdalkalien, Kryolith, Chlorsilber, Cadmiumchlorid und -jodid, Chlorzink, Chlorzinn, Silicate des Bleis, vorgeschlagen und benutzt worden.

Häufig werden solche Fluß- und Reinigungsmittel mit dem Lot selbst vereinigt angewendet, wohl auch in der Art, daß der „Lötstift“ als Rohr ausgebildet ist, dessen Inneres das Flußmittel enthält<sup>4</sup>.

Die Lote bestehen meist aus Metallmischungen oder Legierungen, die einen niedrigeren Schmelzpunkt als die zu vereinigenden Metallstücke haben; Zinn und Zink, gegebenenfalls mit geringen Zusätzen von Kupfer, Silber, Cadmium, Aluminium sind die hauptsächlichsten Bestandteile. Es scheint empfehlenswert, solche Lötzusammensetzungen zu wählen, deren Metalle mit dem zu lötenen Aluminium Mischkristalle bilden. Blei und Cadmium, wohl auch Wismut, müssen als unbrauchbar gelten.

Als LötKolben benutzt man entweder den gewöhnlichen LötKolben aus Kupfer, der gegebenenfalls in beabsichtigter Weise etwas Kupfer an das Lot abgibt<sup>5</sup> und dieses dadurch festigt, oder man überzieht ihn, um Kupferaufnahme zu vermeiden, mit einem anderen Metall, wie Nickel<sup>6</sup>, oder bildet ihn aus Eisen. *Corsat* (Fr. P. 538 694) verbindet das Lötgebläse mit einem Metallkolben zum Ausbreiten des Lotes. Statt LötKolben wendet man auch gelegentlich die Lötflamme an.

Zur Prüfung von Aluminiumlötungen empfiehlt *Nicolaï*<sup>7</sup>, sie in Wasser einzustecken; Bläschenbildung zeigt Angriff und damit Untauglichkeit des Lotes, wenigstens gegen Atmosphärenteilchen, und im ungeschützten Zustand des gelöteten Gegenstandes an.

Das Schweißen, die Verbindung zweier Metallstücke in hoch erhitztem Zustand unter Druck (Pressen oder Hämmern), bietet zwar den Vorteil, daß Fremdmetalle nicht in die Verbindungsstelle eintreten, hat aber auch den Nachteil, daß infolge der notwendigen höheren Erhitzung die physikalische Beschaffenheit der Schweißnaht ungünstig beeinflußt und auch ihre chemische Angreifbarkeit stärker wird, insbesondere bei Gegenständen, welche eine mechanische und thermische Nachbehandlung nicht gestatten, wie dies wohl meist der Fall sein wird. Insbesondere ist es das Duraluminium, bei dem von maßgebender Seite vor der Anwendung des Schweißens gewarnt wird<sup>8</sup>.

Die Schweißung kann mit reduzierender Flamme, jetzt meist Sauerstoff-Acetylen (oder Wasserstoff-) Flamme, oder elektrisch<sup>9</sup> vorgenommen werden.

<sup>1</sup> *Steinweg*: D. P. 229 061. — <sup>2</sup> *Richaume*: Fr. P. 488 952. — <sup>3</sup> *Pochwaldt*: D. P. 172 747. — <sup>4</sup> D. P. 228 541 und Am. P. 1 052 761. — <sup>5</sup> D. P. 151 241. — <sup>6</sup> D. P. 123 897 u. Fr. P. 340 181. — <sup>7</sup> ETZ. 1913, S. 131.

<sup>8</sup> Z. Mkde. 1923, S. 286. — <sup>9</sup> *Heyes*: *Mechan. World* **69**, 181 (1921).



Das erstere Verfahren ist besonders von *M. U. Schoop* ausgebildet worden<sup>1</sup>. Auch hier wird ein Flußmittel angewendet, als dessen beste Mischung folgende erkannt wurde: 45 Proz. Chlorkalium, 15 Proz. Chlorlithium, 30 Proz. Chlor-natrium, 7 Proz. Fluorkalium und 3 Proz. Natriumbisulfat. Es wird, fein gepulvert, mit Wasser angefeuchtet und als Brei auf die Schweißfläche gebracht und diese mit einem Zusatzstabe aus reinem Aluminium unter Erhitzen bestrichen.

Elektronmetall, für das es ein praktisch brauchbares Lötverfahren nicht gibt, weil alle Lötverbindungen brüchig werden, läßt sich, wenn auch schwierig, doch fest zusammenschweißen unter Anwendung einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme mit großem Wasserstoffüberschuß.

Maschinen zum Verschweißen der Stirndrahtnähte von Aluminiumblechgefäßen<sup>2</sup> und zum Aufschmelzen von Aluminiumteilen an Aluminiumkessel<sup>3</sup> hat die Montangesellschaft angegeben.

Als Ergebnis eines Preisausschreibens der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde für ein Lötverfahren und Lot für Aluminium und Aluminiumlegierungen konnte zwar keine Lösung als durchaus befriedigend und vollständig anerkannt werden, doch konnten unter Berücksichtigung aller in Frage kommenden Punkte von allen Vorschlägen ein aus 75 Proz. Zink und 25 Proz. Cadmium bestehendes Lot, das mit einem Flußmittel aus Zink- und Natriumchlorid anzuwenden ist, sowie ein aus Calcium-, Lithium- und Zinkchlorid mit Natriumfluorid bestehendes Flußmittel als dem Zwecke bestentsprechend anerkannt werden<sup>4</sup>.

*Sternner-Rainer*, der über Aluminiumlote berichtet<sup>5</sup>, gab eine Tabelle der Zusammensetzung einer Anzahl solcher Lote und ihrer Festigkeitszahlen und Erstarrungspunkte.

Auf die Wichtigkeit der Röntgenstrahlen für Metalluntersuchung, die wohl auch für die Prüfung der Löt- und Schweißverbindungen nutzbar zu machen wäre, ist in der Zeitschrift *The Iron Age* 1918, S. 390, hingewiesen.

In nachstehendem sind tabellarisch bekanntgewordene Vorschläge

- I. für Schweiß- und Lötverfahren überhaupt,
- II. für Reinigungs- und Flußmittel,
- III. für Lote, die gleichzeitig Flußmittel in ihrer Masse enthalten,
- IV. für metallische Lote allein,
- V. für besondere Verfahren der Verbindung von Metallteilen

zusammengestellt.

<sup>1</sup> Ref. in *Z. angew. Ch.* 1909, S. 982 u. 1467; *Engineering* **94**, 191 (1912); *Z. Ver. D. Ing.* 1917, S. 599; *Metall* 1918, S. 217; *Richter*: Autogene Metallbearbeitung, 1917, S. 68 bis 71; s. auch die zahlreiche Literatur französischen Ursprungs, die über die Schweißung von Aluminium in *Rév. Mét.* 1922, Heft 3, angeführt ist. — <sup>2</sup> *D. P.* 279 793 4. — <sup>3</sup> *D. P.* 280 349. — <sup>4</sup> *Z. Mkde.* 1923, S. 321. — <sup>5</sup> *Z. Mkde.* 1921, S. 368; *Rostosky* (*Z. Mkde.* 1924, S. 359), Anforderungen an ein Aluminiumlot; zu vergleichen sind auch die Veröffentlichungen des *Bureau of Standards* in Washington, worüber z. B. *Rév. Mét.* 1920, Nr. 9, berichtet.

## I. Vorschläge für Löt- und Schweißverfahren.

Name	Literatur	Verfahren
<i>Oliven</i>	Br. P. 23 477/92	Das Lot (Zinn oder Legierung von Zinn mit Blei oder Zink) wird auf das erhitzte Aluminium aufgebürstet; die auf einer Kupferplatte weiter erhitzten Teile werden dann zusammengepreßt.
<i>Fel</i>	Fr. P. 226 546	Der Gegenstand wird im Ölbad gefettet, dann mit rauchender Schwefelsäure dekapiert, darauf mit dem Löteisen mit Wismut-Zinn (30 : 70 Tl.) verzinkt und mit dem gewöhnlichen Lot fertig-gelötet.
<i>Bauer und Schmidlechner</i>	D. P. 72 684	Auf die erhitzte Lötstelle wird mit dem Kolben eine Legierung von Zinn, Kupfer, Wismut und Zinn aufgetragen und mit einem Lötmittel aus Stearin mit Benzin fertig verlötet.
<i>Ges. für elektrische Metallbearbeitung</i>	D. P. 109 433 1899/1900	Während des Erhitzens werden feste Körper von hohem Schmelzpunkt in die Schweiß- und Löt-fuge eingebracht, die dort schabend und reinigend wirken.
<i>Heraeus</i>	D. P. 118 868 119 221	Zur Vereinigung von Aluminium miteinander oder mit anderen Metallen, besonders Edelmetallen, werden die Verbindungsstellen einer Temperatur unterworfen, bei der das Metall anfängt, weich zu werden, worauf sie zusammengeschoßt werden durch Hämmern.
<i>Wieland</i>	D. P. 122 137 (1899/1901)	Nach mechanischer Reinigung werden die Verbindungsstellen erhitzt und unter hohem Druck zusammengepreßt.
<i>Polzenius</i>	D. P. 126 914 (1900/01)	Das bis zur Schmelztemperatur erhitzte Metall soll zunächst einen Überzug aus Zinn-Magnesium oder Zinn-Zinn-Magnesium erhalten, auf welchem dann gelötet wird.
<i>Sörensen</i>	D. P. 131 159 (1901/02) Am. P. 708 840 (1901/02)	Die auf 300°C erwärmte Lötstelle soll in konz. Lauge gebeizt, mit Wasser gewaschen und dann in üblicher Weise ohne Flußmittel gelötet werden.
<i>Lange</i>	D. P. 132 985 (1900/02)	Die geschabten Flächen werden zuerst heiß mit Zinn überzogen und darauf mit Aluminium-Zinn (1 : 2,5) heiß verlötet.
<i>Kuhn, Gebhardt und Grabert</i>	D. P. 172 637 (1905/06)	Zunächst soll mit einem leicht schmelzbaren Vorlot aus Kupfer-Zinn, dann mit einem Hauptlot aus Aluminium-Magnesium-Antimon-Zinn-Cadmium-Zinn, alles in Gegenwart von Stearin, gelötet werden.
<i>Cowper-Coles</i>	Br. P. 28 354/06	Die zu vereinigenden Teile sollen bis zum Schmelzpunkt erhitzt und dann zusammengepreßt werden.

Name	Literatur	Verfahren
<i>Nielsen</i>	D. P. 217 637 (1908)	Der gereinigte und elektrolytisch geätzte Gegenstand wird zuvor verkupfert oder vernickelt.
<i>Butikofer</i>	Br. P. 3439/10	Die Lötstellen werden elektrolytisch mit Eisen überzogen und dann mehrmals mit heißem und kaltem Wasser behandelt, um das Eisen fester haftend zu machen, darauf wird nach Entfernung des Oxyds gelötet.
<i>Natzmann</i>	Am. P. 1 032 494	Nach Reinigen mit einer etwas Aluminium und Harz enthaltenden Säuremischung wird auf die trockenen Flächen Harz aufgestreut und mit Zink und dem LötKolben gelötet.
<i>Jordan</i>	D. P. 244 829 (vgl. auch D. P. 247 780 Am. P. 1 033 412)	Zum Verbinden von Aluminium mit Eisen u. dgl. wird es auf Schweißtemperatur, das andere Metall nur so weit erhitzt, daß es nicht oxydiert, dann werden beide in einem Arbeitsgang unter Druck bei höherer Temperatur vereinigt.
<i>Halla und Hoffmann</i>	Elch. Z. <b>19</b> , 185 (1912)	Die gereinigten Lötstellen werden mit einer Metallsalzlösung behufs Erzeugung eines Metallüberzugs, z. B. Silber, bestrichen, mit alkal. Löt- wasser behandelt und mit einem Lot aus 12 Cd, 12 Pb, 24 Sn in üblicher Weise verlötet.
do.	Elch. Z. <b>18</b> , 178 (1911/12)	Nach dem Vernickeln oder Verkupfern werden die Lötstellen noch elektrolytisch verzinnt und dann, wie üblich, mit Zinn gelötet.
<i>Allgem. Deutsche Aluminium-Kochgeschirrfabrik Guido Gnüchtel Klauber</i>	D. P. 285 490 (1916) (D. P. 290 135)	Verfahren zum elektrischen Widerstandsschweißen mittels leitender loser Zwischenlagen. (Schweißen mit besonderer Rollenelektrode.)
<i>Pfretzschner &amp; Co.</i>	Am. P. 1 196 118 (1916)	Nach Behandeln der Flächen mit Quecksilbersalzlösung wird das Lot aufgebracht und bis zur Verdampfung des Quecksilbers erhitzt (gefährlich!!).
<i>Aubert</i>	D. P. 290 745 D. P. 292 618 Schwz. P. 66 738	Ausführung der elektrischen Widerstandsschweißung. Das zu löten Aluminium soll vorher mit Kupfer elektrolytisch belegt werden. Auch angewendet zum Ausziehen von Drähten.
<i>Chubb</i>	Am. P. 1 196 744	Aluminium soll mit Kupfer verschweißt werden durch elektrisches Erhitzen unter Druck.
<i>Soc. anon. des Ateliers d'Aviation Louis Bréguet</i>	Fr. P. 491 056 (1919)	Um das Aluminium mit Zinn zu löten, soll es erst mit einem elektrolytischen Nickel- oder Kupfer-niederschlag versehen werden.
<i>Siemens-Schuckertwerke</i>	D. P. 305 669 Schwz. P. 82 283 u. 89 149 (1920)	Die zu verbindenden Teile sollen kalt in eine auf Schwachdunkelrotglut erhitzte Form eingelegt und darin gepreßt werden.
<i>Stabilimenti Biak und Pouchain</i>	Fr. P. 500 073	Im wesentlichen wie oben Fr. P. 491 056.

Name	Literatur	Verfahren
<i>Heyes</i>	Br. P. 150 372 (1920)	Elektrisches Schweißen mit Kryolith als Flußmittel.
<i>Langlande</i>	Fr. P. 502 778	Die gereinigten Lötstellen werden mit Zinklot heiß bestrichen.
<i>Metallhütte Baer &amp; Co.</i>	D. P. 313 865 u. Zus. 318 166	Aufschweißen von Aluminiumblättchen (Folien) auf Eisen nach vorherigem kaltem Aufwalzen.
<i>Felten &amp; Guillaume Carlswerk</i>	D. P. 327 413	Verschmelzen von Aluminiumdrähten miteinander durch elektrisches Erhitzen in einer Form, wobei die oxydierten Teile herausgepreßt werden.
<i>Gallo</i>	Phys. Ber. 2, 826 (1921)	Zur Verlötung mittels Zinns soll zuerst elektrolitisch Eisen auf dem Stück niedergeschlagen werden.
<i>Hopfelt</i>	D. P. 397 242	Die zu verschweißenden Aluminiumteile sollen bis zum Weichwerden (250°) erhitzt und darauf nach Art des Spritzgußverfahrens Aluminium aufgeschleudert werden.
<i>Merritt</i>	Am. P. 1 387 426	Vor dem Löten soll ein elektrolytischer Kupferniederschlag oder durch chemische Wirkung ein Zinniederschlag erzeugt werden.
<i>Emaillator A/S</i>	Fr. P. 571 511	Während des Lötens sollen pulverförmige Stoffe gegen die erhitzte Lötstelle geschleudert werden, um die Oxydhaut zu zerstören.
<i>Bruck und Sigg</i>	Schwz. P. 104 608	Auftragen einer Legierung aus 1 T. Zn und 1 T. Sn mit LötKolben und Verlöten mit Zinn.
<i>Binggeli</i>	Schwz. P. 104 802	Überziehen der gesäuberten Lötstelle mit Stearin und Löten mit einer Legierung aus 4 T. Sn, 5 Pb, 14 Zn, 5 Cd. mittels verzinneten LötKolbens, ohne Salmiak u. dgl.
<i>Monath</i>	Schwz. P. 108 114	Aufbringen von Zinnamalgam auf die gereinigte Lötstelle mittels Lötstiftes aus Sn, Pb, Hg.

## II. Reinigungs- und Flußmittel zum Löten und Schweißen.

Name	Literatur	Mittel und Anwendungsverfahren
<i>Page und Anderson (1891)</i>	D. P. 60 187 Am. P. 452 800	Chlorsilber allein oder mit anderen Salzen beim Löten.
<i>Lañon (1891)</i>	D. P. 66 398	Die Oberfläche des bis zum Schmelzen erhitzten Aluminiums wird mit Phosphorsäure, Natriumbisulfat, Fluoriden u. a. sauer reagierenden Salzen bedeckt und schließlich werden geringe Mengen von Kupfer und Zinn, mit oder ohne Zink, Wismut zugesetzt und damit die Stücke gelötet.

Name	Literatur	Mittel und Anwendungsverfahren
<i>Nicolai</i> (1892/93)	D. P. 71 136	Silberhaloid, z. T. durch Licht zersetzt.
	D. P. 77 171	Gemenge aus Cadmiumchlorid mit Cadmiumjodid zusammen mit einem der gebräuchlichsten Zink- oder Zinnlote.
	D. P. 79 027 Zus.	Auftragen der fein zerriebenen Salze mit in Wein-geist getauchtem Pinsel und Verlöten mit Stichflamme.
	D. P. 81 093	Mischung von Chlorzink und Chlornatrium zusammen mit den metall. Lot aus Zink oder Cadmium.
<i>Nicolai und Börner</i>	Fr. P. 319 837 (1902)	Das Gemenge von Cadmium-, Zink- und Natriumchlorid mit Natriumhyposulfit schmilzt unter dem Schmelzpunkt des Aluminiums — beim Löten Anwendung von Lötwasser.
<i>George</i>	D. P. 98 943	Verschweißen von Aluminium miteinander; die Stücke werden bis Rotglut erwärmt, in ein Bad aus Natriumchlorid und Terpentinöl getaucht, mit Borax eingepudert und dann reines flüssiges Aluminium dazwischengegossen.
<i>Krieger</i>	D. P. 117 687	Alkalinitrat, unter Umständen mit Salpetersäure zusammen.
<i>Sörensen</i>	Fr. P. 331 798 (1903)	Nach dem Dekapieren mit Salzsäure mit Kaliumchlorid bedecken und bis zu dessen Schmelzpunkt (etwa 600°) erhitzen, nach dem Erkalten verzinnen und dann heiß (bis 328° C) verlöten.
	D. P. 152 241	
<i>Schmidt</i>	D. P. 123 841 (1901)	Wasserfreie Haloide des Zinns, z. B. SnCl <sub>2</sub> , für sich oder mit Natriumchlorid oder Kaliumchlorid oder Calciumchlorid.
<i>Fries</i>	D. P. 171 071 (1904)	Als Flußmittel dient Natriumdithionat (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) mit Aluminium oder aluminiumreicher Legierung als Lot.
<i>A.-G. für Autogenschweißung</i>	D. P. 222 960	Behandlung mit einem Gemisch von Alkalichloriden.
	D. P. 224 284	Zusatz von Fluoriden zu dem Gemisch. (Ohne weit. Lot. oder Fremdmetalle.)
<i>Germann</i>	D. P. 227 416	Lötwasser für Aluminium aus einer filtrierten Lösung von Chlorkalk in Salmiakgeist — Lot aus Zink—Zinn wie üblich.
<i>Schoop</i>	L'Electricien 2, 350 (1909)	Flußmittel aus KCl, NaCl, KHSO <sub>4</sub> und LiCl, dessen Schmelzpunkt etwas unter dem Schmelzpunkt des Aluminiums liegt.
<i>Steinweg</i>	D. P. 231 149	Die das Flußmittel bildenden Salze enthalten Chlor und Fluor als Anionen, Aluminium und Alkalimetalle (vor allem Lithium) als Kationen. Das Flußmittel soll die Füllung des als Rohr gestalteten Lötmetalls bilden.
	Am. P. 1052 761	
<i>Fries</i>	Br. P. 10 790/10	90 Tl. Zinkchlorid oder Zinkoxychlorid zusammen mit Natriumchlorid und Eisenoxyd, alles mit Kohlenwasserstoffen o. dgl. angerührt.

Name	Literatur	Mittel und Anwendungsverfahren
<i>Seligman und A.-G. für autogene Aluminiumschweißung</i>	Br. P. 29 084/10	Calciumchlorid mit Kaliumchlorid und Kryolith.
<i>Rudemann</i>	Fr. P. 433 716	Ein Gemenge von Zinkchlorid, Natriumchlorid und Eisenchlorür wird auf das Aluminium aufgebracht, durch dessen Einwirkung eine so beträchtliche Wärme entwickelt werden soll, daß Aluminium mit Aluminium zusammengeschweißt werden kann.
<i>Thaulow</i>	Br. P. 5356/14 Am. P. 1 139 923	Borax mit Alkalibisulfat als Flußmittel (von geringerem Schmelzpunkt als Aluminium).
<i>Hammer</i>	Am. P. 1 083 828	Flußmittel aus 1 Tl. weicher Seife und 4 Tl. Bienenwachs; Lot aus 99,35 Proz. Zn, 0,30 Proz. Cu, 0,18 Proz. Pb, 0,17 Proz. Fe.
<i>Kriews</i>	Am. P. 1 208 798/9 (1916)	Flußmittel aus Olivenöl oder anderen Fettsäureglyceriden oder aus Stearin oder Palmitin od. dgl.
	Br. P. 11 140/16 (104 633)	Lot hierzu aus $\frac{1}{8}$ Zinn und $\frac{7}{8}$ Blei, Löten mit dem LötKolben bei 240 bis 285° C.
<i>Burt</i>	Am. P. 1 225 764	Flußmittel aus Ölsäure (90 Tl.) und Salmiakgeist (8 Tl.).
<i>Chem. Fabrik Griesheim-Elektron</i>	D. P. 315 231 (1917)	Flußmittel je nach dem gewünschten Schmelzpunkt aus verschiedenen Alkalihaloiden zusammengesetzt; z. B. für Reinaluminium aus 4 Tl. Kaliumchlorid, 3 Tl. Natriumchlorid, 1 Tl. Lithiumchlorid, 1 Tl. Kaliumbromid, 1 Tl. Natriumfluorid (Schmelzpunkt etwa 600°); Zusatz von Alkalijodiden drückt den Schmelzpunkt herunter.
	D. P. 319 684 (1917/20)	Zum autogenen Schweißen von Aluminium sollen solche Salze (insbesondere lösliche Fluoride), die keinen unlöslichen Rückstand ergeben, zu den löslichen Alkalihaloiden zugesetzt werden.
<i>Maront</i>	Schwed. Pat. 32 284	Zu 1 kg Talg werden $\frac{1}{2}$ kg Campher und 2 Tropf. Anilin zugemischt (als Lötpulver).
	Schwed. P. 32 934	Statt Talg wird Stearin verwendet.
<i>A.-G. für autogene Aluminiumschweißung</i>	Br. P. 120 005 (1918)	Flußmittel aus 4 Tl. KCl, 3 Tl. NaCl, 1 Tl. LiCl, 1 Tl. KBr, 1 Tl. NaF.
<i>Heyes</i>	(s. ob. Griesheim) Br. P. 150 372	Kryolith als Flußmittel beim elektrischen Schweißen.
<i>Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft</i>	D. P. 318 148	Auf die Löt- und Schweißstelle werden Bleigläser (mit etwa 70 Proz. Bleioxyd und 20 Proz. Kieselsäure und 10 Proz. Borax) aufgeschmolzen; durch teilweise Reduktion des Bleioxyds entsteht eine feste Bindung.

Name	Literatur	Mittel und Anwendungsverfahren
<i>Odam</i>	Fr. P. 543 546 (1921/22)	Als Lötmedium wird Phosphorsäure oder „ähnlicher Stoff“ aufgebracht, bevor mit der Lötlampe gearbeitet wird.
<i>Löt- und Schweißmittel-Ges.</i>	Schwz. P. 92 187 (1922)	Flußmittel bestehend aus einem Gemisch von Salzen mit Fluor als Anion und mindestens noch einem anderen Halogen und Lithium und zwei anderen Metallen als Kation.
<i>Passalacqua</i>	D. P. 345 185 (1920/21)	Paste aus 3 Mischungen zusammengerieben, und zwar 1. Leinöl, Olivenöl, Harz, Paraffin und Fett; 2. Lösung aus Nickelsulfat, Ammoniumchlorid, Natriumpyrophosphat und Wasser; 3. Lösung aus Zinnchlorür, Natriumpyrophosphat, Citronensäure und Wasser. Zuvor soll das Oxyd mit Lösung von Natriumsulfat, Natriumphosphat, Kaliumchlorid, Natron und Wasser beseitigt werden.
	D. P. 379 560 Br. P. 176 006	Als Lötmedium dient eine Mischung von Natriumchlorid, Natriumchlorat, Borax, Magnesiumchlorid, Natriumsulfat und Wasser; der Lötstift wird in eine Paste aus Paraffin und Stearin getaucht; zum Löten wird ein Gaslötrohr benutzt.
	Br. P. 209 063 (1923)	Verlöten von Gegenständen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit Kupfer, Blei oder anderen Schwermetallen oder deren Legierungen nach Reinigung mit einer besonderen Mischung, Erhitzen auf 300 bis 550°, dann Bedecken mit Zinn, Zink oder anderen niedrig schmelzendem Metall, worauf das auf 300 bis 350° erhitzte Schwermetall aufgelegt und bis zum Erkalten gepreßt wird.
<i>(Stark u. Wickert)</i> Chem. Fabrik Griesheim- Elektron	D. P. 352 880 (1922)	Das zum Löten zu verwendende Zinn wird vorher in eine Lötpaste aus Wachs, Paraffin, Ceresin od. dgl. mit säurefreiem Mineralöl und Harz (Kolophonium) getaucht.
<i>Aluminium-Guß- und Schweißwerk</i>	D. P. 374 117 (1922/23)	Schweißpulver aus Kaliumbisulfat, Phosphorsäureanhydrid, Kaliumacetat, Borax, Kaliumnitrat, Oxalsäure, Kryolith, Ferrocyankalium und Talk.
<i>Briscoe u. and.</i>	Br. P. 170 343	Flußmittel zum Schweißen für Aluminium, bestehend aus Alkalipyrosulfat oder -phosphat mit Kalium-, Natrium- und Lithiumchlorid und Kaliumfluorid.
<i>Reinhold</i>	Am. P. 1 374 233	Als Lötmedium dient eine Mischung von Metallsalz, z. B. Natriumchlorid und Zinkchlorid mit einem Amidosubstitutionsprodukt einer Carbon-säure.

Name	Literatur	Mittel und Anwendungsverfahren
—	Z. Mkde. 1923, S. 321	Das von der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde preisgekrönte Flußmittel ist aus Calciumchlorid, Lithiumchlorid, Natriumfluorid und Zinkchlorid zusammengesetzt und gestattet die Anwendung aller üblichen Lote ( <i>Agfa</i> ). Ein anderes preisgekröntes Flußmittel besteht aus Zink- und Natriumchlorid, das mit einem Zinklot (aus 75 Proz. Zn und 25 Proz. Cd) zusammenarbeitet ( <i>Dr. Ackermann</i> ).
<i>Metallwerke Haselberger &amp; Co.</i>	Ö. P. 89 799 (1923)	Als Schweißmittel beim autogenen Schweißen oder Verschmelzen von Stücken aus Aluminium oder aluminiumreichen Legierungen wird ein Gemisch aus Borax, Wasserglas, Erdalkalichlorid und -phosphat, Pyrosulfaten, Nitriten benutzt und damit mit Hilfe eines Aluminiumstiftes in der Acetylenstichflamme geschweißt.
<i>Kratky und Bares</i>	Ö. P. 91 207	Calciumchlorid mit Kalium- oder Lithiumchlorid und unter Umständen Aluminium- und Calciumfluorid und anderen Fluoriden als Flußmittel zum Schweißen von Aluminium und aluminiumreichen Legierungen.
<i>Ducret</i>	Fr. P. 573 300	Das Beizmittel für Aluminium-Autogenschweißung besteht aus einem Aluminium-Erdalkalifluorid mit Natrium-, Kalium- und Strontiumchlorid.
<i>Thierry</i>	Br. P. 217 880 Fr. P. 579 388	Eutektische Mischung von Alkalichlorid mit einem oder mehreren Erdalkalichloriden.
—	Cbtt.1925,I,S.291	Als Schweißmittel für Aluminium wird ein Gemenge von Alkalichlorid, Fluorcalcium und Borsäurehydrat empfohlen.
—	Fr. P. 557 031	Mischung zum Verlöten von Eisen und Aluminium.

## III. Lot und Flußmittel vereinigt.

Name	Literatur	Lot und Flußmittel
<i>Neild und Campbell</i>	D. P. 143 397 (1902/03)	Lot aus 5 Al, 5 Sb, 90 Zn mit einem Ammonsalz im Schmelzzustand verrührt.
<i>Picavet</i>	Belg. P. 239 111 (1911)	Lot aus Aluminium, Zinn und Antimon mit einem Ammonsalz.
<i>Faivre</i>	Fr. P. 344 090	Zink zusammen mit Stearin.
<i>Rae</i>	Br. P. 27 730/10	2 Tl. Sn, 1 Tl. Zn und 2 Tl. Sn, 1 Tl. Pb mit Harz oder Wachs. Die beiden Lote sollen nacheinander aufgebracht werden.
<i>Erkens und Simplex Alumi- nium Solder Co.</i>	Am. P. 1 033 565 (1912)	Die aus 60 Tl. Sn, 15 Zn, 10 Pb, 5 Sb, 5 Bi, 5 Cr bestehende Schmelze wird mit Salicylsäure und Calcium gereinigt und schließlich Schwefel im Schmelzfluß beigemischt.
<i>Avis</i>	Am. P. 1 029 522	Mischung aus Zinnchlorür, Zinkchlorid und verkleinertem Zinn zusammen erhitzt.



Name	Literatur	Löt und Flußmittel
<i>Solloway</i>	Br. P. 13 109/15	$\frac{3}{4}$ bis 1 Tl. Aluminium, 16 Tl. Zinn, 5 Tl. Zink, $\frac{1}{128}$ Tl. Zinkphosphat, $\frac{1}{128}$ Tl. Wismut und $\frac{1}{64}$ Tl. Chlorammonium.
<i>Overend und Overend Aluminium Soldering Processes Lim.</i>	Br. P. 17 118/15	Zink-Zinn-Legierung mit Stearin.
<i>Buchmann</i>	Schwz. P. 76 450 (1917)	55 Tl. Sn und 45 Tl. Zn mit 2,5 Tl. Stearin.
<i>Soc. l'Omnium des Industries norvégiennes</i>	Fr. P. 472 393	Auf 100 Tl. Lot aus 80 Proz. Sn, 10 Proz. Zn, 5 Proz. Bi, 5 Proz. Al sollen noch 2 bis 3 Tl. SnCl <sub>2</sub> , 1 bis 2 Tl. ZnCl <sub>2</sub> , 4, 5 bis 1 Tl. BiCl <sub>3</sub> und 0,5 bis 1 Tl. AlCl <sub>3</sub> zugesetzt werden.
<i>Aubertin</i>	Am. P. 1 256 285	2 Tl. Zn und 1 Tl. Sn mit etwas Salmiak.
<i>Moll &amp; Cie.</i>	Schwz. P. 81 338	Auf 100 Tl. Metallmischung aus 50 bis 61 Proz. Sn und 50 bis 36,5 Proz. Zn mit evtl. etwas Ag und Cu kommen noch 2,5 Tl. Stearin.
<i>De Baudrap</i>	Fr. P. 509 984 (1919/20)	Vorlot aus Zink und Zinn, Nachlot aus Zink, Blei, Aluminium, dazwischen Salmiak.
<i>Ansell</i>	Br. P. 152 486 (1920)	Zinn, Zink, Aluminium und Blei mit etwas Kupfer-Aluminium, dazu Lithiumfluorid und Kryolith mit Manganchlorür und Salmiak zusammen verschmolzen.
<i>Grossi</i>	Fr. P. 535 441 (1921/22)	75 Tl. Zinn, 22 Tl. Zink, 1,6 Tl. Blei, 1,5 Tl. Aluminium und Quarz, der das Lot zusammenhängend und festhaftend machen und die Oxydation verhindern soll, nach Bedarf.
<i>De Clamecy</i>	Am. P. 1 415 925 (1919/22)	180 Tl. Al, 18 Tl. Sn, 1 Tl. AgNO <sub>3</sub> und 1 Tl. AgCl.
<i>Lowe</i>	Br. P. 176 973 (1922)	75 Proz. Sn, 20 Proz. Zn, 5 Proz. Sb mit 80 Proz. Stearinsäure, 10 Proz. Zinnchlorür und 10 Proz. Zinkchlorid.
<i>Fortun und Sempre</i>	Fr. P. 330 609 u. Zus. 3353	Durch Zusammenschmelzen von Kupfer, Silber, Wismut, Antimon, Zinn und Aluminium oder aus Silber, Aluminium, Zink und Zinn hergestelltes, mit einem kleinen Zusatz von Arsen und Schwefelpulver versehenes Lot — es wird nur mit Alkoholflamme gelötet.
<i>Baucal und Sturm</i>	Fr. P. 336 297 (1904)	Phosphorzinke, Zink, Zinn, Kupfersulfat, Borax und vor allem Magnesium in wechselndem Verhältnis sollen zusammengeschmolzen werden.

## IV. Lotzusammensetzungen.

Name	Literatur	Lotzusammensetzung und Verwendungsweise
<i>Thowleß</i>	Br. P. 10 237/85	55 Proz. Sn, 23 Proz. Zn, 5 Proz. Ag., 2 Proz. Al; Lötung durch Erhitzen der lotbestrichenen Stellen und Zusammenpressen.
<i>Raeder</i>	D. P. 72 683 (1892)	50 Proz. Cd, 20 Proz. Zn, 30 Proz. Sn.

Name	Literatur	Lotzusammensetzung und Verwendungsweise
<i>Roman</i>	Br. P. 17 623/93	50 Proz. Zn, 34 Proz. Sn, 9 Proz. Al, 5 Proz. Ni, 2 Proz. Ag — ohne Flußmittel verwendet mit LötKolben aus Aluminium.
<i>Bariès</i>	Fr. P. 230 758	56 Proz. Zn, 28 Proz. Sn, 8 Proz. Al, 7 Proz. Ni. Zum Lóten wird erst eine Kupferschicht elektrolytisch aufgebracht und dann bei 350 bis 400° C gelótet.
<i>Lançon</i>	D. P. 66 398 (1891/93)	Verschiedene Zusammensetzungen: Al 95, Cu 1, Sn 4 Proz.; Al95, Cu 1, Sn 1, Zn 1, Bi 2 Proz.; Al 95, Cu 2, Sn 1, Bi 1, Sb 1 Proz.; Al 60, Cu 13, Sn 2, Bi 10, Sb 15 Proz.
<i>Ramage</i>	Br. P. 8401/94	Gleiche Teile Zinn und Cadmium mit etwas Zink.
<i>Mourey</i>	<i>Richards</i> , Aluminium 1896, S. 459ff.	80 bis 94 Tl. Zn mit 2 bis 8 Tl. Cu und 4 bis 12 Tl. Al, je nach GróÙe der Gegenstände.
<i>Bourbouze</i>	Ebenda, S. 463	45 Tl. Sn, 10 Tl. Al.
<i>Frishmuth</i>	Ebenda, S. 462	60 Tl. Sn, 30 Tl. Zn, 20 Tl. Al, 10 Tl. Cu, 10 Tl. Ag oder 95 bis 99 Tl. Sn und 5 bis 8 Tl. Bi.
<i>Richards</i>	Ebenda S. 467/69 Am. P. 478 238 (1892)	78,3 Proz. Sn, 19 Proz. Zn, 2,4 Proz. Al, 0,2 Proz. P (als Phosphorzinn zugesetzt) — dadurch soll die Oxydhautbildung vermieden werden.
<i>Sauer</i>	D. P. 64 857 (1891)	9 Tl. Al, 1 bis 4 Tl. Ag oder Sn, 2 bis 5 Tl. Cu, evtl. 1 Tl. Zn; ohne Flußmittel benutzbar.
<i>Taylor</i>	Br. P. 7380/94	60 Proz. Sn, 12 Proz. Pb, 12 Proz. Ag, 8 Proz. Zn, 4 Proz. Cu, 4 Proz. Al; Blei kann durch Cadmium ersetzt werden.
<i>Novel</i>	Metallarbeiter 1894, S. 601	100 Tl. Sn und 5 Tl. Pb oder Zn, schmilzt bei 280° bis 300° C, für Aluminium; 90 Tl. Sn, 10 Tl. Cu, 0,2 bis 0,3 Tl. Bi vom Schmelzp. 350 bis 450° und von goldgelber Farbe für Aluminiumbronze.
<i>Griffith und Kemplen</i>	D. P. 98 650	Eine Legierung aus Zink, Zinn oder Zink und Wismut wird ausgewalzt und dann mit Nickel oder Silber überzogen und verdichtet, dann als Lóstreifen benutzt.
<i>Barnes</i>	Br. P. 46 67/96	Hauptsächlich aus Zink, doch können auch Cadmium, Silber, Kupfer zugesetzt sein.
<i>Rolka</i>	D. P. 127 947 (1900/02)	Aus Zink, Cadmium und Quecksilber; soll die elektromotorische Spannung vermindern.
<i>Millet</i>	Fr. P. 324 585 (1903)	45 Proz. Cd, 30 Proz. Al, 13 Proz. Ag, 6 Proz. Cu, 3 Proz. Zn, 3 Proz. Sn.
<i>Forest</i>	Fr. P. 336 354 (1903/04)	Aus Zink oder Zinklegierung gewalzt und mit einer Nickelschicht bekleidet, dann in Streifen oder Stäben verwendet.
<i>Le Chatelier</i>	Fr. P. 348 925 (1904)	85 bis 70 Proz. Cd und 15 bis 30 Proz. Zn; soll eine vollkommen feste, zähe und hámmerbare Lótung ergeben.

Name	Literatur	Lotzusammensetzung und Verwendungsweise
<i>Le Chatelier</i>	J. Franklin Inst. 1906/172	29 Tl. Sn, 11 Tl. Zn, 1 Tl. Al, 1 Tl. P. — Löten unter Erhitzen auf 340° C.
<i>Gruber</i>	D. P. 197 510 (1906/08)	60 Proz. Sn, 25 Proz. Zn, 10 Proz. Cu, 3 Proz. Cd, 2 Proz. Al — hat niedrigen Schmelzpunkt und ist daher für sehr dünne Bleche verwendbar.
<i>Fünfrock</i>	Am. P. 901 607 (1909)	8 Tl. Zn und 1 Tl. (5 proz.) Phosphorzinn.
<i>Daudelin</i>	Am. P. 989 573	5051 Tl. Sn, 1338 Tl. Pb, 939 Tl. Zn, 238 Tl. Cu, 50 Tl. Al, 42 Tl. P, 22 Tl. Ag.
<i>Seifert</i>	Am. P. 1 052 693	30 Tl. Zink, 38 Tl. Zinn und 32 Tl. Phosphorzinn.
<i>Frantz</i>	Am. P. 1 067 016	10 Tl. Zink, 10 Tl. Zinn, 1 Tl. Blei, 1 Tl. Aluminium.
<i>Cournaud</i>	Am. P. 1 092 340	52 Proz. Zn, 30 Proz. Sn, 17,5 Proz. Al, 0,5 Ni .
<i>Lond und Rapp</i>	Am. P. 1 107 082	400 Tl. Aluminium, 400 Tl. Zink, 760 Tl. Zinn, 8 Tl. Wismut, 8 Tl. Kupfer, 28 Tl. Antimon, 2 Tl. Quecksilber.
<i>Silver</i>	Am. P. 968 203	85,1 Proz. Sn, 10,8 Proz. Al, 2,75 Proz. Mg, 1,35 Proz. Cd.
<i>Coles</i>	Br. P. 6583/12 Fr. P. 441 400	82 Proz. Sn, 5 Proz. Ni, 2 Proz. Mn, 11 Proz. Al .
<i>Willmott</i>	Br. P. 19 214/12	6 Tl. Zinn und 1 Tl. Wismut — ohne Flußmittel zu löten.
<i>Wilkins und Morris</i>	Br. P. 29 239/12	5 bis 5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Tl. Zink und 8 Tl. Zinn.
<i>Mac Farlane</i>	Br. P. 2036/13	1 Tl. Aluminium mit 1 Tl. Zink und 12 Tl. Zinn. Löten mit Harz, Talg u. dgl.
<i>Bailey &amp; Navalhun</i>	Br. P. 27 835/12	17 Tl. Zinn, 4 Tl. Zink, 2 Tl. Aluminium, 1 Tl. Phosphorzinn und 1 Tl. Weichlot.
<i>Jans</i>	Belg. P. 252 084	Aus Aluminium, Zinn, Zink; zum Löten und Schweißen bei niederer Temperatur.
	Belg. P. 260 185	Dasselbe mit Zusatz von Kupfer.
<i>Strasser</i>	Schwz. P. 66 546 (1913)	62 Proz. Sn, 12 Proz. Zn, 8 Proz. Pb, 5 Proz. Bi, 5 Proz. Cu, 4 Proz. Al, 4 Proz. Cd.
<i>Bendel</i>	Oe. P. 71 088/19 Br. P. 7928/14	13 Tl. Cadmium, 6 Tl. Zink, 1 Tl. Zinn; das geschmolzene Lot wird aufgerieben zusammengepreßt und unter Druck abgeschreckt.
	Schwz. P. 68 215	
<i>Groß</i>	Am. P. 1 145 307 (1915)	80 Tl. Zinn, 16 Tl. Blei, 16 Tl. Zink, 8 Tl. Aluminium, 8 Tl. Phosphor.
<i>Cayocca</i>	Am. P. 1 161 612 (1915)	16 bis 13 Tl. Zinn, 16 bis 3 Tl. Blei, 1 Tl. Aluminium.
<i>Litot</i>	Am. P. 1 194 648 (1916)	99 Proz. Zn, 1 Proz. (u. mehr.) Phosphorzinn.
<i>Bourgade</i>	Fr. P. 425 912 u. Zus. 14 290	1 Tl. Zinn und 2 Tl. Zink, dazu 5 Proz. Cadmium oder 1 Tl. Zinn, 1,5 Tl. Blei, dazu 1 Proz. Cadmium.
<i>Klingberg</i>	Fr. P. 454 776	Es werden Metalle angewendet, die bei der Löttemperatur nicht oxydieren; z. B. 20 Proz. Al, 30 Proz. Sb, 30 Proz. Sn, 20 Proz. Cd.
<i>Koenig</i>	Fr. P. 464 716	60 Proz. Sn, 30 Proz. Al, 10 Proz. Sb — mit dem gewöhnlichen LötKolben lötlbar.

Name	Literatur	Lotzusammensetzung und Verwendungsweise
<i>Laurent &amp; The Aluminium Solder Co.</i>	Br. P. 13 856/15	5 bis 7 Tl. Zink, 2,5 bis 2 Tl. Zinn, für hartes Lot mit 0,6 Tl. Aluminium, für weiches Lot mit 1 Tl. Blei; ohne Flußmittel lötbar.
<i>Hamburger</i>	Oe. P. 88 711 <sup>1</sup> Oe. P. 88 715 <sup>2</sup> Oe. P. 88 723 <sup>3</sup> Oe. P. 88 725 <sup>4</sup> Oe. P. 88 728 <sup>5</sup>	1. 30 Proz. Zn, 30 Proz. Pb, 40 Proz. Sn; 2. statt Zink teilweise Kupfer, Silber, Magnalium; 3. 80 bis 94 Tl. Zn, 2 bis 8 Tl. Cu, 4 bis 12 Tl. Al, 2 bis 8 Tl. Pb und 4 bis 12 Tl. Sn; 4. zu 40 bis 60 Proz. des Lotes nach 3. kommen noch 15 bis 25 Tl. Sn und 25 bis 35 Tl. Pb; 5. Schwankungen zwischen Zinn, Blei, Zink und Magnalium. Die Lote haben Schmelzpunkte zwischen 210° und 280°.
<i>Wheatford</i>	Am. P. 1 194 101 (1916)	Je 1 Tl. Al, Pb, Bi, Sb und je 2 Tl. Sn und Zn geschmolzen und mehrmals mit 66gradiger Schwefelsäure behandelt — zum Löten und Schweißen soll der Gegenstand bis 450° C erhitzt werden.
<i>Day</i>	Am. P. 1 195 955	1 Tl. Pb, 1 Tl. Sn und 2 Tl. Zn.
<i>Stewart</i>	Am. P. 1 222 158	69,1 Proz. Sn, 28,8 Pb, 1,4 Zn, 0,7 Ag.
<i>Wells</i>	Am. P. 1 239 854 (1917)	1 Tl. Al, 3 Tl. Pb, 7 Tl. Sn, 2 Tl. Zn.
<i>Ohmeshäuser</i>	D. P. 340 294 (1919/21)	Schweißlot aus Kupfer, Eisen, Silicium, Aluminium, Blei und Zink; Herstellung derselben.
<i>Ayala</i>	D. P. 365 124 (1919) Br. P. 123 993	Aus Zink, Zinn und Blei, etwa 37 bis 43% Zn, 35 bis 42 Proz. Sn und 17 bis 24 Proz. Pb.
<i>Bonsteel</i>	Am. P. 1 323 520 (1920)	Zink, Zinn und Phosphorzinn, Aluminium und eine geringe Menge Wismut.
<i>Salm</i>	Am. P. 1 326 971 (1918/20)	Aus Aluminium, Zinn, Zink (Sn > Zn > Al); Herstellung.
<i>Segura</i>	Am. P. 1 328 694	75 bis 95 Tl. Pb, je 185 bis 205 Tl. Sn und Zn, 5 bis 20 Tl. Sb, 5 bis 25 Tl. Weißmetall (aus 80 bis 90 Sn, 5 bis 15 Sb, 3 bis 10 Cu).
<i>Boisselier</i>	Br. P. 124 715 Am. P. 1 344 165	28 Proz. Al, 36,5 bis 37,5 Proz. Zn, 33 Proz. Sn, 2,5 bis 1,5 Cu.
<i>Noiret</i>	Fr. P. 498 609	80 Proz. Zn, 20 Proz. Sn.
<i>Ayala</i>	Fr. P. Zus. 22 725 zu 500 345	33 bis 46 Proz. Sn, 0 bis 12 Proz. Pb, 0 bis 10 Proz. Sb, 32 bis 48 Proz. Zn, 5 bis 25 Proz. Al.
<i>Iversen</i>	Br. P. 141 280	60 Proz. Sn, 35 Proz. Zn, 4 Proz. Cu, 0,15 Proz. Al, 0,85 Proz. Mn.
<i>Sollacaro</i>	Fr. P. 509 656 (1920)	640 Tl. Zink, 300 Tl. Zinn, 60 Tl. Blei.
<i>Ormiston</i>	Br. P. 175 228 (1922)	Zu Zinn und Zink wird noch eine kleine Menge Messing, Aluminium und Nickel zugesetzt; Flußmittel Walfischöl.
<i>Krahl</i>	D. P. 381 980	Lot für Aluminiumguß aus 58 Proz. Sn, 20 Proz. Al, 20 Proz. Pb, 2 Proz. Cu.

Name	Literatur	Lotzusammensetzung und Verwendungsweise
<i>Rostosky</i>	D. P. 382 258 (1922)	Aluminium mit so viel Fremdmetallen legiert, daß nur Mischkristalle entstehen.
<i>Scala</i>	Schwz. P. 94 719 (1922)	40 Proz. Sn, 30 Proz. Zn, 20 Proz. Ni, 5 Proz. Cu, 5 Proz. Ag.
<i>Douini</i>	Fr. P. 536 788 (1922)	50 bis 60 Tl. Sn, 5 bis 15 Tl. Cu, 25 bis 40 Tl. Al gut zusammenschmolzen und mit 15 bis 25 Tl. Silicium gemischt und in Stäbe gegossen.
<i>Rossignol</i>	Fr. P. 536 961 (1922)	45 Tl. Zink, 40 Tl. Zinn, 20 Tl. Blei.
<i>Albertus</i>	Am. P. 1 416 924	Zink und Zinn vorwiegend, Aluminium, Antimon und Phosphorzinn, zusammen weniger als Aluminium.
<i>Pfyffer</i>	Am. P. 1 437 641 (1923) Schwz.P. 80997/8	80 bis 95 Proz. Sn, 0,5 bis 9,5 Zn, 0,5 bis 4,5 Al, 0,5 bis 4,5 Cu.
<i>Dessuant</i>	Fr. P. 548 318 (1923)	Erschmolzen aus 5 Tl. Wolfram, 5 Tl. Kupfer, 55 Tl. Zink, mit etwas eingerührtem Galmei und Magnesiumoxyd, dazu 15 Tl. Blei, 19 Tl. Zinn, 1 Tl. Phosphor, gut zusammenschmolzen; mit einfachem Lötkolben.
<i>Otyпка</i>	Oe. P. 89 326	Ein Grundlot aus 10 bis 30 Proz. Cu, 10—30 Proz. Zn, 80 bis 40 Proz. Al und ein Hilfslot aus 15 bis 25 Proz. Sn, 55 bis 20 Proz. Al, 10 bis 25 Proz. Cu und 20 bis 30 Proz. Zn.
<i>Corsat</i>	Schwz. P. 96 904	72,5 Proz. Sn, 27,5 Proz. Zn.
<i>Rebello</i>	Am. P. 1 466 061 (1924)	53 bis 63 Tl. Silber, 57 bis 64 Tl. Kupfer, 64 bis 73 Tl. Aluminium.
<i>Stumpf</i>	D. P. 390 886 (1921/24)	Aus 4 Tl. Zink und 1 Tl. Aluminium als Hauptlot und 22 Tl. Zink, 3 Tl. Aluminium, 0,2 Tl. Kupfer, 2 Tl. Zinn als Vorlot.
<i>Petrov</i>	Oe. P. 95 617 (1924)	Nach Überziehen mit Weichblei, Hartblei und Zinn wird mit einer Legierung aus Weichblei, Hartblei, Antimon, Kupfer, Messinglot, Aluminium und Zinn gelötet.
<i>Sèllès</i>	Fr. P. 556 297	Aus Aluminium, Zink und Zinn zusammenschmolzener Lötstift.
<i>Bucher-Speck</i>	Schwz. P. 100 999	Zinn, Aluminium, Zink, und Wismut, z. B. 75 Proz. Sn, 13 Proz. Al, 10 Proz. Zn, 2 Proz. Bi.
<i>Correa und Briolans</i>	Br. P. 164 655	Je 49 Proz. Sn und Zn und 2 Proz. Cu.
<i>Scala</i>	Schwz. P. 103474	35 Proz. Zn, 60 Proz. Sn und 5 Proz. Ni in Formen gegossen.
<i>Metalbank</i>	D. P. 386 177 (1924)	Dem bekannten, aus Zink, Aluminium, Blei mit oder ohne Cadmium und Zinn bestehenden Lot sind noch bis zu 30 Proz. Cerium oder Lithium einzeln oder zusammen (zur Reduktion der Oxydhäut) zugesetzt.

## V. Besondere Verfahren der Verbindung von Metallteilen.

Name	Literatur	Verfahren
<i>George</i>	D. P. 98 943 (1897/98)	Die zu verbindenden Stücke werden in ein Bad aus Kochsalz und Terpentinöl (oder Mineralöl) eingetaucht, mit Borax eingepudert und dann durch zwischengegossenes Aluminium verbunden.
<i>Soc. internationale des usines et fonderies d'Aluminium</i>	D. P. 118 904 (1900/01)	Um Aluminium mit Eisen zu verbinden, wird das Eisen (Stahl) erst verkupfert und dann Aluminium von Kirschtrotglut darauf gegossen.
<i>Küppers Metallwerke</i>	D. P. 222 939/40 (1907/10)	Um das Aluminium mit einem niedriger schmelzenden Metall zu verbinden, soll letzteres in eine gekühlte Form eingelegt werden, in welche alsdann das Aluminium eingegossen wird.
<i>Jordan</i>	D. P. 244 829 (1909/12)	Um Aluminium mit höher schmelzenden Metallen zu verbinden, wird es bis zum Erweichen erhitzt, das andere Metall nur so weit, daß es nicht oxydiert; die heißen Stellen werden alsdann zusammengepreßt.
<i>do.</i>	D. P. 247 780	Um Eisen- und Stahleinlagen mit Aluminiumgußstücken zu verbinden, sollen die Einlagen veraluminisiert, auf etwa 650° erhitzt und so in die Form eingelegt werden, in der sie mit Aluminium übergossen werden.
<i>Rouvier</i>	Fr. P. 490 753 (1918/19)	Man läßt das geschmolzene Aluminium (oder Legierung) in einer Form über die Stücke aus dem anderen Metall laufen.
<i>Melzer</i>	D. P. 388 573 (1921/24)	Eine Anzahl organischer Säuren, die etwas Aluminium zu lösen vermögen, sollen gleichzeitig als Reduktions- und Flußmittel dienen und durch Bildung eines kittartigen Salzes eine Bindung der Stücke vermitteln.
<i>Morris</i>	Am. P. 1 140 760 (1915)	Eine Mischung aus Schwefel, Aluminiumpulver, Gips und Borax soll eine Kitt- und Dichtungsmasse für Aluminium bilden.
<i>Soc. des Ateliers d'Aviation Louis Bréguet</i>	Fr. P. 503 893 (1917/20)	Röhren aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen sollen mit Röhren aus Stahl durch Schwefel verbunden werden.
—	Das Metall 1918,	Ein durch Erhitzen auf 50° unter Röhren erhaltenes Gemenge aus Asphalt, Harz, Terpentin und Paraffin soll im wasserflüssigen Zustand aufgetragen als Kitt für Sprünge in Aluminiumgehäusen dienen, auch ein Kitt aus Bleiglätte und Glycerin soll in die Risse hineingestemmt werden.
—	S. 204	
<i>Lang</i>	D. P. 282 328 (1913/15)	Um Aluminium mit Schwermetallen zu vereinigen, sollen die Verbindungsstellen mit Oxyd- oder Sulfidschichten versehen werden, worauf alsdann die Vereinigung erfolgt.

## 5. Wärmebehandlung (Anlassen, Glühen).

Im vorhergehenden war schon mehrfach Veranlassung auf die Wichtigkeit, ja Notwendigkeit einer besonderen Wärmebehandlung nach dem Gießen bis zur endgültigen Fertigstellung hinzuweisen, um dem Metall ungünstige Festigkeitseigenschaften, die es durch die vorangehende Bearbeitung angenommen hatte, wieder zu nehmen oder es überhaupt in seinen Eigenschaften zu veredeln. Wir haben gehört, daß dies auf einer Gefügeänderung, d. h. einer Umbildung der das Metall im starren Zustande zusammensetzenden Krystallite (sogen. Rekrystallisation) beruht, durch welches die bei der Verdichtung (durch Hämmern, Walzen usw.) veränderten oder zertrümmerten Krystallite wieder neu gebildet werden und das einer bestimmten Temperatur entsprechende Korn (Gefüge) hergestellt wird. Hierbei ist, wie bei Stahl und Eisen schon bekannt, die Temperaturerhöhung, die Zeitdauer ihrer Einwirkung und, da ja die Temperatur im Gebrauche nicht auf dieser Höhe gehalten werden kann, auch die Art und Schnelligkeit des Abkühlens von erheblichem Einfluß. Danach richten sich nicht nur die schließlichen mechanischen Festigkeitseigenschaften, sondern auch die chemische Angreifbarkeit, wie dies *Seligman* und *Williams*<sup>1</sup> sowie *Heyn* und *Bauer*<sup>2</sup> gezeigt haben<sup>3</sup>.

Im allgemeinen ergab sich für Aluminium und seine leichten Legierungen die geringste Glühtemperatur zwischen 350 und 420°.

<sup>1</sup> J. Soc. Ch. Ind. 1916, Heft 35. — <sup>2</sup> Metall 1924.

<sup>3</sup> Vgl. auch *Ledebur-Bauer*: Die Legierungen, 1924, S. 83ff., wo der Einfluß des Anlassens auf die Festigkeitseigenschaften kaltgewalzten Aluminiums und Festigkeitsversuche bei steigender Temperatur in Tabellen und Diagrammen angegeben sind; ferner sei hingewiesen auf *Müllers* Abhandlung in Met. Erz 1912/13, S. 219ff., insbesondere 223 bis 229, auf die Arbeiten von *Anderson*, Engineering **105**, 412, **106**, 388 (1918); Chem. Met. Eng. **18**, 523 (1918) u. J. Inst. Met. April 1918; *Grard* (für Duralumin) in C. r. **169**, 571 (1919) und *Wetzel*: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. f. Metallforschung **1**, 24 (1922). *Röhrig* über das Weichglühen von Aluminium (Z. Mkde. 1924, S. 265). Siehe auch *Krause*: Das Aluminium, 1923, Bd. II, S. 40. — Vorschriften über die Wärmebehandlung des Aluminiums und seiner Legierungen behufs Verbesserung der physikalischen Eigenschaften gibt das Br. P. 213575 der Metallbank. Die Wärmebehandlung des Lautals (s. S. 53 u. Nachtr.) behandelt ein Aufsatz von *Fuß* und *Bohner* (Z. Mkde. 1925, S. 22).

## Kapitel VII.

### Verwendung der Leichtmetalle und ihrer Legierungen.

Wenn man von der Verwendung der Leichtmetalle spricht, so denkt man in erster Linie an ihre außerordentliche chemische Reaktionsfähigkeit und vermutet mit Recht eine gute Verwendbarkeit für chemische Zwecke und solche, bei denen, wie beim Magnesiumblitzlicht, sich die chemischen Eigenschaften infolge ihrer physikalischen Begleiterscheinungen als besonders nützlich erweisen. Richtig ist, daß die Alkali- und Erdalkalimetalle und auch das Magnesium zu anderen technischen Zwecken, bei denen ihre Beständigkeit in Frage kommt, für sich allein nicht brauchbar sind; immerhin werden wir auch hier einige Verwendungsmöglichkeiten finden, auch haben wir schon eine größere Brauchbarkeit in Form von Legierungen kennengelernt (Kap. III), in welcher Form übrigens auch das Aluminium am meisten im Gebrauch ist.

Danach gliedern wir unsere Besprechung zweckmäßig in folgender Weise:

- A. Die Alkalimetalle und ihre Legierungen;
- B. die Erdalkalimetalle und ihre Legierungen;
- C. das Magnesium und seine Legierungen; anhangsweise das Beryllium.
- D. das Aluminium und seine Legierungen. Dieses wieder, wegen der außerordentlich großen Zahl und Verschiedenheit der Verwendungsgebiete gegliedert in
  1. für chemische und metallurgische Zwecke, auch Licht- und Sprengstoffzwecke;
  2. für technisch-konstruktive Zwecke, und zwar:
    - a) für Behälter, Apparate und Geräte der chemischen Industrie, insbesondere auch für die Nahrungsmittel-Industrie einschließlich Küchengeräte u. dgl.;
    - b) für bauliche, maschinen- und elektrotechnische Zwecke;
  3. für kleingewerbliche Zwecke und Kleingegenstände; für ärztliche und wissenschaftliche Instrumente u. dgl.; für verschiedene andere Zwecke (Aluminisierung, Verzierung u. a.).

#### A. Die Alkalimetalle.

Aus dem reinen Metall, insbesondere dem billigeren Natrium, oder auch aus den Bleilegierungen stellt man durch Einwirkung von Sauerstoff das Peroxyd, durch Einwirkung von Wasserdampf reines Ätzkali, durch Einwirkung von Stickstoff das Amid und daraus mit Kohlenstoff das Cyanid her. Mit Wasser entwickelt man Wasserstoff damit. Hierzu empfiehlt sich besonders das Lithium, das wegen seiner Leichtigkeit (1 kg Lithium gibt 1,6 cbm Wasser-



stoff) sich für Luftschiffe oder Luftballons eignet. Sie können auch zur Absorption von Stickstoff<sup>1</sup> und damit einerseits zu dessen Reindarstellung<sup>2</sup>, andererseits zur Gewinnung der Edelgase<sup>3</sup> benutzt werden. Diese Eigenschaft benutzt das Holl. P. 7647 zur Wegnahme der letzten Gasreste in Glühlampen. Das Verhalten zu Wasser wird zum Trocknen von Transformatorenöl mit Natrium benutzt.

Ihr Verhalten zu Halogenverbindungen hat früher jahrzehntelang zur Herstellung des Aluminiums gedient und dient wohl auch heute noch zur Gewinnung von Metallen, wie Titan<sup>4</sup> oder Uran. Nach dem Am. P. 1 160 590 soll man das Natrium zur Entzinnung von Weißblechabfällen benutzen. Das D. P. 330 679 empfiehlt Natriumlegierungen zur Reduktion von Metallverbindungen. Von einigen wird Natrium als Reinigungsmittel für Metallbäder (D. P. 361 058), als Reinigungs-<sup>5</sup> oder — in Kohle imprägniert — als Desoxydationsmittel<sup>6</sup> für Legierungen oder zusammen mit Stickstoff als Entkohlungsmittel für Eisen<sup>7</sup> vorgeschlagen. Das D. P. 240 212 bedient sich des Natriums, um Eisen- oder Nickelplatten mit Kupfer, Messing, Bronze, Zinn zu überziehen; in ähnlicher Weise wird es auch zur Legierung oder Verschweißung zweier sonst schwer verbindbarer Metalle vorgeschlagen<sup>8</sup>.

Die reduzierende und kondensierende Wirkung des Natriums und seiner Legierungen, darunter insbesondere des Natriumamalgams, wird in großem Maße zu organischen Synthesen in wissenschaftlichen Laboratorien und teilweise zu wichtigen Präparaten der Farben- und pharmazeutischen Industrie benutzt.

Nach *Zachert*<sup>9</sup> soll sich das Natriumamalgam zum Ausziehen von Platin aus schwachen Konzentraten eignen (als Platinamalgam).

Kalium- und andere Leichtmetallamalgame hat *Becquerel*<sup>10</sup> für galvanische Elemente vorgeschlagen.

*Hanemann* und *Stockmeyer* (D. P. 304 405) empfehlen Bleinatriumlegierungen zur Herstellung von Gußgegenständen. In Legierungen mit Aluminium wurde besonders Lithium als wertvoll, insbesondere für Lagermetall befunden<sup>11</sup>. Eisenspäne, die mit Bleinatrium und indifferenten, pulverigen Stoffen geglüht und gepreßt sind, sollen poröse Platten für Filter, Vergaser u. dgl. für flüssige Brennstoffe abgeben<sup>12</sup>.

Die gute Leitfähigkeit des Natriums empfiehlt von *Reitzenstein*<sup>13</sup> zu Elektrizitätsleitern an Stelle der Kupferleitungen zu benutzen, indem Natrium als Füllung dünnwandiger Eisenröhren benutzt wird; *Luckhardt*<sup>14</sup> hat diesem Gedanken eine technische Ausführung zu geben gesucht.

Alkalimetalle will *Danzer*<sup>15</sup> als Elektroden in Edelgaslampen und *Skaupy*<sup>16</sup> als Kathodenmetall in der „elektrischen Gaslampe“ benutzen.

<sup>1</sup> Absorption von Stickstoff durch Lithium, *Deslandres*: C. r. **121**, 886 (1895). — <sup>2</sup> D. P. 286 514. — <sup>3</sup> *Gehlhoff*: ref. Ch. Z. 1911, S. 340. — <sup>4</sup> Vgl. *Billy*: C. r. **158**, 578 (1914). — <sup>5</sup> *Katzinger*: D. P. 361 108; — <sup>6</sup> *Goldstein*: Z. Elch. 1919, S. 224. — <sup>7</sup> D. P. 285 465 und Fr. P. 459 853. — <sup>8</sup> D. P. 336 219. — <sup>9</sup> Met. Erz 1919, S. 36.

<sup>10</sup> Ann. chim. phys. [3] **48**, 200 (1856). — <sup>11</sup> Siehe Kap. III, Legierungen. — <sup>12</sup> D. P. 369 116. — <sup>13</sup> Zentralzeitung für Optik u. Mechanik 1916, S. 231. Ganz der gleiche Gedanke war schon früher von *Belt* ausgesprochen worden. — <sup>14</sup> D. P. 308 787. — <sup>15</sup> D. P. 299 540. — <sup>16</sup> D. P. 308 851.

## B. Die Erdalkalimetalle.

Da Calcium den Stickstoff quantitativ zu binden vermag, kann es zur Gasanalyse<sup>1</sup>, zur Reindarstellung des Stickstoffs<sup>2</sup> und der Edelgase<sup>3</sup> und zur Entfernung des Stickstoffs aus geschmolzenem Eisen<sup>4</sup> benutzt werden.

Calcium läßt sich zur Herstellung von Schwermetallen aus ihren Haloiden oder Oxyden verwenden, z. B. zur Reduktion von Rubidiumchlorid, wobei das Rubidium verdampft<sup>5</sup>, zur Herstellung von Mangan aus dessen Fluorid, zur Reduktion von Chromoxyd und anderen Oxyden<sup>7</sup>, letzteres auch nach Art des aluminothermischen Verfahrens<sup>8</sup>.

Die Erdalkalimetalle lassen sich auch nützlich verwenden in der Metallurgie zur Raffination, Desoxydation und Entkohlung sowie Bindung des Stickstoffs in Eisen und anderen Metallen; besonders brauchbar hierzu hat sich das Calciumsilicat erwiesen<sup>9</sup>.

Pyrophores Cer-Calcium hat *Moldenhauer* hergestellt<sup>10</sup>; auch für Licht- und Zündeffekte ist Calcium benutzt worden<sup>11</sup>, für chemische und militärische Zwecke hat man auch ein Calciumarsenid<sup>12</sup> hergestellt.

Wegen seiner Oxydationsfähigkeit mit Wasser kann Calcium sehr zweckmäßig — weil es keine alkalische Lösung gibt — zur Entwässerung von ätherischen Ölen und Alkoholen<sup>13</sup>, unter gewissen Vorsichtsmaßregeln auch zur Gewinnung eines gleichmäßigen Wasserstoffstroms<sup>14</sup>, ferner für organische Synthesen benutzt werden.

*Kroll* (Schwz. P. 75 891) hat Calcium (oder Legierungen desselben) wegen der großen Leichtigkeit, Zähigkeit und Zerreißeigigkeit, in Blechhüllen unter Wasserstoff eingeschmolzen, zu Konstruktionsteilen für Luftfahrzeuge empfohlen. In geringen Mengen dem Blei zugesetzt, geben die Erdalkalimetalle brauchbare Lagermetalle<sup>15</sup>. Dieselben Bleilegierungen mit einem Kupferzusatz (spez. Gewicht 9,76 bis 10,5, Zerreißeigigkeit 14 bis 15 kg/qmm, Erweichungspunkt 290° C) eignen sich zu Straßenbahngleitlagern<sup>16</sup>.

## C. Das Magnesium.

Magnesium und seine Legierungen, besonders mit Alkali- und Erdalkalimetallen lassen sich bei ihrer sehr bedeutenden Reaktions-, insbesondere Oxydationsfähigkeit zu mannigfachen chemischen Reduktionszwecken sowie zu metallurgischen Reinigungszwecken benutzen. Eine durch Elektrolyse herstellbare Legierung von Blei-Magnesium mit etwa 35 Proz. Mg (s. Kap. III)

<sup>1</sup> *Sieverts*: Z. Elch. 1916, S. 15. — <sup>2</sup> *Brandt*: Z. angew. Ch. 1914, I, S. 494. — <sup>3</sup> *Brandt*: D. P. 314 907, und *Ruff* und *Hartmann*: Z. anorg. Ch. **121**, 167 (1921). — <sup>4</sup> *Elchem. Werke Bitterfeld*: Chem. Ind. 1914, S. 385. — <sup>5</sup> *Hackspill*: s. Kap. V B. — <sup>6</sup> Am. P. 1 007 734. — <sup>7</sup> Am. P. 908 154. — <sup>8</sup> *Schlegel*: Über das metallische Calcium, 1906, und D. P. 192 015. — <sup>9</sup> D. P. 187 414, Br. P. 1699/07, 17449/05, 7657/10, Schwed. P. 33 164, D. P. 251 230, 285 465; für Calcium-Silicid: D. P. 187 457, Am. P. 934 379 u. 963 345; *Donath* und *Lissner* in Öst. Z. Berg- u. H.w. 1909, S. 611; Elch. Z. 1911/12, S. 75; Br. P. 185 749. — <sup>10</sup> Nach *Reinglass*: Legierungen, 1919, S. 470. — <sup>11</sup> D. P. 237 173, 226 598. — <sup>12</sup> D. P. 300 152. — <sup>13</sup> Ch. Z. 1913, Nr. 96 (*Elchem. Werke Bitterfeld*). — <sup>14</sup> Ch. Z. 1905, S. 218. — <sup>15</sup> Siehe Kap. II, Legierungen. — <sup>16</sup> ETZ. 1924, S. 220.

empfahl (1918) *Ashcroft* zur Herstellung von Wasserstoff sowie zur Gewinnung von reinem Stickstoff aus der Luft und zur Entsauerstoffung von Gasgemischen, z. B. von Gasgemischen für Luftschiffe. Die Ausfällung der Metalle aus ihren Salzlösungen benutzt *Villiers*<sup>1</sup> zur analytischen Bestimmung von Kupfer, Gold, Platin, das D. P. 252 707 zur Fällung von feinverteiltem Cadmium, und *Warren*<sup>1</sup> zur Wasserstoffentwicklung für analytische Zwecke sowie zur Metallfällung. Schon *Grätzel* (Br. P. 14 325/85) hatte vorgeschlagen, aus Aluminiumalkalifluorid im Schmelzfluß mit Magnesium (auch Calcium, Barium, Strontium) Aluminium zu machen. *Zachert*<sup>2</sup> empfiehlt auch Magnesiumamalgam zum Ausziehen von Platin aus sehr schwachen Konzentraten.

*Winkler* empfahl die Reduktion von Alkalicarbonat mit Magnesium (s. S. 170). Nach dem D. P. 154 691 sollen seltene Erdoxyde mit Magnesium reduziert werden. *Ashcroft*<sup>3</sup> gibt eine Methode an, aus Erzen durch Chlorierung das Metall auszuziehen, es aus den Chloriden durch Magnesiumlegierungen wieder auszufällen und diese Legierungen selbst wieder durch Elektrolyse der neuentstandenen Chloride herzustellen.

Eine Reinigung des Eisens mit Magnesium, das zugleich elektrolytisch in einem Chloridbad erzeugt wird mit dem geschmolzenen Eisen als Kathode will *Bumb* vornehmen<sup>4</sup>. In der Metallurgie findet Magnesium überhaupt Anwendung als Desoxydations- und Raffinationsmittel für Eisen und Stahl, Kupfer, Aluminium, Messing, Bronze, Nickel sowie in der Gießerei zur Verbesserung des Gusses durch Legieren; es wirkt hierbei ähnlich wie das Aluminium und wird auch mit diesem zusammen verwendet<sup>5</sup>.

Wegen seiner großen Reaktionswärme kann das Magnesium auch nach Art des aluminothermischen Verfahrens angewendet werden<sup>6</sup>.

Auch in der organischen Chemie zur Analyse<sup>7</sup> wie zur Synthese findet das Magnesium für sich oder mit Natrium, Aluminium oder Quecksilber legiert Verwendung<sup>8</sup>.

Wegen seiner starken blendend weißen Lichtentwicklung findet Magnesium Verwendung in der Feuerwerkerei<sup>9</sup>, zur Anfertigung von Leuchtkugeln und Magnesiumfackeln, gemischt mit Sauerstoff abgebenden Stoffen zu Blitzlichtmischungen<sup>10</sup> für photographische Zwecke und als Magnesiumlicht für Beleuchtung<sup>11</sup> und photographische Aufnahmen<sup>12</sup>. Auch für Sprengstoffmischungen<sup>13</sup> verwendet man mitunter Magnesium statt Aluminium. Mit

<sup>1</sup> C. r. **116**, 524 (1895); *Warren*: Chem. News **60**, 187 (1889); **61**, 183 (1890). — <sup>2</sup> Met. Erz 1919, S. 36. — <sup>3</sup> Norw. P. 35 623 durch Ch. Z. 1923, Rep. 92. — <sup>4</sup> D. P. 105 572, Br. P. 6297/99 und 14 592/99. — <sup>5</sup> The Foundry Trade J. **27**, 391, durch Z. Mkde. 1913, S. 266 (in der Stahlgießerei und beim Messingschmelzen); zu Kupferguß: Gießerei-Ztg. 1913, 15. IV.; Met. Erz 1913, S. 479 (Kupferraffination); D. P. 349 746 und Br. P. 100 848 (für Stahlguß); Metall 1924, S. 25 (in der Gießerei).

<sup>6</sup> D. P. 97 585 und 224 334. — <sup>7</sup> *Pereira* durch Chem. Abstr. 1913, S. 3285. — <sup>8</sup> Insbesondere zur Grignardschen Reaktion; über die Aktivierung des Magnesiums s. Berl. Ber. 1905, S. 2759. — <sup>9</sup> Z. B. D. P. 111 155 und 115 429 (Feuerwerkssätze). — <sup>10</sup> D. P. 62 236, 101 528, 101 735, 103 162, 103 518, 254 507, 255 018, 362 349, Br. P. 195 064. — <sup>11</sup> Länger dauernde Einwirkung von starkem Magnesiumlicht scheint den Augen gefährlich zu sein, vgl. Z. angew. Ch. 1890, S. 242. — <sup>12</sup> D. P. 223 922, 226 598. — <sup>13</sup> D. P. 292 554.

Cer und einigen anderen Metallen bildet es pyrophore Legierungen<sup>1</sup>. *Hirsch*<sup>2</sup> erklärt die Cer-Magnesium-Legierungen für die stärksten Desoxydationsmittel.

Die geringe Gasentwicklung, die Magnesium beim Erhitzen mit hydroxylhaltigen Stoffen gibt, benutzen *Apel* und *Tollens*<sup>3</sup> bei deren Destillation im Vakuum, um durch Zugabe von Magnesiumdrahtstückchen das Stoßen zu verhindern.

Für Gebrauchsgegenstände ist, wenigstens soweit Reinmagnesium in Frage kommt, seine Verwendung wegen seines chemischen Verhaltens zur Zeit noch sehr beschränkt; nach *Irresberger*<sup>4</sup> soll es für Schützenplatten und Spindeln bei Webstühlen dienen. Beträchtlich ist aber seine Verwendung in Form seiner Legierungen, besonders als Elektronmetall, für das seine Herstellerin, die Chemische Fabrik *Griesheim-Elektron*, in ihren Druckschriften eine große Anzahl von Verwendungen auf den verschiedensten Gebieten anführt, so in der optischen Industrie und Camerafabrikation für Teile, die einer besonderen feinmechanischen Bearbeitung bedürfen, für den Bau künstlicher Glieder, für den Kraftwagenbau (Gehäuse, Lagerdeckel, Anlasser), für verschiedene elektrotechnische Bedarfsartikel (Bürstenhalter, Wicklungsstutzen, für Gehäuse von Kleinmotoren, Teile von Straßenbahnwagen, Klemmen, Schrauben, Schalterteile, für Schienen von Schaltanlagen u. a. m., für Textilmaschinenteile, für die Kammfabrikation, für Rechenmaschinenteile (Gehäuse, Zahnräder u. dgl.), für Teile von Schreibmaschinen, Kontroll- und Registrierkassen, Automaten, als Gerüste für Reisekoffer, Sättel und Teile von Lederwaren für Gestelle verschiedener Art, Tür- und Fenstergriffe, für allerlei Gebrauchsgegenstände, bei denen die Leichtigkeit gewünscht ist. Es kommt auch für alle solche Zwecke in unbearbeiteter Form in Profilstangen, Drähten und Rohren, Blechen in den Handel.

Magnesium-Aluminium-Legierungen sollen Kupfer als elektrische Leiter ersetzen können. Das D. P. 385 413 empfiehlt eine Legierung mit Kupfer oder Aluminium oder Zinn und etwas Silicium oder Calcium (zur Härtung) zu Kolben für Verbrennungskraftmaschinen, *Rübel* (Am. P. 982 022) eine Legierung mit 1 bis 6 Proz. Zink für Luftschiffe. Als Magnalium (mit vorherrschendem Aluminiumgehalt) findet es seiner Politurfähigkeit wegen Verwendung zu Spiegeln für Projektionsapparate.

## D. Das Aluminium<sup>5</sup>.

### 1. Für chemische und metallurgische, auch Licht- und Sprengstoff-Zwecke.

Die Angreifbarkeit des Aluminiums durch Ätzalkalien hat man zur Herstellung von Wasserstoff im großen Maßstab benutzt, z. B. für Luftschiffe, welche dieses Gas so nach Belieben zur Ergänzung herstellen können, indem man gewisse Zusätze beigemischt hat. So hat die *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron* (D. P. 229 162) zu diesem Zweck ein ungefährliches Dauerpräparat aus Aluminium mit geringen Mengen Quecksilberoxyd und Ätznatron vorgeschlagen,

<sup>1</sup> Am. P. 1 118 138, Fr. P. 543 268. — <sup>2</sup> Ch. Z. 1913, S. 780. — <sup>3</sup> Ann. Ch. **289**, 38 (1896). — <sup>4</sup> Gießerei-Ztg. 1922, S. 599. — <sup>5</sup> Vgl. auch das kurze Verzeichnis von Richtlinien für die Verwendung des Aluminiums von *Czocharski* in Z. Mkde. 1922, S. 1.

von dem 1 kg mit einem Volumen von 0,8 l das 1500fache Volumen an Wasserstoff liefern kann. *Jaubert* (D. P. 236 974) macht u. a. ein gepulvertes Gemisch aus Aluminium mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, das allein nach Einleitung der Zersetzung durch eine Zündpille im trockenen Zustand unter der Wirkung der Reaktionswärme Wasserstoff liefert. *Uyeno* (D. P. 259 530) empfiehlt eine aus Aluminium, Quecksilber und Zink bestehende Legierung zur Wasserstoffentwicklung (sie muß aber in luftdichten Gefäßen aufbewahrt werden). Den bei Einwirkung von Aluminium in alkalischer Lösung entstehenden Wasserstoff benutzt *Stutzer* (Z. ang. Ch. 1890, S. 695) zur Bestimmung des Nitratstickstoffs.

Das Verhalten des Aluminiums zu Lösungen der Schwer-, insbesondere der Edelmetalle wird benutzt zur Entgoldung und Entsilberung der Cyanidlaugen<sup>1</sup> (anstatt Zink). In der organischen Chemie kann es zu Reduktionen benutzt werden<sup>2</sup>. Nach D. P. 121 338 lassen sich gefärbte Gewebe mit Aluminiumpulver und Bisulfit ätzen.

Erwähnt muß auch werden die Bindung von Stickstoff durch Ferroaluminium zu Aluminiumnitrid<sup>3</sup>, das alsdann zu Tonerdehydrat und Ammoniak zersetzt werden kann, ein Umweg zur Herstellung der für die Fabrikation von Aluminium erforderlichen Tonerde, der im Hinblick auf die leichtere Bildung des Ferroaluminiums im Hochofenprozeß und die Gewinnung eines so wertvollen Nebenprodukts aus dem Luftstickstoff ziemlich erfolversprechend schien.

Auch für die Wasserreinigung hat man Aluminium nutzbar zu machen gesucht. *Oppermann* (D. P. 76 858) entfernt Ozon und Wasserstoffsperoxyd aus Wasser mittels Aluminiumelektroden. Das D. P. 278 369 will Wasser mittels Elektroden aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen reinigen. Nach *Evans* (D. P. 266 820) soll hartes Wasser durch Aufschlagen auf Aluminium oder hochaluminiumhaltige Legierung weich werden<sup>4</sup>.

Das Br. P. 15 383/99 benutzt die Kontakteigenschaft von Aluminium (und auch Magnesium) zur Galvanisierung in Berührung mit einem Salz des niederzuschlagenden Metalls. Auf ähnlichen elektrolytischen Wirkungen beruhen auch die Reinigung von Metallgegenständen, wenn man sie in Berührung mit Aluminium im alkalischen Bad behandelt<sup>5</sup>. Nach *Scientific American* vom 24. Jan. 1914<sup>6</sup> sollen sich Silbersachen mit einem Pulver und einem Stab aus einer Aluminiumlegierung reinigen lassen.

Mannigfache Aufmerksamkeit hat das amalgamierte Aluminium oder „aktiviertes“ Aluminium wegen seiner besonderen Reaktionsfähigkeit gefunden. Wenn auch vorher schon die Wirkung des Aluminiumamalgams beobachtet sein mag<sup>7</sup>, so haben doch vor allem die Untersuchungen und Vorschläge von

<sup>1</sup> *Moldenhauer*: D. P. 74 532; Z. angew. Ch. 1913, S. 459; Eng. Min. J. 1913, S. 1277, durch *Met. Erz* 1912/13, S. 634; Eng. Min. J. 1915, S. 568, durch Z. angew. Ch. 1915, II, S. 612; *Met. Erz* 1918, S. 11.

<sup>2</sup> D. P. 277 111 und 286 812; *Eckert* und *Pollak*: Ber. Akad. Wiss. Wien v. 6. VII. 1916 und *Monatsh. Ch.* 1917, S. 11. — <sup>3</sup> Z. B. D. P. 367 767.

<sup>4</sup> Siehe auch die Zeitschrift „Der Mineralwasser-Fabrikant“ 1913, S. 1054. — <sup>5</sup> D. P. 271 548 und Am. P. 980 627. — <sup>6</sup> Durch *Umschau* 1914, S. 232. — <sup>7</sup> *Lieben*: Ch. Z. 1895, S. 409, hat Bicarbonate mittels Aluminiumamalgam (naszier. Wasserstoff) reduziert.

*Wislicenus* und *Kauffmann*<sup>1</sup> grundlegend gewirkt. Einige von den mit Aluminiumamalgam arbeitenden Verfahren mögen hier (chronologisch geordnet) erwähnt sein. Das D. P. 220 021 will damit Gerbstoffauszüge entfernen, die D. P. 241 896 und 251 330 benutzen es zur organischen Synthese, *Kohn-Abrest* benutzt es zur Bestimmung des Gerbstoffs in seinen Lösungen<sup>2</sup> und zur Wasserstoffentwicklung für die analytische Arsenbestimmung<sup>3</sup>; das D. P. 294 910 will damit im großen Wasserstoff aus Wasser herstellen, *Gordon* (Am. P. 1323 588) Metalle aus ihren Lösungen fällen. Über Eigenschaften und Anwendung des amalgamierten Aluminiums berichtet *Berger*<sup>4</sup>.

Auf die Reduktion von Metallverbindungen durch Aluminium behufs Gewinnung der Metalle hat schon *Vautin* (Br. P. 8306/94) hingewiesen, *Moissan*<sup>5</sup> und auch *Combes*<sup>6</sup> haben diese Reaktion in Anwendung auf die Oxyde und Sulfide näher studiert, *Stavenhagen*<sup>7</sup> hat die Reduktion von Wolframsäureanhydrid untersucht. Die *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron* (D. P. 140 737) hat die reduzierende Wirkung des Aluminiums auf Alkalifluoride (eine Umkehrung der *Deville*schen Aluminiumherstellung durch Natrium) in Vorschlag gebracht. *Rossi* (Am. P. 802 941 und 979 393/4) reduziert die Metalloxyde im elektrischen Ofen mit Aluminium und erhält dabei dessen Legierungen; auch *Becket* (Am. P. 858 780 und 866 421) reduziert Oxyde im elektrischen Ofen mit Aluminium. Die Reduktion der Metallsulfide mit Aluminium haben auch *Parravano* und *Agostini*<sup>8</sup> nochmals geprüft und gefunden, daß dabei nur Silber, Wismut und Blei rein, Cadmium, Kupfer, Zink, Zinn, Eisen, Nickel und Kobalt aber als Legierungen ausgeschieden werden. *Dévaucelle* scheidet mit Aluminium Blei aus seinen Blenden ab. Das Br. P. 187 375 will die Bildung von Legierungen verhüten, indem es Metalloxyd und Aluminium „nebeneinander“ lagert im elektrischen Ofen, z. B. das Metalloxyd in einem Aluminiumrohr unterbringt.

Als besonders wertvoll hat sich das auf die Oxydationswärme des Aluminiums aufgebaute sog. aluminothermische Verfahren von *Goldschmidt*<sup>9</sup> sowohl für die Gewinnung von reinen, insbesondere kohlenstofffreien, sonst schwer reduzierbaren Metallen<sup>10</sup> als auch als technische Hitzequelle und auch zur unmittelbaren Verwendung mittels des hierbei erschmolzenen Metalls, z. B. zum Schweißen<sup>11</sup>, erwiesen. Es beruht im wesentlichen darauf, daß ein Gemisch von Metalloxyd und Aluminiumpulver, wenn es an einer Stelle entzündet wird, infolge der großen Verbrennungswärme des Aluminiums bis zur vollständigen Oxydation desselben in Glut bleibt, wobei die Hitze ausreicht.

<sup>1</sup> Berl. Ber. **28**, 1323 (1895), und *Cohen* und *Ormandy*: Berl. Ber. **28**, 1505. — <sup>2</sup> Ann. chim. anal. 1913, S. 349. — <sup>3</sup> Chem. Abstr. 1913, S. 749. — <sup>4</sup> Z. angew. Ch. 1914, II, S. 677.

<sup>5</sup> C. r. **122**, 1302 (1896). — <sup>6</sup> C. r. **122**, 1482 (1896). — <sup>7</sup> Berl. Ber. **32**, 1513 (1899). — <sup>8</sup> Gazz. Chim. **49**, 103 (1919). — <sup>9</sup> Ann. Ch. **301**, 19 (1898); Z. angew. Ch. 1900, S. 919; Z. Elch. 1901, S. 935; vgl. auch *Wohlgemuth* in „Die Naturwissenschaften“ 1913, S. 113. — <sup>10</sup> Vgl. *Watts*: Transact. Am. Elch. Soc. 1905. — <sup>11</sup> Z. angew. Ch. 1902, S. 13.

das entstehende Metall und die Schlacke im Schmelzfluß zu erhalten, so daß beide bei kurzem Stehen sich voneinander sondern.

Zu diesem aluminothermischen Verfahren hat *Goldschmidt* eine Anzahl Patente erhalten, z. B. D. P. 96 317, 112 586, 175 885 und 192 015 (mit Calcium und Aluminium). Ferner seien noch erwähnt die D. P. 97 585 und 113 037, 145 820, 179 403, 219 778, 319 814, Br. P. 123 102/5, 123 113 und Br. P. 139 247, die sich allerdings nicht alle des Aluminiums allein bedienen. Das Br. P. 126 022 gibt eine aluminothermische Mischung an. *Pacz* (Am. P. 1480 779) empfiehlt zu gleichem Zweck eine Si-Al-Legierung.

Das bei der Verbrennung von Aluminiumpulver oder feinst geschlagenem Aluminiumblech im Sauerstoffstrom entstehende blendend weiße, sehr aktinische Licht ist für photographische Zwecke gut brauchbar<sup>1</sup>. Über die Verwendung des Aluminiumpulvers zu Sprengstoffen hat *Bichel* berichtet<sup>2</sup>. Mit Ammonnitrat zusammen bildet es das „Ammonal“.

Unter Benutzung der hohen Verbrennungswärme des Aluminiums will *Rosenbaum* (D. P. 373 222) Wärme nutzbar erzeugen, indem er Wasserstoff-superoxyd auf blankes, amalgamiertes Blech aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen tropfen läßt.

In bedeutendem Maße wird Aluminium zur Raffination von Metallen, insbesondere von Eisen und Stahl verwendet. Schon frühzeitig hat man — allerdings zunächst in der Form des Ferroaluminiums — damit den Sauerstoff entfernt (Mitisgußeisen<sup>3</sup>) und blasenfreien Guß gemacht<sup>4</sup>. *Canaris*<sup>5</sup> setzt den Eisen- und Stahlbädern eine Thermitmischung (Aluminiumpulver mit Eisenoxyd) zu; auch das Am. P. 1 430 667 wendet ein Thermitgemisch an. Die *Metallbank* (D. P. 359 781) verwendet zum Entsauerstoffen und Entschwefeln eine Aluminium-Calcium-Legierung, die durch Einwirkung von in Ziegel gepreßtem Gemenge von Aluminium und Calciumcarbid auf das Stahlbad entsteht. Die Entkohlung will *Bumb* (D. P. 105 572) mittels elektrolytisch erzeugten Aluminiums im Aluminiumchloridschmelzfluß mit dem flüssigen kohlenstoffhaltigen Metall als Kathode erreichen. Die A. I. A. G. (Schwz. P. 102 796) empfiehlt ihre unmittelbar aus Aluminiumsilikat erhaltene Al-Si-Legierung als Desoxydationsmittel für Stahl.

Ein Zusatz bis zu 4 Proz. Aluminium zu den Verzinkungsbädern macht diese dünnflüssiger und den Salmiak entbehrlich<sup>6</sup>. Aluminiumhaltige Zinkbäder empfiehlt auch die Firma *Gührs Wwe.* gemäß D. P. 165 977, 166 671 und 223 190. Hartzinkbäder, die zuviel Eisen aufgenommen haben, lassen sich nach den D. P. 358 833 und 381 886 durch Zusatz von Aluminium, welches eine Abscheidung von Ferroaluminium bewirkt, reinigen<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> Ch. Z. Rep. 1889, S. 212 und 1892, Rep. S. 108. — <sup>2</sup> Z. angew. Ch. 1905, S. 1889 und 1906, S. 252; vgl. auch *Clevengers* Aufsatz in Min. Scient. Press **112**, 118 (1916). — <sup>3</sup> Z. angew. Ch. 1888, S. 192 und 1889, S. 163. — <sup>4</sup> Dingl. pol. J. **275**, 521 (1890); Ch. Z. Rep. 1892, S. 8; St. u. E. 1894, S. 395. — <sup>5</sup> St. u. E. 1914, S. 303.

<sup>6</sup> Metall 1916, S. 10. — <sup>7</sup> Auch als Pflanzenschutzmittel ist Aluminiumpulver vorgeschlagen (D. P. 311 883).

## 2. Für technisch-konstruktive Zwecke, und zwar:

a) für Behälter, Apparate und Geräte der chemischen Industrie, insbesondere auch für die Nahrungsmittelindustrie, einschließlich Küchengeräte u. dgl.

Vielfältig ist die Verwendbarkeit des Aluminiums in der chemischen Industrie dank seiner Unangreifbarkeit, die es häufig dem Eisen überlegen macht, seiner leichten Bearbeitbarkeit, insbesondere in Blechform, seiner schönen Farbe und seines niedrigen spezifischen Gewichtes, dank auch der Möglichkeit, ihm durch geeignetes Legieren besondere Festigkeitseigenschaften zu geben. Es hat hier zwar eine mehr und mehr steigernde, aber auch noch lange nicht die allgemeine Beachtung der einschlägigen Kreise gefunden, die es verdient, vielleicht weil frühere gelegentliche Mißerfolge, die mit unreinem oder nicht für den betreffenden Zweck geeignetem Material oder auch durch falsche, seine Eigenschaften nicht genügend beachtende Behandlung sich gezeigt haben, es ungerechterweise in weiteren Kreisen in Verruf brachten.

Das Ergebnis einer Rundfrage des Metallwirtschaftsbundes bei einer Anzahl von Firmen aus den verschiedensten Zweigen der chemischen Industrie, das in kurzen Worten die Erfahrungen der antwortenden Firmen wiedergibt, ist von *Weisse* veröffentlicht<sup>1</sup>; es sei hier, da es von Selbstverbrauchern, also von einwandfreier Seite kommt und ihm nicht der Vorwurf der Parteinahme aus Interesse gemacht werden kann, hier auszugsweise wiedergegeben<sup>2</sup>:

Bei Äther kein Angriff.

Bei Alau ungenügende Widerstandsfähigkeit.

Bei alkalischen (?) Lösungen, wenn sehr schwach, hielt Reinaluminium mehrere Jahre stand.

Bei Alkalisilicatlösungen erfolgt Angriff. (S. dagegen S. 41.)

Bei Alkaloiden konnten Horden aus Reinaluminium verwendet werden.

Bei Alkohol haben sich Destillationskessel aus Aluminium gut bewährt.

Bei ameisensaurer Tonerde wird Aluminium vorteilhaft verwendet.

Bei Ammoniak haben sich Rohrleitungen bis 300° gut gehalten; Heizschlangen zeigten verschiedenes Verhalten.

Bei Ammonitrat bewährte sich 99proz. Aluminium.

Bei schwachen anorganischen Säuren ist Aluminium nicht verwendbar.

Bei ätherischen Ölen ist Aluminium für Flaschen gut verwendbar, für Destillationsapparate wegen der Rückstände nicht empfehlenswert.

Bei Arzneysalben sind Reinaluminiumbottiche gut brauchbar.

Bei Bier, Würze, Hefe setzt sich der Bierstein rasch und glasartig an und bewirkt so eine gute Isolierung, so daß Aluminium nicht angegriffen wird.

Bei Benzol ist Aluminium verwendbar.

Bei Bleiazid sind Aluminiumsprengkapseln brauchbar.

Bei Carbonsäure empfiehlt sich Aluminium nicht.

<sup>1</sup> Chem. App. 1924, S. 42 u. 50; s. auch Ch. Z. 1924, S. 65 und 921.

<sup>2</sup> Vgl. auch *Schmidt*: Mitt. d. Verein. d. Elektriz.-Werke 1922, S. 145.



Für Phenol-Feindestillierapparate hat es sich nach anderen im zwei-jährigen Betriebe bewährt.

Bei Ceresin verwendet man Kesseleinsätze aus Aluminium.

Bei Chloräthyl ist es nicht verwendbar.

Bei Chlorzinnlaugen ebenfalls nicht verwendbar.

Von chlornatriumhaltigem Wasser wird es angegriffen; für Förder-schaufeln ist es brauchbar.

Bei Chromsäure ist es gut für Trockenkästen.

Bei Citronensäure ist es gut verwendbar.

Bei Kopalverarbeitung können die Schmelzkessel daraus bestehen.

Bei starker Essigsäure und Eisessig ist es gut verwendbar, Verunreinigungen mit anderen Metallen sind schädlich.

Für Essigleitungen ist Aluminium unbrauchbar.

Bei essigsaurer Tonerde hält sich Aluminium gut.

Bei Essigäther hält sich Aluminium gut.

Bei Extrakten hält sich Aluminium gut.

Bei Farbstoffen ist Aluminium brauchbar für Trockenbleche.

Bei Fetten ist Aluminium brauchbar.

Bei Fettsäuren ist es nach den einen gut brauchbar, nach anderen zeigen sich zum Teil Angriffe.

Bei Flußsäure erfolgt Angriff.

Bei Harzen zur Wasserdampfdestillation brauchbar.

Bei Heizgasen als Abdeckplatte für die Heizkanäle brauchbar.

Bei Hochöfen haben sich Windformen aus Aluminium mit 8 Proz. Kupfer bewährt.

Bei Kalium- und Natriumnitrat gut brauchbar.

Bei Kaliumchlorat für Trockenpfannen.

Bei Ketonen hat man Destillationsgefäße aus Aluminium verwendet.

Bei Kohlensäure haben Misch- und Abfüllapparate aus 98- bis 99proz. Aluminium bis 10 Atm. Druck seit 2 bis 3 Jahren vorzügliche Haltbarkeit und Beständigkeit gezeigt.

Bei Krapplack mit schwacher Phosphorsäure war ein Aluminiumapparat seit 14 Jahren ohne Anfressungen im Betrieb.

Bei Kresol wie bei Carbonsäure nur unter besonderen Umständen verwendbar.

Bei Kunstseidefabrikation für die Spinnspulen.

Bei Leim können Aluminiumnetze zum Trocknen dienen.

Bei Milchsäure lauten die Angaben teils für, teils gegen Aluminium.

Bei neutralen Flüssigkeiten hat sich Aluminium in mehrfacher Anwendung gut bewährt, als Siebtrommel bei Schleudern mit geringen Tourenzahlen, für Apparate, als Aufbewahrungsbehälter, zu Trockenkästen.

Bei Nitrocellulose für Apparate und Gefäße, besonders wertvoll, weil keine Funkenbildung eintreten kann.

Bei Ölen zu Destillierblasen, Stand- und Hantierungsgefäßen, Rohrkühler und Krystallisiergefäße.

Bei Paraffin sowie Wachs ohne Angriff.

Bei Paraldehyd ohne Angriff.

Bei pharmazeutischen Präparaten gut.

Bei Phosphorsäure zum Teil schlechte Erfahrungen.

Bei Pikrinsäure ist Aluminium zu Trockenplatten nicht verwendbar.

Bei Rhodansalzen ist Reinaluminium gut verwendbar.

Bei Salpetersäure für Kühlrohre, Heberrohre und Aufbewahrungsgefäße, Ableitungsrohre für nitrose Gase, Nitriertöpfe.

Bei Salzsäure und Schwefelsäure (Superphosphat) nicht anwendbar.

Bei Sodalösung von 10 Proz. hielt sich Aluminium als Kühlschlange gut.

Bei Stearin kein Angriff, auch Gießpfannen aus Magnalium verwendbar.

Bei Tonerdesulfat nicht brauchbar.

Bei Trichloräthylen war kein Angriff zu bemerken.

Bei Wasserdstillationsapparaten verwendbar.

Bei Zuckerlösungen verwendbar.

Bei Weinsäure ist Aluminium nur in der Kälte beständig.

Zur Ergänzung dieser Liste mögen auch einige ältere und neuere Mitteilungen hinzugefügt sein:

Verwendung des Aluminiums und seiner Legierungen, insbesondere einer Legierung mit 0,3 bis 3 Proz. Cu mit und ohne 0,1 bis 0,25 Proz. Mg, für Feldflaschen, Kessel, Geschirre aller Art, Eßbestecke<sup>1</sup>, für Ölbehälter<sup>2</sup>, an Stelle der Holzfässer, für Destillierblasen, Verdampfapparate usw. in der Industrie der Fette und Fettsäuren, bei der Herstellung der Margarine und anderer eßbarer Fette, in der Gelatine- und Firnisindustrie<sup>3</sup>, in der Stearinindustrie<sup>4</sup>, in der Lackbereitung<sup>5</sup>, in der Gasindustrie<sup>6</sup>, für schwefelwasserstoffhaltige Gase, Wässer und Lösungen<sup>7</sup>, für salpetersäurehaltige Dämpfe und nitrose Gase, z. B. für Ventilatoren und Leitungsröhren in Gelbbrennereien<sup>8</sup> und bei der katalytischen Oxydation von Ammoniak<sup>9</sup>, für Essigsäure, Formaldehyd, Gasolin, Wachs, Speisefett, Kautschuk, Holzdestillation usw.<sup>10</sup>, für Gefäße zum Arbeiten mit Eisessig<sup>11</sup>, für Siphonköpfe<sup>12</sup>, Sublimationsgefäße für Ammonbicarbonat (statt Blei)<sup>13</sup>, Gefäße zur Darstellung und Aufbewahrung von Wasserstoffsperoxyd<sup>14</sup>, für allerlei Laboratoriumsgeräte, z. B. Wasserluftpumpen aus Aluminiumbronze<sup>15</sup>, Luftbäder, Trockenschränke, Wasserbäder, Ringe, Klemmen, Schornsteine, Dreifüße, Tiegel, Wärmetrichter<sup>16</sup>, Schießöfen<sup>17</sup>, für Tuben<sup>18</sup> (jedoch nur für nicht angreifende Stoffe), an Stelle von Stanniol, z. B. für Schokolade u. a.

<sup>1</sup> *Lunge* und *Schmidt*: Z. angew. Ch. 1912, S. 7; *Balland*: C. r. **114**, 1536 (1891); **121**, 381 (1895). — <sup>2</sup> *De Negri*: Ch. Z. 1895, Rep. S. 209. — <sup>3</sup> Chem. App. 1914, S. 46, Ref. aus Chem. Trade J. **54**, 87 (1914). — <sup>4</sup> Ref. in Z. angew. Ch. 1903, S. 111. — <sup>5</sup> Ch. Z. 1923, S. 8. — <sup>6</sup> Ref. in Met. Chem. Eng. 1910, S. 697; J. Ind. Eng. Ch. 1915, S. 255. — <sup>7</sup> Gesundh.-Ing. 1918, S. 103; D. P. 370 527 der B. A. S. F.; Ch. Z. Rep. 1911, S. 437. — <sup>8</sup> Br. P. 29 906 10; Ch. Z. 1914, S. 659. — <sup>9</sup> Chem. Trade J. **62**, 181 (1918). — <sup>10</sup> *Blough*: Chem. Met. Eng. **28**, 686 (1923). — <sup>11</sup> Ch. Z. 1912, S. 1055. — <sup>12</sup> D. P. 234 777 und Z. f. d. ges. Kohlensäureindustrie 1912, S. 174. — <sup>13</sup> Br. P. 5603/04. — <sup>14</sup> D. P. 233 856. — <sup>15</sup> Ch. Z. 1891, S. 415. — <sup>16</sup> Ch. Z. 1893, S. 34; 1911, S. 1319. — <sup>17</sup> Z. Eleh. 1912, S. 153. — <sup>18</sup> Z. angew. Ch. 1919, III, S. 466.

Schon dieses kurze und ganz unvollständige Verzeichnis — es fehlt ja z. B. gänzlich das große Verwendungsgebiet der Nahrungs- und Genußmittelindustrie — zeigt die weitgehende Verwendbarkeit des Aluminiums, so daß man die uns hier beschäftigende Frage eher in negative Form kleiden sollte, dahin lautend: Für welche industriellen oder haus- oder allgemeinwirtschaftlichen Zwecke kann oder darf man Aluminium oder seine Legierungen nicht verwenden?<sup>1</sup>

Die Antwort kann ganz kurz in einem Hinweis auf das physikalisch-chemische Verhalten dieser Metalle bestehen, wie es in Kapitel II und III unter den beiden Abschnitten für Reinaluminium und Legierungen eingehend dargestellt ist, woraus sich unter Verwertung der zahlreich vorliegenden Erfahrungen die jeweils geeignete Zusammensetzung erschließen und durch Prüfung feststellen läßt.

In der Nahrungs- und Genußmittelindustrie, vor allem für Brauerei und Brennerei und in der Molkereipraxis kann Aluminium sowohl als Reinaluminium als auch mit 3 bis 4 Proz. Cu (als Duralumin) weitgehend Verwendung finden, wie eingehende Versuche (s. Kap. II, Chem. Verhalten) und langjährige Erfahrungen gezeigt haben. Man verwendet es zweckmäßig zu Gärbottichen, Kühlgefäßen und Lagerfässern<sup>2</sup>, die man auch mit Eisen oder Holz umgeben kann; auch mit (nach *Schoop*) aufgespritztem Aluminiumüberzug versehene Eisenbottiche werden benutzt. Bei eingemauerten Aluminiumbottichen muß man, um Zerstörung zu verhindern, eine Isolierschicht aus Teer dazwischenbringen; auch bei ausgekleideten Eisenbehältern wird dies empfohlen. Die Gegenwart anderer Metalle ist zu vermeiden wegen der Zersetzungsgefahr. Als Aufbewahrungsgefäß für Spiritus soll sich Aluminium übrigens nicht eignen<sup>3</sup>, gegen die Verwendung zu Destillierapparaten und Maischbottichen bestehen aber keine Bedenken<sup>4</sup>. Da Aluminium von Milchsäure nicht angegriffen wird, steht auch seiner Verwendung in der Molkereipraxis nichts entgegen<sup>5</sup>. Es wird auch zu Konservengefäßen empfohlen<sup>6</sup>. Hinsichtlich der Reinigung und Desinfektion ist zu beachten, daß die meisten Desinfektionsmittel mit Ausnahme von 1proz. Fluorammonlösung und von Formaldehyd (unter 40 Proz.) angreifen<sup>7</sup>.

b) Für bauliche, maschinen- und elektrotechnische Zwecke.

Die Verwendung von Reinaluminium ist zum Teil durch seine geringen, stärkeren Anforderungen nicht genügenden Festigkeitseigenschaften beschränkt. Es kommt hauptsächlich in Form von Blechen, Stangen, Drähten, verschiedenen Profilen und Rohren in Anwendung.

Als Blech kann man es für Boote in Süßwasser benutzen; zur Verhütung von Seeschiffen eignet es sich, auch mit 6 Proz. Kupfer legiert, nicht; dagegen

<sup>1</sup> Ausschließlich mit der Verwendungsfrage des Aluminiums in der Industrie beschäftigt sich: *Escard*: L'aluminium dans l'industrie. — <sup>2</sup> Wochenschr. f. Brauerei 1911, S. 264, 306; 1912, S. 409, 601; Z. f. d. ges. Brauwesen 1911, S. 373; 1912, S. 49; Chem. App. 1916, S. 65; Fr. P. 497 972. — <sup>3</sup> Z. Spirit. Ind. 1912, S. 660. — <sup>4</sup> Z. Spirit. Ind. 1912, S. 504. — <sup>5</sup> Z. angew. Ch. 1919, I. S. 345. — <sup>6</sup> Z. f. d. ges. Brauwesen 1919, S. 81. — <sup>7</sup> Über die Unschädlichkeit des Aluminiums für Kochgeschirre siehe z. B. Aluminium, 1925, H. 1.

können Fahrradteile, Maschinenteile geringer Beanspruchung, Karosserien und andere Wagenteile, ärztliche Instrumente, optische Instrumente, falls sie vor Feuchtigkeit geschützt sind. Teile von Meßinstrumenten daraus bestehen. Man hat Aluminium auch für lithographische Platten und für Drucklettern, für Spulen von Web- und Wirkmaschinen und für Bügeleisen vorgeschlagen; sogar Kragen mit Überzug aus Zellon u. dgl. und dauernd eingelötetem Kragenkopf sollen aus Aluminiumblech gefertigt werden.

Umfangreicher ist die Verwendung der Legierungen des Kupferaluminiums von 1 bis 6 Proz. Cu (darunter des besonders wichtigen Duralumins) in Blechform, Bändern, Stangen, Profilen, Drähten, auch, insbesondere das Duralumin, für Motorboote, Luftfahrzeuge und -schiffe, Zahnradgetriebe, und von 6 bis 12 Proz. Cu als Gußteile für Automobile, Apparate- und Flugzeugbau, z. B. Gehäuse und Kolben für Pumpen und Maschinenzylinder für Motorkolben<sup>1</sup>, des Kupfer-Zink-Aluminiums mit 0,5 bis 1,5 Proz. Cu und 8 bis 11 Proz. Zn wie das 1- bis 6proz. Kupferaluminium und mit 2,5 bis 4 Proz. Cu und 15 bis 18 Proz. Zink wie das 6- bis 12proz. Kupferaluminium, des Zinkaluminiums mit 5 bis 10 Proz. Zn (wie das 1- bis 6proz. Kupferaluminium) und mit 10 bis 20 Proz. Zn für Automobil- und Motorgußteile, Flugzeugteile, des Zinn-Kupfer-Aluminiums mit 4 bis 8 Proz. Cu und 1,5 bis 5 Proz. Sn für Automobil- und Automatenteile: für Lettern und Druckstöcke des Nickelaluminiums mit 0,5 bis 3 Proz. Ni (wie das Rein-aluminium, aber fester) und mit 7 bis 10 Proz. Ni für dickwandige Gehäuse, ohne besondere Beanspruchung, aber widerstandsfähig gegen Oxydation, des Magnaliums mit 2 bis 6 Proz. Mg für Stangen und Draht, mit 1,5 bis 4 Proz. Mg für Motorengehäuse und schließlich der aluminiumärmeren Legierungen, von denen die wichtigsten und technisch weitgehend benutzten die verschiedenen Aluminiumbronzes sind.<sup>2</sup>

Von Aluminiumbronze werden die Legierungen mit 1, 2 bis 4, 5 und 6 bis 9 Proz. Al wegen ihrer mehr oder weniger goldähnlichen Farbe zu billigen Schmucksachen, von 10 Proz. Al und mehr wegen ihrer hohen Festigkeit, die

<sup>1</sup> Vgl. *Hill*: Die Verwendung des Aluminiums in der Motorenindustrie Englands. *Met. Ind.* **17**, 125 (1919).

<sup>2</sup> Einige in der Literatur angegebene Legierungen und deren Verwendungszwecke mögen hier noch erwähnt sein: Aluminiumgehäuse für Feuerlöschpumpen aus 91,75 Proz. Al, 5 Proz. Cu und 3,25 Proz. Magnesium (s. *Z. f. d. ges. Gießereipraxis* 1914, S. 80, Antwort auf Frage 2516); Legierung für Motorenkolben, Schneckenräder und andere hoch beanspruchte Stücke aus 96 Proz. Al, 2 Proz. Cu, 0,2 Proz. Ni, 1,1 Proz. Fe, 0,4 Proz. Si, 0,4 Proz. Mg, s. *Metall* 1919, S. 24; Legierung für Motorenkolben mit 80 Proz. Al, 12, 1 Proz. Zn, 6 Proz. Cu, 0,3 Proz. Si, 1,4 Proz. Fe, für Kraftwagenbau; mit 92,5 Proz. Al, 5 Proz. Cu, 1,2 Proz. Zn, 0,8 Proz. Sb, 0,5 Proz. Ni; für Luftschiffgußteile mit 84 Proz. Al, 13,25 Proz. Zn, 2,75 Proz. Cu, *Z. Mkde.* 1921, S. 318; für Motorenkolben mit 14 Proz. Zn s. *Z. Mkde.* 1921, S. 188; für Autozylinder mit 97,6 Proz. Al, 2 Proz. Ni, 0,4 Proz. Ti durch *Z. f. d. ges. Gießereipraxis* 1924, S. 81; für Hufbeschläge mit 80 bis 85 Proz. Al, 5 bis 10 Proz. Cu, 5 bis 10 Proz. Sn. Vgl. ferner: *Becker*, Leichtmetallkolben-Untersuchungen an Motorenkolben, *Z. Mkde.* 1921, S. 474 und 1922, S. 124; *De Fleury*: Leichtmetalle im Maschinenbau, und *Grarl*: Die Leichtlegierungen in der Aeronautik in *Bull. Soc. d'encour.* **133**, 895 u. 863 (1921).

sich durch geschickte Wärmebehandlung bis zu Stahlhärte bringen läßt. für Messer u. dgl., Ventile, Propeller, Laufspindeln, Turbinenschaufeln, Federn, Zahnräder, Anker u. a. verarbeitet.

In der Elektrotechnik hat das Aluminium sich bereits in der Verwendung zu Freileitungen, Kabeln, Leitungsschienen, Magnetspulen, Armaturen für Schalttafeln und Transformatoren durchaus bewährt<sup>1</sup>. Es muß allerdings mit 99 Proz. Reinheit für Leitungszwecke verwendet werden. Da es aber bei mehr als halber Leitfähigkeit weniger als ein Drittel des Kupfers auf gleiche Stärke wiegt, so läßt sich seine Verwendung bei entsprechendem Preise (etwa das 1,55fache des Kupfers) auch wirtschaftlich rechtfertigen, und dies ist um so wichtiger für Deutschland als kupfereinführendes Land, weil das Aluminium bei uns selbst erzeugt und verarbeitet werden kann.

Eine Umfrage über die Erfahrungen mit Freileitungen aus Reinaluminium hat nach der Zeitschrift für Metallkunde (1921, S. 179) befriedigende Urteile — sachgemäße Verlegung vorausgesetzt — ergeben. Wenn auch gegen Reinaluminiumkabel an sich kein Bedenken besteht, so empfiehlt sich doch, besonders bei Freileitungen mit starker atmosphärischer Druck- und Temperaturbeanspruchung, Aluminium mit Stahlseele<sup>2</sup>.

Die Verbindung der Aluminiumdrähte macht keine besonderen Schwierigkeiten; man steckt sie in Aluminiumröhrchen, die man darauf verwindet oder durch Einkerbungen verfestigt. Starke Drähte können auch zusammengeschweißt werden. Für Stahlaluminiumteile hat *Fellen & Guilleaume Carlswerk A.-G.* eine Kupplung angegeben (D. P. 370 153). Um Aluminiumschienen gegen Säuredämpfe zu schützen, hat sich ein dünner Vaselineüberzug gut bewährt<sup>3</sup>.

Bei Aluminiumleitungsdrähten für Schwachstromleitungen, Magnetspulen u. dgl. bedeckt man die Oberfläche mit einer isolierenden Oxydschicht, über die noch eine Papier- oder Textilumhüllung kommen kann<sup>4</sup>. Verfahren zur Erzeugung der Isolierbedeckungen hat die Spezialfabrik für Aluminiumspulen und -leitungen angegeben<sup>5</sup>. Sog. „Aluminiummaschinen“ mit Aluminium- statt Kupfer-Wicklung hat *Richter* beschrieben<sup>6</sup>.

Nach Br. 217 465 wird Aluminium mit etwas Magnesium zur Herstellung poriger Elektroden benutzt, indem man eutektische Mischungen dieser Metalle mit Kupfer, Wismut und etwas Cadmium bis zum Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Bestandteile erhitzt und dann abschleudert.

Als Elektroden für galvan. Elemente, auch als Akkumulatoren-gitter ist Aluminium (Fr. P. 180 181) vorgeschlagen; *Hough*<sup>7</sup> will es in der Elektroanalyse als Kathode verwenden; das D. P. 233 895 empfiehlt zur elektrolytischen Herstellung von Ammoniumnitrat aus Salpetersäure die Verwendung einer Alu-

<sup>1</sup> Vgl. *Cramer*: Z. Ver. D. Ing. **63**, 660 (1919); *Dettmar*: ETZ. 1920, S. 68.

<sup>2</sup> Vgl. *Fischinger*: ETZ. **40**, 393 u. 529 (1919); *Hiller*: ETZ. 1921, S. 1447; Z. Mkde. 1922, S. 7; *Schenkel*: ETZ. 1922, S. 153; *Berling*: Z. Mkde. 1922, S. 82. Ferner Prüfung von Aluminium-Stahl-Seilen vom Materialprüfungsamt, Z. Mkde. 1922, S. 263.

<sup>3</sup> Met. Erz. 1921, S. 109. — <sup>4</sup> Gebrauchsmuster 653 537 bis 653 541. — <sup>5</sup> D. P. 246 700, 254 657, 264 534, 311 677, 356 700 und Oe. P. 95 759. — <sup>6</sup> Z. Elch. 1916, S. 294. —

<sup>7</sup> Z. angew. Ch. 1898, S. 435.

miniumkathode; nach D. P. 278 369 sollen Flüssigkeiten mittels Elektroden aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gereinigt werden; das D. P. 295 178 benutzt zur Stromzuführung, Stromverteilung und Versteifung der Platinelektrode bei elektrolytischen Apparaten mit einem Isoliermaterial, wie Bakelit, überzogenes Aluminium. Auch bei elektrolytischen Umsetzungen und Synthesen lassen sich gelegentlich Aluminiumkathoden günstig verwenden<sup>1</sup>. Hier sei auch an die Verwendung des Aluminiums in sog. Gleichrichter- oder Ventilzellen erinnert, eine Vorbereitung hierzu gibt das Am. P. 1 330 581 an. *Vogel* (D. P. 217 951) verwendet Aluminium in Verbindung mit Gallium als Kathode einer Metaldampflampe.

Anschlußkontakte für elektrische Widerstandskörper für hohe Temperaturen aus einer Aluminiumbronze mit 87—94 Proz. Kupfer, 1—8 Silicium und 1—12 Aluminium empfiehlt das D. P. 390 917.

3 Für kleingewerbliche Zwecke, Kleingegenstände, ärztliche und wissenschaftliche Instrumente u. dgl., für photographische und optische Apparate, für Laboratoriumsgerätschaften, für Heeresausstattungsgegenstände wie Zeltstangen und Beschläge, Knöpfe, Schnallen, Steigbügel, Zaumgebisse, für Beleuchtungskörper, Sportartikel, für kunstgewerbliche Arbeiten, für Schmuckgegenstände und vieles andere.

#### 4. Für verschiedene andere Zwecke.

Eine große Anzahl von Vorschlägen beschäftigt sich schon seit 1888 mit dem Überziehen von Metallen, insbesondere von Eisen mit Aluminium (aluminisieren). Allerdings sind die ersten diesbezüglichen Patente von *Brin* (Br. P. 3548/88, 8746 und 8747/89) sehr abenteuerlich, nach dem ersteren werden Aluminiumdämpfe über das erhitzte Metall geleitet, nach dem anderen soll durch Erhitzen eines Gemenges von Tonerde oder Ton mit Borax Aluminium (?) freigemacht werden und auf das Metall einwirken.

Nach dem Aufkommen der Herstellung des Aluminiums durch Schmelzelektrolyse gingen vielfach die Bestrebungen dahin, es durch wässrige Elektrolyse aus seinen Salzlösungen niederzuschlagen und es so zu galvanotechnischen Arbeiten zu verwenden und Metallüberzüge damit unmittelbar galvanisch zu bekommen, ein Verfahren, das wegen seiner leichteren und bequemerer Durchführung natürlich sehr verlockend erschien, dem aber eben das chemische Verhalten des Aluminiums durchaus im Wege steht. Es wurden die verschiedensten Bäder dafür probiert<sup>2</sup>, selbstverständlich stets ohne wirklichen Erfolg; viel von sich reden machte damals die in alle Zeitschriften und Zeitungen übergegangene Meldung aus Amerika, daß man eine große Statue dort auf diesem Wege aluminisiert habe. Der Mißerfolg wurde zwar bald festgestellt<sup>3</sup>, dennoch sind die dahinzielenden Behauptungen des Erfolges noch bis in das letzte Jahrzehnt hinein nicht verstummt, wie das Br. P. 106 400 (von 1916) zeigt.

Etwas mehr Wahrscheinlichkeit, wenn auch mit zweifelhaftem wirtschaftlichen und technischen Erfolg, kann man denjenigen Verfahren zubilligen,

<sup>1</sup> D. P. 271 642. — <sup>2</sup> Br. P. 4325/94; Ch. Z. 1892, Rep. S. 96. Siehe auch die Vorschläge auf S. 200 ff. — <sup>3</sup> *Hunt*: J. Franklin Inst. **144**, 190 (1897).

welche, wie das D. P. 61 845 oder das Am. P. 942 803 zugleich Zink, oder wie *Dufay*<sup>1</sup> zugleich Kupfer, oder wie die *Pennsylvania Nickelworks*<sup>2</sup> zugleich Nickel niederschlagen, also Legierungen mit (voraussichtlich) wenig Aluminium bilden, in denen dieses kathodisch vor der Zersetzung geschützt ist. Daß man, wie dies auch versucht wurde, Aluminiumüberzüge auf hochschmelzenden Metallen, die als Kathode in ein geeignetes elektrolytisches Schmelzbad tauchen, herstellen könne, ist zwar zuzugeben, dürfte aber den viel bequemeren Methoden der Metallisierung durch geschmolzenes Aluminium gegenüber kaum zur praktischen Durchführung gelangen<sup>3</sup>. Eine solche Methode ist dem bekannten Verzinken nachgebildet und besteht im wesentlichen darin, das zu aluminisierende Metall, das höher schmelzen muß als das Überzugsmetall, in das geschmolzene Aluminium einzutauchen oder es damit zu bestreichen<sup>4</sup>, bei einigen nach vorherigem Aufbringen eines leichter haftenden Metalls, wie Zink oder Zinn<sup>5</sup>. Die *Deutsche Wachwitzmetall A.-G.* überzieht Kupfer oder Eisen mit Aluminium nach D. P. 149 720 und 15 2042; *Jordan* (D. P. 244 136 und 245 156) aluminisiert Eisenbleche durch Eintauchen in schmelzflüssiges Aluminium und Überwalzen bei 400 ° C; *Uyeno* (D. P. 265 248) benutzt ein ähnliches Verfahren. Sehr gut eignet sich das *Schoopsche* Spritzverfahren hierzu<sup>6</sup>. Eine Erzeugungsweise von feuerbeständigen Oberflächen auf Gußstücken mit Hilfe von Aluminium beschreibt das D. P. 407 728.

Einen Übergang zu dem einfachen Verfahren des Anstreichens mit sog. Aluminiumbronze, weißer (aus Blattaluminium) oder goldfarbener (aus der Aluminiumbronzelegierung) bildet eine Anzahl von Vorschlägen, nach denen der mit Firnis oder Lack hergestellte Überzug nachträglich noch mehr oder weniger hoch erhitzt oder doch überwalzt<sup>7</sup> wird. Das Erhitzen in Aluminiumpulver bewirkt ein Hineindringen des Aluminiums in die Oberfläche und dabei gleichzeitig einen schützenden Oxydüberzug. Dieser soll auch nach dem „Calorizing-Verfahren“ dadurch hervorgerufen werden, daß man das Metallstück in ein Gemenge von Aluminiumoxyd mit Aluminiumpulver und etwas Salmiak einpackt und hoch erhitzt (bei Kupfer und Messing bis 700 bis 800 °, bei Eisen bis 900 bis 950 °; dadurch wird ein auch für hohe Temperatur beständiger Schutz der Oberfläche gegen Oxydation erzielt<sup>8</sup>). Derartige Überzüge sollen z. B. bei eisernen Roststäben eine 3- bis 4fache höhere Lebensdauer ergeben. *Méker* (Fr. P. 561 907) überzieht Metalle mit Aluminium oder Al.-Legierungen indem er aus Ferroaluminium hergestelltes Pulver erhitzt, den zu überziehenden Metallgegenstand hineinbringt und unter Luftabschluß 3—8 Stunden auf 800—1200 ° erhitzt. *Grönqvist* (Schwz. P. 102 291) stellt

<sup>1</sup> Chem. Abstr. 7, 733 (1913). — <sup>2</sup> *Reinglass*: Legierungen, 1919, S. 160. — <sup>3</sup> *Bell*: Elch. Z. 17, 196 (1910/11); *Méker*: Fr. P. 560 689.

<sup>4</sup> Ö. P. 66 875, 69 813, D. P. 298 206, Am. P. 1 165 920, 1172 160, 1488 553, D. P. 314 790, 354 280, 372 250, Fr. P. 543 587 und 545 506. — <sup>5</sup> Metall 8, 234, 250 (1919); Fr. P. 550 211; Z. angew. Ch. 1919, S. 22. — <sup>6</sup> Ch. Z. 1913, S. 160; Z. angew. Ch. 1917, S. 209; Z. Mkde. 1921, S. 267; Ch. Z. 1923, S. 34. — <sup>7</sup> Br. P. 20 669/10 u. 6971/12, Öst. Z. Berg- u. H.W. 1912, S. 322; D. P. 284 067, 284 554, 285 245, 286 939, Br. P. 158 010; Metall 1922, S. 60; D. P. 312 480. — <sup>8</sup> Am. Elch. Soc. 1915, durch Ch. Z. 1915, S. 643; Z. angew. Ch. 1915, III, S. 405; Aluminium, 1925, H. 3.

magnesiumhaltige Überzüge her, indem er die Gegenstände in einer pulverigen, magnesiumhaltigen Mischung, z. B. Magnesium mit Magnesiumoxyd, unter Luftabschluß erhitzt (zementiert).

Wo es sich lediglich um ein besseres Aussehen handelt, wird der Metallgegenstand mit einem Gemenge von Aluminiumpulver und Firnis mit oder ohne Zusatz von Farbstoffen angestrichen<sup>1</sup> oder, um Spiegelglanz zu erhalten, mit Lack überzogen und darauf Aluminiumpulver eingerieben<sup>2</sup>. Verfahren, Aluminiumverzierungen auf keramischen Gegenständen herzustellen, beschreiben u. a. das D. P. 88 139 und 398 579 mit Zusatz 401 884. Durch Mengen von Aluminiumpulver mit Natriumsilicat soll man eine gute Aluminiumsilicatfarbe erhalten<sup>3</sup>. Als Abfallprodukt bei der Herstellung der Tonerde für die Aluminiumfabrikation mag hier auch das als Farbe unter dem Namen „Veralufarbe“ von dem *Lautawerk* gelieferte Eisenoxyd genannt sein<sup>4</sup>.

Mit Aluminiumpulver metallisiertes Gewebe wird (wegen der geringeren Erwärmung) für Luftballons, Aluminium-Gummistoff als Bekleidung für Luftschiffe empfohlen, überhaupt soll Blattaluminium als wasserdichtmachender Stoff Verwendung finden.

Bemerkenswert ist die Wirkung eines Aluminium-Innenanstrichs von Kesseln als Mittel gegen den Kesselstein<sup>5</sup>.

Zu erwähnen ist schließlich noch die Verwendung von Aluminiumpulver zum Einpudern von Modellen aus Formsand (D. P. 334 680).

Mischt man Aluminiumpulver (oder auch Magnesiumpulver) mit Silicatlösung und erhitzt bei Luftzutritt, so erhält man eine Masse von hohem Leitungswiderstand für elektrotechnische Zwecke (Fr. P. 425 977). Auch zur Herstellung von feuerfesten Überzügen sollen Aluminium- oder Magnesiumpulver silikatischen oder oxydischen Massen zugesetzt werden (Fr. P. 560 272).

In kompakter Form kann man mit Aluminium (oder Magnesium) in alkalischen oder besonders zusammengesetzten Bädern durch Kontaktwirkung, z. B. in Form eines Siebes, in dem die Metallgegenstände liegen, Vernickelungen machen<sup>6</sup>.

Auch zu Gußformen hat man Aluminium oder Aluminiumlegierungen benutzt. Mulden für die Glasindustrie will das Br. P. 183 582 aus Legierungen von Aluminium mit Calcium, Barium oder Magnesium machen. Außer der Verwendung zu Patronenhülsen soll es auch als Hülle für eine aluminothermische Heizpatrone dienen, als Blech wird es nach Br. P. 101 557 als Lederersatz gebraucht. Wegen ihrer schönen Klangwirkung wird eine Legierung von Aluminium mit wenig Kupfer und Nickel, von 2,8 spez. Gewicht, die gegen Luft und Wasser sehr beständig ist, als Glockenmetall empfohlen<sup>7</sup>.

Für die Verwendung ist es, insbesondere wenn es sich um Behälter, Geschirre (für den Haushalt u. a. Zwecke), Kessel für Nahrungsmittel, Brauerei und Brennerei oder die chemische Industrie handelt, wo sich nicht nur ober-

<sup>1</sup> D. P. 73 266, Fr. P. 432 841. — <sup>2</sup> D. P. 274 196; vergl. auch Fr. P. 540 705. — <sup>3</sup> Ch. Z. 1924, S. 307. — <sup>4</sup> Ch. Z. 1923, S. 382.

<sup>5</sup> Glasindustrie **29**, 98 (1918); *Pouyet*: ref. durch Ch. Z. 1916, S. 401; Chem. App. 1916, S. 7. — <sup>6</sup> D. P. 84 298, 127 464, 128 318, 128 319, 172 921. — <sup>7</sup> Metall 1918, S. 106.



flächliche unschöne Färbungen, sondern Absätze, wie Kesselstein u. dgl., ergeben, von Wichtigkeit, die Gegenstände leicht und ohne merkliche Schädigung reinigen zu können. Wenn man sich hierbei nicht der bereits in Kap. VI angegebenen Reinigungsmethoden bedienen will, genügt es, wenn kein fester Ansatz oder Kesselstein gebildet ist, das Gefäß mit feinem Schmirgel, Bimssteinpulver oder feinem Sand, zusammen mit etwas Vaseline, auszuscheuern; Gegenstände des täglichen Gebrauches kann man mit Mischung aus Öl, Ammoncarbonat und Wienerkalk ausreiben. *Seligmann* und *Williams*<sup>1</sup> empfehlen ein Gemenge von etwas Soda und Wasserglas in Wasser gelöst, welches letzteres den Angriff der Soda mildert (z. B. 5 Proz. Krystallsoda und 0,05 Proz. Natriumsilicat), zum Reinigen zu verwenden. Die auch vorgeschlagene Verwendung von Oxalsäure ist wegen deren Giftigkeit nicht zu empfehlen, dafür kann Natriumbisulfat dienen. Das *Barboursche* Putzmittel (Am. P. 1491456) enthält statt dessen Weinsäure zusammen mit Aluminiumoxyd und Aluminiumsulfat.

Um den Kesselstein aus den Aluminiumgefäßen zu entfernen, empfiehlt *Großfeld*<sup>2</sup> trocken zu erhitzen und dann Wasser darauf zu geben, wobei der Ansatz reißt und abspringt.

---

<sup>1</sup> Ref. durch Z. Mkde. 1922, S. 437. — <sup>2</sup> Ch. Z. 1920, S. 402; 1921, S. 207; dabei wird jedoch mit Vorsicht zu erhitzen sein, um nicht das Metall durchzuschmelzen.

## Kapitel VIII.

### Statistisches und Wirtschaftliches.

Die Verwendbarkeit der Alkali- und Erdalkalimetalle ist, wie wir im vorigen Kapitel gesehen haben, gegenüber der Verwendbarkeit des Magnesiums und Aluminiums und ihrer Legierungen recht beschränkt. Im Verhältnis dazu stehen natürlich auch die Anzahl und der Umfang ihrer Erzeugungsstätten sowie die Menge der erzeugten Metalle. Über letztere sind regelmäßige fortlaufende Aufzeichnungen nur vom Aluminium zu erhalten.

Natrium. Um 1905 bestanden in Deutschland drei Fabriken, in England eine, in der Schweiz und in den Vereinigten Staaten von Amerika je eine Fabrik. Die Erzeugung betrug (nach *Ashcroft*) 1906 in den Vereinigten Staaten 1200 t, in den drei anderen Ländern zusammen 2400 t. 1913 wurde ein norwegisches Werk (in Vadheim) auf 400 bis 500 t vergrößert und eine weitere Fabrik in Frederickstad errichtet. Doch berichtet in dieser Zeit die *Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt*, als eine der Erzeugerinnen, von einer Übererzeugung. 1914 wurde nach The Mineral Industry die Erzeugung in Amerika mit zwei Fabriken, der *Virginia Electrolytic Co.* und der *Niagara Electric Co.* auf 2000 t geschätzt. 1915 bestanden nach *Peters*<sup>1</sup> drei Fabriken in Deutschland (*Elektrochemische Fabrik Natrium* in Rheinfelden, *Elektrochemische Werke Bitterfeld* und *Farbwerke Höchst*), eine Fabrik in der Schweiz (*Gesellschaft für chemische Industrie Basel*), zwei Fabriken in Frankreich (*Société d'Electrochimie* in Clavaux und *Usines de Rioupéroux*), drei Fabriken in England (wozu wahrscheinlich die beiden Fabriken in Norwegen, die von England aus gegründet sind, gerechnet sind), eine Fabrik in den Vereinigten Staaten, deren Erzeugung halb so groß wie die gesamte europäische Produktion sein sollte. Über die in Europa erzeugten Mengen ist wenig bekanntgeworden; *Flusin*<sup>2</sup> schätzte für 1913 die Erzeugung in Europa auf 4200 t, in Amerika auf 1800 t.

Ende Dezember ist der Marktpreis für Natrium mit Mk. 2,56 angegeben, Juli 1924 betrug er Mk. 2,55 für 1 kg. Als Gestehtungspreis gab *Ashcroft*<sup>3</sup> 1906 Mk. 1,86 für 1 kg an.

---

<sup>1</sup> Glückauf 1916, S. 437. — <sup>2</sup> Bull. soc. d'encour. **133**, 787 (1921).

<sup>3</sup> Transact. Am. Elch. Soc. 1906.

Calcium wird in Deutschland anscheinend nur in Bitterfeld hergestellt. in Frankreich von der *Soc. franç. d'Electrochimie*. Sein Preis war 1908 Mk. 14.—, 1912 Mk. 12.— für 1 kg (nach *Blücher*).

Für die Preise der Alkali- und Erdalkalimetalle bis 1900 hat *Neumann*<sup>1</sup> eine Tabelle gegeben, die einen Rückschluß auf die bis dahin erreichte Vervollkommnung erlaubt und daher hier im Auszuge folgen möge.

Jahr	Je 1 kg			Je 1 g					
	K	Na	Ca	Ba	Sr	Li	Rb	Cs	Be
	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.
1860	240	279	—	—	—	—	—	—	—
1866	161	29	—	—	—	(1871)	—	—	—
1870	111	18	13,8	3,5	3,4	21,5	31,8	—	25,50
1886	(168)	18	18	5	8	—	—	—	30
1890	—	—	21	8	12	81,8	24,4	—	30
1900	70	4,80	18	5	8	7,8	20,0	25	25

1924 (Juli) waren die Preise für Kalium G.M. 70 bis 100 (je nach Reinheit), für Lithium 100 G.M. für 1 kg, für Natrium G.M. 2,25 je 1 kg, für Magnesium G.M. 4.00 je 1 kg, für Aluminium G.M. 2,20 bis 2,40 je 1 kg.

Magnesium. Während bis zum Kriegsausbruch 1914 zwei Fabriken, beide in Deutschland, die Aluminium- und Magnesiumfabrik *Hemelingen* und die Chemische Fabrik *Griesheim-Elektron* in Bitterfeld, ausreichten, den Magnesiumbedarf der Welt zu befriedigen, entstanden während des Kriegs allein in den Vereinigten Staaten fünf Fabriken, die zusammen 52 110 kg im Werte von Mk. 18,83 je 1 kg und 1918 sogar 127 853 kg erzeugten. Diese durch die Kriegerfordernisse (Flugzeugbau u. a.) veranlaßte Erzeugung ging allerdings 1919 auf die Hälfte, schließlich noch weiter zurück, wohl weil die Gesteungskosten im Lande selbst höher kamen als das eingeführte Metall; denn es wird angegeben, daß 1921 rund 18 000 kg im Werte von 128 486 (1 kg also zu Mk. 7,15) eingeführt wurden. *Grosvenor* gibt als Grund für die höheren Gesteungskosten, die er auf Mk. 9,23 je 1 kg schätzt, den Mangel an dem erforderlichen Elektrolytsalz an, das Deutschland im Magnesiumchlorid und Carnallit als Abfallsalz der Kaliindustrie besitzt, während es in Amerika erst aus Magnesit hergestellt werden muß.

Angaben über Produktionsmengen und Gesteungskosten in Deutschland sind nicht bekanntgeworden.

Aluminium. Über die Entwicklung der Aluminiumindustrie seit *St. Claire-Deville* geben die jährlichen Erzeugungsmengen und die jeweiligen Preise ein lehrreiches Bild. Dabei zeigt sich auch der Einfluß der elektrolytischen Gewinnung aus dem Kryolith-Tonerdebad, die in Europa zuerst Ende 1889 aufgenommen worden war.

<sup>1</sup> *Neumann*: Die Metalle.

Es wurden erzeugt (bis 1910) zu dem daneben in Mark angegebenen Preis je 1 kg<sup>1</sup>:

Jahr	kg	Je 1 kg Mk.	Jahr	Jahres- erzeugung in t = 1000 kg	Preis in Dollar je 1000 kg (in New York)	Erzeugung in Gewichtsproz. der Gesamt- metall- erzeugung (Al, Pb, Cu, Zn, Sn)
1854	300	800	1913	68	521,17	2 Proz.
1858	720	240	1914	—	410,72	} 3 „
1865	1 200	—	1915	—	749,12	
1872	1 800	—	1916	123	1338,41	
1882	2 400	104	1917	—	1137,35	
1885	13 290	100	1918	—	739,19	
1890	175 390	25,10	1919	156	708,56	6 „
1891	—	9,80	1920	161	674,84	6 „
1892	—	5	1921	90	467,82	4 „
1895	—	3	1922	115	411,83	4 „
1900	7 300 t	2	1923	162 <sup>2</sup>	—	5 „
1905	11 500 t	3,50	—	—	—	—
1909	—	1,40	—	—	—	—
1910	35 000 t	1,45	—	—	—	—

In Prozenten der Gesamtaluminiumerzeugung kamen auf Europa:

1913 59 Proz., 1914/18 37 Proz., 1919/22 41 Proz., 1922 66 Proz., 1923 38 Proz.

die übrigen auf die Vereinigten Staaten, Canada und später noch Japan.

1923<sup>3</sup> betrug die Einfuhr (I) und Ausfuhr (II) an rohem (a) und bearbeitetem (b) Aluminium in *Deutschland*:

	I	II
a)	54 472 dz	1 977 dz
b)	68 dz	31 006 dz

An dieser Erzeugung waren 1890 im wesentlichen vier Gesellschaften mit je einem Werk beteiligt; die *Aluminium-Industrie-A.-G.* in Neuhausen (Schweiz), die *Soc. électrométallurgique française* mit ihrer Anlage in Froges, die *British Aluminium Co.* in England und die *Pittsburg Reduction Co.* in den Vereinigten Staaten. Im Jahre 1900 waren es bereits zehn selbständige Gesellschaften mit zusammen rund 25 000 installierten Kilowattstunden<sup>4</sup>, darunter die *Aluminium-Industrie-A.-G.* mit vier Werken (in der Schweiz, Österreich und Deutschland), zwei französische (*Soc. électrométallurgique française* und *Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue*), eine englische (*British Aluminium Co.*) und eine amerikanische (*Aluminium Co. of America*) mit zusammen 90 Proz. der gesamten Weltproduktion.

Während des Kriegs sind in Deutschland zu dem nur 800 t jährlich liefernden Werk der schweizerischen Gesellschaft in Badisch-Rheinfelden noch vier

<sup>1</sup> Die Angaben sind größtenteils den „Statistischen Zusammenstellungen“ der Metallgesellschaft in Frankfurt a. M. entnommen. — <sup>2</sup> Nach Met. Erz 1924, S. 163. Die europäische Produktion mit 72 t ist nur geschätzt. — <sup>3</sup> Ch. Z. 1924, S. 239. — <sup>4</sup> Allerdings z. T. auch für andere Erzeugnisse, wie Calciumcarbid, Natrium, Chlorate, Stickoxyd benutzt.

weitere große Werke getreten, die den deutschen Aluminiumverbrauch zu decken hatten; von ihnen sind inzwischen zwei Werke wieder eingestellt worden, die beiden übrigen *Vereinigte Aluminiumwerke Lautawerk* und *Erftwerk* bei Grevenbroich arbeiten mit Braunkohlenenergie, ein im Bau befindliches, das Innwerk bei Mühldorf, wird mit Wasserkraft — etwa 40 500 kW — bedient. Zur Zeit sind, außer diesen deutschen, die wichtigsten Fabriken die (schweizerische) *Aluminium Industrie-A.-G.* mit Werken in der Schweiz, Österreich und Deutschland, fünf französische Gesellschaften mit mehreren Werken, meist in Savoyen, alle zusammen zu einer Interessengesellschaft, *L'Aluminium français*, vereinigt, ein Werk in Italien (Bussi), die *British Aluminium Comp.* mit fünf Werken, die *Aluminium Corporation* mit zwei Werken, die *Anglo-Norwegian Aluminium Co.*<sup>1</sup>, die *Aluminium Co. of America* mit vier Werken, davon eins in Canada; eine Anlage befand sich während des Krieges auch in Japan, und seit 1921 soll in Rußland ein Werk für 1600 t jährlich im Bau sein.

Über die Gestehungskosten des Natriums, Calciums und Magnesiums ist nichts Sicheres bekannt geworden; besser unterrichtet ist man in dieser Beziehung über Aluminium.<sup>2</sup>

Zur Berechnung der Kraftkosten kann man annehmen:

für Natrium	5 Volt Spannung und	15 kW-St.	für 1 kg
„ Calcium	20 „ „ „	36 „ „	1 „
„ Magnesium	6 „ „ „	20 „ „	1 „
„ Aluminium	7 „ „ „	35 „ „	1 „

Ein Kilowattjahr erzeugt (bei einer Anlageeinheit von 2000 bis 3000 kW)<sup>3</sup>:

250 bis 270 kg Aluminium,  
550 kg Natrium.  
140 bis 150 kg Calcium,  
200 kg Magnesium,

und im Vergleich dazu:

1600 bis 1800 kg Carbid,  
2000 kg Elektrolytzink,  
90 000 bis 95 000 kg Elektrolytkupfer,  
2000 bis 3000 kg Kupfer auf elektrothermischem Wege.

Die Gestehungskosten für Aluminium berechnen sich nach *Nissen*<sup>4</sup> (für 1 kg):

35 kW-St. à 0,7 Ct. . . . .	= 0,25 Fr. = 0,20 Mk. (100 Fr. = 80 Mk.)
2 kg Tonerde à 25 Ct. . . . .	= 0,50 „ = 0,40 „
0,8 kg Elektrodenkohle	
à 35 Ct. . . . .	= 0,28 „ = 0,22 „
0,12 Kryolith à 40 Ct. . . . .	= 0,05 „ = 0,04 „
0,05 Fluorid à 50 Ct. . . . .	= 0,03 „ = 0,02 „
0,25 Arbeitsstunden à 60Ct. . . . .	= 0,15 „ = 0,12 „
Verschiedenes . . . . .	0,15 „ = 0,13 „
	<hr/>
	= 1,41 Fr. = 1,13 Mk.

<sup>1</sup> Über die norwegischen Werke s. *Met. Erz* 1916, S. 487. — <sup>2</sup> Über die gesamte Aluminium-Industrie der Welt vergl. den Artikel „Aluminium-Truste“ in der Zeitschrift *Aluminium*, 1925, Nr. 4 und über die deutsche Aluminiumindustrie vgl. ebenda 1925, Nr. 5. — <sup>3</sup> Nach *J. du four électrique* 1918. — <sup>4</sup> *Chem. Met. Eng.* 1918, S. 804.

*Tröger*<sup>1</sup> schätzt die Herstellungskosten des Aluminiums in Deutschland um 51 Pfg. je kg höher als im Ausland wegen der zur Zeit höheren Kosten für die Ausgangsstoffe und den elektrischen Strom, glaubt aber, daß dieser Überpreis durch Selbstgewinnung der Rohstoffe (Tonerde, Fluoride), durch Heranziehung von Veredelungsarbeit, durch kluge und weitsichtige Elektrizitätsversorgung und durch geschickte handelspolitische Maßnahmen, vor allem aber — auf Seiten der Verbraucher — durch möglichste Ausschaltung der von außen zu beziehenden Metalle, Kupfer, Zink, Zinn, aufgewogen werden kann.

Mit dem neuen Innwerk, welches 55 000 PS liefern soll<sup>2</sup> (= rund 33 000 kW für die Elektrolyse) und im Januar 1925 mit einem Teil in Betrieb gekommen ist, würden zusammen jährlich<sup>3</sup> etwa 30 000 t Aluminium in Deutschland erzeugt werden können, wozu noch die 800 bis 1000 t der *Aluminium-Industrie-A.-G.* in Badisch-Rheinfelden kommen.

Von den inneren Einrichtungen der deutschen Werke ist naturgemäß nur das an die Öffentlichkeit gekommen, was von seiten der gegnerischen Besetzung aus veröffentlicht wurde, wie die Beschreibung der (früheren) Aluminiumanlage der *Elektrometallurgischen Werke* in Horrem bei Bonn<sup>4</sup>. Bemerkenswerte Angaben über die Aluminiumindustrie Deutschlands vor und während des Krieges machte *Descroix*<sup>5</sup>. Eine eingehende Beschreibung der Anlagen der *Vigeland-Aluminiumwerke* in Norwegen mit vielen Abbildungen hat die Schweizerische Bauzeitung<sup>6</sup> gegeben.

Am Schlusse unserer Betrachtungen angelangt, erhebt sich noch die für jeden Technologen wichtigste Frage nach der wirtschaftlichen Bedeutung der Leichtmetallindustrie für unser Land. Sie hängt in erster Linie ab von der Verwendungsmöglichkeit der einzelnen Metalle, von der im Kap. VII und auch unter Kap. III (Legierungen) gehandelt worden ist und von denen die bei den Legierungen gegebenen Andeutungen noch weitere Verwendungsmöglichkeit erhoffen lassen. Die volkswirtschaftliche Bedeutung ist, wie schon erwähnt, naturgemäß geringer für die Alkali- und Erdalkalimetalle, größer für Magnesium und noch mehr für Aluminium, für beide zweifellos noch nicht auf der Höhe angelangt.

Die nächst wichtige Frage ist die nach den Rohstoffen. Wie wir in Kap. I und V. E gesehen haben, ist das Deutsche Reich gerade hinsichtlich der Leichtmetalle besser daran als mit anderen Metallen. Wir haben die einfachsten Natrium- und Kaliumverbindungen zu verhältnismäßig billigem Preise natürlich, in den Kalisalzlagern Calcium- und Magnesiumverbindungen sogar als Abfallprodukte zur Verfügung; das Bauxitvorkommen kann sich zwar mit dem Frankreichs oder Amerikas an Größe der ausbeutefähigen Lager nicht messen, scheint aber immerhin von einer größeren Mächtigkeit zu sein, als man bislang glaubte. Wir haben aber auch außerdem reiche Lager von Kaolin und besseren Tonen, deren Aufbereitung zu einem erträglichen Preise bei

<sup>1</sup> Z. Ver. D. Ing. 1919, S. 717. — <sup>2</sup> Met. Erz 1916, S. 486. — <sup>3</sup> *Lautawerk* 1924 11 800 t, *Erftwerk* 5900 t, *Bitterfeld* 1200 t (?). — <sup>4</sup> J. Soc. Ch. Ind. August 1919, im Auszug Ch. Z. 1919, S. 810. — <sup>5</sup> Rév. Mét. 1920, S. 275. — <sup>6</sup> 1913, S. 1, 15 u. 41.

eintretendem Bedürfnis unseren Chemikern keine unübersteiglichen Hindernisse bereiten werden, zumal, wie Kap. V. E erkennen läßt, wichtige Vorarbeiten hierzu schon vorliegen.

Für die Erzeugung der Metalle bedürfen wir zur Zeit des elektrischen Stroms, und sollte etwa im Laufe der Zeit die thermische Herstellung, entweder in Form mehr oder weniger reiner Metalle oder wahrscheinlicher von Legierungen eine Bedeutung gewinnen, so wird man auch hierzu auf die elektrische Energie als Heizquelle zurückzugreifen haben. Freilich ist, was deren Erzeugung anlangt, Deutschland nicht so günstig gestellt wie die gebirgigen Länder Schweiz, Südfrankreich, Norwegen, Italien oder die mit gewaltigen Stromfällen versehenen nordamerikanischen Länder; es hat zwar auch die Möglichkeit für große Wasserkraftanlagen, wie z. B. das neue Innwerk zeigt, jedoch nicht mit so hohem Gefälle wie in jenen Ländern, und daher mit höheren Anlagekosten, aber es hat dafür große Braunkohlenfelder, die verhältnismäßig leicht abzubauen sind. Allerdings wird man auch damit nicht den niedrigen Energiepreis der im Gebirge liegenden Wasserkraftanlagen erreichen können, die bei hohem Fall selbst bei geringen Wassermengen und dementsprechend geringen Anlagekosten hohe Energiemengen bekommen können. Man hat aber andererseits den Vorteil, die Rohstoffe, ihre Erzeugungsstätten und Verarbeitungsanlagen in größerer Nähe zu haben und die Unterbringung größerer Arbeitermengen leichter zu gestalten, mit anderen Worten: man kann die Erzeugungsstätte der Leichtmetalle an diejenigen Plätze legen, wo Kraftquelle mit Erzlagerstätte und Rohstoffgewinnung sowie die nötige Arbeiterzahl schon vorhanden sind.

So ist zu hoffen, daß die Befriedigung des Bedarfs an Leichtmetallen in Deutschland selbst auch bei dessen weiterer Steigerung vollauf möglich sein wird, und zwar mit um so niedrigeren Gestehungskosten und daraus entspringendem konkurrenzfähigen Verkaufspreis, als die Ausnutzung der Werksanlagen wächst.

Um dies aber zu erreichen, wird es Sache nicht nur der erzeugenden Werke, sondern auch der nächsten Verbraucher, der Metalltechniker, sein, sich mehr und mehr davon zu überzeugen, daß die Leichtmetalle und ihre Legierungen in vielen Fällen, in denen man die Schwermetalle Kupfer, Zink, Zinn, Blei, Nickel, bisher verwenden zu müssen glaubte, ebensogut dienen können.

Sich diesen Erwägungen nicht zu entziehen und, auf Grund der Beratung von fachmännischer Seite<sup>1</sup>, wenigstens die Probe auf die Brauchbarkeit der Leichtmetalle und ihrer Legierungen als vollwertigen Ersatzstoff für die bisher gebrauchten Metalle zu machen, ist vaterländische Pflicht und selbstgebotenes wirtschaftliches Interesse jedes Metallverbrauchers.

---

<sup>1</sup> Für Aluminium die „Aluminium-Beratungsstelle“ in Berlin W 8, Französische Straße 55/56.

## Verzeichnis der im Buche erwähnten Patentschriften

(mit Angabe des Kapitels bzw. der Tabelle).

### I. Deutsche Patentschriften.

	Kap.		Kap.		Kap.		Kap.
93	VE	42 601	VB	55 153	VE	71 407	VE
577	III	43 235	VB	56 230	VB	72 683/4	VIC
1650	VE	43 977	VE	56 230	VB	72 773	VIB
11 577	III	44 242	III	56 913	VB	73 266	VII
12 947	VE	44 511	VB	57 369	VB	73 583	VIB
14 495	VB	45 012	VB	57 807	VD	74 532	II/VII
19 784	VE	45 020	VB	58 121	VB/C	76 638	VIB
22 150	VB	45 021	III	58 136	VB	76 558	VII
25 777	VE	45 105	VB	58 600	VB	77 171	II/VIC
26 182	VB	45 198	VB	59 240	VB	77 392	IIB
26 962	VB	45 220	VB	59 406	VB/D	79 027	VIC
27 142	VB	45 378	VB	59 447	VB	79 435	III/VB
27 571 2	VB	45 775	VB	59 888	VB	79 781	VB
28 117	III	45 824	VB	60 187	VIC	80 944	VB
28 760	VB	46 334	VB	61 845	VB/VII	81 093	VIC
29 020	III	46 753	VB	62 236	VII	81 438	VB
30 414	VB	47 031	VB	62 265	VE	81 710	VB
31 089	VB	47 165	VB	62 353	VB/D	82 148	VB
31 319	VB	47 380	III	62 460	III	82 164	VB
32 116	VB	47 457	VB	62 851	VB	82 355	VB
32 644	VB	48 040	VB	63 995	VB	82 423	VIB
33 672	VB	48 083	VB	64 409	VB	82 611	VB
34 407	VB	48 078	VB	64 857	III/VIC	82 819	III
34 728	VB	48 535	VB	65 604	VE	83 097	VB
35 212	VE	49 311	VB	65 839	VIB	83 109	III/VB
35 579	i VB	49 329	VB	65 921	VB	83 638	VB
36 601/2	VB	49 826	VB	66 398	VIC	84 298	VII
37 079	VE	49 915	VB	66 937	III	85 813	VB
39 554	VB	50 054	VB	67 304	VIB	86 610	VIB
39 915	VB	50 370	VB	67 504	VE	87 780	VB
40 205	VB	50 508	VB	67 981	VB	88 139	VII
40 316	III	50 723	VB	68 335	VB	88 956	VB
40 354	VB	50 723	VB	68 394	VE	89 406	VB
40 415	I/VB	51 898	VB	68 909	VB	90 723	III
40 626	VB	52 555	I/VB	70 175	VE	91 535	VIB
41 494	VB	52 639	VB	70 268	VIB	91 897	VB
41 891	VB	52 726	VE	70 371	VB	92 806	VD
41 914	VB	52 770	VB	70 548	VE	94 102	VB
42 022	VB	54 132/3	VB	71 136	VIC	94 507	II/VB
42 578	VB	55 096	VB	71 384	VIB	96 233	III/VD



Kap.	Kap.	Kap.	Kap.
96 317 ... III/VII	122 137 ..... VIC	155 433 ..... VB/C	217 637 ..... VI
96 672 ... VB/VIC	122 544 ..... III/VB	157 615 ..... III	217 951 ..... VII
97 166 ..... VB	122 908 ..... VIB	158 574 ..... VB	218 970 ..... III
97 580 ..... VII	123 443 ..... VIB	159 632 ..... VB	219 778 ..... VII
97 585 ..... VIB	123 820 ..... III	160 286 ..... VB	220 021 ..... VII
98 650 ..... VIC	123 841 ..... VIC	160 540 ..... VB	221 376 ..... VE
98 766 ..... VB	123 897 ..... VIC	161 428 ..... VB	222 939/40 .... VIC
98 943 ..... VIC	125 004 ..... VB	163 412/3 ..... VB	222 960 ..... VIC
100 786 ..... VIB	125 334 ..... VIC	163 545 ..... VIB	223 190 ..... VII
100 889 ..... VIB	125 337 ..... VB	165 965 ..... VIC	223 922 ..... VII
101 020 ..... III	125 674 ..... VIB	165 977 ..... VII	224 091 ..... III
101 326 ..... I VB	126 914 ..... VIC	166 671 ..... VII	224 284 ..... VIC
101 374 ..... VB	127 414 ..... III	166 893 ..... III	224 334 ..... VII
101 505 ..... VB	127 464 ..... VII	169 293 ..... VB	224 628 ..... VE
101 528 ..... VII	127 947 ..... VIC	169 310 ..... VIB	224 852/3 .... I/VB
101 628 ..... VIB	128 318/9 ..... VII	170 085 ..... III	226 598 ..... VII
101 735 ..... VII	131 159 ..... VIC	171 071 ..... VIC	227 416 ..... VIC
102 965 ..... VIB	131 514 ..... III	172 637 ..... VIC	228 541 ..... VIC
103 162 ..... VII	131 517 ..... III	172 747 ..... VIC	229 061 ..... VIC
103 518 ..... VII	132 612 ..... III	172 921 ..... VII	229 162 ..... VII
103 560 ..... VIB	132 794 ..... III	174 476 ..... VB	229 325 ..... I/VB
104 632 ..... I VB	132 985 ..... VIC	174 698 ..... VE	230 095 ..... III
104 955 ..... VB/C	133 351 ..... VIB	175 416 ..... VE	230 118 ..... VE
105 502 ..... III	133 508 ..... VB	175 885 ..... VII	230 982 ..... VIB
105 572 ..... VII	133 909 ..... VD	179 403 ..... VII	231 060 ..... III
106 716 ..... VE	133 910 ..... III	180 554 ..... VE	231 149 ..... VIC
106 964 ..... VIB	135 553 ..... VE	181 737 ..... III	231 595 ..... III
107 868 ..... III	137 003 ..... III	182 201 ..... VE	231 886 ..... VE
109 433 ..... VIC	138 219 ..... VE	182 442 ..... VE	232 563 ..... VE
110 403 ..... VB	138 368 ..... I/VB	182 775 ..... VE	232 581 ..... VD
110 548 ..... VB	140 231 ..... VB	183 293 ..... VB	232 895 ..... VII
110 786 ..... VIB	140 737 ... VB/VII	183 702 ..... VE	233 856 ..... VII
111 155 ..... VII	141 105 ..... VB	184 516 ..... VB	234 777 ..... VII
112 546 ..... III	141 190 ..... III	184 717 ..... III	235 461 ..... III
112 586 ..... VII	143 397 ..... VIC	186 182 ..... VD	236 244 ..... VI
113 037 ..... VII	143 901 ..... VE	186 910 ..... VIB	236 804 ..... VB
113 596 ..... VIB	144 584 ..... III	187 414 ..... VII	236 974 ..... VII
113 816 ..... VIB	144 667 ..... VB	187 457 ..... VII	237 173 ... III/VII
113 935 ..... III	144 740 ..... III	192 015 ..... VII	237 529 ..... VIB
115 015 ..... VB	144 770 ..... VB	192 735 ..... III	237 774 ..... VD
115 429 ..... VII	144 777 ..... VB	197 447 ..... VIC	237 791 ..... VD
115 746 ..... VB	145 820 ..... VII	197 510 ..... VIC	237 805 ..... VIB
116 319 ..... VIB	146 985 ..... III	197 881 ..... VE	238 406 ..... VIB
117 687 ..... VIC	148 627 ..... VB	198 707 ..... VE	239 106 ..... VB
118 178 ..... VB	149 558 ..... VB	203 557 ..... III	240 212 ..... VII
118 676 ..... VB	149 720 ..... VII	204 543 ..... III	240 367 ..... VB
118 868 ..... VIC	151 241 ..... VIC	205 209 ..... VE	240 452 ..... III
118 904 ..... VIC	152 042 ..... VII	205 786 ..... III	241 007 ..... VD
118 922 ..... VI	152 241 ..... VIC	205 790 ..... VB/E	241 339 ..... VE
119 221 ..... VIC	152 784 ..... III	206 588 ..... VB	241 896 ..... VII
119 361 ..... VB	153 731 ..... VB	206 785 ..... VB	242 142 ..... VIB
119 643 ..... III	153 909 ..... VD	208 402 ..... VB	242 311 ..... VB
121 338 ..... VII	154 485 ... III/VII	209 914 ..... III	242 313 ..... III
121 802 ..... VB	154 691 ..... VII	214 963 ..... VB	242 347 ..... VD

	Kap.		Kap.		Kap.		Kap.
243 839	VE	273 978	III	302 811	III	330 679	VII
244 136	VII	274 196	VII	303 480	VB	330 988	VB
224 550	III	274 304	VB	303 923	VE	332 389	VE
244 554	III	275 205	VB	304 371	VIC	332 669	VB
444 829	VIC	275 231	VIB	304 405	III/VII	334 475	VC
245 156	VII	276 257	VIB	304 576	VIC	334 680	VII
246 419	VE	276 715	VIB	305 030	III	335 031	III
246 484	III/VB	277 111	VII	305 087	III	335 834	VD
246 682	VIB	277 121	III	305 304	VE	335 888	III
246 700	VII	277 773	VB	305 632	VIC	336 147	VD
247 444	VB	278 369	VII	305 669	VIC	336 219	VII
247 735	III	279 793/4	VIC	306 355	VE	336 519	III
247 780	VIC	280 349	VIC	306 892	III	337 078	VD
247 896	VE	280 940	VIB	307 175	VB	338 474	VE
248 857	VIB	281 951	VB	308 787	VII	339 211	VE
248 873	VB	282 328	VIC	308 851	VII	339 641	VB
250 388	VIC	283 075	VD	309 114	III	339 819	VE
251 057	VIB	283 765	VB	309 243	III	339 983	VE
251 230	VII	284 067	VII	309 758	III	340 294	VIC
251 330	VII	284 554	VII	310 404	VIC	343 264	VE
252 707	VII	284 601	VE	311 368	VE	343 614	VD
254 507	VII	284 742	VB	311 677	VII	344 427	VB
254 657	VII	285 245	VII	311 883	VII	345 185	VIC
254 660	III	285 465	VII	312 480	VII	346 763	VE
255 018	VII	285 490	VIC	312 761	III	347 781	VIB
256 563	VB	286 514	VII	313 865	VIC	348 007	VB
257 868	III	286 812	VII	314 790	VII	349 425	III
258 353	VB	286 939	VII	314 907	VII	349 796	III/VII
259 004	VB	289 064	VE	314 999	III	350 394	VB
259 530	III/VII	290 135	VIC	315 231	VIC	350 704	III
260 484	III	290 745	VIC	318 141	VIB	350 807	VE
263 603	VIB	291 240	VB	318 148	VIC	351 739	III
264 534	VII	292 554	VII	318 166	VIC	352 028	III
265 248	VII	292 618	VIC	318 304	VD	352 471	III
265 358	VIB	294 910	VII	318 346	III	352 880	VIC
265 515	III	295 178	VII	319 530	VB	353 030	III
265 924	III	295 786	III	319 684	VIC	354 280	VII
266 423	III/VD	297 191	III	319 814	VII	354 281	VIB
266 820	VII	297 210	III	320 004	VB	355 301	VE
267 897	I/VB	297 756	VB	320 049	VE	355 303	VE
268 280	VB	298 206	VII	320 139	III	355 429	III/VBC
268 515	III/VII	299 072	VE	320 220	VD	355 497	III
268 727	VB	299 540	VII	321 256	VE	356 529	VD
269 712	I/VB	299 652	VE	322 855	III	356 700	VI
271 548	VII	300 092	VE	322 960	III	357 662	VE
271 642	VII	300 152	III/VII	323 260	VB	357 833	VE
272 043	VIB	300 684	VE	323 840	VB	358 833	VII
272 447	VB	301 380	III	323 852 6	III	358 834	VII
272 476	VB	301 721	III	324 619	VIB	358 610	VD
272 492	III	301 722	VE	325 943	VIB	359 781	III/VII
272 996	III	301 785	III	326 160	VD	359 926	VB
273 032	VIC	302 024	VB	327 055	VB	360 005	III
273 292	VIB	302 485	VIC	327 413	VIC	360 201	VE
273 498	VIB	302 594	VB	328 413	VE	360 518	VD

Kap.	Kap.	Kap.	Kap.
360 818	VD	370 527	VII
361 058	VII	370 594	VE
361 086	III	371 143	VE
361 108	VII	372 250	VII
361 408	VI	372 660	VIC
361 982	III	373 155	III, VBC
362 349	VII	373 222	VII
362 911	III	374 117	VIC
363 125 8	III	374 585	VE
363 130	III	375 197	VIB
363 383	VIC	375 244	III
363 735	VB	375 824	VB
364 740	VE	376 739	VIC
365 124	VIC	377 664	VE
366 661	VIB	378 136	VB
367 597	III	378 402	III
367 767	VII	378 523	VIC
368 124	VIB	378 651	VIB
368 808	VIC	379 203	VE
368 906	VIC	379 560	VIC
369 233	VE	379 627	VE
369 116	VII	380 234	VE
369 382	VB	381 049	III, VB
369 826	VE	381 348	VE
370 153	VII	381 527	III
370 478	VIC		
381 577	III	390 917	VII
381 886	VII	391 362	VE
381 980	VIC	392 022	III
382 077	III	392 023	VE
382 258	VIC	392 598	VIB
383 434 5	VE	393 698	III
383 892	III	394 816	VIB
385 413	III, VII	395 510	VE
385 971	VIC	396 036	VB
386 177	VIC	396 577	VBC
386 301	III	397 242	VIC
386 774	VIB	397 346	III
386 602	III	398 025	VD
387 278	III	398 579	VII
387 726 7	III	399 026	III
387 979	VIC	399 399	III
388 168	VE	399 454	VE
388 573	VIC	400 124	VIC
388 596	VE	401 295	VIC
388 996	VE	401 884	VII
389 510	VE	403 802	VD
389 657	VE	406 770	III
390 271	VI	407 728	VII
390 453	VB	407 927	VB
390 886	VIC	410 563	VB

**H. Amerikanische Patentschriften.**

Kap.	Kap.	Kap.	Kap.
228 900	VB	473 866	VB
231 064	VB	478 238	VIC
244 234	VB	480 699	VB
291 631	VB	486 575	VB
296 357	VB	491 394	VB
315 266	VB	492 377	VB
319 795	VB	495 600	VB
324 658 9	VB	496 176	VIB
328 478	VE	501 233	III
337 996	VB	503 451	VB
342 897	VB	503 900	VE
387 876	VB	503 929	VB, E
400 664 7	VB	510 276	VB
400 766	VB	512 801	VB
410 568	VB	527 848 9	VB
430 453	VB	527 850 1	VB
436 895	VB	528 365	VB
452 030	VB	531 235	VB
452 800	VIC	536 152	VIB
454 136 7	VE	541 465	VB
455 611	VE	544 153	VB
461 416	VE	562 785	VB
464 933	VB	568 229	VB
468 148	VB	568 230 1	VB
473 117 8	VB	573 041	VB
473 393	VB	577 186	VB
578 633	VB	675 584	VIB
582 923	VB	679 253	VB
589 523	VB	679 997	VB
590 826	VB	681 107	VB
600 268	VD	687 709	VB
602 575	VB	695 762	VE
605 380	VB	699 282	VB
605 380	VB	699 851	VB
605 812	VB	708 840	VIC
607 506	VB	715 625 6	VB
623 691	VB	716 977	VIB
626 635	VB	719 698	VB
630 246	VIB	719 870	VB
631 253	VB	725 220	VB
641 276	VB	728 129	VB
641 438	VB	728 528	VB, E
641 709	VIB	734 499	VB
647 858	VIB	738 733	VB
649 565	VB	739 139	VB
663 167	VE	745 122	VB
663 719	VB	745 958	VB
673 126	VIB	759 779	VB
673 364	VD	760 554	VB
673 761	VB	763 479	VB
764 691	VB	766 553	VE
675 190	VB	770 389	VB

Kap.	Kap.	Kap.	Kap.
771 646 ..... VB	914 100..... VB	1 011 203 ..... VIB	1 142 220..... VB
775 060 ..... VB	914 489..... VB	1 012 470..... VB	1 144 000..... VIB
778 270 ..... VB	918 269..... VB	1 013 022..... VE	1 145 307..... VIC
782 893 ..... VB	920 893..... VB	1 014 560..... VIB	1 146 185..... III
786 185 ..... VB	920 950..... VB	1 016 758..... VB	1 147 398..... III
786 244 ..... VB	921 183..... VB	1 019 002 ..... VB	1 147 718..... VIB
788 315 ..... VB	922 079..... VB	1 020 517..... III	1 151 160..... III
788 506 ..... VB	927 758..... VE	1 020 757..... III	1 156 606..... VD
789 721 ..... VB	928 517..... VE	1 027 495..... VB	1 158 671/5..... III
790 389 ..... VB	929 517 8.... VE	1 029 522..... VIC	1 159 154..... VB
795 886 ..... VD	931 092..... VB	1 030 972..... VI	1 160 430..... VIC
796 325 ..... VB	934 379... III/VII	1 032 494 ..... VIC	1 160 431..... VE
801 199 ..... VB	935 796..... VB	1 033 412..... VIC	1 160 590..... VII
802 153 ..... VB	936 330..... III	1 033 565..... VIC	1 160 911..... VB
802 941 ..... VII	938 634..... VE	1 034 320..... VB	1 161 585..... VB
808 066 ..... VB	939 183..... VB	1 035 812..... VE	1 161 612..... VIC
809 085 ..... VB	939 938..... III	1 036 454..... VE	1 163 498..... VB
809 088 ..... VB	942 803..... VII	1 036 897..... VE	1 165 920..... VII
813 532 ..... VB	944 826..... VB	1 041 484..... VIC	1 169 392..... III
820 031 ..... VB	958 855..... VB	1 043 154..... VB	1 171 360..... VB
826 354 ..... VE	959 785..... VB	1 045 718..... VIB	1 172 160..... VII
830 051 ..... VB	959 875..... VB	1 052 693..... VIC	1 175 147..... VE
841 724 ..... VB	959 785..... VB	1 052 727..... VB	1 175 655..... III
842 256 ..... VB	960 712..... VE	1 052 761..... VIC	1 176 292..... VD
850 376 ..... VB	961 913..... VB	1 067 016..... VIC	1 180 435..... VD
856 475 ..... VB	962 532..... VB	1 070 007..... III	1 180 996..... III
858 327 .... III VB	963 345... III/VII	1 072 017..... III	1 186 936,7 ... VB
858 780 ..... VII	964 459..... III	1 073 523..... VB	1 190 122..... VB
859 431 ..... VB	964 566..... VB	1 076 137..... III	1 191 799..... VB
864 139 ..... III	965 485..... III	1 076 455..... III	1 194 101..... VIC
864 928 ..... VB	968 203..... VIC	1 076 973..... III	1 194 648..... VIC
856 648 ..... VB	969 853..... III	1 079 079..... VB	1 195 955..... VIC
866 421 ..... VII	971 198..... VB	1 079 589..... VE	1 196 118..... VIC
868 226 ..... VB	973 336..... VB	1 079 974..... VB	1 196 734..... VE
868 670 ..... VB	978 888..... VB	1 080 113..... VB	1 196 744..... VIC
870 326 ..... VB	979 393 4 .... VII	1 083 691..... VB	1 197 137..... VB
875 668 .... III VB	979 497..... VB	1 083 828 ..... VIC	1 208 798/9 .... VIC
880 489 ..... VB	980 627..... VII	1 092 178..... VB	1 212 374..... III
880 760 ..... VB	982 022... III/VII	1 092 340..... VIC	1 214 271..... VI
881 049 ..... VB	984 503..... VB	1 092 935/6 ... VD	1 215 243..... VIC
881 934 ..... VB	989 573..... VIC	1 095 653..... III	1 217 432..... VE
883 594/5 .... VB	990 040..... III	1 102 618..... III	1 220 843..... VB
886 597 ..... III	992 600..... VI	1 106 436..... VB	1 222 158..... VIC
886 757 ..... VB	993 373..... VD	1 107 082..... VIC	1 224 362..... III
886 857 ..... VB	993 391..... VB	1 116 865..... VB	1 225 764..... VIC
889 098 ..... VB	993 998..... III	1 118 138... III/VII	1 227 174..... III
895 159 ..... VB	995 113..... III	1 118 671/5 ... III	1 228 119..... VD
898 691 ..... VB	995 476..... VB	1 121 267..... Tab.	1 229 611..... VD
900 961 .... III/VB	996 094..... VB	1 121 268/9 .... III	1 238 604..... VE
901 014 ..... III	998 777..... III	1 130 196..... VIB	1 239 187..... VB
901 607 ..... VIC	1 007 495..... VE	1 130 785..... III	1 239 854..... VIC
906 172 ..... VE	1 007 548..... III	1 136 670..... III	1 245 978..... III
908 154 ..... VII	1 007 734..... VII	1 139 923..... VIC	1 247 977..... III
910 498 ..... VB	1 007 897..... VB	1 140 760..... VIC	1 254 854..... III

Kap.	Kap.	Kap.	Kap.
1 256 285 . . . . . VIC	1 351 144 . . . . . VB	1 415 733 . . . . . III	1 490 021 . . . . . VE
1 257 995 . . . . . VB	1 351 865 . . . . . VIB	1 415 925 . . . . . VIC	1 491 456 . . . . . VIC
1 258 261 . . . . . VB	1 352 322 . . . . . III	1 416 924 . . . . . VIC	1 493 126 . . . . . VB
1 258 529 . . . . . VB	1 356 780 . . . . . VIB	1 417 348 . . . . . III	1 494 254 . . . . . III
1 258 886 . . . . . III	1 360 272 . . . . . III	1 418 303 . . . . . III	1 496 269 . . . . . III
1 261 987 . . . . . III	1 360 339 . . . . . III	1 418 527 . . . . . VE	1 502 129 . . . . . VD
1 262 062 3 . . . . . VD	1 360 348 . . . . . III	1 422 591 . . . . . III	1 503 648 . . . . . VE
1 265 360 . . . . . VB	1 362 739 . . . . . VIB	1 427 919 . . . . . VB	1 506 104 . . . . . VE
1 273 220 . . . . . VB	1 365 178 . . . . . III	1 430 667 . . . . . VII	1 507 709 . . . . . VE
1 310 449 . . . . . VB	1 372 290 . . . . . VIB	1 437 641 . . . . . VIC	1 507 993 . . . . . VE
1 310 450 . . . . . VB	1 374 233 . . . . . VIC	1 445 917 . . . . . VE	1 508 777 . . . . . VE
1 319 148 . . . . . VB	1 375 330 . . . . . VB	1 449 052 . . . . . III	1 509 227 . . . . . III
1 323 520 . . . . . VIC	1 377 374 . . . . . III	1 452 232 . . . . . III	1 510 242 . . . . . III
1 323 588 . . . . . VII	1 379 523 . . . . . VB	1 453 254 . . . . . III	1 511 829 . . . . . VB
1 326 971 . . . . . VIC	1 379 880 . . . . . VB	1 453 928 . . . . . III	1 514 064 . . . . . III
1 327 743 . . . . . VIB	1 382 146 . . . . . III	1 457 149 . . . . . VI	1 514 151 . . . . . VIC
1 328 694 . . . . . VIC	1 385 223 . . . . . III	1 466 061 . . . . . VIC	1 514 657 . . . . . VE
1 330 581 . . . . . VII	1 387 426 . . . . . VIC	1 476 192 . . . . . VIC	1 515 658 . . . . . VIB
1 334 179 . . . . . VB	1 387 900 . . . . . III	1 480 779 . . . . . VII	1 517 686 . . . . . VE
1 336 420 . . . . . VD	1 389 097 . . . . . III	1 480 870 . . . . . VIC	1 518 760 . . . . . III
1 339 710 . . . . . VIB	1 408 141/2 . . . . . VB	1 480 925 . . . . . VE	1 519 128 . . . . . VIC
1 344 165 . . . . . VIC	1 410 461 . . . . . III	1 481 782 . . . . . III	1 519 204 . . . . . VD
1 350 150 . . . . . VB	1 412 280 . . . . . III	1 488 553 . . . . . VII	1 519 648 . . . . . VE

## III. Britische Patentschriften.

Kap.	Kap.	Kap.	Kap.
10 362 44 . . . . . VB	5 110 83 . . . . . VB	10 043/87 . . . . . VB	15 508 88 . . . . . VB
684 45 . . . . . VB	5 489 83 . . . . . VB	10 057/87 . . . . . VB	18 994 88 . . . . . VB
13 755 51 . . . . . VB	5 756 83 . . . . . VB	10 199 87 . . . . . VB	359 89 . . . . . VB
1810 56 . . . . . VB	551 84 . . . . . VB	10 815/87 . . . . . VB	813 89 . . . . . VB
2 980 56 . . . . . VB	1 639 84 . . . . . VB	12 332/87 . . . . . VB	4 169 89 . . . . . VB
1 742 57 . . . . . VB	4 417 18/84 . . . . . VB	12 575 87 . . . III/VB	5 316 89 . . III/VB
142 58 . . . . . VB	6 116 84 . . . . . VB	12 856 87 . . . . . VB	5 669 89 . . . . . VB
461 58 . . . . . VB	6 367 84 . . . . . VB	15 593 87 . . . . . VB	5 670 89 . . . . . VB
507 58 . . . . . VB	6 414 84 . . . . . VB	16 727 87 . . . . . VB	6 745 89 . . . . . VB
1 214 61 . . . . . VB	16 651 4 84 . . . . . VB	16 853 87 . . . . . VB	7 667 89 . . . . . VB
264 62 . . . . . VB	7 858 85 . . . . . VB	3 547 88 . . . . . VB	8 552 89 . . . . . VB
2 266 62 . . . . . VB	10 237 85 . . . . . VIC	3 548 88 . . . . . VII	8 746 89 . . . . . VII
266 64 . . . III/VB	14 325 85 . . . . . VB	3 549 88 . . . . . VB	8 747 89 . . . . . VII
2 137 68 . . . . . VB	1 160 1/86 . . . . . VB	3 601 88 . . . . . VB	9 358 89 . . . . . VB
7 470 71 . . . . . VB	7 510 86 . . . . . VB	4 842 88 . . . . . VB	11 707 89 . . . . . VB
715 72 . . . . . VB	8 531 86 . . . . . VB	5 316 88 . . . III/VB	12 033 89 . . . . . VB
4 811 72 . . . . . VB	10 605 86 . . . . . VB	7 685 88 . . . . . VB	12 648 89 . . . . . VB
1 933 73 . . . . . VB	10 607 8/86 . . . . . VB	8 747 88 . . . . . VB	15 792 89 . . . . . VB
473 75 . . . . . VB	14 760 86 . . . . . VB	8 961 88 . . . . . VB	16 794 89 . . . . . VB
2 101 79 . . . . . VB	15 322 86 . . . . . VB	9 391 88 . . . . . VB	859 90 . . . . . VB
4 087 79 . . . . . VB	1 276 87 . . . . . VB	9 783 88 . . . . . VB	2 002 90 . . . . . VB
1 705 80 . . . . . VB	1 750 1/87 . . . . . VB	10 266 88 . . . . . VB	8 933 90 . . . . . VB
5 509 82 . . . . . VB	2 602 87 . . . . . VB	10 785 88 . . . . . VB	9 257 90 . . . . . VB
6 058 82 . . . . . VB	7 426 87 . . . . . VB	12 343 98 . . . . . VB	9 361 90 . . . . . VB
942 83 . . . . . VB	9 313 87 . . . . . VB	13 125 88 . . . . . VB	11 601 90 . . . . . VB
2 888 83 . . . . . VB	9 389 87 . . . . . VB	14 287 88 . . . . . VB	13 024 90 . . . . . VB
4 930 83 . . . . . VB	9 904 87 . . . . . VB	14 445 88 . . . . . VB	13 356 90 . . . . . VB

Kap.	Kap.	Kap.	Kap.
13 486/90 ..... VB	23 707/95 ..... VB	19 196/03 ..... VB	18 804/11 ..... VB
16 060/90 ..... VB	4 667/96 ..... VIC	20 655/03 ..... VB	24 019/11 ..... VIB
16 887/90 ..... VE	8 072/96 ..... VE	21 609/03 ..... VIB	26 025/11 ..... VB
19 344/90 ..... VB	9 565/96 ..... VB	23 964/03 ..... VB	394/12 ..... VIB
1 785/91 ..... VB	12 287/96 ..... III	2 152/04 ..... VB	1 001/12 ..... VB
3 057/91 ..... VB	14 479/96 ..... III	5 603/04 ..... VII	1 002/12 ..... VB
4 757/91 ..... VB	21 027/96 ..... VB	7 056/04 ..... VB	1 003/12 ..... VB
9 219/91 ..... VB	21 976/96 .. III/VB	10 794/04 ..... VB	1 004/12 ..... VB
10 090/91 ..... VB	28 727/96 ..... VD	13 565/04 ..... VB	1 005/12 ..... VB
11 134/91 ..... VB	6 151/97 ..... VB	24 781/04 ..... VB	1 346/12 ..... III
7 909/92 ..... VI	6 991/97 ..... III	3 179/05 ..... VB	2 136/12 ..... VIB
8 861/92 ..... III	12 691/97 ..... VIB	4 100/05 ..... VB	6 583/12 ..... VIC
10 735/92 ..... VB	22 961/97 ..... VIB	5 648/05 ..... VB	6 971/12 ..... VII
12 977/92 ..... VB	224/98 ..... VB	17 449/05 ..... VII	9 953/12 ..... III
15 649/92 ..... VB	3 497/98 ..... VB	26 813/05 ..... VB	14 254/12 ..... VB
15 887/92 ..... VB	7 470/1/98 ..... VB	7 277/06 ..... VD	17 594/12 ..... VD
16 300/92 ..... VB	12 268/98 ..... VB	24 352/06 ..... VB	18 449/15 ..... VB
21 696/92 ..... VB	15 659/98 ..... VB	28 354/06 ..... VIC	19 214/12 ..... VIC
21 701/92 ..... VB	16 659/98 ..... VB	1 699/07 ..... VII	26 896/12 ..... VB
23 476/92 ..... VIB	16 794/98 ..... VB	3 982/07 ..... VB	27 832/12 ..... VIC
23 477/92 ..... VIC	18 604/98 ..... VB	13 978/07 ..... III	29 239/12 ..... VIC
23 773/92 ..... VB	6 297/99 ..... VII	24 396/07 ..... VB	139/13 ..... VB
24 061/92 ..... VIB	11 678/99 ..... VB	24 612/07 ..... VB	1 933/13 ..... VB
472/93 ..... VB	12 390/99 ..... VIB	24 807/07 ..... VB	2 036/13 ..... VIC
7 594/93 ..... VB	14 592/99 ..... VII	433/08 ..... VB	3 575/13 ..... VB
10 608/93 ..... III	15 383/99 ..... VII	18 356/08 ..... VB	6 166/13 ..... III
13 568/93 ..... VB	16 555/99 ..... VB	22 824/08 ..... VB	8 166/13 ..... VB
17 623/93 ..... VIC	17 860/99 ..... VIB	23 315/09 ..... VB	11 278/13 ..... VB
20 404/93 ..... VB	23 755/99 ..... VB	23 439/09 ..... VD	25 144/13 ..... VB
20 604/93 ..... VBE	2 888/00 ..... VB	29 795/09 ..... VB	25 957/13 ..... VB
4 325/94 ..... VB	8 801/00 ..... VD	3 439/10 ..... VIC	26 026/13 ..... VD
5 381/94 ..... VB	9 563/00 ..... VB	5 013/10 ..... VB	28 071/13 ..... VE
5 808/94 ..... VB	14 572/00 ..... VE	7 657/10 ..... VII	29 418/13 ..... VB
7 205/94 ..... VB	17 459/00 ..... VB	10 790/10 ..... VIC	29 987/13 ..... VB
7 380/94 ..... VIC	20 142/00 ..... VIB	11 175/10 ..... VB	4 779/14 ..... III
7 853/94 ..... VB	9 676/01 ..... VB	13 012/10 ..... VIB	5 356/14 ..... VIC
8 306/94 ..... VB/VII	9 903/01 ..... VB	13 088/10 ..... VE	7 928/14 ..... VIC
8 401/94 ..... VIC	10 705/01 ..... VIB	14 192/10 ..... III	8 270/14 ..... III
9 878/94 ..... VB	11 933/01 .. III/VB	14 940/10 ..... III	10 980/14 ..... VB
10 197/94 ..... VB	13 379/01 ..... VB	18 300/10 ..... VB	17 763/14 ..... VB
14 327/94 ..... VB	13 662/01 ..... VB	20 046/10 ..... VB	6 061/15 ..... III
20 354/94 ..... VB	22 753/01 ..... III	20 339/10 ..... VB	8 866/15 ..... VIB
20 615/94 ..... VB	295/02 ..... VB	20 386/10 ..... VB	8 867/15 ..... VIB
20 616/94 ..... VB	2 260/02 ..... VE	20 669/10 ..... VII	10 133/15 ..... VIB
21 822/94 ..... VB	7 505/02 ..... VB	20 989/10 ..... VB	11 820/15 ..... VE
25 080/94 ..... VB	13 025/02 ..... VB	22 016/10 ..... VD	13 109/15 ..... VIC
6 431/95 ..... VB	14 739/02 ..... VB	23 359/10 ..... VIB	13 856/15 ..... VIC
7 265/95 ..... VB	20 084/02 ..... VB	25 100/10 ..... VB	14 939/15 ..... III
15 959/95 ..... VIB	964/03 ..... VB	27 630/10 ..... VIC	17 118/15 ..... VIC
18 487/95 ..... VB	2 086/03 ..... VB	29 084/10 ..... VIB	100 848 ..... VII
20 377/95 ..... VE	3 982/03 ..... VB	1 819/11 ..... VIB	101 557 ..... VII
21 186/95 ..... III	12 377/03 ..... VB	9 227/11 ..... III	104 633 ..... VIC
21 575/95 ..... III	13 182/03 ..... VIB	11 215/11 ..... VIB	105 971 ..... VIB
23 045/95 ..... VB	17 640/03 ..... VB	17 047/11 ..... VB	106 400 ..... VB/VII

Kap.	Kap.	Kap.	Kap.
113 278	VE	147 903	III
118 155/6	VE	148 122	VB
120 005	VIC	149 638	III
120 908	VB	149 769	VE
122 623	VE	150 372	VIC
123 102/5	VII	152 402	VB
123 113	VII	152 486	VIC
123 720	VE	153 514	III
123 993	VIC	153 823	III
124 553/4	VE	155 805	VB
124 683	III	158 010	VII
124 715	VIC	158 827	III
126 002	VII	159 008	III
129 993	VIC	162 467	III
130 381	III	164 655	VIC
131 047	VIB	164 608	III/VB
132 411	III	169 884	VIB
133 373	III	170 343	VIC
134 315	VIB	171 996	III
135 963	III	172 018	III
139 194	VB	172 155	III
139 247	VII	173 746	III
139 967	VIB	175 228	VIC
140 069	VIB	176 006	VIC
141 280	VIC	176 973	VIC
141 324	VD	178 399	VIB
180 326	VB	181 015	III
181 015	III	182 948	VD
182 948	VD	183 582	VII
183 582	VII	183 809	III
183 809	III	185 749	VII
185 749	VII	186 337	III
186 337	III	187 089	III
187 089	III	187 375	VII
187 375	VII	188 699	III
188 699	III	190 721/2	III
190 721/2	III	190 996	III
190 996	III	191 024	III
191 024	III	192 414	III
192 414	III	192 970	VB
192 970	VB	195 048	III
195 048	III	195 064	VII
195 064	VII	195 295	VE
195 295	VE	197 288	III
197 288	III	199 048	III
199 048	III	200 961	III
200 961	III	201 617	III
201 617	III	203 708	VE
203 708	VE	206 811	VD
206 811	VD	207 679	VD
207 679	VD	208 710/17	VB
208 710/17	VB	209 063	VIC
209 063	VIC	210 517	III
210 517	III	211 027	VB
211 027	VB	213 575	VIC
213 575	VIC	215 231	III
215 231	III	216 389	III
216 389	III	217 376	VE
217 376	VE	217 465	VII
217 465	VII	217 568	VE
217 568	VE	217 880	VIC
217 880	VIC	218 373	VB
218 373	VB	218 563	VB
218 563	VB	218 619	VIB
218 619	VIB	218 629	VE
218 629	VE	219 287	VI
219 287	VI	219 346	III
219 346	III	220 011	VE
220 011	VE	220 602	III
220 602	III	220 791	III
220 791	III	221 082	III
221 082	III	221 209	VE
221 209	VE	223 994/5	VIB
223 994/5	VIB	224 488	VD
224 488	VD	226 349	VB
226 349	VB	226 536	VIB
226 536	VIB		

## IV. Französische Patentschriften.

Kap.	Kap.	Kap.	Kap.
170 003	VB	197 140	VB
178 129	VB	197 215	VB
179 718	VB	197 620	VB
180 181	VII	199 681	VB
180 437	VB	200 538	VB
181 395	VB	201 187	VB
182 266/7	VB	206 250	VB
183 651	VB	206 376	VB
185 017	VB	208 354	VB
185 261	VB	208 374	VB
185 765	VB	208 865	VB
186 072	VB	208 891	VB
186 113	VB	211 148	VB
186 692	VB	211 419	VB
187 349	VB	211 563	VB
187 447	VB	213 979	VB
188 014	VB	214 131	VB
189 167	VB	214 940	VB
189 170/1	VB	226 546	VIC
191 610	VB	230 321	VB
192 927	VB	230 758	VIC
193 331	VB	240 412	VB
194 181	VB	244 582	VE
197 139	VB	246 648	VB
246 878	III	250 110	VB
250 110	VB	256 300	VB
256 300	VB	256 931	VB
256 931	VB	284 125	VB
284 125	VB	285 600	III
285 600	III	288 274	VB
288 274	VB	312 296	VB
312 296	VB	319 837	VIC
319 837	VIC	320 815	VB
320 815	VB	322 353	VB
322 353	VB	324 585	VIC
324 585	VIC	324 981	VI
324 981	VI	325 191	III
325 191	III	329 071	VB
329 071	VB	330 484	VB
330 484	VB	330 609	VIC
330 609	VIC	330 987	VB
330 987	VB	331 798	III
331 798	III	333 437	III
333 437	III	334 132	VB
334 132	VB	334 229	VB
334 229	VB	334 343	III
334 343	III	335 829	VB
335 829	VB	335 857	VD
335 857	VD	335 907	VB
335 907	VB	336 297	VIC
336 297	VIC	336 354	VIC
336 354	VIC	336 501	VB
336 501	VB	339 049	VE
339 049	VE	340 181	VIC
340 181	VIC	344 090	VIC
344 090	VIC	344 549	VE
344 549	VE	348 498	VB
348 498	VB	348 925	VIC
348 925	VIC	352 029	VB
352 029	VB	353 070	VB
353 070	VB	353 277	VB
353 277	VB	354 670	VIB
354 670	VIB	355 539	VB
355 539	VB	359 042	VB
359 042	VB	366 761	VB
366 761	VB	373 070	VE
373 070	VE	377 042	VB
377 042	VB	380 087	VB
380 087	VB	380 213	VB
380 213	VB	380 610	VB
380 610	VB	6 837/380 610	VB

Kap.	Kap.	Kap.	Kap.
381 475 . . . . . VIB	15 631/438 772 . VD	488 952 . . . . . VIC	547 862 . . . . . VE
383 554 . . . . . VB	440 212 . . . . . VIB	490 753 . . . . . VIC	26 367/547 862 VE
390 596 . . . . . VB	441 400 . . . . . VIC	491 056 . . . . . VIC	548 034 . . . . . VE
393 706 . . . . . VB	446 949 . . . . . VIB	492 692 . . . . . III	548 318 . . . . . VIC
393 818 . . . . . VIB	17 808/446 949 VIB	497 972 . . . . . VII	548 476 . . . . . VIB
10 391/393 818 . VIB	447 224 . . . . . VB	498 609 . . . . . VIC	548 691 . . . . . VE
395 331 . . . . . III	450 131 . . . . . VB	498 728 . . . . . III	550 211 . . . . . VII
397 399 . . . . . VB	450 805 . . . . . III	500 073 . . . . . VIC	552 347 . . . . . III
17 907/405 157 . III	453 086 . . . . . VB	22 725/500 345 VIC	552 865 . . . . . III
406 063 . . . . . VE	453 172 . . . . . VB	502 778 . . . . . VIC	554 248 . . . . . III
407 641 . . . . . VIB	17 407/453 172 . VB	503 893 . . . . . VIC	555 207 . . . III/VB
407 875 . . . . . VB	453 501 . . . . . VB	504 693 . . . . . III	556 297 . . . . . VIC
408 893 . . . III/VB	454 776 . . . . . VIC	509 656 . . . . . VIC	556 304 . . . . . III
412 631 . . . . . VB	456 290 . . . . . VB	509 984 . . . . . VIC	557 031 . . . . . VIC
414 908 . . . . . VIB	456 688 . . . . . VB	518 023 . . . . . III	559 246 . . . . . III
415 123 . . . . . VIB	18 058/456 688 . VB	523 222 . . . . . VIB	559 602 . . . . . III
415 228 . . . . . VIB	456 881/2 . . . . III	24 776/523 222 . VIB	560 272 . . . . . VIC
416 926 . . . . . VB	457 817 . . . . . VB	523 696 . . . . . VIC	560 689 . . . . . VII
417 246 . . . . . VB	458 189 . . . . VB/D	524 804 . . . . . VB	560 992 . . . . . III
419 169 . . . . . VE	458 731 . . . . . VB	525 097 . . . . . VE	561 110 . . . . . VB
419 289 . . . . . VB	458 750 . . . . . VE	530 050 . . . . . III	561 907 . . . . . VII
419 290 . . . . . VB	459 853 . . . . . VII	530 585 . . . . . III	562 134 . . . . . III
419 830 . . . . . VB	461 181 . . . . . VE	531 050 . . . . . III	563 194 . . . . . VIB
420 186 . . . . . VB	464 469 . . . . . VB	532 092 . . . . . III	563 837 . . . . . III
420 288 . . . . . VB	464 505 . . . . . VD	532 389 . . . . . VII	564 018 . . . . . III
420 461 . . . . . VE	464 661 . . . . . VB	533 711 . . . . . III	567 456 . . . . . VE
420 744 . . . . . VB	464 691 . . . . . VB	533 829 . . . . . III	567 481 . . . . . VB
420 858 . . . . . VD	464 716 . . . . . VIC	533 970 . . . . . VIB	568 541 . . . . . III
421 258 . . . . . VI	464 720 . . . . . VIB	534 596 . . . . . III	570 077 . . . . . III
424 514 . . . . . VE	464 722 . . . . . VIB	535 084 . . . . . VB	571 325 . . . . . VB
425 277 . . . . . VE	464 951 . . . . . VB	535 441 . . . . . VIC	571 511 . . . . . VIC
425 912 . . . . . VIC	466 193 . . . . . VIB	536 230 . . . . . III	573 300 . . . . . VIC
14 290/425 912 . VIC	466 205 . . . . . VB	536 788 . . . . . VIC	574 040 . . . . . III
425 977 . . . . . VII	466 293 . . . . . III	536 961 . . . . . VIC	574 983 . . . . . VE
426 749 . . . . . VB	467 991 . . . . . VB	538 171 . . . . . VIC	575 463 7 . . . . . VD
426 990 . . . . . VB	468 531 . . . . . VIC	538 694 . . . . . VIC	576 225 . . . . . III
427 110 . . . . . VE	468 853 . . . . . III	540 383 . . . . . III	577 422 . . . . . VE
428 844 . . . . . VIB	472 393 . . . . . VIC	540 627 . . . . . III	577 671 . . . . . VE
18 573/428 844 . VIB	472 667 . . . . . VIB	540 705 . . . . . VII	578 548 . . . . . VB
431 483 . . . . . III	472 930 . . . . . III	543 187 . . . . . VIB	579 388 . . . . . VIC
432 841 . . . . . VII	473 043 . . . . . VB	543 268 . . . . . VII	579 864 . . . . . VE
433 395 . . . . . VB	473 412 . . . . . III	543 546 . . . . . VIC	581 865 . . . . . VE
433 716 . . . . . VIC	474 322 . . . . . VE	543 587 . . . . . VII	583 653 4 . . . . . VB
433 970 . . . . . VIB	474 330 . . . . . VE	544 730 . . . . . III	584 901 . . . . . VE
436 596 . . . . . VE	477 349 . . . . . VIB	544 761 . . . . . III	585 984 . . . . . VE
438 248 . . . IVA VE	480 563 . . . . . VIB	545 506 . . . . . VII	
438 772 . . . . . VD	488 735 . . . . . VB	546 190 . . . . . VIC	

## V. Österreichische Patentschriften.

Kap.	Kap.	Kap.	Kap.
126 . . . . . VB	3 225 . . . . . VB	6 228 . . . . . VB	11 045 . . . . . VB
1 634 . . . . . VIB	4 616 . . . . . VE	8 591 . . . . . VI	11 051 . . . . . VB
1 809 . . . . . VB	5 449 . . . . . VI	8 877 . . . . . VB	11 350 . . . . . VB
2 325 . . . . . VI	5 689 . . . . . VB	10 834 . . . . . VB	15 101 . . . . . VB



Kap.	Kap.	Kap.	Kap.
16 848 ..... VB	54 510 ..... III	69 179 ..... VB	88 723 ..... VIC
19 465 ..... VB	56 173 ..... VB	69 813 ..... VII	88 725 ..... VIC
28 132 ..... VB	57 151 ..... VIB	69 884 ..... VB	88 728 ..... VIC
44 310 ..... VB	57 917 ..... VB	71 088 ..... VIC	89 017 ..... III
48 319 ..... VIB	58 166 ..... VB	72 009 ..... VB	89 326 ..... VIC
48 688 ..... VB	58 537 ..... VB	74 231 ..... III	89 799 ..... VIC
48 993 ..... VE	59 581 ..... VB	76 326 ..... VB	89 984 ..... III
50 663 ..... VB	63 847 ..... VB	83 833 ..... VIB	91 207 ..... VIC
50 713 ..... VB	66 875 ..... VII	85 531 ..... VE	95 309 ..... III
51 260 ..... VD	66 879 ..... VB	88 711 ..... VIC	95 617 ..... VIC
51 769 ..... VB	67 987 ..... VIB	88 715 ..... VIC	95 759 ..... VII
54 059 ..... VIB	68 068 ..... VB		98 357 ..... III

## VI. Schweizerische Patentschriften.

Kap.	Kap.	Kap.	Kap.
472 ..... VB	44 393 ..... VB	66 738 ..... VIC	94 498 ..... III
902 ..... VB	45 168 ..... VB	67 617 ..... VB	94 499 ..... III
921 ..... VB	49 777 ..... III	68 215 ..... VIC	94 719 ..... VIC
1 471 ..... VB	51 150 ..... VB	69 026 ..... VB	95 068 ..... III
3 552 ..... VB	51 988 ..... VB	69 948 ..... VB	95 460 ..... VB
3 698 ..... VB	52 283 ..... VIB	69 991 ..... VB	96 904 ..... VIC
3 855 ..... VB	52 433 ..... VB	71 755 ..... VB	98 357 ..... III
5 550 ..... VB	52 583 ..... VB	72 294 ..... VB	100 999 ..... VIC
8 219 ..... VB	52 899 ..... VB	72 732 ..... VIB	102 291 ..... VII
8 256 ..... VB	52 900 ..... VB	75 891 ..... VII	102 796 ..... III/VB
9 833 ..... VB	52 931 ..... VB	76 450 ..... VIC	103 474 ..... VIC
11 954 ..... VB	53 108 ..... VB	80 997 8 ..... VIC	104 602,4 ..... III
12 875 ..... VB	55 754 ..... VIB	81 338 ..... VIC	104 608 ..... VIC
19 389 ..... VB	55 944 ..... VIB	81 477 ..... VB	104 802 ..... VIC
21 709 ..... VB	57 581 ..... VB	82 278 ..... VD	107 250 ..... VB
25 057 ..... VIB	63 626 ..... VB	82 279 ..... III/VB	107 251 ..... VIC
30 081 ..... VB	63 847 ..... VB	82 283 ..... VIC	107 615 ..... VE
38 487 ..... VB	65 579 ..... III	85 577 ..... VIB	107 634 ..... VIB
41 625 ..... VB	65 580/1 ..... VB	87 731 ..... VE	108 119 ..... VIC
42 567 ..... VB	66 164 ..... VB	89 149 ..... VIC	108 188 ..... VE
42 669 ..... VB	66 546 ..... VIC	92 187 ..... VIC	

## VII. Belgische, Holländische, Norwegische und Schwedische Patentschriften.

Belg. P.	Kap.	Norweg. P.	Schwed. P.
78 213 ..... VB	255 206 ..... VB	16 601 ..... VB	32 284 ..... VIC
82 131 ..... VB	258 270 ..... III	16 701 ..... VIB	32 934 ..... VIC
83 506 ..... VB	260 185 ..... VIC	20 844 ..... VB	33 164 ..... VII
91 925 ..... VE	Holl. P.	34 247 ..... VB	54 107 ..... VC
239 111 ..... VIC	197 ..... VIB	35 623 ..... VII	54 221 ..... VB
252 084 ..... VIC	7 647 ..... VII		
	10 965 ..... III		

## Alphabetisches Namenregister.

- Acker 211, 228, 244, 252.  
 Ackermann 116.  
 A.-G. für autogene Aluminiumschweißung 318.  
 — für Autogenschweißung 317.  
 Aitchison 62.  
 Albertus 325.  
 Alder-Wright 91, 100, 103, 119.  
 Allgemeine Deutsche Aluminium - Kochgeschirrfabrik 315.  
 — Deutsche Metallwerke 107, 114, 232.  
 — Elektrizitäts-Gesellschaft 100, 285, 287, 304, 318.  
 Alliance Aluminium Co. 13, 197.  
 Aluminium Alliance Co. 192.  
 — Co. of America 348, 349.  
 — Crown Metal Company 10.  
 — Français 75, 300.  
 — Galvanisier-Gesellschaft 299.  
 — Guß- und Schweißwerk 319.  
 — Industrie-A.-G. 13, 17, 43, 109, 208, 241, 243, 266, 284, 301, 348, 349, 350.  
 — und Magnesium-Fabrik Hemelingen 19, 231, 256, 268, 347.  
 — Research Committee 89.  
 Ancel u. Thiollier 202.  
 Anderson 286.  
 — R. u. M. 309.  
 — u. Lean 100.  
 Andrews 82, 83.  
 Andrian & Co. 302.  
 Anschütz 283.  
 Ansell 321.  
 Appel u. Tollens 332.  
 Archbutt u. Hanson 76.  
 Arfvedson 8.  
 Archer u. Jeffries 97.  
 Arndt 25, 26, 72, 224.  
 — u. Kunze 229.  
 — u. Willner 225, 226.  
 Arsem 177.  
 A/S Norsk Aluminium Co. 276.  
 — Höyangfaldene Norsk Aluminium Co. 279.  
 — Norske Saltverker 268.  
 Ashcroft 18, 53, 66, 199, 211, 223, 228, 244, 248, 252, 268, 331.  
 Askenasy 165, 184, 189, 197, 275.  
 — u. Dreifuß 280.  
 — u. Gerber 279.  
 — u. Lebedeff 165, 184.  
 Asseev 277.  
 Atack 143.  
 Atkins u. Applegarth 199.  
 Aubel, van 73, 103.  
 Aubert 315.  
 Aubertin 321.  
 Aubry 43.  
 Avis 320.  
 Axberg 87, 89.  
 Ayala 324.  
**Baar** 57, 58.  
 — u. Faust 60, 62.  
 Bachmetjew 64.  
 — u. Wischerow 53.  
 Badische Anilin- u. Soda-Fabrik 17, 211, 214, 275.  
 Baeyer 43.  
 Baille 298.  
 — u. Féric 92.  
 Bailey 44, 45, 56.  
 — u. Navalhun 323.  
 Baker u. Burwell 53, 177, 199.  
 Baldwin 196.  
 Balland 43.  
 Bamberg 91, 194.  
 Bamberger 176, 284.  
 Bancroft 87, 88, 99, 100, 103.  
 Barbier 145, 147.  
 Barbour 345.  
 Barclay 130.  
 Bariès 322.  
 Barnes 322.  
 Barth 176.  
 Barus 115.  
 Basse u. Fischer 299.  
 — u. Selve 62, 88, 304.  
 Bassett 51, 69, 91, 182, 194, 195, 197, 198, 279.  
 Battelli 73.  
 Baucal u. Sturm 321.  
 Baudisch 156.  
 Baudrap, de 321.  
 Bauer 78, 284.  
 — u. Arndt 71, 308.  
 — u. Heidenhain 89.  
 — u. Schmidlechner 314.  
 — u. Vogel 87, 88, 286.  
 Baumann 311.  
 Baur 211.  
 Bayer 143, 272.  
 Bayliss u. Clark 91.  
 Bechi, de 237.  
 Beck 59, 75, 94.  
 Becker 17, 208, 249, 340.  
 — E. u. O. 295.  
 Becket 59, 94, 181, 334.  
 Beckmann 72, 242, 283.  
 — u. Liesche 53, 55, 59.  
 Becquerel 200.  
 Beketoff 55, 72, 171, 176, 193, 213.

- Beilstein u. Luther 147.  
 Belasio 153, 158.  
 — u. Marchionneschi 157.  
 Bell 343.  
 — Gebr., Aluminiumfabrik  
 10.  
 Bellucci u. Grassi 148.  
 — u. Lucchesi 144.  
 Belt 329.  
 Bendel 323.  
 Benett 140, 186.  
 Benoist u. Copaux 29.  
 Berg 76, 82, 125, 242, 246,  
 281.  
 Berg, von 106.  
 Berger 93, 334.  
 — u. Kühne 280.  
 — -Scherer 58, 76, 186, 265.  
 Bergmann 206.  
 Berling 341.  
 Bernard 237, 265.  
 — Gebr. 11.  
 Berry 63, 155.  
 Berthaut 229, 236.  
 Berthelot 54.  
 Bertolus 196.  
 Bertram 201, 202.  
 Berzelius 16, 142, 183.  
 — u. Pontin 8, 177.  
 Bessemer 186.  
 Besson 66.  
 Betts 264, 274, 291, 292,  
 303.  
 Bévenot 299.  
 Béville, de 1.  
 Bezzenberger 159.  
 Biernacki 92, 205.  
 Billiter 269, 272.  
 Billy 329.  
 Biltz 57, 69.  
 — u. Hödtke 156.  
 — u. Hüttig 179.  
 — u. Hohorst 63.  
 Binggeli 316.  
 Bingham 78.  
 Bishop 277.  
 Blackmore 72, 180, 182, 184,  
 187, 195, 197, 239, 241,  
 243, 244, 247.  
 — u. Byrnes 221.  
 Blanc 277.  
 Blank 58.  
 Blasi 240.  
 Bleyer u. Boshart 143.  
 — u. Moormann 143.  
 Bloxam 300.  
 Blow 79.  
 Blum 144.  
 Bock 235.  
 Bodger 226.  
 Boehm 279.  
 — W. 309.  
 Bölsterli 208.  
 Böttger 59.  
 Boguski-Zdiarski 246.  
 Boisselier 324.  
 Bonsteel 324.  
 Borchers 15, 17, 46, 165,  
 212, 213, 214, 215, 220,  
 224, 225, 228, 233, 241,  
 245, 259, 278.  
 — u. Barth 94, 247.  
 — Danneel u. Stockem 224.  
 — u. Schirmeister 112, 133.  
 — u. Stockem 19, 225, 226.  
 Borek 147.  
 Bornemann 46, 50, 51, 52,  
 58, 267.  
 — u. Wangemann 73.  
 Bornträger 147.  
 Borsig 147, 148.  
 Boudouard 62, 63, 64, 84.  
 Boulanger u. Bardet 154.  
 Bourbouze 98, 132, 322.  
 Bourgade 323.  
 Bourion u. Destaves 149.  
 Bradburn u. Pennock 272.  
 Bradbury and Rolls Royce  
 Lim. 89.  
 Bradley 242.  
 Brandt 330.  
 Braun 202.  
 Breckenridge 72.  
 Bréguet, L. 326.  
 Breuel 143, 147.  
 Brin 198, 231.  
 — Gebr. 242.  
 Brinell 48.  
 Briner u. Kuhne 177.  
 Briscoe 319.  
 Brislee 22, 26, 27.  
 British Aluminium Comp.  
 348, 349.  
 Britton 145.  
 Britzke 301.  
 Brode 206, 216.  
 Brogowski 193.  
 Broniewski 64, 85.  
 Bronn 266.  
 Brönstedt 177.  
 Brooke u. Mackintosh 67,  
 86, 114.  
 Brophy 114, 155.  
 Brown 94.  
 Browning 141.  
 — u. Kuzirian 145.  
 Bruck u. Sigg 316.  
 Bruckmiller 142.  
 Brunek 73, 107, 111, 115.  
 — u. Tschugaëff 149.  
 Bruni, Sandonini u. Quer-  
 cigh 63.  
 Brunner 10.  
 — u. Wöhler 16.  
 Buchalo 91.  
 Bucher 171, 173.  
 — -Speck 325.  
 Buchmann 321.  
 Buchner 276, 277.  
 Budgens 91.  
 Buhukian 265.  
 Buigné, de 80, 118, 128.  
 Bull 181, 193, 214.  
 — & Co. 178, 205.  
 Bumb 331, 335.  
 Bunsen 8, 10, 11, 19, 25,  
 173, 199, 211, 212, 228,  
 234, 236.  
 — u. Kirchhoff 8, 139.  
 — u. Matthiessen 19, 212.  
 Bureau of Standards 311,  
 313.  
 Bürgel 225.  
 Burgess 189, 205, 214.  
 — u. Hambuechen 294, 298.  
 Burghardt u. Twinning 203,  
 205.  
 Burkert 290, 295.  
 Burt 318.  
 Bussy 8, 19, 181, 183.  
 Busvold 142.  
 Butikofer 315.  
 Cady 53.  
 Cain 142, 145.  
 Calingaert u. Boesch 55.  
 Calvert u. Johnson 195, 198.  
 Cambi u. Spironi 64.  
 Campbell 87, 98, 99.  
 — u. Mathews 73, 105, 111,  
 115.  
 Canac 292.  
 — u. Tassily 290.  
 —, Chirade, Quentin 299.  
 Canaris 335.

- Carbone 303.  
 Carborundum Co. 68.  
 Carnot 147, 148.  
 Caron 51, 58, 177, 178, 180.  
 Carpenter u. Edwards 73, 78.  
 — u. Elam 28.  
 Carrier 199, 206, 211, 223,  
 244, 252.  
 Carstanjen 55, 92.  
 Casamajor 91.  
 Case 217, 230, 239, 270.  
 Caspary 267.  
 Cassel Gold Extraction Co.  
 209.  
 Cassin 294.  
 Castiglioni u. Calastretti  
 176, 190.  
 Castings Co. 76.  
 Castner 10, 16, 17, 173, 192,  
 199, 207, 248, 249.  
 — u. Netto 248.  
 Cayocca 323.  
 Centralstelle für wissen-  
 schaftliche Unter-  
 suchungen 113.  
 Chancel 147.  
 Chandler 7.  
 Chapelle 94, 98, 185.  
 Charpy 73, 87.  
 Charriou 145.  
 Chassereau u. Mourlon 113.  
 Chemische Fabrik Gries-  
 heim-Elektron 18, 62, 63,  
 64, 67, 171, 172, 263,  
 266, 268, 273, 270, 276,  
 282, 307, 310, 318, 319,  
 332, 334, 347.  
 — — von Heyden A.-G.  
 17, 211.  
 — — Kalk u. Dr. Oehme  
 282.  
 Chenal 277.  
 Chenot 180, 195.  
 Childs 278.  
 Chourigüine 115.  
 Chubb 315.  
 Clamecy, de 321.  
 Clark 101, 102, 148, 196.  
 Clarke 58, 178, 179.  
 Classen 147.  
 Cleaver 186, 195.  
 Clement 106.  
 Clemm 273.  
 Clennell 144, 147, 149, 158,  
 159.  
 Clevenger 284, 325.  
 Clinton u. Robinson 266.  
 Coehn 67, 202.  
 — u. Kettenteil 141, 142.  
 Cohen u. Ormandy 334.  
 Coix 77.  
 Cole 304.  
 Coles 323.  
 Collet 279.  
 Collins 205.  
 Collitt u. Regau 155.  
 Combes 104, 108, 111, 198,  
 334.  
 Comp. Felt 205.  
 — Générale d'Electrochimie  
 de Bozel 181.  
 — des Produits chimiques  
 d'Alais et de la Car-  
 margne 241, 247, 279.  
 Comstock 80.  
 — u. Wilson 73, 125.  
 Cooper 72, 114.  
 Coppé 115.  
 Corbelli 185, 202.  
 Corleis 153.  
 Correa u. Briolans 325.  
 Corsat 312, 325.  
 Corse 78, 80, 94, 117.  
 — u. Comstock 119.  
 Cothias 101, 106.  
 Coudon u. Carter 144.  
 Coulson 266.  
 Coup u. Allbaugh 81, 116.  
 Cournaud 323.  
 Cowan, Simpkin u. Hiers  
 60, 245, 255.  
 Cowles 101, 119, 175, 182,  
 184, 186, 193, 196, 230,  
 234, 238, 278.  
 — Gebr. 11.  
 Cowper-Coles 102, 220, 227,  
 244, 305, 314.  
 Craig 108, 144.  
 Cramer 341.  
 Creswick u. Shaw 298, 303.  
 Crookes 59, 179, 180.  
 Crookewit 53.  
 Cross u. Bevan 144.  
 Crotogino 140.  
 Croucher 294.  
 Cumenge 184, 190, 194, 195.  
 Cunningham 174, 191, 300,  
 303.  
 Curaudau 16.  
 Curran 97.  
 Curry 73, 77.  
 Curtius & Co. 273.  
 Czako 101.  
 Czoehrański 29, 45, 78, 88,  
 94, 95, 97, 129, 153, 332.  
 — u. Rassow 60.  
 Dafert u. Miklauz 179.  
 Dalby 304.  
 Damour 4.  
 Danckwardt 214.  
 Daniel 7, 247.  
 Danne 197.  
 Danneel 248.  
 — u. Stockem 28.  
 Danner 179.  
 Dantsizen 233, 234.  
 Danzer 329.  
 Darling 217, 219.  
 — u. Forrest 216.  
 — u. Harrison 217.  
 Davies 202, 205.  
 Davis 73, 78, 87, 93, 99,  
 105, 107, 111, 128, 133.  
 Davy 1, 6, 8, 15, 16, 36, 59,  
 139, 167, 178, 199.  
 Day 324.  
 Dean 305.  
 Debray 20, 82, 98, 183  
 Decker 201, 202.  
 Defacqz 151.  
 Dejean 73.  
 Delval 302.  
 Demmler 81, 119.  
 Dennstedt 290, 294.  
 Descroix 350.  
 Deslandres 329.  
 Dessau 108.  
 Dessuant 325.  
 Dettmar 341.  
 Deutsche Gesellschaft für  
 Metallkunde 48, 313.  
 — Gold- und Silber-  
 Scheideanstalt 218, 346.  
 — Magnesium Ges. 65, 84,  
 99, 105, 245, 247.  
 Deutsch-Österreichische  
 Mannesmann-Werke 297.  
 Deutsche Wachwitz-Gesell-  
 schaft 304.  
 Devaucelle 244, 262, 334.  
 Deville 8, 9, 10, 11, 15, 16,  
 165, 173, 200, 229, 236,  
 247, 248.  
 — u. Caron 19, 181.

- Deville u. Pechiney 270.  
 Dickey 241.  
 Dickson 207, 211, 213.  
 Diehl 145, 185, 195, 238,  
     246, 264.  
 Ditte 273.  
 Dixon 230, 238, 246.  
 Döring 141, 155.  
 Doermer 33.  
 Doernickel 92.  
 Dolbear 173.  
 Donath u. Jeller 147.  
 — u. Lissner 59, 330.  
 Donski 58, 60, 61, 72.  
 — u. Baar 59.  
 Douglas 243.  
 Douini 325.  
 Draper 53.  
 Drave 157.  
 Dronier 230, 240.  
 Droste 41.  
 Drown u. Mc Kenna 147,  
     148.  
 Ducret 320.  
 Dufay 205, 343.  
 Dürerer Metallwerke A.-G.  
     75.  
 Duhamel du Monceau 7.  
 Duke 114, 123.  
 Dumas 178.  
 Durville 79.  
 Dutt 278.  
 Dyson 59.  
  
 Ebert 283.  
 Eckert u. Pollak 333.  
 Edwards 95.  
 — u. Archer 95.  
 — u. Moosmann 26.  
 — u. Taylor 26.  
 Eger 64, 86.  
 Ehrhard 121.  
 Eichthal 10.  
 Elektrizitätswerk Lonza 17,  
     215.  
 Elektrochemische Fabrik  
     Natrium 346.  
 — Werke Bitterfeld 227,  
     253, 330, 346, 350.  
 Elektrometallurgische  
     Werke 350.  
 Elektro-Osmose-Gesell-  
     schaft 274.  
 Elster u. Geitel 29.  
 Emailator A/S 316.  
  
 Emanuel 176, 276.  
 Engle u. Hopkins 233.  
 Ensslen 79.  
 Erdmann 55, 230.  
 — u. Köthner 31, 171.  
 — u. Menke 171, 253.  
 — u. Moser 31.  
 Erekelens 25, 93.  
 Erftwerk 250, 292, 304, 310,  
     346.  
 Erkens u. Simplex Alumi-  
     nium Solder Co. 320.  
 Escard 107, 122, 130, 133,  
     339.  
 Escher 274.  
 Eschka 162.  
 Esnault-Pelterie 82, 93, 106,  
     112.  
 Estève 141, 142.  
 Etablissement Metallur-  
     giques de la Gironde 296.  
 Etablissements Poulenc  
     Frères u. Meslans 227,  
     245.  
 Evans 333.  
 Ewan 200, 209.  
 Ewell 54.  
  
 Fairlie u. Brook 155.  
 Faivre 320.  
 Falk 203.  
 — u. Schaag 203, 205.  
 Farbwerke Höchst 346.  
 Farmer 186, 236, 281.  
 Faure 174, 179, 180, 186,  
     198, 239.  
 Faurie 182, 187, 196.  
 Faust 51, 56, 58, 59, 60, 62,  
     63, 66.  
 Fedotieff 59, 229.  
 — u. Ilynski 235.  
 Fel 314.  
 Feldmann 91, 223, 226, 237,  
     245, 246.  
 Felkenhauer u. Konarski  
     157.  
 Felt & Co. 203.  
 Felten & Guillaume, Carls-  
     werk A.-G. 316, 341.  
 Férée 59.  
 Fernholz 50.  
 Fichter u. Jablczynski 233,  
     257.  
 Fickes 274.  
 Fiévet 66, 220, 244, 245.  
  
 Filipoff 60.  
 Finfrock 233.  
 Fischer 213, 230.  
 — A. 214.  
 — u. Brunner 233.  
 — u. Oesterheld 275.  
 — -Brünn 301.  
 Fischinger 341.  
 Fischl 144.  
 Fleck 64.  
 Fleischer 272.  
 Fleury 185, 195.  
 — de 340.  
 Fletcher 99.  
 Plusin 346.  
 Fogh 7.  
 Fontane 75.  
 Forest 322.  
 Forster 173, 176, 191.  
 Fortun u. Sempres 321.  
 Fouquet u. Tremolières 113.  
 Fox 270.  
 — Skelton u. Ennos 155.  
 Fraenkel 70, 94, 165, 275.  
 — u. Seng 74, 75.  
 — u. Silbermann 275.  
 Franck 171, 179.  
 — L. 1, 43.  
 Frantz 323.  
 Franz 178, 179.  
 Frary 58, 76, 226.  
 — u. Berman 229.  
 — u. Temple 58, 61, 66, 72.  
 Frazer, Holland u. Miller  
     279.  
 Fredenhagen 29.  
 Freeman 172.  
 Frei 238.  
 Freist 272.  
 Fresenius 145.  
 — u. Hintz 161.  
 Fresnaye, de la 205.  
 Fries 317.  
 Frilley 59.  
 Frishmuth 193, 204, 322.  
 Froboese 149.  
 Fuchs u. Erdmann 2.  
 Fuss u. Bohner 327.  
 Furrer 288.  
  
 Gabriel 125.  
 Gadsden 192.  
 Gallo 316.  
 Gambia 264.  
 Gardner 305.

- Garneri 234.  
 Garnier u. Guillet 296.  
 Gaskin 87, 129, 130.  
 Gatenby 144.  
 Gattermann 65.  
 Gaudouin 11, 234.  
 Gauharou 265.  
 Gautier 33, 58, 69, 82, 98,  
 102, 109.  
 Gautschi 288.  
 — u. Jaquier 309.  
 Gay-Lussac u. Thénard 16,  
 173.  
 Gayler 85.  
 Geber 7.  
 Gehlhoff 32, 329.  
 Geith 145.  
 Gelly 265.  
 Gérard-Lescuyer 180, 182,  
 187, 197.  
 Gerardin 216, 217.  
 Gerber 190, 270.  
 Gardien 307.  
 Gerhard 190, 194.  
 — u. Smith 201, 202, 208.  
 Gertler 107.  
 Germann 317.  
 George 317, 326.  
 Gesellschaft für Chemische  
 Industrie in Basel 17,  
 215, 347.  
 — für elektrische Metall-  
 bereitung 314.  
 — für elektrotechnische In-  
 dustrie 286.  
 — Le Ferronickel 83.  
 Getman 42.  
 Gianoli 298.  
 Gieren 87.  
 Giesy u. Withrow 199.  
 Gilbert 88.  
 Gillet 70, 266.  
 Gin 192, 242.  
 Giraud 277.  
 Giroux 290, 294.  
 Giuliani, Gebr. 195.  
 Glascock 228.  
 Gleason u. Rösler 79.  
 Gniadek 190.  
 Göbel 55, 66.  
 Goldbaum u. Smith 142.  
 Goldschmidt 38, 60, 71, 90,  
 102, 119, 268, 278, 334,  
 335.  
 Goldschmidt u. Weil 94.  
 Goldschmidt A.-G. 121.  
 Goldstein 329.  
 Golting 303.  
 Gomess 204, 205.  
 Gomperz 28.  
 Gooch 148.  
 — u. Waldo 239.  
 Goodwin 33, 225.  
 Gore 200.  
 Gorgeu 277.  
 Göttig 287, 303.  
 Grabau 17, 182, 191, 197,  
 212, 213, 216, 230, 237,  
 245, 246.  
 Graefe u. Eckard 171.  
 Grard 70, 74, 327, 340.  
 Grätzel 11, 193, 197, 213,  
 214, 230, 233, 234, 236,  
 245, 246, 331.  
 Great Western Aluminium  
 Smelting and Refining  
 Co. 190.  
 Greaves 81.  
 Green 189, 196.  
 Greene u. Wahl 55.  
 Greenwood 25, 77.  
 Griffith u. Kempen 322.  
 Grimaldi 53.  
 Grimshaw 111, 112.  
 Grönqvist 343.  
 Gröppel 280.  
 Gross 121, 323.  
 Grossfeld 141, 345.  
 Grossi 321.  
 Grosspeter 52.  
 Grosvenor 182, 347.  
 Groussiliers, de 189, 236.  
 Grube 63, 64, 66, 67, 84.  
 Gruber 323.  
 Grüne 288.  
 Guertler 46, 71, 105.  
 Gührs Wwe. 335.  
 Guichard 154, 189.  
 — u. Roger-Jourdain 29.  
 Guillemin 143.  
 Guillet 53, 69, 70, 74, 76,  
 79, 80, 81, 93, 94, 95, 98,  
 102, 104, 105, 107, 108,  
 111, 112, 126, 128, 129,  
 284, 308.  
 — u. Gasnier 290, 292.  
 — u. Portevin 109.  
 Guntz 20, 25, 26, 30, 33,  
 178, 179, 181, 212, 263.  
 — und Broniewski 25, 28.  
 Guntz u. Férée 54, 55, 59.  
 Guthrie 53.  
 Guyton-Morveau 51.  
 Gwyer 69, 73, 91, 99, 109,  
 111.  
 Haag 217, 231.  
 — u. Glienicke 231.  
 Haas 41.  
 Haber 55.  
 Habermann 44.  
 Hackspill 19, 26, 27, 28, 51,  
 170, 172, 263.  
 — u. Staehling 170, 172.  
 Hagen 51, 69.  
 Haglund 189, 197, 279.  
 Hahn 145, 153.  
 — u. Leimbach 147.  
 — Wolf u. Jäger 142.  
 Hales 160.  
 Hall 11, 12, 14, 15, 126, 238,  
 241, 246, 273, 276, 280,  
 299.  
 — u. Dillon 157.  
 Halla 142.  
 — u. Hoffmann 315.  
 Hallock 51.  
 Halvorsen 59, 178, 181.  
 Hambuechen u. Burgess  
 206.  
 Hamburger 324.  
 Hammer 318.  
 Hamor 101.  
 Hampe 144, 149, 161, 235,  
 263.  
 Handy 151, 153, 154, 156.  
 Hanekop 214.  
 Hanemann u. Stockmeyer  
 56, 329.  
 Hanson 69, 80.  
 — u. Gayler 84, 87.  
 Hanszel 65, 89, 126.  
 Harris 204.  
 Harrison 209.  
 — Bros. & Co. 217.  
 Hartenstein u. Weber 189.  
 Harvey Electrochemical  
 Company 299.  
 Hasenclever & Söhne 175,  
 180, 195.  
 Houghton u. Bingham 78, 87.  
 Hedderheimer Kupfer-  
 werke 88.  
 Heibling 196, 277.  
 Heller 105.

- Hempel 284.  
 Henemier 112, 133.  
 Henlein u. Molkentin 99.  
 Henne 193.  
 Heraeus 314.  
 Herenschmidt 242, 262, 273.  
 Hérout 12, 13, 14, 15, 236, 246.  
 Hershman 184.  
 Hersmann 267.  
 Hess 266, 278.  
 Hetherington, Hurter u. Muspratt 207, 244.  
 Heusler 80, 108.  
 Hevesy, von 25, 200, 206.  
 Heycock u. Neville 25, 55, 70, 83, 87.  
 Heyes 316, 318.  
 Heyn 159.  
 — u. Bauer 44, 160, 327.  
 — u. Wetzell 85.  
 Higgins u. Kirwan 7.  
 Higgs 236.  
 Hilberg 231, 239.  
 Hill 340.  
 Hiller 158, 159, 161, 212, 224.  
 Hindrichs 104.  
 Hinue 305.  
 Hirsch 65.  
 — u. Russ 274.  
 Hissink 281.  
 Hockin u. Taylor 53.  
 Hodges 41.  
 Hodgkinson 60, 67.  
 Höganäs-Billesholm A, B 242.  
 Höpfner 17, 216, 220, 230, 236.  
 Hönigschmidt 94.  
 Hoeweler 100.  
 Hoffmann 6, 263.  
 Hofmann 79.  
 — u. Linke 101.  
 Hogg 108, 109.  
 Hohler 229.  
 Hooper 281.  
 Hoopers 264.  
 Hoopes 200.  
 Hope 7.  
 Hopfelt 316.  
 Hopkins u. Meyer 233.  
 Hornig 230, 247.  
 Hornung u. Kasemeyer 240.  
 Hoskin 284.  
 Hough 341.  
 Höveler & Diekhaus 56.  
 Howard 202, 205, 274.  
 Hoyer 181.  
 Hulin 17, 18, 60, 210, 220, 244, 252, 270.  
 Humann u. Teisler 270.  
 Humphreys 64.  
 Hunger 66.  
 Hunt 239, 342.  
 Hunter 39, 183.  
 Hurley 303.  
 Hurst 105.  
 Hutton u. Petavel 165.  
 Hyatt 265.  
 Iggena 59.  
 Ilinski u. v. Knorre 147.  
 Ingeberg 216.  
 Irresberger 78, 95, 96, 309, 332.  
 Ising u. Borofski 65.  
 Iversen 324.  
 Iverson 73, 86, 87, 89, 93, 94, 98, 106, 130.  
 Jablochkoff 17, 213.  
 Jack u. Lobley 284.  
 Jacob 149.  
 Jacobsen 81.  
 Jaenecke 46, 48, 53.  
 Jaennigen 230, 243, 281.  
 Jaeger u. Scheel 24, 28.  
 Jakob 141.  
 Jakobsen 123.  
 Jakobson 277.  
 Jan 154.  
 Jander u. Weber 144.  
 — u. Wendehorst 144, 145, 148.  
 Jannasch 143.  
 Jans 323.  
 Jaquier 103.  
 Jarès 73.  
 Jarvis 174.  
 Jaubert 50, 51, 170, 172, 333.  
 Jeançon 203.  
 Jeffries 74.  
 — u. Gibson 70.  
 Jenge 62.  
 Joannis 51, 53, 55.  
 Johnson 53, 225, 226.  
 Johnston 152.  
 Jones 80, 103, 117.  
 Jordan 315, 326.  
 Jourdain 93.  
 Joy 185.  
 Joyce 114, 119, 123.  
 Julien 242, 281.  
 Jüngst u. Mewes 60.  
 Jüptner 146, 156, 284.  
 Just 29.  
 — u. Mayer 183.  
 Kärcher 307.  
 Kagenbusch 196, 246.  
 Kahlenberg 200.  
 Kailan 212.  
 Kain 141.  
 Kaiser 63, 79, 110.  
 Kallauner 142.  
 Karas, Krauspe u. Eckel 218.  
 Kaselowski 204, 205.  
 Katzinger 329.  
 Kayser 277, 278.  
 Kellner 17.  
 Kemmerer 216.  
 Kendall 175.  
 — u. Dickerson 278.  
 Keogh 243, 262.  
 Kern 178.  
 Kerp u. Böttger 53.  
 Kershaw 243.  
 Kiliani 13, 14, 15, 17, 238.  
 Kirwan u. Higgins 7.  
 Kissock 243, 262.  
 Klaproth 7.  
 Klauber 315.  
 Klauer 54, 64.  
 Kleiner-Fiertz. 11, 13, 178, 236.  
 Kleist 153.  
 Klemp 144.  
 Kling u. Lassier 146.  
 Klingberg 323.  
 Klingenuß 142.  
 Klüß 158.  
 Knöffler u. Ledderboge 182, 187.  
 Knott u. Mac Gregor 65.  
 Knowles 193.  
 Kohler 125.  
 Kohn-Abrest 25, 92, 145, 148, 153, 154, 158, 334.  
 Kolthoff 142.  
 König 323.  
 Konineč, de 146, 148.

- Konno 75.  
 Konowalow 92.  
 Konsortium für Elektrochemische Industrie 215.  
 Korsharova u. Osipow 144.  
 Kowalke 80, 119.  
 Krafft 183.  
 Krahl 324.  
 Kramer 309.  
 Kratky u. Bares 320.  
 Kraus 144.  
 Krause 119, 305, 308, 309, 327.  
 Kraut u. Popp 54.  
 Kremann 57, 62, 67.  
 — u. Lorber 67.  
 — Lorber u. Maas 205.  
 — u. Müller 92.  
 Krieger 317.  
 Kriews 318.  
 Kroll 39, 57, 179, 180, 182, 184, 330.  
 Krupp 121, 132.  
 Krüß u. Moraht 183.  
 Krynitzky 98.  
 Kuehnrich 107, 110, 115, 123.  
 Kugelgen, v. 210, 215, 245, 249.  
 — u. Danneel 242.  
 — u. Seward 210, 231, 247.  
 Kuhn, Gebhart u. Grabert 314.  
 Kunheim & Co. 273.  
 Kunze 256.  
 Küppers Metallwerke 326.  
 Kurnakow 53, 54, 63.  
 — u. Stepanow 66.  
 — Urasow u. Grigorjew 109.  
 — u. Zukowski 54.  
 Kyropoulos 292.  
 La Glacière 10.  
 Lage 176, 276.  
 Lalbin 205.  
 Lampadius 54.  
 Lancesseur u. Maillard 283.  
 Lançon 316, 322.  
 Lang 287, 326.  
 Langbein 59.  
 Lange 314.  
 Langenhove, van 77, 196, 234.  
 Langlande 316.  
 Langley 93.  
 Lantsbury 78.  
 La Pierre 287.  
 La Roche 81.  
 Lauber u. Necker 309.  
 Laur 272, 280.  
 Laurent u. The Aluminium Solder Co. 324.  
 Lautawerk 75, 344, 349, 350.  
 Lauterborn 182, 194, 195.  
 Lavandeyra, de 106.  
 Lavin 152.  
 Lavoissier 7.  
 Lawrie 267.  
 Lebeau 20, 57, 59, 61, 68, 183, 206, 233, 234, 257.  
 Lebedeff 196.  
 Le Blanc 53, 59.  
 Lecesne 274.  
 Le Chatelier 10, 11, 69, 73, 229, 236, 246, 322, 323.  
 — u. Morin 270.  
 Lecocq de Boisbaudran 93.  
 Ledebur 88, 146, 148.  
 Legate 290, 293.  
 Legget 265.  
 Le Grix 311.  
 Lehmann 79.  
 Lejeal 303.  
 Lengyel, de 178.  
 Leo 141.  
 Loeb 290, 293.  
 Le Redotte 52, 178, 226, 230, 239, 240, 245, 246.  
 Leroux 267.  
 Le Verrier 14.  
 — u. Minet 273.  
 Levi 278.  
 — -Malvano u. Marantonio 76, 78.  
 Lévy 201, 202, 302.  
 Lévy 94, 98, 131.  
 — u. Hamburger 39.  
 Lewin 56.  
 Lieben 333.  
 Liebmann 20, 183, 233.  
 Liès-Bodart u. Jobin 168, 178.  
 Limb 226.  
 Lindsay 269.  
 Linnemann 207, 217.  
 Linsenmayer 202, 205.  
 Lippmann, v. 1.  
 Litot 323.  
 Livermore 309.  
 Lobley 307.  
 Lodin 234.  
 Lodyguine 298, 302.  
 Loisel u. Nacivet 210, 219.  
 Lond u. Rapp 323.  
 Longuinine u. Schukerew 73.  
 Lontin 234, 246, 247.  
 Lonza-Werke 249.  
 Lorenz u. Clark 206, 253.  
 — Jabs u. Eitel 235.  
 — u. Plumbridge 99.  
 Losana 143, 144.  
 — u. Rossi 153.  
 Lösekann 270.  
 Lossier 241, 246, 284.  
 Löt- u. Schweißmittel-Gesellschaft 319.  
 Lowe 321.  
 Löwe & Co. 121.  
 Löwenstein 172.  
 Löwig 270, 272.  
 Luckow 147.  
 Ludvik 63, 64, 66, 67, 70, 85, 99.  
 Luff 142, 146.  
 Lundell u. Knowles 148.  
 Lunge u. Schmidt 43.  
 Lyte 220, 244.  
 Mac Adams 91, 126.  
 Mach 84, 85, 124.  
 Mac Farlane 323.  
 Madsen 199.  
 Macy 54.  
 Magna Metal Corp. 65.  
 Maiche 201, 202.  
 Malovich & Co. 176, 180, 181, 182, 189.  
 Malvano 121.  
 Manchot 98, 151.  
 — u. Fischer 93.  
 Mann 198.  
 Mansuri 104.  
 Mar 141.  
 Marchal u. Wiernik 147, 149.  
 Mareska u. Donny 16.  
 Marggraff 6.  
 Margot 29, 115, 298.  
 Marguet 210.  
 Marino 203, 204, 205, 299, 302.  
 Marnignac 102.  
 Markownikow 283.  
 Marks 57.



- Maront 318.  
 Marrett 102.  
 Marshall 140.  
 Martin 9, 107, 304.  
 Martins 48, 110.  
 Maschinenbauanstalt Humboldt 61.  
 Masing 70.  
 — u. Tammann 51, 56.  
 Mathesius 60, 61, 245, 255.  
 Mathewson 52, 55, 56, 57.  
 Matignon 179, 182, 255, 264.  
 — u. Lassieur 31.  
 — u. Monnet 101.  
 Matthiessen 168, 212, 228.  
 — u. Bunsen 224.  
 Maussier 186, 194, 195.  
 Mazotto 53.  
 Mazuir 290, 296.  
 Mc Adams 82, 89, 103.  
 Mc Ihiney 240.  
 Mc Nitt 177, 216, 224.  
 Mehl 84.  
 Mehner 173.  
 Meigh 309.  
 Meißner 45.  
 Méker 343.  
 Mellen 265.  
 Mellor 65.  
 Melzer 326.  
 Mendes de Costa-Vet 157.  
 Menges 187.  
 Merica u. Gurevich 311.  
 — Waltenberg u. Freeman 28.  
 Merle & Co. 10.  
 Merrit 316.  
 Merz u. Weith 53.  
 Meslans 72, 227, 245, 247.  
 Messner 73.  
 Metallbank u. Metallurgische Gesellschaft 25, 55, 57, 60, 61, 71, 72, 84, 95, 245, 255, 266, 325, 335.  
 Metallhütte Baer & Co. 316.  
 Metallwerke Haselberger & Co. 320.  
 Metallwerk Max Brose & Co. 114.  
 Metten 276.  
 Mewes 231.  
 Meyer 188.  
 — E. 277.  
 Michel 62, 108.  
 Michel-Rousset 287.  
 Mies 293.  
 Millet 322.  
 Milliken 100.  
 Millington 78.  
 Mills 270.  
 Minet 11, 12, 14, 234, 235, 247.  
 — -Abel 104, 116, 132.  
 Minning 145, 147.  
 Minovici u. Grozea 42.  
 Mix u. Genest A.-G. 294, 295, 299.  
 Moench 305.  
 Mohs 48.  
 Moissan 25, 34, 93, 98, 101, 104, 105, 111, 153, 154, 165, 168, 188, 225, 226, 264, 334.  
 — u. Chavanna 263.  
 — u. Lebeau 233.  
 Meissonier 265.  
 Moldenhauer 42, 59, 165, 185, 280, 330, 333.  
 — u. Andersen 226, 244.  
 Moll & Co. 321.  
 Monath 316.  
 Monckton 189.  
 Monseret 288.  
 Montangesellschaft 305.  
 Montby, de 82, 106, 113.  
 Montgelas 181, 194, 201, 202, 205, 245.  
 Moody 144.  
 Moore 147.  
 Morel 278.  
 Morin 10.  
 Morris 113, 133, 188, 326.  
 Morrison 172.  
 Moser, v. 149.  
 — u. Iranyi 148.  
 Moskopp u. Barth 45.  
 Mourey 322.  
 Müller 51, 149, 274, 278, 308, 327.  
 — E., u. Wertheim 142.  
 — H. 140.  
 — R. 200.  
 Murmann 86, 130, 245, 247.  
 Muth 277, 279.  
 Muthmann 26, 57, 212, 233, 263.  
 — u. Weiss 263.  
 Mylius 41, 45, 305.  
 — F. u. W. 69, 145.  
 Myrtill u. Bernard 213, 236.  
 Naef 188.  
 Nahnsen 205.  
 — u. Pflieger 201, 202.  
 Naish 130.  
 Napier 220, 240.  
 Natzmann 505.  
 Nauhardt 301.  
 Naulty Smelting and Refining Comp. 81, 107.  
 Naylor u. Hutton 86, 124, 265.  
 Neesen 290, 293.  
 Neild u. Campbell 320.  
 Netto 10, 13, 16, 174, 187, 192, 270.  
 — und Salamon 13.  
 Neumann 206, 251.  
 — u. Bergve 211, 228, 253.  
 Niagara Electric Co. 346.  
 Nicklas 200.  
 Nicol 284.  
 Nicolai 312, 317.  
 — u. Börner 317.  
 Nicolardot 144, 148, 155.  
 Niedersachsenwerke A.-G. 304.  
 Nielsen 290, 295, 315.  
 Niewerth 173, 175, 180, 182, 186, 190, 195.  
 — u. Overbeck 205.  
 Nilson u. Pettersson 68, 193, 202.  
 Nitrogen Co. 224, 228, 244.  
 — Products Co. 173.  
 Nodon 65, 245, 246.  
 Noiret 324.  
 Nolf 199.  
 Normen-Ausschuß 264.  
 Norske A/S for Elektrokemisk Industrie 276, 278.  
 Norton 179, 180.  
 — u. Twitchell 58.  
 Novel 294, 322.  
 Obach 55, 59.  
 Odam 319.  
 Oechsner de Köninck 200.  
 Oerstedt 7, 191.  
 Oesterheld 25, 27, 68, 143.  
 Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion 17, 210, 270.  
 Oettel 228, 256, 257, 268.

- Ohlmüller u. Heise 43.  
 Okada 141.  
 Oliven 304, 314.  
 Oliver 240, 281.  
 Omeshäuser 324.  
 Omholt, Böttiger u. Seidler 218.  
 Onda 197.  
 Oordt, van 145.  
 Oppermann 290, 293, 333.  
 Or, de l' 99, 100.  
 Orlandi 221.  
 Ormiston 113, 324.  
 Osmond 83.  
 Ostwald 43, 165.  
 Otypka 325.  
 Overbeck u. Niewerth 202.  
 Overend u. Overend Aluminium Soldering Processes Lim. 321.  
 Packard 273.  
 Pacz 97, 131, 284, 335.  
 Page 305.  
 — u. Anderson 316.  
 Palmaer 28.  
 Parker 175.  
 — u. Robinson 175, 182.  
 Parkinson 62, 64, 67.  
 Patrouilleau 275.  
 Parr 107, 114.  
 Parravano u. Agostini 334.  
 Parsons u. Barnes 145.  
 Partin 84, 106.  
 Pascal u. Jouniaux 26, 235.  
 Passalacqua 290, 297, 319.  
 Paton 64.  
 Patten u. Mott 200.  
 Peacock 278, 279.  
 Pearson 91, 185, 186.  
 — Liddon u. Pratt 185, 195.  
 — Turner u. Andrews 197.  
 Pease 118.  
 Pécheux 73, 84, 103.  
 Péchiney 10, 70.  
 — & Co. 16.  
 Pedemonte 275.  
 — Vallatelli u. Vialers 274.  
 Peffer 273.  
 Peniakoff 189, 243, 273, 274, 278, 281.  
 Pennsylvania Nickelworks 343.  
 Percy 9, 191.  
 Perman 25.  
 Pertusi 42.  
 Peters 346.  
 Petit 148.  
 — -Devaucelle 197.  
 Petitjean 182, 194.  
 Petrenko 82.  
 Petrie 214.  
 Petrov 325.  
 Pfanhauser 291.  
 — -Langbein-Werke 288.  
 Pfiel u. Auspitzer 184, 195.  
 Pfleger 175.  
 — u. Ott 219.  
 Pfretzschner & Co. 315.  
 Pfyffer 325.  
 Phillipps 147, 148.  
 Phipson 52.  
 Physikalisch-Technische Reichsanstalt 264.  
 Picavet 320.  
 Pieper 269.  
 Pistor u. Rakowicz 64.  
 Pittsburg Reduction Co. 11, 238, 246, 263, 264, 348.  
 Piwowarsky 60.  
 Placet u. Bonnet 201, 204, 205.  
 Platsch 274.  
 Plinius 6.  
 Plumb 246.  
 Pochwadt 312.  
 Polzenius 314.  
 Popp u. Bradley 76.  
 Portevin 70, 77, 87, 88.  
 — u. Arnon 77.  
 — u. Le Chatelier 73, 75.  
 Pott 6.  
 Poulenc 72.  
 Prager 274.  
 Preira 331.  
 Price 182, 188, 248.  
 — u. Horry 227, 231.  
 Pring 165.  
 Proctor 300.  
 Pruzkowski 114.  
 Pucillo 286, 287, 290, 296.  
 Püttner 182.  
 Pyne u. Hardecastle 235.  
 Quaglio 287.  
 Quentin 302.  
 Quercigh 51.  
 Rae 320.  
 Raeder 321.  
 Ramage 304, 322.  
 Randall 90.  
 Raschen 211.  
 — u. United Alkali Co. 221.  
 Rassow u. Velde 28.  
 Rathenau 13, 19, 227, 253.  
 — u. Suter 19, 208, 249, 252.  
 Rathgen 143.  
 Raynaud 273.  
 Read 79, 81, 116, 133.  
 — u. Greaves 81, 100, 111, 112, 117, 119.  
 Reader, v. 77.  
 Rebello 325.  
 Regelsberger 144, 146, 147.  
 Reichhardt 181, 231.  
 Reillon 19, 189.  
 — Montagne u. Bourgerel 187, 189.  
 Reimann 105, 106.  
 Reinbold 203.  
 Reinglaß 117, 128, 130, 266, 330, 343.  
 Reinhold 319, 320.  
 Reissmann 115.  
 Reitzenstein v. 329.  
 Rengade 25, 27.  
 Rennerfelt 213.  
 Reuleaux 97.  
 Reuter Dahl 189.  
 Reynold 20, 183.  
 Rhein. Elektrowerke A.-G. 198.  
 Rhenania 270.  
 Rhodin 290, 296.  
 Richards 27, 42, 93, 168, 209, 232, 236, 322.  
 — u. Hunt 109.  
 — u. Thomsen 28.  
 — Th. W., u. Courant 54.  
 Richardson 109, 235.  
 — u. Grey 220, 244.  
 Richaume 312.  
 Riche 98.  
 Richter 284, 313, 341.  
 Ridie 100.  
 Rieger 125.  
 Rieth u. Beilstein 52.  
 Rietz u. Herold 201, 204.  
 Rinmann 277.  
 Rivera-Maltes 92.  
 Rix u. Withaker 80, 118.

- Roberts 94, 231.  
 — -Austen 51, 83.  
 Roche 106.  
 Rodenfeld 283.  
 Rodt u. Kindscher 142.  
 Röhrig 25, 41, 327.  
 Røepper u. Scholl 218.  
 Roger 92, 204, 205, 220,  
 230, 234, 236.  
 Rogers 244.  
 — Koebig u. Mann 216,  
 217.  
 Rohland 140.  
 Rohn 307.  
 Rolka 322.  
 Roman 106, 322.  
 Roos 27.  
 Rose 9, 52, 191.  
 Rosenhain 45, 51, 58, 61,  
 76, 90, 121, 128.  
 — u. Archbutt 87.  
 — Archbutt u. Hanson  
 108.  
 — u. Grogau 244.  
 — u. Lantsberry 79, 80.  
 Rosen-Hogendijk, van  
 51.  
 Rossi 93, 265, 334.  
 Rossignol 325.  
 Rossitter u. The British  
 Cyanides Co. 175.  
 Rostosky 313, 325.  
 Rousseau, Gebr. 9.  
 — u. Morin 191.  
 Rouvier 326.  
 Roux 287, 290, 300.  
 Royen 153.  
 Royer 302.  
 Rozycki 148.  
 Rübel 63, 80, 81, 104, 114,  
 332.  
 Rudemann 318.  
 Rüdiger u. Karpinski 44.  
 Rüdüsüle 142.  
 Rudolf 274.  
 Ruff 25, 165, 308.  
 — u. Hartmann 27, 330.  
 — u. Johannsen 25, 217,  
 253.  
 — u. Plato 25, 225, 227,  
 244.  
 Rümpler 299.  
 Rupp 43.  
 Ryan 293.  
 Rydberg 23, 48.  
 Sahmen 62.  
 Salamon 13, 16.  
 Salkowski 41.  
 Salm 324.  
 Samuel, Tucker, Farel u.  
 Jouard 229.  
 Sander u. Meissner 85, 87.  
 Sauer 322.  
 Sauerwald 103.  
 Saunders 274, 279.  
 Scala 325.  
 Schaag 202.  
 Schäfer u. Schael 60, 61.  
 Scheele 8.  
 Scheiderer 157.  
 Scheitlin 17, 210, 218.  
 Schenkel 341.  
 Schering 234.  
 Scheurer 52, 56.  
 Schindler 238.  
 Schirm 144, 149.  
 Schirmeister 64, 69, 73,  
 78, 87, 93, 94, 99,  
 102, 104 105, 107, 109,  
 111.  
 Schlegel 330.  
 Schleiffarth 73, 125.  
 Schmidt 317, 336.  
 Schneider 147, 148, 149.  
 Schneller 187.  
 — u. Astfalck 190.  
 Scholl u. Röpper 209.  
 Schöller 53.  
 Schönbach 288.  
 Schöneis 146, 148.  
 Schönfeld u. Himmelfarb  
 44.  
 Schoop 313, 317, 339.  
 Schüller 54.  
 Schulte 94.  
 Schultz u. Fischer 90.  
 Schulz 69.  
 — u. Wählert 90.  
 — u. Winkler 308.  
 — E. H. 63, 87, 90, 121,  
 126, 129, 130.  
 Schulze, A. 28, 87.  
 Schumacher 278, 288.  
 Schumann 53, 59.  
 Schürger 59.  
 Schütz 53.  
 Schwahn 187, 189, 190.  
 — u. Schneller 195.  
 Schwarz, v. 116, 121,  
 160.  
 Schweizerische Metallurgi-  
 sche Gesellschaft 13, 15,  
 246.  
 — Sodafabrik Zurzach Sou-  
 der 274.  
 Seamon 144.  
 Search 100.  
 Secrétan 79.  
 Seidell u. Horwitz 77.  
 Seifert 323.  
 Self 83, 98.  
 Seligmann u. A.-G. für auto-  
 gene Aluminiumschwei-  
 ßung 318.  
 — u. Williams 43, 327, 345.  
 Sèllès 325.  
 Senet 201, 202, 243, 281.  
 Serpek 166, 185, 188, 195,  
 243, 275.  
 Serullas 55, 56.  
 Setlik 263.  
 Setterberg 174.  
 Seubert u. Schmidt 179,  
 173.  
 Seward 210, 245, 248.  
 — u. Bidder 215.  
 — u. Kügelgen, v. 60, 216,  
 226, 228, 256.  
 Seymour 185.  
 — u. Brown 185, 186, 195.  
 Shavinigan Electrometals  
 Co. 284.  
 Shephard 54, 87, 99.  
 Sibbers 151.  
 Sidener u. Pettijohn 144.  
 Siemens, W. 12.  
 Sieverts 330.  
 Silesia 269.  
 Silver 323.  
 Simons 154.  
 Sinding-Larsen 196, 280.  
 — u. Storm 186.  
 Sisco u. Whitmore 76.  
 Skaupy 329.  
 Slade 274.  
 Sloet van OldruitenborgH  
 254.  
 Smalley 78.  
 Smart 89, 126, 130.  
 Smirnow u. Kurnakow 63.  
 Smith 52, 53, 55, 57, 156.  
 — u. Bennett 199.  
 — u. Veazey 211, 215.  
 — u. Withrow 199.  
 Smits u. de Gruyter 28.

- Societa Italiana di applica-  
 zione elettrica 193.  
 Société An. des Ateliers  
 d'Aviation Louis Bré-  
 guet 315, 326.  
 — An. des Usines de Riou-  
 péroux 17.  
 — d'Electrochimie 209,  
 249, 346.  
 — Electrometallurgique  
 Française 13, 241, 274,  
 348.  
 — Gen. de Bozel 59.  
 — Gen. des Nitrures 136,  
 275.  
 — Girod 273.  
 — internationale des usines  
 et fonderies d'Alumi-  
 nium 326.  
 — Néo-Metallurgie 197.  
 — l'Omniium des Industries  
 norvégiennes 321.  
 — des piles électriques 201.  
 — Renard & Cie. 301.  
 Sodium Process Co. 219, 228.  
 Solbisky 112.  
 Sollacaro 324.  
 Solloway 321.  
 Solvay & Co. 199.  
 Sonnenschein 52.  
 Sonstadt 178, 181.  
 Sorel 106, 112.  
 Sörensen 266, 314, 317.  
 Souza, de 166, 188.  
 Specketer 171, 172, 275.  
 Sperry 77, 78, 80, 111.  
 Sprenger 213, 230, 237.  
 Spring 29, 176.  
 Springorum 81.  
 Stabilimenti Biak u. Pou-  
 chain 315.  
 Stamm 153.  
 Standard Alloy Lim. 101.  
 Stansbie 155.  
 Stansfield 179, 180.  
 Stark u. Haupt 108.  
 — u. Wickert 319.  
 St. Claire Deville s. Deville.  
 Stead 147, 148.  
 Steinmann 73.  
 Steinweg 312.  
 Stenquist 66.  
 Stepanow 63.  
 Stephan u. Southerton 194,  
 198.  
 Sterner-Rainer 313.  
 Stewart 324.  
 St. Gadiant 142.  
 St. Laurent u. Mackintosh  
 186, 278.  
 Stock 144, 147.  
 — u. Goldschmidt 233.  
 Stockdale 73, 77.  
 Stockem 57, 58, 63.  
 Stockmeyer u. Hanemann  
 66.  
 Stoerk 214, 215.  
 Stolberg 142.  
 Strakosch & Co. u. Dr. We-  
 ber 269.  
 Strasser 265, 323.  
 Strauss 60.  
 Strecker u. Jungck 140.  
 Stumpf 325.  
 Stutzer 333.  
 Suchier 106, 113.  
 Suchy 263.  
 Süddeutsche Edel- u. Un-  
 edelmetallindustrie-Ber-  
 eufsgenossenschaft 284.  
 — Kabelwerke A.-G. 88.  
 Summer u. Withrow 59.  
 Susini, de 108, 126, 131,  
 133.  
 Suter 19, 227.  
 — u. Redlich 253.  
 Szarvasy 303.  
 Szirmay u. Tetéleni 274.  
 Taddei 193.  
 Take 80.  
 Talbot Lim. u. Knell 305.  
 Tamaru 59.  
 Tammann 3, 16, 48, 50, 51,  
 62, 84, 102.  
 — u. Ohler 64.  
 — u. Sotter 109.  
 Tannert 80.  
 Tassily 299.  
 Taylor 322.  
 Terrel 107.  
 Terrets 284.  
 Tessier du Motay 186.  
 Thaulow 318.  
 Theobald 284.  
 Thierig 320.  
 Thierry 182.  
 Thomas 174, 307.  
 — u. Tilley 202, 205.  
 Thomson 147, 148.  
 Thompson 173, 179,  
 182, 195, 235.  
 — u. White 174, 191.  
 Thoms u. Bonnet 205.  
 — u. Burgum 204.  
 Thowless 174, 191, 321.  
 Tinklar u. Masters 45.  
 Tissier, Gebr. 9, 117, 191,  
 302.  
 Titan-Gesellschaft 183.  
 Tofehn u. Light Metals Co.  
 105.  
 Tone 185, 188, 195, 241,  
 280.  
 Trautz 228.  
 Treadwell u. Stern 199.  
 Tréfileries 301.  
 — et Laminoire du Havre  
 302.  
 Treibacher Chem. Werke  
 59, 94.  
 Trézel 113.  
 Trillat 44.  
 Trolles 275.  
 Tronel 288.  
 Trost 212.  
 Tucker 212, 235.  
 — u. Moody 165, 166, 184.  
 — u. Thomssen 167, 199.  
 — u. Whitney 226, 228.  
 Tullis 266.  
 United Lead Co. 61, 62, 66.  
 Urasow 62, 91, 103.  
 Urbanitzky u. Fellner 240.  
 Urbasch 146.  
 Usines de Riouperoux 209,  
 210, 215, 217, 232, 249,  
 346.  
 U. S. Reduction Co. 266.  
 Utz 44.  
 Uyeno 92, 133, 333, 343.  
 Vanstone 54.  
 Varin 236.  
 Vaugan 106.  
 Vauquelin S.  
 Vautin 183, 220, 252, 334.  
 — u. Borchers 244.  
 Veazey 67.  
 Vegesack 66.  
 Verein Deutscher Ingenieure  
 48.  
 Vergé 273.  
 Verner 290, 297.

- Vialay 185, 264.  
 Viel 182, 188, 192.  
 — u. Jeantet 195.  
 Vienne 297.  
 Vigeland-Aluminiumwerke  
   350.  
 Vignon 147.  
 Vigouroux 151.  
 Villamil 141.  
 Villon 292, 303.  
 VirginiaElectrolyticCo.346.  
 — Laboratory Co. 210, 215,  
   218, 226, 245, 248.  
 Vitali 154.  
 Vits 44.  
 Vogel 62, 65, 74, 94, 109,  
   342.  
 Vogelsanger 290, 295.  
 Vortmann 147.  
 Voss 67.  
 Vürtheim 142.  
  
**Wachwitz** 304.  
 Wählert 76, 78.  
 Wagner 191.  
 Waldo 175, 182.  
 Walker 155.  
 Wallace u. Wassmer 232.  
 Walter 99, 203, 220, 244,  
   245.  
 Wanklyn 51, 170.  
 — u. Chapman 64.  
 Wanner 190.  
 Warburg 206.  
 Warga 305.  
 Warren 51, 58, 64, 174, 184,  
   190, 205, 233, 234, 246,  
   331.  
 Wart, van 76.  
 Wartenberg, v. 54, 63.  
 Watt 17.  
  
 Watts 201, 334.  
 Weatherford 324.  
 Weathley 107, 116.  
 Weaver 279.  
 Weber 189, 198, 266, 279.  
 Webster 10, 80, 81, 101.  
 Wedding 194.  
 Wedekind u. Dürr 37.  
 Weeren 41, 42.  
 Wegner 298.  
 — u. Gührs 293, 298.  
 Weil, Quintaine u. Lepseh  
   301.  
 Weisshaupt 190.  
 Weldon 188.  
 Wells 324.  
 Welter 95.  
 Wendehorst 144.  
 Wenger u. Währmann 147,  
   149.  
 Werdermann 191.  
 Westinghouse Co. 132.  
 Wetzel 327.  
 — u. Konarsky 151.  
 White 174, 192.  
 Wickel u. Loebel 170.  
 Wiechowski 206.  
 Wieland 314.  
 Wiernick, T. u. S. 161.  
 Wilkins u. Morris 323.  
 Wiles 109.  
 Wilke-Dörfurt 141, 142, 145,  
   157.  
 Willot 63.  
 Williams 45, 50, 147, 170,  
   202, 205.  
 Willmott 323.  
 Willson 182, 188, 196.  
 — u. Haff 178, 181.  
 Wilm 69 74, 85, 108, 125,  
   126, 127, 128.  
  
 Wilson 70, 73, 79, 112,  
   129.  
 Winkler 37, 170, 171, 179,  
   241, 331.  
 — Cl. 11, 234.  
 Winteler 15.  
 Winter 53.  
 Wislicenus u. Kauffmann  
   92, 334.  
 Withey 155.  
 Withrow 53.  
 Wogrinz 301.  
 — u. Halla 292, 300.  
 Wöhler 7, 8, 9, 11, 72, 93,  
   98, 104, 183, 204, 225,  
   227.  
 — u. Bussy 8, 20.  
 — u. Matthiessen 181.  
 — u. Michel 64, 84, 93, 104,  
   107, 111.  
 — u. Müller 59.  
 Wohlgenuth 334.  
 Wohlk 144.  
 Wolcott 280.  
 Woronin 229.  
 Wright 99, 100, 103, 117.  
 Wunder u. Chéladzé 145.  
 — u. Schapiro 149.  
 — u. Wenger 143.  
  
**Zachert** 329.  
 Zackert 331.  
 Zecrleder, v. 104, 109, 112,  
   309.  
 Zelco Metal Co. 90.  
 Zeczuzny 62.  
 Ziegler 147, 156.  
 Zikes 44.  
 Zink 284.  
 Zmerzlikar 43.  
 Zukowski 55, 64.

## Alphabetisches Sachregister.

- Abfälle der Leichtmetalle, Aufarbeitung 262, Verwertung 266.
- Abraumsalze, Staßfurter 3, 4.
- Acieral 106, 113, Tab. VIII, Nr. 14.
- Alkali, mineralisches 7, vegetabilisches 7.
- Alkaliamalgame 52, Schmelzpunkte 53.
- Quecksilberverlust beim Erhitzen 53.
- Alkalichloride, Elektrolyse 211.
- Alkalien, Geschichtliches 7.
- Alkalihydroxyde 135.
- Alkalimetalle, 2. s. a. Leichtmetalle, sowie die einzelnen Metalle.
- Bestimmung im Aluminium 145.
- chemisches Verhalten gegen Metallsalze im Schmelzfluß 39, gegen Petroleum 42, gegen Säuren 40, gegen Wasser 39.
- Dampfspannung 27.
- Einrichtungen zur Schmelzelektrolyse 217.
- Herstellung durch chemisch-thermische Spaltung 169, durch kaltflüssige Elektrolyse 199, durch Schmelzelektrolyse 206, 211, 216, 220, 221.
- als Legierungs- u. Zusatzmetalle 49, 50, 51, 55, 57, 61, 62, 71, 90, 97, 116, 117.
- lichtelektrisches Verhalten 29.
- Nachweis 140.
- natürliches Vorkommen 3.
- Preise 347.
- Radioaktivität 29.
- Reduktionsmittel für Alkalimetalle 169, Aluminium 171, Calcium 170, Kohle 173, kohlenstoffhaltige Gase 176, Magnesium 170, Metalle 173, Silicium und Silicide 177.
- Reduktionswirkung auf Oxyde, Sulfide und Salze 37.
- Rohstoffe 267.
- Stellung in der Spannungsreihe bei verschiedenen Temperaturen 28.
- Verwendung 329.
- Zerkleinerung 28.
- Alkalimetalllegierungen 49, 50, 61, 69, 70.
- Herstellung 50, 220, 244.
- Zersetzen durch Erhitzen 176.
- Alkalinitride 136.
- Alkalisalze 137.
- organische 138.
- Alkalisulfide 136.
- Alpax 96.
- Aludur 85.
- Aluman, Tab. IX Nr. 17.
- Alumen 6.
- Aluminium, Anlassen 327.
- Atomgewicht, Atomzeichen 2.
- Aufbau und Gefüge des technischen 28.
- Bestimmung, gasvolumetrisch 144, gravimetrisch 144, maßanalytisch 143.
- chemisches Verhalten gegen Alkalichloridlösungen 42, gegen Alkalien 41, gegen Alkalifluoride 39, gegen Alkohol 43, gegen Ameisensäuredämpfe 36, gegen Ammoniakwasser 41, gegen Ammoniumnitrat 42, gegen Borsäureanhydrid 36, gegen Chlor 34, gegen Erdalkalioxyde 38, gegen Halogene 35, gegen schmelzendes Kali 38, gegen Kohlenstoff 36, gegen feste Kohlensäure 37, gegen gechlorte Kohlenwasserstoffe 43, gegen Lithiumcarbonat 38, gegen Luft 30, 31, gegen Metallsalzlösungen 42, gegen Methylalkohol 43, gegen Natrium-superoxyd 38, gegen Nitratlösungen 42, gegen Phenole 43, gegen Phosphate 38, gegen Quecksilbersalze 42, gegen Säuren 40, gegen Salpeter 38, gegen Schwefel 33, gegen Schwefel und Wasserdampf 33, gegen Schwefelkohlenstoff 37, gegen Schwefligsäureanhydrid 34, gegen Selen 33, gegen Stickoxydgas 35, gegen Stickstoff 32, gegen Sulfate 38, gegen Wasser 30, gegen Wasserstoff 33, gegen Wasserstoffsuperoxyd 41.

- Aluminium, chemische Widerstandsfähigkeit unter den Gebrauchsbedingungen 43, 336.
- Darstellung, Geschichtliches 8.
  - Dekapieren 290, Dekapierungsverfahren 293.
  - Dichte, Änderung durch thermische oder mechanische Behandlung 26.
  - Einfluß von Metallzusatz 69.
  - Einzelkristalle bei Zugbeanspruchung 28.
  - Elektrolyse der Salzlösungen 200.
  - Färben 286.
  - Festigkeit, abhängig von Reinheit 24.
  - Galvanisierung 289, 291, Bäder 301, mittels metallischer Zwischenschicht 297, durch Anreiben 302, Eintauchen 302, Kontakt 302.
  - Gasaufnahme 29.
  - Gestehungskosten 349.
  - Gießen 307, 309.
  - Goldfällung aus Cyanlaugen 42.
  - Härten durch Legieren 69, durch mechanische oder thermische Behandlung 306.
  - Herstellung durch thermische Spaltung 184, durch kaltflüssige Elektrolyse 199, durch Schmelzelektrolyse 234, 257.
  - Krystallform 33.
  - als Legierungs- und Zusatzmetall 49, 55, 57, 68, 69 bis 133.
  - Löten 311, Löt- und Schweißverfahren 314, Lot- und Flußmittel vereinigt 320, Lotzusammensetzungen 321.
  - mechanische Bearbeitung 305.
  - Metallbelegung auf mechanischem Wege 304.
  - metallographische Analyse 159.
  - Metallüberzüge auf 289.
  - Nachweis 143.
  - Name 6.
  - Oberflächenbehandlung, Oberflächenschutz 285.
  - Oberflächenverzierung 286.
  - physikalische Eigenschaften 23, Ausdehnungskoeffizient 26, Elastizitätsmodul 24, Elektrizitätsleitung 27, elektrolytisches Potential 28, Farbe 23, Festigkeit 24, Härte 23, Magnetismus 28, Verhalten gegen Röntgenstrahlen 29, Schmelzpunkt 25, Schmelzwärme 27, Siedepunkt 25, spezifisches Gewicht 226, spezifischer elektrischer Widerstand 28, spezifische Wärme 27, Stellung in der Spannungsreihe 29, Ventilwirkung 29, Wärmeleitung 27, Strich auf Glas 29, Torsionsmodul 24.
- Aluminium, Produktionszahlen 13, 348.
- Prüfung auf Korrosionsbeständigkeit 45.
  - Raffination des Rohmetalls 264.
  - als Reduktionsmittel für Alkalimetalle 171, für Erdalkalimetalle 179, für Metalloxyde 334, für trockene Metallsalze 339.
  - Reinigungs- und Flußmittel zum Löten 316.
  - Rekrystallisation 28.
  - Schwärzen 286.
  - Statistisches 347.
  - Trennung von anderen Elementen (analytisch) 145, von Beryllium 145, von Eisen 146, von Magnesium 145, von Mangan 149, von Nickel 149, von Titan 148, von Uran 149, von Wolfram 149, von Zirkon 149.
  - Untersuchung der Rohstoffe 160.
  - Verkaufspreise 13, 343.
  - Verschweißen, durch Druck 29, durch Hitze 304, 310.
  - Verwendung 332, für chemische und metallurgische, auch Licht- und Sprengstoffzwecke 332, für bauliche, maschinen- u. elektrotechnische Zwecke 339, für kleingewerbliche und sonstige Zwecke 339, für technisch-konstruktive Zwecke 336, für chemisch-technische Apparaturen 45, in der Gärungsindustrie, Molkerei, Käseerei und für sonst. landwirtschaftliche Zwecke 44.
  - Walzen, Ziehen, Drücken, Prägen 309.
  - Wärmebehandlung 347.
  - Weltproduktion 13, 348.
  - Wertigkeit 2.
  - Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe 336.
  - Zersetzungsspannung der Salze 168.
- Aluminiumabfälle, Untersuchung 158.
- Aluminiumamalgame 205.
- Aluminiumanalyse, metallographische 159.
- Aluminiumasche und -krätze, Analyse 158.
- Aluminiumbronze (= Blattaluminium) 24.
- Aluminiumbronzten (= Kupferlegierungen) Tab. I Nr. 78, 82, 83.
- Aluminiumfluorid und Doppelfluorid, Darstellung 269.
- Aluminiumhydroxyd 136.
- Aluminiumkochgeschirr, Schwärzungserscheinungen 45.
- Aluminiumkrätze, Untersuchung 158.

- Aluminium-Kupferlegierungen 72, Analyse 156.  
 Aluminiumlagerguß 101.  
 Aluminiumlegierungen 69.  
 — Analyse 155.  
 — Bildungswärmen 69.  
 — mit Alkalimetallen 71.  
 — Potentiale (Spannungen) 70.  
 — mit Ag 82.  
 — mit As 104.  
 — mit Au 83.  
 — mit Be 83.  
 — mit Bi 102.  
 — mit Ca 72.  
 — mit Ce 94.  
 — mit Cd 91.  
 — mit Co 111.  
 — mit Cr 104.  
 — mit Cu 72, Veredlungsfähigkeit durch Wärmebehandlung 74.  
 — mit Cu und Bi 79.  
 — mit Cu und Fe 79.  
 — mit Cu und Mg 74, 85.  
 — mit Cu und Mn 85.  
 — mit Cu und Ni 81.  
 — mit Cu und Si 97.  
 — mit Cu und Sn 79.  
 — mit Cu und Zn 78, 90.  
 — mit Cu, Zn, Sn und Bi 100.  
 — mit Erdalkalimetallen 72.  
 — mit Fe 108.  
 — mit Fe und Mn 109.  
 — mit Ga 93.  
 — mit Hg 91.  
 — mit Li 71.  
 — mit Mg 84.  
 — mit Mg und Ag 85.  
 — mit Mg und Ni 86.  
 — mit Mg und Zn 86.  
 — mit Mn 107.  
 — mit Mo 106.  
 — mit Nb 102.  
 — mit Ni 111, 113.  
 — mit Ni und Cu 112.  
 — mit Ni, Cu und Zn 112.  
 — mit Ni, Sn und Cd 112.  
 — mit Pb 99.  
 — mit Pb und Glas 99.  
 — mit Pb und Mg 100.  
 — mit Platinmetallen 115.  
 — mit Sb 102.  
 — mit Si 95.  
 — mit Si, Ca und Ba 97.  
 — mit Sn 98, 100.  
 — mit Sn und Pb 100.
- Aluminiumlegierungen mit Ta 102.  
 — mit Ti 92.  
 — mit Ti 93, 98.  
 — mit U 105.  
 — mit V 101.  
 — mit W 104.  
 — mit W oder Co oder Ni 90.  
 — mit Zn 87, spezifische Gewichte 88, Bruchfestigkeit 88.  
 — mit Zn und Cd 91.  
 — mit Zn, Cu und Mn 90.  
 — mit Zn, W, Co(Ni) 114.  
 — mit Zr 94.  
 — leichte, mit Mg (Tabelle VI) 124.  
 — leichte, mit Ag (Tabelle VII) 124.  
 — leichte, mit Cu (Tabelle VII) 125.  
 — leichte, mit Zn und Cd (Tabelle IX) 129.  
 — leichte, mit Ti oder Si (Tabelle X) 131.  
 — leichte, mit Sn (Tabelle XI) 132.  
 — leichte, mit anderem Schwermetall (Pb, Sb, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni, Co) (Tabelle XII) 133.  
 — schwere, mit Cu (Tabelle I) 116.  
 — schwere, mit Zn (Tabelle II) 120.  
 — schwere, mit Sn und Pb (Tabelle III) 120.  
 — schwere, mit Ti, Si, Zr, Cr oder U (Tabelle IV) 122.  
 — schwere, mit Mn, Fe, Ni oder Co (Tabelle V) 123.  
 — mit hohem Kupfergehalt 70.  
 — Herstellung 12, 71, 72, 91, 93 bis 95, 98, 101, 102, 104, 105, 110, 195, 202, 246.  
 — Potentiale (Spannungsreihe) 70.  
 — Reinigen (Raffinieren) 205.  
 — spezifisches Gewicht zur Gehaltsbestimmung 159.  
 — Untersuchung 155.  
 — Veredlungsfähigkeit durch Magnesium 74.  
 — Verwendung 339.
- Aluminium-Magnesium-Legierungen, Untersuchung 157.
- Aluminium-Mangan-Mehrstofflegierungen 108.
- Aluminiummaterial, Prüfung auf Korrosionsbeständigkeit 45.
- Aluminiummessing 78.  
 — Untersuchung 156.
- Aluminium-Natrium-Fluorid (Kryolith) 137.
- Aluminiumoxyd (Tonerde) 135.
- Aluminiumpulver und -abfälle, Analyse 158.  
 — Untersuchung 158.



- Aluminiumrohstoffuntersuchung 160.  
 — Bauxit 161.  
 — Elektrodenkohle 162.  
 — Kryolith 162.  
 — Tonerde 161.  
 — Tonerde, calcinierte 161.  
 Aluminiumsilber 112.  
 Aluminiumstahl 109.  
 Aluminium-Titan-Legierungen, Untersuchung 158.  
 Aluminiumverbindungen, verschiedene als Elektrolyte 241.  
 Aluminothermisches Verfahren 38, 334.  
 Alunit 4.  
 Alzinc oder Sibley-Gußmetall, Tab. IX Nr. 5.  
 Alzink, Tab. IX Nr. 7.  
 Amblygonit 3.  
 Amalgame der Leichtmetalle 52, 59, 64, 91, s. auch bei Quecksilber in Leichtmetalllegierungen.  
 Ammonal 38.  
 Anhydrit 4.  
 Antimon in Legierungen mit Leichtmetallen 49, 50, 56, 57, 61, 67, 69, 89, 98, 102, 105, 116, 120, 121, 126, 129 bis 133.  
 Argentan 82.  
 Argentan, Tab. I Nr. 100.  
 Argilite, Tab. VIII Nr. 54.  
 Arsen in Legierungen mit Leichtmetallen 49, 50, 57, 61, 104, 116, 117.  
 Atomgewichte, Atomzeichen 2.  
 Ausdehnungskoeffizienten s. physikalische Eigenschaften bei den Einzelementen.  
**Barium**, Atomgewicht, Atomzeichen 2.  
 — Bestimmung u. Trennung 141.  
 — chemisches Verhalten gegen Luft 30, gegen Schwefel 33, gegen Stickstoff 32, gegen Wasser 30, gegen Wasserstoff 33.  
 — Darstellung 8, 177, 209, 224, 255.  
 — elektrolytisches Potential 28.  
 — Geschichtliches 7.  
 — als Legierungs- und Zusatzmetall 49, 57, 62, 72, 90.  
 — Nachweis 141.  
 — Name 7.  
 — natürliches Vorkommen 3.  
 — physikalische Eigenschaften 25, Ausdehnungskoeffizient 26, Elastizitätsmodul 23, Elektrizitätsleitung 27, Elektrisches Potential 28, Farbe 23, Festigkeit 24, Härte 23, Magnetismus 28, Schmelzpunkt 25, Schmelzwärme, spezifisches Gewicht 2, 26, spezifische Wärme 26, spezifischer elektrischer Widerstand 28, Stellung in der Spannungsreihe 29, Torsionsmodul 24, Wärmeleitung 27.  
**Barium**, technische Herstellung 257.  
 — Verkaufspreise 347.  
 — Wertigkeit 2.  
**Bariumhydroxyd** 136.  
**Bariumlegierung** mit Cu 58.  
**Baryt**, Zersetzung durch Aluminium 38.  
**Baryterde** 7.  
**Bauxit** Vorkommen 4, 5, Verarbeitung zu Tonerde 272, Zusammensetzung 5.  
**Beryll** 4, 8.  
**Beryllium**, Atomgewicht, Atomzeichen 2.  
 — Bestimmung u. Trennung 143, 145.  
 — chemisches Verhalten gegen Kohlenstoff 36, gegen Luft 30, gegen Säuren 40, gegen Schwefel 33, gegen Stickstoff 32, gegen Wasser 30, gegen Wasserstoff 33.  
 — Darstellung 20, 183, 233, 253.  
 — Elektrolyse der Chloridlösung 202.  
 — Geschichtliches 8, 20.  
 — als Legierungs- und Zusatzmetall 49, 68, 86.  
 — Nachweis 142.  
 — Name 8.  
 — natürliches Vorkommen 4.  
 — physikalische Eigenschaften 23, Ausdehnungskoeffizient 26, Elektrizitätsleitung 27, elektrolytisches Potential 28, Farbe 23, Härte 23, Magnetismus 28, Schmelzpunkt 25, Schmelzwärme 27, Siedepunkt 25, spezifisches Gewicht 2, 26, spezifische Wärme 27, spezifischer elektrischer Widerstand 28, Stellung in der Spannungsreihe 29, Wärmeleitung 27.  
 — technische Herstellung 257.  
 — Verkaufspreise 347.  
 — Wertigkeit 2.  
**Berylliumlegierungen** 68.  
 — mit Al 68.  
 — mit Ag 68.  
 — mit Cu 68.  
**Berylliumoxyd** 135.  
**Bittererde** 7.  
**Blei**, Bestimmung im Aluminium 154.  
 — elektrolytisches Potential 28.  
 — Härte 23.  
 — Härtesteigerung durch Natrium 56.  
 — in Legierungen mit Leichtmetallen 49, 55, 57, 60, 61, 62, 66, 69, 90, 99, 100,

- 101, 113, 116, 120, 121, 125, 130, 132, 133.  
 Bleifolie Tab. III Nr. 6, 101.  
 Bronze Dives 79.  
 Bor in Leichtmetallegerungen 39, 49, 59, 79.
- Cadmium in Leichtmetallegerungen 49 bis 52, 56 bis 58, 61 bis 63, 69, 91, 112, 126, 128, 131.  
 — elektrolytisches Potential 28.
- Caesium, Atomgewicht 2, Atomzeichen 2.  
 — Atomwärme 26.  
 — Bestimmung und Trennung 141.  
 — chemisches Verhalten gegen Chlor 34, gegen Luft 31, gegen Wasser 29.  
 — Darstellung 19, 253.  
 — Geschichtliches 8, 19.  
 — als Legierungs- u. Zusatzmetall 49, 50, 69, 71, 116, 117.  
 — Nachweis 141.  
 — Name 141.  
 — natürliches Vorkommen 3.  
 — physikalische Eigenschaften 25. Ausdehnungskoeffizient 26, Elektrizitätsleitung 27, Farbe 23, Härte 23, Magnetismus 28, Schmelzpunkt 25, Siedepunkt 25, spezifisches Gewicht 2, 26, spezifische Wärme 27, spezifischer elektrischer Widerstand 28, Stellung in der Spannungsreihe 29.  
 — technische Herstellung 253.  
 — Verkaufspreise 347.  
 — Wertigkeit 2.
- Calcium, Atomgewicht, Atomzeichen 2.  
 — Bestimmung u. Trennung 141, 142.  
 — chemisches Verhalten gegen Arsen 35, gegen Borsäureanhydrid 36, gegen Chlor 34, gegen Chloride 39, gegen Kohlenstofftetrachlorid 36, gegen Luft 31, gegen Metalloxyde 37, gegen Phosphor 35 gegen Schwefel 33, gegen Schwefligsäureanhydrid 34, gegen Sodaauslösung 40, gegen Stickoxydgas 35, gegen Stickstoff 32, gegen Wasserstoff 33.  
 — Geschichtliches 6, 19.  
 — Herstellung 6, 177, 224, 253.  
 — als Legierungs- und Zusatzmetall 49, 51, 57, 62, 69, 72, 90, 95, 122, 125, 128.  
 — Nachweis 141.  
 — Name 6.  
 — physikalische Eigenschaften 23, Elektrizitätsleitung 27, elektrolytisches Potential 23, Farbe 23, Festigkeit 24, Härte 23, Magnetismus 28, Schmelzpunkt 25, Schmelzwärme 27, spezifisches Gewicht, 2, 26, spezifische Wärme 27, spezifischer Widerstand 28, Stellung in der Spannungsreihe 29, Wärmeleitung 27.
- Calcium. Statistisches 247.  
 — technische Herstellung 253.  
 — Verkaufspreise 247.  
 — Wertigkeit 2.  
 — Zersetzungsspannung der Salze 168.  
 — Zersetzungswirkung auf Alkalihydroxyde und -carbonate 37.
- Calciumfluorid 139.  
 Calciumlegierung mit As 61.  
 — mit Bi 61.  
 — mit Ce 59.  
 — mit Cd 58.  
 — mit Cu 58.  
 — mit Mg 58.  
 — mit Sb 61.  
 — mit Si 59.  
 — mit Sn und Pb 61.  
 — mit Sr 57.  
 — mit Ti 59.  
 — mit Tl 59.  
 — mit Zn 58.
- Calciumlegierungen, Erstarrungskurven 57.  
 — Herstellung 180, 244, 254.
- Calite 114.  
 Carnallit 3, 268.
- Cer in Leichtmetallegerungen 49, 59, 65, 69, 70, 94.  
 Chrom, Bestimmung neben Aluminium 149.  
 — in Leichtmetallegerungen 49, 50, 52, 57, 62 bis 70, 79, 80, 94, 106 bis 108, 113, 114, 118, 121, 122, 125, 131, 132.
- Chromaxbronzee 107, Tab. I, Nr. 104.  
 Chrysoberyll 4.  
 Cupror Tab. I, Nr. 5.  
 Cyanidlaugerei, Einfluß auf Natriumgewinnung 18.
- Diamantbronzee Tab. I, Nr. 58.  
 Diaspor, Zusammensetzung 5.  
 Dichte, s. spezifisches Gewicht.  
 Dolomit 4.  
 Dow Metall 65.  
 Drittelsilber oder Tiersargent Tab. VII, Nr. 6, 82.  
 Duralumin (Duraluminium) 78, 85, 340, Tab. VIII, Nr. 13.  
 Durana, Tab. I, Nr. 28, 30.
- Eisen, Bestimmung neben Aluminium 146, 155, 159.  
 — Bestimmung in Aluminium und Legierungen 146, 148, 150, 152, 155, 158.

- Eisen in Leichtmetalllegierungen 49, 50, 52, 57, 62 bis 64, 67 bis 70, 79, 80, 94, 106 bis 108, 113, 114, 118, 121, 122, 125, 131, 132.  
 — elektrolytisches Potential 28.  
 — Härte 23.  
 Eisenaluminid 108.  
 Elektrodenkohlen für Leichtmetallgewinnung 281.  
 Elektrizitätsleitung s. physikalische Eigenschaften.  
 Elektrizitätsmodul s. physikalische Eigenschaften.  
 Elektrolytisches Potential s. physikalische Eigenschaften.  
 Elektrolyse der Alkalihydroxyde 206.  
 Elektron (Elektronmetall) 64.  
 — Bearbeitung durch schneidende Werkzeuge 310.  
 — Entzündlichkeit 65.  
 — Gießen 307.  
 — Schutzüberzüge auf 288.  
 Erdalkalimetalle 2, s. auch Leichtmetalle sowie die Einzelmetalle.  
 — Chemisches Verhalten gegen Halogene 35, gegen Kohle 36, gegen Metallsalze im Schmelzfluß 39, gegen Wasser 30.  
 — Dampfspannung 27.  
 — gravimetrische Bestimmung 141.  
 — Härtewirkung auf Blei 60.  
 — Herstellung mittels Alkalimetalle 178, mittels Alkalimetalllegierungen 178, mittels Aluminium 179, mittels Calcium 179, mittels Kohle 179, mittels Magnesium 179, durch Schmelzelektrolyse 244, mittels Silicium und Siliciden 179.  
 — Hydridbildung 33.  
 — als Legierungs- und Zusatzmetalle 49, 51, 57, 62, 69, 72, 90, 122, 125, 128.  
 — Nachweis 141.  
 — verschiedene Reduktionsverfahren 180.  
 — Stellung in der Spannungsreihe bei höherer Temperatur 28.  
 — thermische Spaltungen 177.  
 — Verwendung 330.  
 — Zerkleinerung 283.  
 Erdalkalimetallamalgame 59.  
 Erdalkalimetalllegierungen 59, 62, 72.  
 — mit Al 72.  
 — mit Ca 57.  
 — mit Cd 58.  
 — mit Ti 59.  
 — mit Tl 59.  
 — mit Si 59.  
 — mit Sn 60.  
 Erdalkalimetalllegierungen mit Zn 59.  
 — Herstellung 180, 244.  
 — Verhalten zu Sauerstoff und Stickstoff 72, 90.  
 Erdalkalisalze 137.  
 Euklas 4.  
 Eutektikum 46.  
 Farbe (Färbung) s. physikalische Eigenschaften.  
 Ferroaluminium 108, Analyse u. Untersuchung 155.  
 Ferrymetall 60.  
 Festigkeit s. physikalische Eigenschaften.  
 Fletchermetall für Lager, Tab. VIII, Nr. 62.  
 Flußspat 4.  
 Gallium im Rohaluminium 264.  
 — Bestimmung im Aluminium 154.  
 — in Leichtmetalllegierungen 49, 69, 93.  
 Gase, Bestimmung im Aluminium 154.  
 Gips 4.  
 Glaszusatz zu Leichtmetalllegierungen 99, 133.  
 Glucinium s. Beryllium.  
 Glycometall, Tab. I, Nr. 2.  
 Gold in Leichtmetalllegierungen 49 bis 51, 61, 69, 82, 83, 116.  
 Goldbronze Tab. I, Nr. 2.  
 Grignardsche Reaktion 43, 331.  
 Handelsaluminium, analytisch-chemische Untersuchung 149, Blei 154, Eisen 152, Gallium 154, Kohlenstoff 153, Kupfer 154, Magnesium 154, Mangan 154, Natrium 154, Schwefel 154, Silicium 151, Stickstoff 154.  
 Hartaluminium oder Aludur 85, Tab. IX, Nr. 41.  
 Härte s. physikalische Eigenschaften.  
 Herkules- oder Sonnenbronze 101, Tab. I, Nr. 3.  
 Herkulesmetall, Tab. I, Nr. 54.  
 Hydrargillit 4, — Zusammensetzung 5.  
 Ilium 107, 114, Tab. V, Nr. 18.  
 Kainit 3.  
 Kaisermessing Tab. I, Nr. 11, 16.  
 Kalk 4.  
 — Geschichtliches 6.  
 — Zersetzung durch Aluminium 38.  
 Kalium, Atomgewicht 2, Atomzeichen 2.  
 — Ausdehnung 51.  
 — Bestimmung 140.

- Kalium, chemisches Verhalten gegen Acetylen 36, gegen Alkohol 42, gegen Antimon 35, gegen Bor 36, gegen Brom 34, gegen Chlorkohlenoxyd 36, gegen Fluor 34, gegen Fluoride 39, gegen Jod 34, gegen Kohlenoxyd 36, gegen Luft 31, gegen Schwefel 33, gegen Selen 33, gegen Stickoxydgas 35, gegen Stickstoff 32, gegen Wasser 29, gegen Wasserstoff 32, gegen Wismut 35.
- Darstellung 16, 169, 200, 206, 248.
  - Farbe des Dampfes 23.
  - Krystallform 23.
  - als Legierungs- und Zusatzmittel 49, 50, 55, 61, 69, 71.
  - natürliches Vorkommen 3.
  - physikalische Eigenschaften 23, Ausdehnungskoeffizient 26, Elektrizitätsleitung 27, elektrolytisches Potential 28, Farbe 23, Festigkeit 24, Härte 23, Magnetismus 28, Verhalten gegen Röntgenstrahlen 29, Schmelzpunkt 25, Schmelzwärme 27, Siedepunkt 25, spezifisches Gewicht 2, 26, spezifische Wärme 27, spezifischer elektrischer Widerstand 28, Stellung in der Spannungsreihe 29, Wärmeleitung 27.
  - Verkaufspreis 347.
  - Wertigkeit 2.
  - Zersetzungsspannung der Salze 168.
- Kaliumdämpfe, Farbe 23.
- Kaliumhydroxyd 135.
- Kaliumlegierungen 50.
- mit Au 51.
  - mit Bi 56.
  - mit Ca 51.
  - mit Cd 52.
  - mit Cu 52.
  - mit Fe 52.
  - mit Hg 53.
  - mit Li 51.
  - mit Mg 52.
  - mit Na 50.
  - mit Sb 56.
  - mit Sn 56.
  - mit Zn 52.
- Kalium-Natrium-Legierung, Ausdehnung 51, spezifisches Gewicht 51.
- Kaolin 4, Zusammensetzung 6.
- Kieserit 4.
- Kobalt in Leichtmetallegerungen 49, 62, 67, 69, 70, 82, 90, 111, 112, 114, 120, 122, 126, 131, 133.
- Kohlenstoff, Bestimmung im Aluminium 153, 156.
- Kohlenstoff in Leichtmetallegerungen 49, 79, 110, 122, 123.
- Korund 4.
- Kriegsbronze 1919, Tab. II, Nr. 12, 18.
- Kryolith, natürlicher 3, 4, Zusammensetzung 269, künstliche Darstellung 269.
- Kupfer, Bestimmung neben Aluminium 154, 159.
- elektrolytisches Potential 28.
  - Härte 23.
  - in Leichtmetallegerungen 49, 52, 56 bis 58, 61, 62, 68 bis 73, 82, 83, 85, 87, 89, 90, 97, 98, 103, 105, 106, 108, 109, 112 bis 114, 116 bis 133.
- Lagermetall von Emperer, Tab. VIII, Nr. 58.
- Laschenmetall, Tab. I, Nr. 49.
- Laterit 5, Zusammensetzung 5.
- Lautal 97.
- Legierungen 46.
- Allgemeines 46.
  - Entstehung 48.
  - Festigkeit 48.
  - Gießbarkeit 48.
  - Härte 47, 48.
  - Herstellung s. bei Leichtmetallen 195, 205, 220, 244.
  - Korrosionsfähigkeit 47.
  - Schmelzbarkeit 48.
  - Schwindmaß 47.
  - spezifisches Gewicht zur Gehaltsbestimmung 159.
  - aus den Verbindungen 180.
- Legierungstabellen 116 bis 133.
- Leichtmetalle, s. auch die einzelnen Metalle,
- Analytisches 140.
  - Ausdehnung 26.
  - Behandlung mit schneidenden Werkzeugen 310.
  - chemisches Verhalten 29, gegen Luft, Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak 30, gegen Metalloide (S, Se, Te; F, Cl, Br, J; P, B, C) und deren Verbindungen mit Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff: Oxyde, Nitride, Hydride 33, gegen Oxyde (Hydroxyde), Sulfide und Salze der Metalle 37, gegen Säuren, Basen und Salze in wässriger Lösung 40, gegen Wasser 29.
  - chemisch-technisches Verhalten 169.
  - Eigenschaften und Verhalten 21.
  - Einrichtung für Schmelzelektrolyse 217, 240.
  - elektrolytisches Verhalten 139.

- Leichtmetalle. Farbe 21.  
 — Färbung der Flamme 139.  
 — Geschichtliches 6.  
 — Gewinnung 163.  
 — Herstellung 169, chemisch-thermische Verfahren 169, durch kaltflüssige Elektrolyse 199, durch Schmelzelektrolyse 206, technisch 247.  
 — Magnetismus s. physikalische Eigenschaften.  
 — Mengenverhältnis in der festen Erdkruste 3.  
 — natürliches Vorkommen 2.  
 — physikalische Eigenschaften 22, Ausdehnungskoeffizient 26, Elastizitätsmodul 24, Elektrizitätsleitung 27, elektrolytisches Potential 28, Farbe 23, Festigkeit 24, Härte 23, Magnetismus 28, Schmelzpunkt 25, Schmelzwärme 27, Siedepunkt 25, spezifisches Gewicht 2, 26, spezifischer elektrischer Widerstand 28, Stellung in der Spannungsreihe 29, Wärmeleitung 27.  
 — Radioaktivität 29.  
 — Schmelzen und Gießen 307.  
 — Spektrum 139.  
 — Statistisches 346.  
 — technische Herstellung s. die einzelnen Metalle.  
 — technisch wichtige chemische Verbindungen 134, 267.  
 — Untersuchung 140.  
 — Verhalten gegen Säuren, Basen und Salze in wässriger Lösung 40, gegen verschiedene organische Verbindungen 42.  
 — Verwendung 328.  
 — Vorbereitung für Verwendung 283.  
 — Wärmetönung 163.  
 — Walzen, Ziehen, Drücken, Pressen, Prägen 309.  
 — Wertbestimmung 148.  
 — Wertigkeit 2.  
 — Wirtschaftliches 346.  
 — Zerkleinerung 283.  
 — Zersetzungsspannungen der Salze 168.  
 — Zusammenfügen (Nieten, Schrauben, Löten und Schweißen) 310.  
 Leichtmetallcarbide 136.  
 Leichtmetallhydroxyde 134.  
 Leichtmetalllegierungen. Herstellung 62, 86, 101, 102, 182, 183, 195, 201, 205, 220, 244.  
 — Magnetisierbarkeit 80.  
 Leichtmetalllegierungen, Verhalten, chemisches und physikalisch-mechanisches s. bei den Legierungen der einzelnen Leichtmetalle.  
 — Verwendung 328.  
 Leichtmetallnitride 32, 136.  
 Leichtmetalloxyde 134.  
 Leichtmetallsalze 137.  
 — elektrolytisches Verhalten 139.  
 Leichtmetallsulfide 136.  
 Lehmanns Wismutbronze, Tab. I, Nr. 59.  
 Lepidolith 3.  
 Lithion = Lithiumoxyd 8.  
 Lithium. Atomgewicht, Atomzeichen 2.  
 — Bestimmung 141.  
 — chemisches Verhalten gegen Antimon 35, gegen Arsen 35, gegen Chlor 34, gegen Halogene 34, gegen Kohlensäure 36, gegen Luft 31, gegen Phosphor 35, gegen Stickstoff 32, gegen Wasserstoff 33, Darstellung 19, 200, 253.  
 — Hydridbildung 33.  
 — als Legierungs- und Zusatzmetall 49, 50, 55, 61, 62, 71, 90.  
 — natürliches Vorkommen 3.  
 — physikalische Eigenschaften 22, Ausdehnungskoeffizient 26, Elektrizitätsleitung 27, elektrolytisches Potential 28, Farbe 23, Härte 23, Magnetismus 28, Schmelzpunkt 25, Siedepunkt 25, spezifisches Gewicht 2, 26, spezifische Wärme 27, spezifischer elektrischer Widerstand 28, Stellung in der Spannungsreihe 28, Wärmeleitung 27.  
 — technische Herstellung 253.  
 — Verkaufspreis 247.  
 Lithiumhydroxyd 135.  
 Lithiumlegierung mit Cd 52.  
 — mit Sn 56.  
 Macadamit, Tab. IX, Nr. 27.  
 Magnalium 84, Tab. VI, Nr. 2.  
 Magnesit 4.  
 Magnesium. Atomgewicht, Atomzeichen 2.  
 — Bestimmung und Trennung 142, 145, 154, 157.  
 — chemisches Verhalten gegen Alkalichloride 39, gegen Alkalien 40, gegen Borsäureanhydrid 36, gegen Chlor 34, gegen Cyanwasserstoff 36, gegen Halogene 35, gegen Kohlensäureanhydrid 36, gegen Kohlenwasserstoffe 36, gegen Metallsalzlösungen 41, gegen Luft 30, gegen Phosphate 38, gegen Schwefel 33, gegen Schwefelkohlenstoffdämpfe

- 36, gegen Schwefligsäureanhydrid 34, gegen Säuren 40, gegen Silicate 38, gegen Stickoxydgas 35, gegen Stickstoff 32, bei Synthesen (Grignardsche Reaktion) 43, gegen Wasser 30, gegen Wasserstoff 33.
- Magnesium, Darstellung 8, 181, 200, 228, 255.
- Explosion mit Aluminiumoxyd 37.
  - Geschichtliches 19.
  - Krystallform 23.
  - als Legierungs- und Zusatzmetall 49, 52, 57, 61, 62, 64, 68, 69, 74 bis 76, 83, 86, 97, 106, 113, 114, 116 bis 118, 122, 124 bis 133.
  - mechanische Bearbeitung 305.
  - metallographische Untersuchung 159.
  - Nachweis 142.
  - natürliches Vorkommen 4.
  - physikalische Eigenschaften 22, Ausdehnungskoeffizient 26, Elastizitätsmodul 24, Elektrizitätsleitung 27, elektrolytisches Potential 28, Farbe 23, Festigkeit 25, Härte 23, Magnetismus 28, Schmelzpunkt 23, Schmelzwärme 26, spezifisches Gewicht 2, 26, spezifische Wärme 27, spezifischer elektrischer Widerstand 28, Wärmeleitung 27.
  - Reduktionswirkung auf Caesiumhydroxyd und Lithiumhydroxyd 37.
  - Rohstoffe 160.
  - Schmelzen und Gießen 307.
  - Statistisches 347.
  - technische Herstellung 255.
  - Torsionsmodul 24.
  - Verkaufspreise 247.
  - Verwendung 330.
- Magnesiumchlorid 137.
- Magnesiumhydroxyd 136.
- Magnesiumlegierungen 61.
- Erstarrungskurven 81.
  - Herstellung 62, 195, 220, 244.
  - mit den Alkalimetallen und den Erdkalimetallen.
  - mit Ag 68.
  - mit Al 64.
  - mit Al und Zn 64.
  - mit Ba 62.
  - mit Bi 67.
  - mit Ce 65.
  - mit Cd 63.
  - mit Cd und Tl 65.
  - mit Co 67.
  - mit Cu 62.
  - mit Fe 67.
  - mit Fe und Mn 67.
- Magnesiumlegierungen mit Hg 64.
- mit Li 52, 62.
  - mit Mn 67.
  - mit Ni 67.
  - mit Pb 67.
  - mit Pt 67.
  - mit Sb 67.
  - mit Si 65.
  - mit Sn 66.
  - mit Tl 65.
  - mit Zn 63.
  - mit Zn und Fe 64.
- Magnesiumoxyd 135.
- Magnesiumsalze 137.
- Magnesiumwirkung auf Silicate 38.
- Mangan, Bestimmung im Aluminium 148, 149, 154, 157, 159.
- Mangan-Aluminium-Bronzen, ferromagnetische 80.
- Marmor 4.
- Mehrstofflegierungen 48, — Literatur 48.
- Melinophan 4.
- Metallide 46.
- Metalline, Tab. V, Nr. 39.
- Mitiguß 109.
- Molybdän in Leichtmetallegerungen 44, 61, 81, 104, 106, 122 bis 125.
- Natrium, Atomgewicht, Atomzeichen 2, Bestimmung und Trennung 140, 148, 152.
- chemisches Verhalten gegen Acetylen 42, gegen Alkohol 43, gegen Brom 34, gegen Chlor 24, gegen Chloride 39, gegen Fluor 34, gegen Jod 34, gegen Kohlensäure 36, gegen Luft 31, gegen Phosphorchloride 34, gegen Schwefel 33, gegen organische Schwefelverbindungen 42, gegen Stickoxydgas 35, gegen Wasser 29, gegen Wasserstoff 33.
  - Darstellung 15, 16, 169, 200, 206, 248.
  - Geschichtliches 7, — Geschichtliches der technischen Herstellung 15.
  - Herstellung, technische 248.
  - Hydridbildung 33.
  - Krystallform 23.
  - natürliches Vorkommen 3.
  - physikalische Eigenschaften 25, Elektrizitätsleitung 27, elektrolytisches Potential 23, Farbe 23, Härte 23, Magnetismus 28, Schmelzpunkt 25, Schmelzwärme 26, spezifisches Gewicht 2, 26, spezifische Wärme 27, spezifischer elektrischer Widerstand 28, Stellung in der Spannungsreihe 29, Wärmeleitung 27.

- Natrium, Statistisches 346.  
 — Verkaufspreis 347.  
 Natriumamalgam 54.  
 Natriumdämpfe, Farbe 23.  
 Natriumhydroxyd 135.  
 Natriumlegierungen 52.  
 — mit Hg 53.  
 — mit Sn 56.  
 Natriumsuperoxyd 18.  
 Natron 7.  
 Neusilber, amerikanisches, Tab. I, Nr. 31.  
 Nickel, Bestimmung neben Aluminium 149, 157.  
 in Leichtmetallegerungen 49, 61, 67, 69 bis 71, 79 bis 82, 85 bis 90, 105 bis 107, 111 bis 113, 116 bis 120, 122 bis 129, 131 bis 133.  
 Niob in Legierungen mit Aluminium 49, 103.  
 Nürnberger Gold, Tab. I, Nr. 9.  
 Öfen zur technischen Darstellung des Natriums 249, des Aluminiums 258.  
 Oreide, Tab. I Nr. 17.  
 Palladium in Leichtmetallegerungen 49, 115.  
 Parsonsbronze, Tab. I, Nr. 32.  
 Parsons Manganbronze, Tab. I, Nr. 37, 67.  
 Partinium, 103, Tab. VIII, Nr. 56; Tab. XII, Nr. 7.  
 Patentschriftenverzeichnis 352.  
 Petalit 3, 8.  
 Phosphor, Bestimmung im Aluminium 156.  
 Phosphorzusatz zu Leichtmetallegerungen 79, 86, 99, 104, 121, 124.  
 Platin in Leichtmetallegerungen 49, 50, 62, 67, 69, 115.  
 Pollux 3.  
 Polyhalit 3.  
 Potasse franz., Potassium engl. für Kalium 117.  
 Promethium, Tab. I, Nr. 14.  
 Quarz als Zusatz zu Leichtmetallegerungen 115.  
 Quecksilber in Leichtmetallegerungen 49, 50, 51, 53, 59, 64, 68, 91, 106, 132.  
 Reinmetalle, physikalische Eigenschaften 22.  
 Rohaluminium, Reinigung 263, Zusammensetzung 262.  
 Rohcalcium, Reinigung 262, 263.  
 Rohmagnesium, Reinigung 268.  
 Rohstoffe für Aluminiumherstellung 268, Untersuchung 160.  
 — für Berylliumherstellung 268.  
 — für Calciumherstellung 267.  
 — für Magnesiumherstellung 267.  
 — für Natriumherstellung 267.  
 Röntgenstrahlen zur Prüfung der Löt- und Schweißstellen 313.  
 Rosein, Tab. V, Nr. 33, 34, 35.  
 Rübelbronze, Tab. I, Nr. 73, 94, 95.  
 Rubidium, Atomgewicht, Atomzeichen 2.  
 — Bestimmung 141.  
 — chemisches Verhalten gegen Brom 34, gegen Chlor 34, gegen Luft 31, gegen Wasser 29, gegen Wasserstoff 32.  
 — Darstellung 19, 253.  
 — Geschichtliches 8, 19.  
 — als Legierungs- und Zusatzmetall 49, 50, 71.  
 — Nachweis 141.  
 — Name 8.  
 — natürliches Vorkommen 3.  
 — physikalische Eigenschaften 23, Ausdehnungskoeffizient 26, Elektrizitätsleitung 27, elektrolytisches Potential 28, Farbe 23, Härte 23, Magnetismus 28, Schmelzpunkt 25, Schmelzwärme 26, Siedepunkt 25, spezifisches Gewicht 2, 26, spezifische Wärme 27, spezifischer elektrischer Widerstand 28, Stellung in der Spannungsreihe 29, Wärmeleitung 27.  
 — Radioaktivität 29.  
 — technische Herstellung 253.  
 — Verkaufspreis 347.  
 Rubidiumhydroxyd 135.  
 Rubidiumlegierung mit Hg 54.  
 Samlegierung 110, Tab. V, Nr. 11.  
 Säurebronze, Tab. I, Nr. 6, 66.  
 Scleronlegierung 97.  
 Schmelzelektrolyse 206, mit Doppelzelle 221, Einrichtungen 217, 240.  
 Schmelzpunkt s. physikalische Eigenschaften bei den einzelnen Metallen.  
 Schwefel im Aluminium 154, 156.  
 Schwererde 7.  
 Schwerspat 3.  
 Sibley-Gußmetall, Tab. IX, Nr. 5.  
 Sideraphit, Tab. V, Nr. 9.  
 Silber aus Lehm 9.

- Silber in Leichtmetallegerungen 49, 51, 57, 61, 68, 69, 76, 82, 103, 112, 113, 116 bis 118, 121, 123 bis 130.
- Silberbronze, Tab. I, Nr. 74.
- Silicium, Bestimmung im Aluminium 150, 151, 158.
- in Leichtmetallegerungen 49, 50, 57, 59, 61, 65, 69, 70, 74, 79, 94, 95, 110, 113, 115, 116 bis 120, 122, 123, 125 bis 133.
- Siliciumstahl, Tab. IV, Nr. 1.
- Silumin 96, Tab. X, Nr. 3.
- Smirgel 4.
- Sodium engl. für Natrium 7.
- Sondermessing 79.
- Sonnenbronze, Tab. I, Nr. 3; Tab. V, Nr. 37.
- Soude franz. für Natrium 7.
- Spezifisches Gewicht s. physikalische Eigenschaften bei den einzelnen Metallen.
- Spezifische Wärme s. physikalische Eigenschaften bei den einzelnen Metallen.
- Spezifischer elektrischer Widerstand s. physik. Eigenschaften bei den einzelnen Metallen.
- Spodumen 3.
- Stahl, Elastizitätsmodul 24, Torsionsmodul 24.
- Stahlbronze, Tab. I Nr. 57.
- Steinsalz 3.
- Strontian 7.
- Zersetzung durch Aluminium 38.
- Strontianerde 7.
- Strontianit 4, 7.
- Strontium, Atomgewicht 2, Atomzeichen 2.
- Bestimmung 141.
- chemisches Verhalten gegen Alkohol 43, gegen Chlor 34, gegen Luft 30, gegen Phosphor 35, gegen Schwefel 33, gegen Stickoxydgas 35, gegen Wasserstoff 33.
- Darstellung 177, 199, 224, 253.
- Geschichtliches 20.
- Krystallform 23.
- als Legierungs- und Zusatzmetall 49, 57, 72, 90.
- Nachweis 141.
- physikalische Eigenschaften 24, Ausdehnungskoeffizient 26, Elektrizitätsleitung 27, elektrolytisches Potential 28, Farbe 23, Härte 23, Magnetismus 28, Schmelzpunkt 25, Schmelzwärme 26, Siedepunkt 25, spezifisches Gewicht 2, 26, spezifische Wärme 27, spezifischer elektrischer Widerstand 28, Stellung in der Spannungsreihe 29, Wärmeleitung 27.
- Strontium, technische Herstellung 255.
- Verkaufspreise 347.
- Sylvin 3.
- Tachydrit 4.
- Tellurzusatz zu Leichtmetallegerungen 89, 129.
- Thallium in Leichtmetallegerungen 49, 50, 55, 57, 59, 61, 63, 65, 69, 72.
- Thonichte Erde 6.
- Thorium mit Aluminium 49.
- Tiersargent 82, Tab. VII, Nr. 6.
- Titan, Bestimmung im Aluminium 148, 157.
- in Leichtmetallegerungen 49, 59 bis 70, 78, 80, 89, 93, 98, 105, 113, 116 bis 119, 122 bis 131, 133.
- Titanmetall, Tab. I, Nr. 14.
- Ton, alkalische Aufschließungsverfahren 278.
- nasse, saure Aufschließung 276.
- trockene, saure Aufschließung 277.
- Reduktionsverfahren 279.
- Verhüttungsverfahren 280.
- Tonerde für Aluminiumgewinnung 270, aus Bauxit 272.
- Geschichtliches 6.
- gefällte, calcinierte, Zusammensetzung 272.
- reine, aus Tonen 275.
- Triphylin 3.
- Uran, Bestimmung in Aluminiumlegierungen 149.
- in Leichtmetallegerungen 49, 104, 122.
- Vanad in Leichtmetallegerungen 49, 69, 70, 81, 101, 121, 131.
- Vanadium 101.
- Veredlung (Vergütung) von Leichtmetallegerungen 69, 70, 74, 75, 85, 88, 97, 306, 327.
- Viktoriaaluminium, Tab. X, Nr. 7.
- Wärmebehandlung des Aluminiums und seiner Legierungen 327.
- Wärmeleitung s. physikalische Eigenschaften bei den einzelnen Metallen.
- Weißmetall, neues, Tab. I, Nr. 47.
- Wismut, Bestimmung neben Aluminium 146.
- in Leichtmetallegerungen 49, 50, 57, 61, 67, 69, 79, 98, 102, 113, 116 bis 118, 121 bis 129, 132.
- Wismutbronze, Tab. I, Nr. 47.
- Witherit 3.



- Wolfram, Bestimmungen in Aluminium-  
 legierungen 149.  
 — in Leichtmetallegerungen 49, 69, 70,  
 79, 81, 85, 90, 104, 106, 107, 114,  
 116 bis 120, 122, 123, 125 bis 128,  
 132, 133.  
 Wolframinium 103.
- Zersetzungsspannungen** von Leicht-  
 metallen 168.
- Zinkalium 89, Tab. VI, Nr. 9; Tab. IX,  
 Nr. 35.
- Zink, Bestimmung in Aluminiumlegie-  
 rungen 146.  
 — elektrolytisches Potential 28.  
 — Härte 23.  
 — in Leichtmetallegerungen 49, 50, 52,  
 57, 58, 61 bis 64, 67, 69 bis 71, 76,  
 78, 80, 81, 86, 87, 91, 105, 108, 112,  
 114, 116 bis 121, 124 bis 131, 133.  
 — Torsionsmodul 24.
- Zinkalium, 86, Tab. XI, Nr. 8, 9; Tab. IX,  
 Nr. 39.
- Zinn, Bestimmung in Aluminium-  
 legierungen 157.  
 — Elastizitätsmodul 24.  
 — in Leichtmetallegerungen 49 bis 51,  
 55 bis 57, 60, 61, 66, 69, 79, 81, 86,  
 89, 98 bis 100, 103, 106, 112, 113, 116  
 bis 121, 123 bis 133.
- Zirkon, Bestimmung in Aluminium-  
 legierungen 149.  
 — in Leichtmetallegerungen 49, 69, 70,  
 89, 94, 116, 117, 122, 123, 130.
- Zisium 100.
- Ziskon Tab. II, Nr. 6; Tab. IX, Nr. 6.

# Chemische Technologie

## in Einzeldarstellungen

Begründer:  
**Prof. Dr. Ferd. Fischer**

Herausgeber:  
**Prof. Dr. Arthur Binz**

---

Bisher erschienen folgende Bände:

### Allgemeine chemische Technologie:

- Kolloidchemie.** Von Prof. Dr. Richard Zsigmondy, Dr.-Ing. h. c., Dr. med. h. c., Göttingen. Fünfte Auflage. I. Allgemeiner Teil. Geh. Gm. 11.—, geb. Gm. 13 50.
- Sicherheitseinrichtungen in chemischen Betrieben.** Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. Konrad Hartmann, Berlin. Mit 254 Abbildungen. Geb. Gm. 17.—.
- Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen.** Von Ing. Carl Naske, Berlin. Dritte Auflage. Mit 415 Abbildungen. Geh. Gm. 14.—, geb. Gm. 16.—.
- Mischen, Rühren, Kneten.** Von Prof. Dr.-Ing. H. Fischer, Hannover. Zweite Auflage. Durchgesehen von Prof. Dr.-Ing. Alwin Nachtweh, Hannover. Mit 125 Figuren im Text. Geh. Gm. 5.—, geb. Gm. 7.—.
- Sulfurieren, Alkalischesmelze der Sulfo Säuren, Esterifizieren.** Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Wichelhaus, Berlin. Mit 32 Abbildungen und 1 Tafel. Vergriffen.
- Verdampfen und Verkochen.** Mit besonderer Berücksichtigung der Zuckerfabrikation. Von Ing. W. Greiner, Braunschweig. Zweite Auflage. Mit 28 Figuren im Text. Geh. Gm. 6.—, geb. Gm. 8.—.
- Filtern und Pressen zum Trennen von Flüssigkeiten und festen Stoffen.** Von Ingenieur F. A. Bühler. Zweite Auflage. Bearbeitet von Prof. Dr. Ernst Jänecke. Mit 339 Figuren im Text. Geh. Gm. 7.—, geb. Gm. 9.—.
- Die Materialbewegung in chemisch-technischen Betrieben.** Von Dipl.-Ing. C. Michenfelder. Mit 261 Abbildungen. Geb. Gm. 15.—.
- Heizungs- und Lüftungsanlagen in Fabriken.** Mit besonderer Berücksichtigung der Abwärmeverwertung bei Wärmekraftmaschinen. Von Obering. V. Hüttig, Professor an der Technischen Hochschule Dresden. Zweite, erweiterte Auflage. Mit 157 Figuren und 22 Zahlentafeln im Text und auf 6 Tafelbeilagen. Geh. Gm. 20.—, geb. Gm. 23.—.
- Reduktion und Hydrierung organischer Verbindungen.** Von Dr. Rudolf Bauer (†), München. Zum Druck fertiggestellt von Prof. Dr. H. Wieland, München. Mit 4 Abbildungen. Geb. Gm. 18.—.
- Messung großer Gasmengen.** Von Ob.-Ing. L. Litinsky, Leipzig. Mit 138 Abbildungen, 37 Rechenbeispielen, 8 Tabellen im Text und auf 1 Tafel, sowie 13 Schaubildern und Rechentafeln. Geh. Gm. 16.—, geb. Gm. 18.—.

# Chemische Technologie

## in Einzeldarstellungen

Begründer:  
Prof. Dr. Ferd. Fischer

Herausgeber:  
Prof. Dr. Arthur Binz

---

Bisher erschienen folgende Bände:

### Spezielle chemische Technologie:

- Kraftgas. Theorie und Praxis der Vergasung fester Brennstoffe.** Von Prof. Dr. Ferd. Fischer. Zweite Auflage. Neu bearbeitet und ergänzt von Reg.-Rat Dr.-Ing. J. Gwosdz. Mit 245 Figuren im Text. Geh. Gm. 12.—, geb. Gm. 15.—.
- Das Acetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung.** Von Prof. Dr. J. H. Vogel, Berlin. Zweite Auflage. Mit 180 Abbildungen. Geh. Gm. 14.—, geb. Gm. 18.—.
- Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung.** Von Dr. W. Scheithauer, Generaldirektor. Mit 70 Abbildungen. Zweite Auflage. Geh. Gm. 12.—, geb. Gm. 14.—.
- Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung.** Von Dr. Otto Lange, München. Zweite Auflage. Mit 26 Abb. Geh. Gm. 25.—, geb. Gm. 28.—.
- Zink und Cadmium und ihre Gewinnung aus Erzen und Nebenprodukten.** Von R. G. Max Liebig, Hüttendirektor a. D. Mit 205 Abbildungen. Geh. Gm. 26.—, geb. Gm. 30.—.
- Das Wasser, seine Gewinnung, Verwendung und Beseitigung.** Von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg. Mit 111 Abbildungen. Geb. Gm. 16.—.
- Chemische Technologie des Leuchtgases.** Von Dipl.-Ing. Dr. Karl Th. Volkmann. Mit 83 Abbildungen. Geb. Gm. 8.—.
- Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen.** Von Dr. F. Muhlert, Göttingen. Mit 54 Abbildungen. Geb. Gm. 14.—.
- Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens.** Von Prof. Walther Mathesius, Berlin. Zweite Auflage. Mit 39 Abbildungen und 118 Diagrammen. Geh. Gm. 27.—, geb. Gm. 30.—.
- Die Kaliohsalze, ihre Gewinnung und Verarbeitung.** Von Dr. W. Michels und C. Przibylla, Vienenburg. Mit 149 Abbildungen und einer Übersichtskarte. (Vergriffen. Neue Auflage in Vorbereitung.)
- Die Mineralfarben und die durch Mineralstoffe erzeugten Färbungen.** Von Prof. Dr. Friedr. Rose, Straßburg. Geb. Gm. 20.—.
- Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie.** Von Professor Dr. J. Klimont, Wien. Zweite Auflage. Mit 43 Abbildungen. Geh. Gm. 5.50, geb. Gm. 7.50.
- Chemische Technologie der Legierungen.** Von Dr. P. Reinglaß. Die Legierungen mit Ausnahme der Eisen-Kohlenstofflegierungen. Mit zahlr. Tabellen und 212 Figuren im Text und auf 24 Tafeln. Geb. Gm. 25.—.
- Der technisch-synthetische Campher.** Von Prof. Dr. J. M. Klimont, Wien. Mit 4 Abbildungen. Geh. Gm. 5.—, geb. Gm. 7.—.
- Die Luftstickstoffindustrie.** Mit besonderer Berücksichtigung der Gewinnung von Ammoniak und Salpetersäure. Von Dr.-Ing. Bruno Waeser. Mit 72 Figuren im Text und auf 1 Tafel. Geh. Gm. 16.—, geb. Gm. 20.—.
- Chemische Technologie des Steinkohlenteers.** Mit Berücksichtigung der Koksbereitung. Von Dr. R. Weißgerber, Duisburg. Geh. Gm. 5.20, geb. Gm. 7.30.

SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

---

# CHEMISCH-TECHNISCHE VORSCHRIFTEN

EIN HANDBUCH  
DER SPEZIELLEN CHEMISCHEN TECHNOLOGIE  
INSBESONDERE FÜR  
CHEMISCHE FABRIKEN  
UND VERWANDTE TECHNISCHE BETRIEBE  
ENTHALTEND  
VORSCHRIFTEN AUS ALLEN GEBIETEN DER  
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE MIT  
UMFASSENDEN LITERATURNACHWEISEN

VON

**DR. OTTO LANGE**

VORSTANDSMITGLIED DER METALLYTWERKE A.-G. FÜR METALLVEREDELUNG, MÜNCHEN  
DOZENT AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE, MÜNCHEN

DRITTE, ERWEITERTE UND VÖLLIG NEUBEARBEITETE AUFLAGE

**I. BAND:  
METALLE UND MINERALE**

XXXVI U. 1011 SEITEN LEXIKONFORMAT  
GEHEFTET GM. 45.—, GEBUNDEN GM. 50.—

**Der Band enthält die spezielle chemische Technologie der folgenden Gebiete:** Metallgewinnung, -verarbeitung und -oberflächenbehandlung; Blatt- und Pulvermetalle, kolloidale und Kontaktmetalle; Metallfadenslampen, Gasglühlicht, Glühkörper; Glas, Keramiken, natürliche Mineralien; Kalk, Gips, Zement, Mörtel, Kunststein; Mineralfarben.

Die weiteren Bände, Preis je Gm. 45.— geheftet, Gm. 50.— gebunden, enthalten:

- II. Band:** Fasern, Massen, Schichten. (Holz, Papier, Kunstseide. — Gewebefasern, Haare, Borsten, Federn. — Leder, Knochen, Horn, Bein. — Celluloid, Klebstoffe, Kunstmassen. — Lichtempfindliche [-zerlegende] Schichten.)
- III. Band:** Harze, Öle, Fette. (Kautschuk, Harze, Lacke, Anstriche. — Erdöl und Schmiermittel. — Fette, Öle, Wachse. — Seife, Riechstoffe, Kosmetik. — Desinfektion, Wasser, Abwasser, Vertilgung.)
- IV. Band:** Düngemittel (Sprengstoffe), Futter-, Lebensmittel. (Düngemittel, Kali, Kalk, Phosphor, Stickstoff. — Schieß- und Sprengstoffe, Feuerwerk, Kunstbrennstoffe. — Futtermittel. — Lebens- [Nahrungs-, Genuß-] mittel.)